

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE AÇO LIGADO AISI 4340 COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO NA PRESENÇA DE PROTEÇÃO CATÓDICA EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA¹

Aldo Altenhofen²

Marlon Brandi Correa³

Russel Lysyk²

Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski⁴

Resumo

Aços de alta resistência solicitados mecanicamente e sujeitos a atmosferas gasosas contendo hidrogênio ou soluções aquosas onde este gás é produzido a partir de reações eletroquímicas como, por exemplo, em processos de proteção catódica por corrente impressa, podem ter sua tenacidade à fratura diminuída com a absorção de hidrogênio. Este trabalho investigou o comportamento de um aço AISI 4340 em solução de água do mar sintética, para tal investigação foi aplicada metodologia inserida na mecânica da fratura onde foram avaliadas amostras pré-trincadas pelo processo de fadiga. Ensaios com a técnica de *Step Loading* por carga prescrita para a determinação do limiar do fator intensidade de tensões do trincamento assistido pelo meio foram realizados em corpos de prova divididos em dois grupos principais: corpos de provas desidrogenados e corpos de prova hidrogenados e submetidos à proteção catódica durante o teste, como resultado foram obtidos valores de K_{IEAC} (o limiar do fator intensidade de tensões para o trincamento assistido pelo meio), que mostraram uma redução da tenacidade a fratura nas amostras hidrogenadas assim como quando o material foi envolvido com revestimento polimérico.

Palavras-chave: Hidrogênio; Fragilização; Aço de alta resistência.

EVALUATION OF THE TOUGHNESS OF THE HIGH-STRENGTH STEEL AISI 4340 WITH POLIMERIC COVERING IN THE PRESENCE OF CATHODIC PROTECTION IN SYNTHETIC SEA WATER

Abstract

High-strength steel under mechanical load in atmospheres containing hydrogen, such as in aqueous solutions where this gas is produced by electrochemical reactions in processes of cathodic protection, can have its toughness diminished with the hydrogen absorption. This work investigated the behavior of a steel AISI 4340 in synthetic sea water. For these inquiry was applied a fractures mechanics methodology where samples were fatigue pre-cracked. The tests were carried out using the prescribed load technique step loading for the determination of the threshold of stress intensity factor of the environment assistance cracking (K_{IEAC}). The test specimens had been divided into two main groups: dehydrogenized samples and hydrogenized samples submitted to cathodic protection during the test. Values of K_{IEAC} had been gotten that shown a toughness reduction in the samples charged with hydrogen as well as when the material was involved with polimeric coating

Key words: Hydrogen, Hydrogen embrittlement, High-strength steel.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Eng. Metalúrgico (PPGEM-UFRGS)

³ Eng. Metalúrgico (Randon)

⁴ Prof. Dr. PPGEM – UFRGS

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno de fratura assistida pelo ambiente é um processo, dependente do tempo, em que materiais apresentam susceptibilidade à fratura devido à ação conjugada de esforços mecânicos e de meios agressivos que, isoladamente, poderiam não implicar em falha do componente.

Deve ser enfatizado que as tensões podem ser de dois tipos, tensões residuais, resultantes de tratamentos térmicos ou processos de fabricação, ou tensões decorrentes de carregamento em serviço.

A susceptibilidade de uma determinada liga frente a um meio agressivo parece estar associada às condições eletroquímicas ou diretamente à ação de elementos deletérios – principalmente o hidrogênio.

Considerando que a existência de defeitos é praticamente inevitável em obras de engenharia fica evidente a importância da avaliação da resistência dos materiais à propagação de trincas nos meios em que virão a ser utilizados.

O grande sucesso da aplicação da mecânica da fratura aos problemas de fratura estática fez com que, naturalmente, esta viesse a ser estendida aos casos em que há propagação subcrítica de trinca, como no caso da fratura assistida pelo meio ambiente. O termo fratura assistida pelo meio ambiente (EAC-Environment Assisted Cracking) engloba qualquer fenômeno de interação do ambiente com uma peça solicitada mecanicamente. Assim, efeitos de corrosão sob tensão, fragilidade por hidrogênio, fragilidade por metal líquido, são analisados todos pela mesma metodologia, acompanhando os seus efeitos sobre ensaios de laboratório, com a grande vantagem de poder-se utilizar os resultados diretamente em projetos ou, pelo menos, para estabelecer programas de inspeções altamente confiáveis.

Um dos fenômenos mais estudados nos últimos tempos, e ainda não perfeitamente explicado, é o da fratura assistida pelo hidrogênio. Esta é uma área em que as técnicas da mecânica da fratura têm mostrado um êxito considerável.

Conforme Thompson⁽¹⁾ o termo fratura assistida pelo hidrogênio parece ser mais apropriado do que fragilização por hidrogênio porque inclui não apenas o fato de que a fratura sempre ocorre a menores tensões ou deformações quando o hidrogênio está presente, mas também pela possibilidade de que a fratura não seja necessariamente frágil.

Em serviço, a fratura assistida pelo hidrogênio pode estar associada a ambientes corrosivos ou, mais classicamente, ocorre sob exposição ao hidrogênio gasoso, ou devido à possibilidade de hidrogenação associada à proteção catódica. Todas essas condições são facilmente encontradas na prática.

1.1 Existência de um Valor Limite de K para Propagação de Trinca Assistida pelo Ambiente (K_{IEAC})

Um dos pontos que tem merecido grande atenção é a existência de um valor limite do fator intensidade de tensões aplicado (K_{IEAC}), abaixo do qual não ocorre propagação de trinca. Alguns modelos já foram formulados para explicar este fato.

Troiano e colaboradores^(2,3), ainda no final da década de 50, contribuíram de forma significativa para a compreensão do fenômeno de fratura assistida pelo hidrogênio. Os autores utilizaram corpos de prova entalhados de vários materiais na condição de previamente hidrogenados, chegando as seguintes constatações:

- i) A carga suportada pelos corpos de prova entalhados diminuía com o nível de hidrogenação a que era submetido o material.

- ii) Havia uma carga mínima (valor crítico de carga) abaixo do qual a fratura não vinha a ocorrer.
- iii) À medida que fosse utilizado um entalhe mais agudo a carga suportada pelo corpo de prova era menor.
- iv) Um recozimento à baixa temperatura (150°C) por 24 horas, a fim de possibilitar a saída do hidrogênio, propiciava a recuperação da resistência à fratura do material.
- v) A nucleação de trincas ocorria de forma sub-superficial tendo sido verificado que, quanto menos agudo o entalhe utilizado, mais para o interior do material, onde estas eram formadas.

Estes fatos levaram Troiano et al.,^(2,3) a sugerirem que a formação de trincas e sua propagação era controlada por uma combinação entre a concentração de hidrogênio no material e a tensão aplicada.

Os resultados obtidos por Troiano com corpos de prova entalhados incentivaram Brown,^(4,5) a utilizar a metodologia da mecânica da fratura, com corpos de prova pré-fissurados que oferecem resultados que podem ser utilizados diretamente em projetos. De qualquer maneira, ainda hoje é recomendado o uso de corpos de prova entalhados, principalmente para investigar as interfaces preferenciais para a nucleação de trincas.

Os modelos propostos para explicar a existência do valor limite de propagação de trinca no fenômeno de fratura assistida pelo hidrogênio sugerem que a iniciação do trincamento ocorre quando a tensão máxima local exceder a tensão coesiva de interfaces enfraquecidas pela ação do hidrogênio. Os modelos postulam que há um efeito sinérgico da concentração de hidrogênio e o nível de tensões alcançado.

Uma constatação é definitiva: a concentração de hidrogênio é maior exatamente na região de maior triaxialidade à frente do entalhe. Em outras palavras, justamente na região em que o campo de tensões atinge o seu valor máximo haverá maior concentração de hidrogênio.

Isto explica a ênfase dada na utilização de corpos de prova entalhados ou pré-fissurados. É quase uma unanimidade entre os pesquisadores que o campo de tensões hidrostático à ponta de uma trinca é o componente mais importante, sendo o parâmetro, que governa o processo de fratura assistida pelo hidrogênio.⁽⁶⁾

Nair e colaboradores⁽⁷⁾ fazem referência a trabalhos que tentam provar que a elevação de tensões hidrostáticas é uma condição necessária para a fratura assistida pelo hidrogênio. Para verificar a importância do hidrogênio comparativamente ao mecanismo de dissolução eletroquímica em estudos de corrosão sob tensão, foram testados corpos de prova sob modo I de carregamento (tração pura, presença do efeito hidrostático de tensões) e sob o modo III (torção pura, ausência do efeito hidrostático de tensões). A constatação de ocorrência de propagação de trinca apenas para o modo I de carregamento é tido como uma evidência da importância da triaxialidade de tensões na fratura assistida pelo meio ambiente na presença de hidrogênio.

Por esta linha de raciocínio, o marcante aumento da susceptibilidade à ação do hidrogênio com o aumento do limite de escoamento de ligas metálicas está associado ao aumento da tensão principal e ao aumento da triaxialidade de tensões decorrente. Para um dado nível de atividade de hidrogênio associado a um meio, o aumento da triaxialidade de tensões reduz o valor da tensão de fratura requerida para a propagação da trinca.

1.2 Avaliação da Tenacidade à Fratura

Tratando-se da fratura assistida pelo ambiente, o parâmetro K_{IEAC} representa o fator de intensidade de tensões crítico abaixo do qual não ocorre o crescimento subcrítico de trinca no material no meio ambiente avaliado. Dois métodos freqüentemente empregados na determinação dos valores de K_{IEAC} são os ensaios de carregamento constante e de deslocamento constante. Embora estes ensaios tenham sido muito utilizados no passado, eles requerem longos tempos de ensaio para obter os valores de K_{IEAC} .⁽⁸⁾ Uma técnica utilizada para superar estas limitações trata-se da técnica de *step loading* com incremento de carregamento. Este ensaio foi desenvolvido como uma técnica acelerada para a determinação de valores de K_{IEAC} . Assim, o método de ensaios de *step loading* podem promover a medição quantitativa de parâmetros de tenacidade à fratura dos materiais levando em consideração os efeitos da exposição do material em determinados ambientes.⁽⁹⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material Analisado

Foram usados para o estudo, parafusos. Os parafusos foram fabricados em AISI 4340. (44,30 x 170 mm) A Figura 1 apresenta os parafusos recebidos.



Figura 1 - Parafusos recebidos.

2.2 Usinagem e Confeção dos Corpos de Prova

Para as análises da mecânica da fratura foi empregado o corpo de prova Disk-Shaped, que foram dimensionados de acordo com a Norma ASTM E 399 conforme apresenta a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Este corpo de prova apresenta facilidades quanto a usinagem, pois mantém o diâmetro da amostra inalterado bastando, então, realizar a furação, o entalhe e o encaixe para o *Clip Gage* por usinagem. A usinagem foi realizada pelo processo de eletroerosão.



Figura 2- Corpo de prova usinado por eletroerosão

2.3 Análise Química

Utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica modelo Spectrolab tipo LAVFA18B, da Spectro. O aparelho é calibrado com padrões da Spectro de acordo com a norma DIN ISO 100012.1

2.4 Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando-se uma carga de 150 Kg onde se traçou um perfil de dureza Rockwell C ao longo do raio do parafuso. Foi utilizado equipamento de medida calibrado de acordo com a NBR ISO/IEC17025.

Foi traçado um perfil de dureza com distâncias aproximadas de 1/16 polegadas entre as indentações como apresenta a Figura 3.



Figura 3- Ensaio de Dureza, espaçamento entre indentações de 1/16 a partir do centro.

2.5 Metalografias

Para a avaliação da microestrutura do material foi utilizado procedimento metalográfico padrão com lixamento seqüencial das lixas de grão 100 até 1.200 e posterior polimento em pasta de diamante de 3 μ e 1 μ . Para o ataque químico por imersão foi utilizado Nital 3% por um tempo de aproximadamente 5s.

2.6 Sistema para Ensaio

O equipamento montado para a realização dos ensaios consta de uma cuba de acrílico para armazenar a água do mar sintética, uma célula de carga com faixa

de medida de até duas toneladas ligada a um indicador universal, que faz o sistema de leitura da mesma, e um sistema de pesos mortos com braço de alavanca para aplicar a carga desejada. Os pinos que permitem a fixação do corpo de prova à garra são revestidos para que não haja um contato elétrico entre o material da garra e o corpo de prova. A aplicação de carga permite o modo I de carregamento (tração). A Figura 4 mostra o equipamento onde são realizados os ensaios em água do mar sintética. Os ensaios foram realizados em duas máquinas simultaneamente.



Figura 4- Máquina de ensaio

2.7 Matriz de Ensaio

Neste trabalho foram designados três grupos de ensaio e corpos de prova extras: GRUPO 1 (G1)- Ensaio de K do material ao ar → 3 corpos de prova, onde neste grupo os corpos de prova foram desidrogenado antes do ensaio. O processo para a desidrogenação consistiu em colocar o corpo de prova a 150°C durante 24 horas. GRUPO 2 (G2) - Após 14 dias (no mínimo) de hidrogenação em proteção catódica realizou-se testes de K_{IEAC} → 3 corpos de prova . GRUPO 3 (G3)- Após 14 dias de hidrogenação (no mínimo) em proteção catódica colocou-se "capa protetora" e realizou-se teste de K_{IEAC} após 14 dias de colocação da capa → 5 corpos de prova.

2.8 Capa Protetora

Para a realização dos ensaios do grupo 3 (G3), onde os corpos de prova foram ensaiados pelo método de *Step Loading* e com capa protetora envolvendo o material, foi usado um material que dificultou a permeação do eletrólito externo, isto é, a capa envolveu o material permitindo a estagnação da solução remanescente no interior da capa, solução que também é água do mar sintética e que está em contato com a superfície do material ensaiado. A capa protetora pode ser observada na Figura 6.



Figura 6- Capa protetora

2.9 Análises Fractográficas

Fractografias dos corpos de prova foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de visualizar o comportamento do material ensaiado ao ar e em ambiente fragilizante, sendo o foco principal a observação do micromecanismo de propagação de trinca na região imediatamente após a pré-trinca de fadiga, região esta de maior nível de tensões (estado triaxial) e conseqüente maior concentração de hidrogênio no caso do ambiente fragilizante.

3 RESULTADOS

3.1 Análise Química

3.2

Tabela 1- Composição Química (média de quatro medidas)

	C	Si	Mn	P	S	Cr
Média	0,4190	0,2401	0,6635	0,0154	0,0131	0,7690
Desvio Padrão	0,0187	0,0039	0,0132	0,0015	0,0018	0,0082
	Mo	Ni	Al	Cu	W	Fe
Média	0,2151	1,6240	0,0010	0,1517	0,0163	95,8350
Desvio Padrão	0,0074	0,0098	0,0000	0,0023	0,0007	0,0681

3.2 Dureza

Tabela 2- Medidas de dureza

Medida	Dureza Dureza HRC	Desvio Padrão
Centro	36,50	3,28
1/16	38,17	1,76
1/8	39,17	0,76
3/16	39,00	0,00
1/4	39,83	1,53
5/16	39,00	0,87
3/8	39,83	1,04
7/16	40,00	1,00
1/2	40,17	0,76
9/16	39,77	0,75
5/8	40,33	0,29
11/16	40,17	0,29
3/4	39,17	0,76
13/16	39,50	0,00

3.3 Metalografia

A microestrutura do material do parafuso é a martensita revenida como pode ser observado nas metalografias abaixo, indicando que o material sofreu endurecimento por têmpera e posterior tratamento de revenimento até a dureza desejada.



Figura 2- Micrografia do Parafuso - sentido longitudinal do parafuso- aumento 200X

3.4 Determinação do Fator K

Através dos valores de carregamento, da geometria dos corpos de prova e do tamanho da trinca foi possível determinar os valores de K. De acordo com a Norma ASTM E-399 o valor de K é dado por:

$$K_Q = (P_Q/BW^{3/2})f(a/W)$$

onde:

P_Q = Carga [N]

B = Espessura do corpo de prova [mm]

W = Distância da linha de carga até a extremidade posterior do corpo de prova [mm]

f(a/W) = função que relaciona os valores de a/W

Tabela 3- Dados obtidos nos ensaios

CORPO DE PROVA	P(máx) [Kgf]	a (efetivo) [mm]	W [mm]	B [mm]	a/W	Y	K [MPa√m] (tabela)	K ou K_{IEAC} [MPa√m] (efetivo)
1G1	1655	15,91	32,95	8,25	0,482	9,628	-----	104,5*
2G1	1797	15,95	32,95	8,25	0,484	9,665	-----	120,9*
3G1	1713	-----	32,95	8,25	0,5	10,173	-----	115,2*
1G2	480	16,58	32,95	8,25	0,503	10,274	32	32,3
2G2	555	16,28	32,95	8,25	0,494	9,977	37	36,3
3G2	450	16,63	32,95	8,25	0,504	10,324	30	30,4
1G3	465	16,51	32,95	8,25	0,501	10,203	31	31,1
2G3	495	16,58	32,95	8,25	0,503	10,274	33	33,3
3G3	540	16,58	32,95	8,25	0,503	10,274	36	36,3
5G3	420	16,38	32,95	8,25	0,497	10,073	28	28,3
6G3	495	16,58	32,95	8,25	0,503	10,274	33	33,3

3.5 Análise Fractográfica

Nas amostras ensaiadas na MTS ao ar, observa-se que após a trinca de fadiga o material rompe de maneira predominantemente dúctil, isto pode ser avaliado pela presença predominante de microcavidades (*dimples*), demonstrando a característica dúctil do material na condição de não fragilizado por proteção catódica.

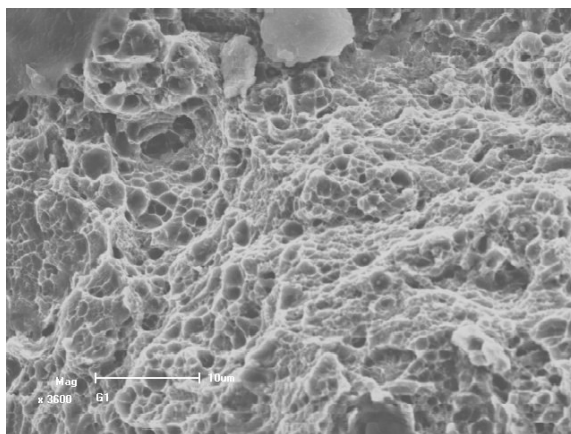


Figura 7 - Interface do material do Grupo 1 (G1), , região da pré-trinca de fadiga à esquerda, fadiga dúctil à direita.

Abaixo, Figura 8, grupo 2, indica a região de propagação da trinca por um mecanismo de fratura frágil, observa-se nas figuras um mecanismo de fratura predominantemente intergranular.

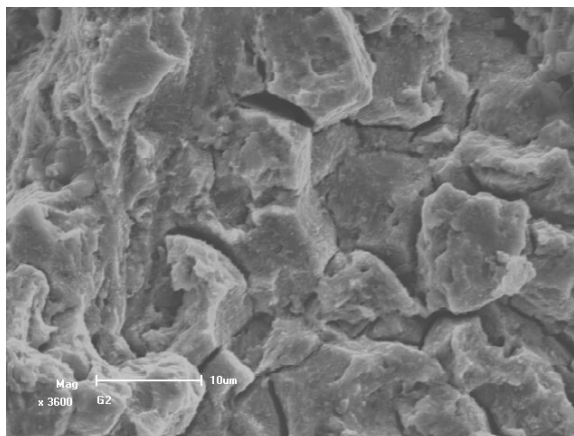


Figura 8 - - Fratura intergranular na região de propagação da trinca

Fractografias obtidas de corpos-de-prova fraturados durante o ensaio de *step loading* na condição de proteção catódica ($-1050 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e capa protetora isolando o corpo de prova, grupo 3, mostrando a região de interface de pré-trinca de fadiga com a região de propagação da trinca para o material fragilizado.

A Figura 9 indica a região de propagação da trinca por um mecanismo de fratura frágil.

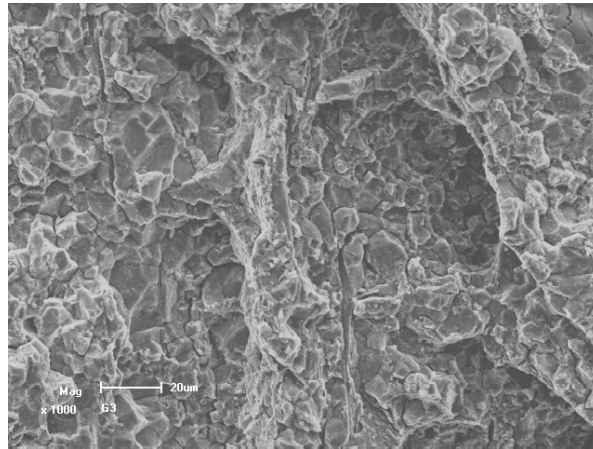


Figura 9 – Fratura intergranular, grão refinado,

4 DISCUSSÃO

Obtidos os valores de K_{IEAC} (o limiar do fator intensidade de tensões para o trincamento assistido pelo meio) em concordância com o potencial catódico aplicado, pode-se verificar concordância com a literatura no que diz respeito à perda da tenacidade devido à fragilização por hidrogênio.

Não se observou a recuperação da tenacidade à fratura do material devido à aplicação da capa protetora, esta tentativa de recuperação da tenacidade não foi encontrada anteriormente, a idéia seria limitar reduzir o fluxo de hidrogênio adsorvido na superfície do material com a intenção de que o hidrogênio pudesse fazer o caminho inverso, isto é, sair do material por uma diferença de concentração favorável para a ocorrência. Aparentemente os valores de tenacidade à fratura das amostras de G2 e G3 estão dentro da abordagem da mecânica da fratura linear elástica, sendo assim válida a abordagem utilizada. Nos ensaios realizados na MTS os valores obtidos e apresentados neste relatório não podem ser utilizados como dados de projeto, visto que a deformação foi excessiva para a abordagem de K_{IC} . De acordo com a norma ASTM E-399, umas das condições necessárias para validar a abordagem do K_{IC} é que o valor de carregamento máximo (P_{max}) não exceda em 10% o valor de P_Q (valor obtido com o auxílio de uma secante de declividade de 0,95 traçada a partir da origem da curva “carregamento x deslocamento”), este procedimento está detalhado na ASTM E-399. No grupo G1, esta relação P_{max} / P_Q foi maior que 1.10, isto é, P_{max} excedeu em mais de 10% o valor de P_Q , invalidando para este grupo a abordagem de K_{IC} .

5 CONCLUSÃO

- O material enviado para o estudo apresenta dureza e composição químicas homogêneas ao longo das amostras analisadas.
- O equipamento desenvolvido para os ensaios de *step loading* foi validado com sucesso apresentando valores similares aos valores obtidos em MTS.
- Nos ensaios realizados sob proteção catódica de -1050 mV_{ECS} em *step loading* o material apresentou acentuada queda na tenacidade à fratura, tanto para o G2 como para o G3.
- Aparentemente para os tempos estudados, os materiais encapsulados não apresentam recuperação de sua tenacidade à fratura.

- As fraturas apresentaram predominantemente mecanismos de fratura dúctil para o G1, e predominantemente frágil (intergranular) para o G2 e G3.

Agradecimentos

Aos colegas do Lamef/UFRGS e ao PPGEM/UFRGS.

REFERÊNCIAS

- 1 THOMPSON, A. W. "Hydrogen-Assisted Fracture at Notches", *Material Science and Technology*, vol. 1, nº 9, pp 711-718, 1985.
- 2 TROIANO, A. R., "The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals", *Transcriptions of ASM*, vol. 52, pp 54-80, 1960.
- 3 JOHNSON, H. H., MORLET, J. G. e TROIANO, A. R., "Hydrogen Crack Initiation and Delayed Failure in Steel", *Trans. Met. Soc. Of AIME*, v.212, pp. 526-541, 1958.
- 4 BROWN, B. A., "A New Stress-Corrosion Cracking Test for High-Strength Alloys", *Materials Research and Standards*, vol. 6, nº 3, pp. 129-135, 1966.
- 5 BROWN, B. F. e BEACHEN, C. D., "A Study of the Stress Factor in Corrosion Cracking by Use of the Pre-Cracked Cantilever Beam Specimen". , *Corrosion Science*, vol. 5, pp 745-750, 1965.
- 6 GERBERICH, W.W., CHEN, Y. T. e JOHN, C. St., " A Short-Time Diffusion Correlation for Hydrogen-Induced Crack Growth Kinetics", *Metallurgical Transactions*, vol. 6A, pp. 1485-1498, 1975.
- 7 NAIR, S. V., TIEN, J. K, e BATES, R. C., "On the Criteria for Hydrogen Assisted Fracture at the Threshold Stress Intensity", *Metallurgica*, vol. 17, nº 5, pp 639-641, 1983.
- 8 Raymond, L. (ed.), *Hydrogen Embrittlement: Prevention and control*. ASTM STP-962, hiladelphia, PA, 1988, pp 10-16
- 9 National Materials Advisory Board. *Characterization of Enviorementally Assisted Cracking for Desingn NMAB N. 386*, National Academy of Sciences, Washington, DC, 1982
- 10 ASTM E 399, *Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*,