



METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE SUSCETIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO, UMA REVISÃO DA LITERATURA

Almeida, I. C. S.; Vieira, A.V.; Alves, F.P.; Brandao, L.P.; de Sousa, T.G.

Instituto Militar de Engenharia (IME) – silva.isabelle@ime.eb.br

RESUMO

Estruturas e componentes metálicos, quando expostos ao hidrogênio, podem sofrer degradação por meio de um processo chamado fragilização por hidrogênio. Esse fenômeno ocorre quando o hidrogênio atômico se difunde para dentro do metal e se acumula em falhas microestruturais. Essa deterioração induzida pelo hidrogênio nas propriedades do material pode comprometer sua integridade levando a falhas prematuras. É importante que se conheça essas limitações de modo a reduzir a probabilidade de falhas e entender o desempenho do material quando em condições fragilizantes, uma vez que não existe uma abordagem analítica que permita prever um arranjo material + ambiente e indicar a sua redução de capacidade. Visando preencher essa lacuna, diversos protocolos experimentais foram desenvolvidos e padronizados para avaliar a suscetibilidade de um material à fragilização por hidrogênio. Este trabalho visa realizar uma revisão crítica da literatura sobre o método de carregamento ou deslocamento estático incremental, abordando a evolução da metodologia ao longo do tempo, bem como as adequações que vêm sendo realizadas.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, tenacidade à fratura, ASTM E1681, ASTM F1624.

1. INTRODUÇÃO

Trincamento assistido pelo ambiente (*Environmentally Assisted Cracking* - EAC) é um fenômeno em que falhas ou fraturas ocorrem em materiais quando são expostos a condições corrosivas ao mesmo tempo em que estão sujeitos a tensões mecânicas. É assim denominado, pois as condições

agressivas do ambiente contribuem para acelerar o processo de fratura sob tensão. O trincamento assistido pelo meio abrange uma série de processos e danos ao material sendo um deles a fragilização por hidrogênio (ANDERSON, 2005). Esse mecanismo de fragilização causa diminuição do desempenho do material, manifestando-se na redução da ductilidade e resistência à fratura, aumento da taxa de propagação de trinca e início de propagação de trinca com valores de tensão ou fator de intensidade de tensão (K) inferiores, chamados de 'limiares' (*threshold*): σ_{TH} e K_{TH} .

Uma vez que esses parâmetros são conhecidos, torna-se possível prevenir o trincamento assistido pelo ambiente, reduzindo a possibilidade de falha de equipamentos e os testes em laboratórios possuem grande importância uma vez que não há uma abordagem analítica que permita prever o comportamento do material em meio. Metodologias atuais extrapolam resultados de testes experimentais de modo a prever o desempenho estrutural a longo prazo (DIETZEL et al., 2011).

2. METODOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

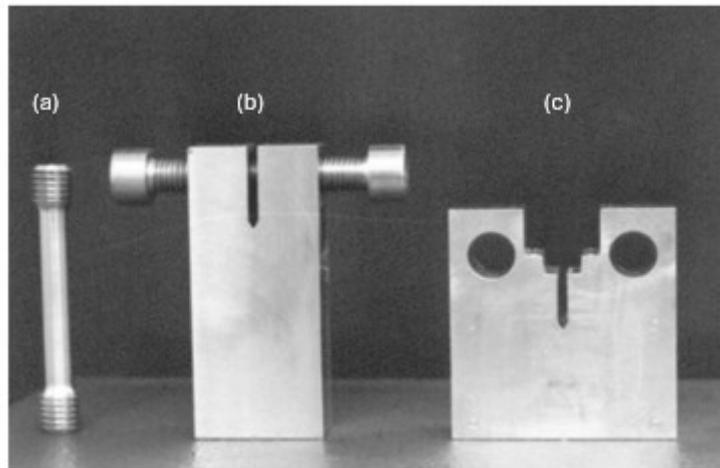
De modo a representar diferentes abordagens e obter informações relevantes, esses testes podem utilizar corpos de prova lisos ou pré-trincados (Figura 1) e, a depender de suas características eles podem ser vistos como complementares entre si (SEDRIKS, 1990).

Corpos de prova lisos são mais simples, produzidos com menor custo e em menor prazo, e são empregados com base na premissa de que as estruturas não possuem defeitos iniciais e podem operar por mais de 90% de sua vida útil antes de ocorrer uma falha. Na prática, nenhuma estrutura está totalmente isenta de defeitos; portanto, testes com corpos de prova lisos são usados principalmente para fins de avaliação preliminar e classificação de materiais em diferentes meios, sem que seja necessário realizar testes mais complexos (DIETZEL et al., 2011).

Corpos de prova pré-trincados simulam a existência de defeitos que acabam sendo introduzidos no material durante seu processo de fabricação ou operação subsequente. A presença desses defeitos pode

ocasionar suscetibilidade a trincas assistidas pelo ambiente e testes com esse tipo de corpo de prova tornam-se necessários para evidenciar a suscetibilidade, que a depender do sistema material/ambiente, pode não se mostrar evidente em testes utilizando corpos de prova lisos (DIETZEL et al., 2011).

Figura 1 – Corpos de prova comumente utilizados em testes em meio: (a) corpo de prova de tração liso; (b) corpo de prova pré-trincado do tipo DCB (*double cantilever beam*) carregado por parafusos; (c) corpo de prova pré-trincado do tipo CT (*compact tension*). Adaptado de (DIETZEL et al., 2011).



2.1. TESTE DE CARREGAMENTO/DESLOCAMENTO CONSTANTE

Esta metodologia foi consolidada em uma publicação de Henry Uhlig em 1948 e, sua principal característica é que a carga ou deslocamento é mantido constante durante todo o teste. Esse carregamento é realizado de maneira automática ou através de uma aplicação de carga externa (UHLIG, 1948).

Posteriormente, o teste foi padronizado pela norma ASTM E1681, com sua primeira edição publicada em 1995. Trata de um método de teste utilizado para determinar o fator de intensidade de tensão limiar para o trincamento assistido por ambiente de materiais metálicos. De acordo com a norma, essa metodologia envolve o teste de corpos de prova pré-

trincados por fadiga que devem estar contidos dentro de uma câmara, onde condições ambientais prescritas devem ser estabelecidas e mantidas durante todo o ensaio.

Os corpos de prova devem ser carregados e mantidos sob carregamento ou deslocamento constantes por um período prescrito, durante o qual a falha por crescimento de trinca, levando à fratura pode ou não ocorrer (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

O fator de intensidade de tensão limiar para o trincamento assistido por ambiente (K_{EAC}) e o fator de intensidade de tensão limite para o trincamento assistido por ambiente em deformação plana (K_{IEAC}) são definidos como o maior valor do fator de intensidade de tensão no qual nem a falha nem o crescimento da trinca ocorrem. O fator de intensidade de tensão (K) é calculado a partir de uma expressão baseada em análise de tensão elástica linear (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Nesta metodologia, dois métodos de avaliação são propostos: carregamento constante e deslocamento constante. No método de carregamento constante um dispositivo de peso morto é utilizado para aplicar uma força constante sobre o corpo de prova durante todo o teste. Dessa forma, uma vez que a trinca cresce, o fator de intensidade de tensões (K) também cresce. Este método é adequado para determinar o fator de intensidade de tensão de trincamento assistido por ambiente (K_{EAC}) em materiais metálicos. Já nos testes de deslocamento constante, é imposto ao corpo de prova um dado deslocamento; assim, uma vez que a trinca cresce, ocorre um alívio de K . Este método é adequado para determinar o fator de intensidade de tensão limite para o trincamento assistido por ambiente em deformação plana (K_{IEAC}) em materiais metálicos (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Os mecanismos de trincamento assistido por ambiente são variados e complexos. A medição de um valor de K_{EAC} ou K_{IEAC} para uma dada combinação de material e ambiente não oferece um bom entendimento sobre o mecanismo de trincamento específico que estava operando ou dominante (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Essa metodologia possui a vantagem de ter baixo custo, ser de fácil implementação e possibilitar experimentos em larga escala de modo a monitorar diversas condições simultaneamente. No entanto, enfrenta diversos desafios, sendo o principal deles a dispersão significativa encontrada nos tempos de iniciação de trincas medidos, levando a uma grande variação nas métricas de EAC. Esse obstáculo acaba sendo agravado pela dificuldade de determinar o tempo exato da iniciação da trinca uma vez que essa métrica é composta pelo tempo necessário para a iniciação da trinca como também pelo tempo necessário para a trinca atingir um tamanho que permita haver sua detecção (DIETZEL et al., 2011).

2.2. TESTE DE CARREGAMENTO/DESLOCAMENTOS INCREMENTAL POR PATAMARES

Apesar da eficácia da metodologia de carregamento constante na determinação dos valores do fator de intensidade de tensões limiar (K_{TH}), é importante destacar que no método de teste descrito pela ASTM E1681 são especificadas mais de 10000h (> um ano) para aço de baixa resistência (< 1206 MPa) e 5000h para aço de alta resistência (> 1206 MPa), podendo utilizar de 12 a 14 corpos de prova e várias máquinas de alta capacidade de carga, o que contribui com um elevado custo associado ao teste.

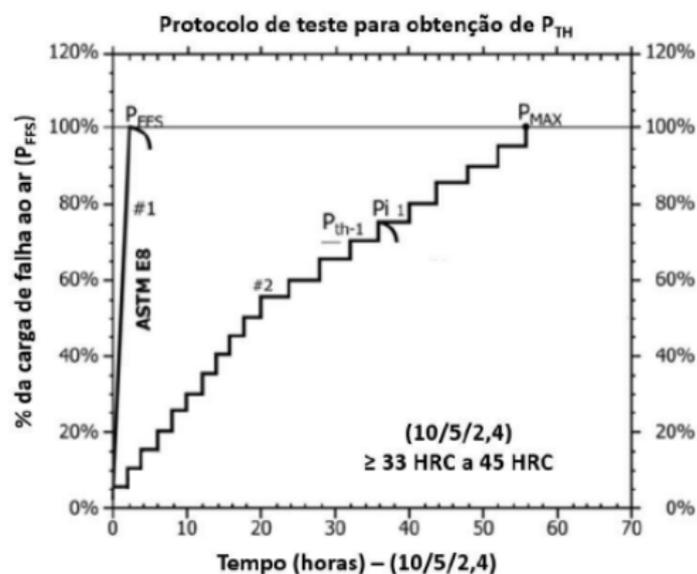
Visando superar essas limitações, novas metodologias de testes surgiram para facilitar a avaliação da suscetibilidade ao hidrogênio em metais. A metodologia de teste de carregamento incremental por patamares é uma opção para determinar com maior agilidade os efeitos deletérios da interação do hidrogênio em aços.

A norma ASTM F1624, com sua primeira edição publicada em 1996, fornece um método acelerado para medir a tensão limiar ou intensidade de tensão limiar para o início do trincamento assistido pelo ambiente em aços, sendo necessário cerca de uma semana e a utilização de apenas uma máquina. Trata-se de uma carga sustentada de aumento incremental combinada com um teste de taxa de deformação lenta, que

permite que o hidrogênio se difunda e induza a trinca que se manifesta como uma degradação na resistência. Nesta metodologia é necessário a utilização de apenas três corpos de prova para a determinação da carga limiar (P_{TH}). O primeiro corpo de prova é testado ao ar até a ruptura (ASTM INTERNATIONAL, 2001) permitindo a determinação da carga de falha rápida (*Fast Fracture Strength* – P_{FFS}), que será empregado para definir os patamares dos testes incrementais nos outros corpos de prova. A cada incremento, a intensidade da carga é monitorada. O crescimento subcrítico manifesta-se, assim, por uma queda na magnitude de carga.

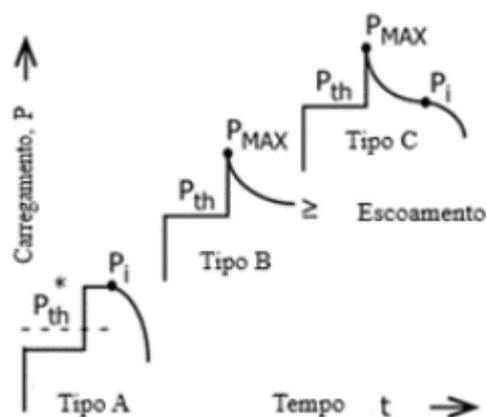
É importante destacar que a metodologia descrita pela ASTM F1624 pode apresentar limitações uma vez que o limite inferior do intervalo de dureza contemplado pela norma é 33 HRC e a determinação da carga limite (P_{TH}) está relacionada à dureza do material. Além disso, a determinação da carga limite é baseada na inspeção visual da curva carga x tempo (Figura 2), o que pode trazer dificuldades dependendo da dureza do material.

Figura 2 - Curvas carga x tempo típicas para (1) o ensaio convencional ao ar e (2) para o primeiro ensaio em meio. Adaptado de (ASTM INTERNATIONAL, 2015).



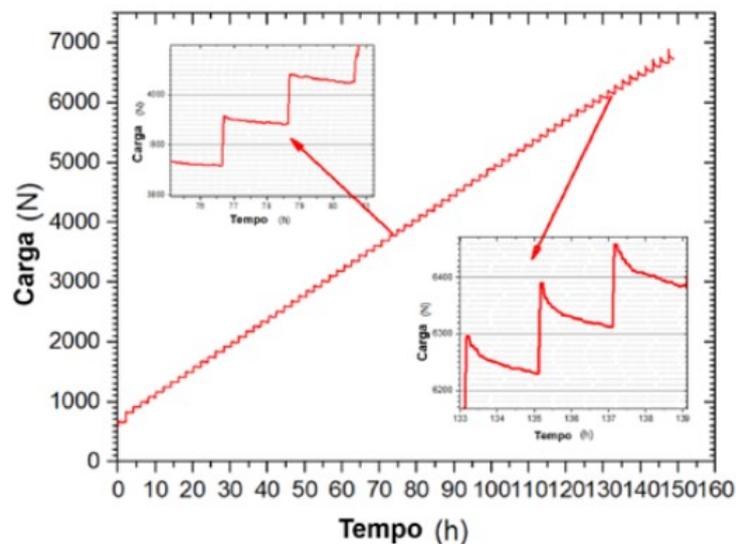
O perfil tipo A (convexo), representado na Figura 3, descreve o comportamento típico de queda de carga esperado quando ocorre o trincamento induzido pela fragilização por hidrogênio. No entanto, as tensões localizadas à frente da trinca estão acima do limite de escoamento do material. Em aços de menor resistência, essas tensões causam deformação plástica significativa, seguida de relaxação à temperatura ambiente, o que pode resultar em quedas de carga no gráfico que não correspondem necessariamente ao valor da carga limiar. Embora o crescimento da trinca devido à fragilização por hidrogênio apresente uma aceleração da taxa (perfil convexo), a relaxação associada ao escoamento ou à fluência exibe um comportamento oposto, com uma desaceleração da taxa de queda (perfil côncavo), conforme ilustrado na Figura 3 – Tipo B. Em alguns casos, a trinca pode iniciar e se propagar após um período de estabilização da carga. Nesses cenários, a curva de carga pode adotar uma forma sigmoideal, com uma queda inicial devido ao relaxamento, seguida de propagação subcrítica da trinca (Figura 3 – Tipo C). A carga de início da trinca (P_i) é então definida no ponto de inflexão da curva (ASTM INTERNATIONAL, 2015).

Figura 3 - Perfis de queda de carga para o ensaio incremental por patamares (*Incremental Step Loading – ISL*) P_i é a carga para a iniciação da trinca e P_{TH} a carga limite. Adaptado de (ASTM INTERNATIONAL, 2015).



Um estudo realizado por LI et al. apresentou algumas limitações da metodologia ASTM F1624 quando empregada em materiais com dureza fora do intervalo recomendado. No estudo, que avaliou um aço de baixa liga submetido a ambientes submarinos utilizando o método de carregamento incremental por patamares, não foi possível identificar o degrau correspondente ao início da propagação subcrítica da trinca com base no perfil de queda de carga. A Figura 4 ilustra o resultado obtido, que se assemelha ao perfil tipo B. O perfil apresentado é semelhante ao tipo B (Figura 4), porém os valores de P_i e P_{TH} não podem ser determinados (LI et al., 2020).

Figura 4 - Perfil de carregamento obtido em análise experimental de um aço baixa liga fora dos limites de dureza estabelecidos pela norma ASTM F1624. Adaptado de (LI et al., 2020)



Para superar essas limitações, pesquisadores têm investigado a análise da taxa de crescimento de trinca (da/dt) em materiais expostos a carregamentos em ambientes contendo hidrogênio. Essa abordagem é adotada porque a taxa de crescimento de trincas se mostrou um parâmetro essencial para a avaliação do desempenho dos materiais, visto que reflete diretamente a interação entre o hidrogênio e o material na

região da ponta da trinca sob carregamento (AMAYA; ONESUBSEA, 2015).

Dessa forma, abordagens que estabelecem correlações entre o fator de intensidade de tensões (K) e a taxa de crescimento de trincas (da/dt) vêm sendo empregadas, permitindo assim que o K_{TH} seja determinado a partir de um valor específico de da/dt . Por meio desse método, é possível deduzir o valor de K_{TH} ao conduzir o ensaio repetidamente para diferentes valores de K (JOHNSON, 2018; THODLA; HOLTAM; SARASWAT, 2020).

Alguns estudos tentaram superar essas limitações desenvolvendo métodos que identificam a carga limiar por meio de cálculos numéricos. SOUZA et al. desenvolveram um método para identificar o P_{TH} com base na variação relativa da queda de carga entre a queda de carga real da etapa e a média das etapas anteriores durante o teste ISL (SOUZA et al., 2021). KERNION et al. identificaram a magnitude limite de tensão de diferentes ligas de Ni comparando a queda de carga de amostras não expostas ao hidrogênio com a queda de carga das amostras expostas ao hidrogênio (KERNION et al., 2021). DAS et al. desenvolveram um modelo através de cálculo de elementos finitos considerando a difusão de hidrogênio acoplada à tensão para identificar o ponto de início de trinca em aços testados por meio da metodologia ISL (DAS et al., 2020)

Alguns autores, ao ensaiar materiais abaixo do limite de dureza estabelecido em norma, mantiveram a metodologia conforme ASTM F1624, mas de forma a garantir condições suficientemente conservadoras, alteraram alguns parâmetros de teste. É o caso de (FERREIRA, 2017), que utilizou 12 horas em cada um dos 20 patamares e determinou a carga limiar estável como sendo 5% da carga limiar anterior. Já (SOUZA, 2022) utilizou 48 horas em cada patamar, e a avaliação do crescimento de trinca foi realizada pelo controle da taxa de crescimento de trinca e não pelo perfil de carregamento.

3. REFERÊNCIAS

AMAYA, H. E., & Onesubsea, A. D. **“Hydrogen Embrittlement Stress Cracking (HISC) in the Oil & Gas Industry”**. in: Conference Paper. Materials Science Technology, A Cameron & Schelumberger Company, Columbus, OH, 2015.

ANDERSON, T. L. **“Fracture mechanics: fundamentals and applications.** “[S.I.]: CRC press, 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **“ASTM-E8. Standard test methods for tension testing of metallic materials.”**; West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2001.

ASTM INTERNATIONAL. **“ASTM-F1624. Standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique.”**; West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2015.

ASTM INTERNATIONAL. **“ASTM E1681-03: Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials.”**; West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2020.

DAS, T., LEGRAND, E., BRAHIMI, S. V., SONG, J., & YUE, S. **“Evaluation of material susceptibility to hydrogen embrittlement (HE): An approach based on experimental and finite element (FE) analyses”**, Engineering Fracture Mechanics, 224, 106714, 2020.

DIETZEL, W.; SRINIVASAN, P. B. & ATRENS, A. **“Testing and evaluation methods for stress corrosion cracking (SCC) in metals”**; in: ‘Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice’, Raja, V.S. & Shoji, T. (eds) Woodhead Publishing, 2011

FERREIRA, D. C. F. **“Ensaio e metodologias de análise de integridade para equipamentos em aço baixa liga sujeitos à fragilização por hidrogênio”**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

HENTHORNE, M. (1965), "**The Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Nitrate Solutions.**"; Ph.D. thesis, University of Newcastle upon Tyne. Disponível em: <http://theses.ncl.ac.uk>.

HARRIS, Z. D., QUEIMADURAS, J. T. (2022), "**On the loading rate dependence of environment-assisted cracking in sensitized AA5456-H116 exposed to marine environments.**"; in: Corrosion Science, 2022.

JOHNSON, A. F. "**Bolting Reliability for Offshore Oil and Natural Gas Operations**". In Proc Workshop, 2018

LI, X. et al. "**Hydrogen embrittlement evaluation of different heats of AISI 8630 steel in subsea applications**". In: Pressure Vessels and Piping Conference', 2020.

SEDRICKS, A. J. (1990), "**Stress corrosion cracking - test methods**", in: Corrosion Testing Made Easy, NACE, Houston, TX, 1990.

SOUZA, D. E. F., LEAL, J. E. S., FILHO, W. W. B., ARENCIBIA, R. V., & FRANCO, S. D. "**An alternative method for the invariant threshold force evaluation in incremental step loading tests**", Journal of Testing and Evaluation, 49(1), 201-213, 2021.

SOUZA, L. C. S. "**Correlação entre os requisitos normativos e a resistência à fragilização por hidrogênio de aço baixa liga de alta resistência mecânica utilizado em fixadores submarinos**", Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022.

THODLA, R., HOLTAM, C., & SARASWAT, R. "**Development of a Novel Test Method to Characterize Material Properties in Corrosive Environments for Subsea HPHT Design**". Journal of Pressure Vessel Technology, 2020.

UHLIG, H.H. (1948), "**The Corrosion Handbook**"; John Wiley & Sons.

METHODOLOGIES FOR ASSESSING HYDROGEN EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY IN STEEL: A LITERATURE REVIEW

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement (HE) is a degradation process that occurs when metallic structures and components are exposed to hydrogen. This phenomenon happens when atomic hydrogen diffuses into the metal and accumulates at microstructural defects. The hydrogen-induced deterioration of the material's properties can compromise its integrity, leading to premature failures. It is crucial to understand these limitations to reduce the likelihood of failures and to comprehend the material's performance under embrittling conditions, especially since no analytical approach currently exists to predict the effects of material-environment interactions or to indicate capacity reductions. To address this gap, various experimental protocols have been developed and standardized to assess a material's susceptibility to hydrogen embrittlement. This work aims to provide a critical review of the literature on the incremental static loading or displacement method, discussing the evolution of this methodology over time as well as the adjustments that have been made.

Keywords: Hydrogen embrittlement, fracture toughness, ASTM E1681, ASTM F1624.