

DETECÇÃO DE FALHAS INDUZIDAS PELO HIDROGÊNIO VIA EMISSÃO
ACÚSTICA.

Bárbara Barbosa de Matos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc

Prof. João Marcos Alcoforado Rabello, D.Sc

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc

Prof. Mauricio Saldanha Motta, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2004

MATOS, BÁRBARA BARBOSA DE

Detecção de falhas induzidas pelo hidrogênio via emissão acústica. [Rio de Janeiro] 2004

VII, 71 p. (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Permeação de Hidrogênio.
2. Emissão Acústica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha Família pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Devo sinceros agradecimentos aos professores Oscar Rosa Mattos e João Marcos Alcoforado Rebello por acreditarem em mim e no trabalho.

Agradeço também aos grupos dos laboratórios de Corrosão Manoel de Castro e de Ensaio Não Destrutivos pela ajuda e empenho no trabalho.

Aos meus amigos que compartilharam momentos de alegria e dificuldades.

À COPPE e ANP pelo incentivo financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc).

DETECÇÃO DE FALHAS INDUZIDAS PELO HIDROGÊNIO VIA EMISSÃO
ACÚSTICA.

Bárbara Barbosa de Matos

Agosto/2004

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

João Marcos Alcoforado Rebelo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Devido à competitividade do mercado explorador de petróleo e a crescente demanda energética, as indústrias petrolíferas iniciaram a exploração de reservas que operam em alta agressividade de condições registrando a presença de elevados teores de compostos sulfurosos, entre outras adversidades. A presença de H_2S remete aos equipamentos uma das formas mais perigosas de deterioração: a trinca induzida pelo hidrogênio. O sistema é capaz de gerar hidrogênio na forma atômica permitindo sua permeação através das paredes das estruturas e danificá-las. O trabalho em questão tem por objetivo detectar danos por hidrogênio através da técnica não destrutiva de emissão acústica, fazendo parte de uma linha de pesquisa interessada em desenvolver diferentes técnicas de monitoramento e controle deste fenômeno. Um aço API 516 gr 60 e um aço AISI 4340 temperado em água sofreram carregamento de corrente catódica para geração de hidrogênio. Avaliando o sinal de emissão acústica gerada, percebe-se uma diferença entre as formas de onda dos sinais adquiridos devido à formação de empoamento superficial no aço ASTM A 516 gr 60 e os sinais provenientes de trincas no aço AISI 4340 temperado.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc)

HYDROGEN INDUCED DAMAGE DETECTION VIA ACOUSTIC EMISSION.

Bárbara Barbosa de Matos

August/2004

Advisors: Oscar Rosa Mattos

João Marcos Alcoforado Rebello

Department: Materials and Metallurgical Engineering.

Due the competitiveness associated with the oil exploring market and the increasing energy demand, the petroleum industries started to deal with the exploration of reserves which operate in conditions of high aggressiveness. High contents of sulphureous compounds, among others adversities, have been reported. The H₂S presence gives rise to one of the most dangerous forms of deterioration: hydrogen induced crack. This system can generate hydrogen in the atomic form, allowing its permeation through the walls of the structures, damaging them. This work aimed the detection of these hydrogen cracks through the acoustic emission nondestructive technique. The API 516 gr. 60 and a AISI 4340 water quenched steels had suffered cathodic loading for hydrogen generation. An acoustic emission signal evaluation permitted the distinction between waveforms of the acquired signals due to superficial blistering formation in the ASTM A 516 steel and signals proceeding from cracks in the AISI 4340 water quenched steel.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – DANO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO.....	3
2.2 – DIFUSÃO EM SÓLIDOS.....	5
2.2.1 – <i>Difusão Intersticial do Hidrogênio</i>	6
2.2.2 – <i>Coefficiente de Difusão (D)</i>	9
2.2.3 – <i>CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE HIDROGÊNIO</i>	10
2.3 – TÉCNICAS DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO...	10
2.3.1 – <i>A Técnica</i>	10
2.3.1.1 – <i>PRINCÍPIO TEÓRICO</i>	11
2.3.1.2 – <i>PRINCÍPIO DA TÉCNICA</i>	12
2.3.2 – <i>VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO</i>	14
2.4 – Propagação de trincas.....	14
2.4.1 – <i>MECÂNICA DA FRATURA</i>	14
2.4.2 – <i>PROPAGAÇÃO DE TRINCAS INDUZIDAS PELO DE HIDROGÊNIO</i> ..	16

2.5 – TÉCNICA NÃO DESTRUTIVA DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	18
2.5.1 – PRINCÍPIO DA TÉCNICA.....	18
2.5.2 – FONTES DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	20
2.5.2.1 – SINAIS DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	21
2.5.2.2 – PROPAGAÇÃO DE ONDAS.....	22
2.5.2.3 – DIFRAÇÃO, DISPERSÃO E ATENUAÇÃO.....	22
2.5.3 – DETECÇÃO DAS ONDAS DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	23
2.5.3.1 – SENSORES DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	23
2.5.3.2 – DETECÇÃO.....	24
2.5.3.3 – CALIBRAÇÃO, AFERIÇÃO E ACOPLAMENTO DE SENSORES.....	25
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 – MATERIAIS.....	27
3.2 – TÉCNICA DE PERMEAÇÃO.....	28
3.3 – TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA.....	29
3.4 – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE SINAIS.....	29
3.5 – ENSAIO 1.....	30
3.6 – ENSAIO 2.....	31

3.7 – ENSAIO 3.....	32
3.8 – ENSAIO 4.....	32
3.9 – ENSAIO 5.....	33
3.10 – ENSAIO 6.....	34
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 – ENSAIO 1.....	36
4.2 – ENSAIO 2.....	41
4.3 – ENSAIO 3.....	45
4.4 – ENSAIO 4.....	49
4.5 – ENSAIO 5.....	52
4.6 – AÇO ASTM A516 GR 60 <i>VERSUS</i> AÇO 4340 TEMPERADO.....	56
4.7 – ENSAIO 6.....	60
5 – CONCLUSÕES.....	65
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
7 – ANEXO.....	70

1. INTRODUÇÃO

Sucessivos acidentes envolvendo vazamentos em tubulações de petróleo e gasodutos intensificam a discussão a respeito da resistência dos materiais, em especial do aço, em relação à corrosão e como preveni-la. Segundo estimativas [1], de 60% a 80% das falhas de operação nas plantas de processamento de petróleo devem-se à corrosão. Além disso, no Brasil, os danos por corrosão chegam a consumir até 5% do PIB nacional.

Na indústria do petróleo os meios agressivos aos quais estão expostos os equipamentos, são responsáveis pela deterioração dos mesmos podendo levá-los ao colapso. Estes meios são compostos, principalmente, por hidrocarbonetos inflamáveis e gases tóxicos cujas composições são fortemente ácidas ou cáusticas.

Com o crescimento da indústria de petróleo e a também crescente demanda energética, as indústrias do setor iniciaram a exploração, produção, refino e transporte de petróleos ainda mais pesados e de mais alta agressividade. Esta agressividade pode ser explicada pelo alto teor de compostos nitrogenados e sulfurosos presentes em sua composição e responsabilizada pelo surgimento do dano induzido pelo hidrogênio (HIC, do inglês *hydrogen induced crack*), uma das formas mais perigosas de corrosão, pela presença de meios úmidos com H_2S .

A presença do enxofre (na forma de H_2S) facilita a produção de hidrogênio atômico tornando possível sua penetração através das paredes dos equipamentos pertencentes ao sistema de exploração. Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio difunde-se rapidamente pelos sítios intersticiais e defeitos da malha cristalina, principalmente no aço ferrítico, mesmo a baixas temperaturas. O hidrogênio é adsorvido e logo absorvido pelo metal. A existência de discontinuidades como inclusões e até mesmo contornos de grão, facilita o acúmulo do hidrogênio, gerando trincas nos equipamentos.

Na indústria, diversas técnicas eletroquímicas vêm sendo aplicadas com o objetivo de monitoramento da corrosão e, conseqüentemente, dos danos causados pelo hidrogênio.

Por outro lado, algumas técnicas não destrutivas podem ser aplicadas com o intuito de detectar o início e/ou a propagação de defeitos induzidos pelo hidrogênio. Uma destas técnicas é a chamada emissão acústica que é baseada na detecção de ondas mecânicas emitidas pelo material durante a nucleação e propagação do defeito. Estes fenômenos emitem ondas acústicas as quais serão detectadas por sensores especialmente colocadas no material sob teste.

O presente trabalho é o início de uma linha de pesquisa que tentará, utilizando a técnica de emissão acústica, diferenciar os tipos de defeitos induzidos pelo hidrogênio em aços de interesse na indústria do petróleo.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – DANO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO

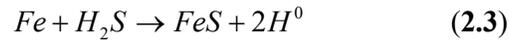
O hidrogênio é um elemento de grande abundância no universo, além de ser um gás combustível seguro, limpo e de alto valor calorífico produzido pela eletrólise da água. Não poluente, como produto de combustão produz apenas a água da qual foi originado.[2]

No entanto, quando combinado com o enxofre (H_2S), pode se tornar um dos piores agentes corrosivos da indústria do petróleo, condenando a vida útil dos equipamentos e a integridade de estruturas. A susceptibilidade de metais e suas ligas à degradação pelo hidrogênio dependerá, principalmente, da taxa na qual o hidrogênio penetra no material, sua mobilidade dentro do mesmo, da distribuição de hidrogênio entre o reticulado da malha cristalina e da presença de defeitos estruturais que atuam como aprisionadores (*traps*) [3]. Ou seja, a resistência a fragilização por hidrogênio de uma liga é fortemente afetada pela interação do hidrogênio com essas heterogeneidades microestruturais [4].

Devido a seu pequeno volume, o hidrogênio atômico penetra nos metais e se difunde rapidamente pela malha cristalina do aço sendo encontrado em solução sólida e podendo mover-se com relativa facilidade por difusão no estado sólido. Vale lembrar que a difusibilidade do hidrogênio no aço dependerá da estrutura cristalina do último. Ou seja, em um aço ferrítico a difusão é maior quando comparada com a de um aço martensítico. Portanto, qualquer processo capaz de produzir hidrogênio atômico na superfície do metal possibilitará a absorção do mesmo [5]. Grande parte deste hidrogênio produzido tende a se recombinar como molécula, escapando na forma gasosa. No entanto, a presença de substâncias como sulfetos e cianetos diminuem a formação de moléculas de hidrogênio facilitando, assim, a absorção de hidrogênio atômico pelo material em questão[6].

Petróleos pesados, na etapa de craqueamento, geram uma grande concentração de CN^- e H_2S [5]. Neste ambiente extremamente ácido da indústria petrolífera, o aço, é exposto ao gás sulfídrico, H_2S . Nestas condições, através das reações de oxidação (equação **2.1**)

e redução (equação 2.2) que caracterizam o processo corrosivo, há a produção de um filme superficial de Fe_xS_y [5], além de hidrogênio atômico, como observado na reação global 2.3.



A presença de CN^{-} nestes meios acelera o processo pois o mesmo reage com o filme de sulfeto de ferro regenerando o H_2S (2.4). Assim, o gás sulfídrico regenerado torna a reagir com o ferro gerando ainda mais hidrogênio atômico.



Depois de gerado, o hidrogênio atômico está pronto para ser adsorvido e logo absorvido pelo material, podendo difundir-se pela malha cristalina do aço, mesmo na temperatura ambiente, sempre como átomos intersticiais. Longe da perfeição, a malha cristalina possui defeitos os quais, por favorecimento energético, irão aprisionar o hidrogênio. Caso o defeito seja uma lacuna, o hidrogênio decora esta lacuna e a rede relaxa pela ausência de um átomo. Caso o defeito seja linear, o hidrogênio acumula-se lado a lado, dificultando o deslocamento das discordâncias atuando como barreiras de Cottrell. [2].

Sabe-se que a movimentação de discordâncias (defeitos) é o processo básico para o escoamento plástico. Caso a movimentação de discordâncias seja dificultada, a ductilidade do aço diminui e a probabilidade de uma fratura frágil aumenta pela presença do hidrogênio. Interfaces como contornos de grão e segundas fases podem também acumular hidrogênio fragilizando o material [2]. Esse acúmulo de hidrogênio em sítios da malha enfraquece as ligações metálicas podendo nuclear trincas que, sob certas condições, levará o componente à fratura prematura.

A respeito da estrutura cristalina, ligas ferríticas são fortemente fragilizadas pelo hidrogênio devido a sua alta difusividade, baixa solubilidade e alta taxa de permeação no arranjo tetraédrico da estrutura CCC. Em contrapartida, aços austeníticos, cujos arranjos cristalográficos são CFC, sofrem fragilização pelo hidrogênio de forma mais moderada [6,].

Um outro fator influenciador na interação do hidrogênio com o metal é a temperatura. Ela é responsável pela alteração do coeficiente de difusão do elemento [5, 7, 8]. Nowick et al [9], Vökl e Alefeld acreditam que pequenas variações de temperatura podem aumentar ou diminuir consideravelmente o coeficiente de difusão de um material. Ainda, segundo os mesmos autores, existe uma divergência no coeficiente de difusão a baixas temperaturas como pode ser observado na Figura 2.1 [10]. Estudos [11] comprovam a susceptibilidade de ocorrência do dano por hidrogênio em temperaturas próximas à ambiente. Isso se explica pois o aumento da temperatura implica em aumento do processo de transporte, tornando possível a liberação do hidrogênio presente nos sítios aprisionadores.

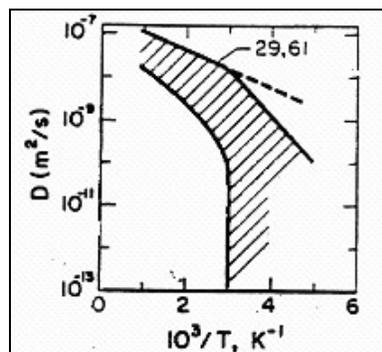


Figura 2.1. Coeficiente de difusão *versus* $1/T$. Ref. [10].

2.2 – DIFUSÃO EM SÓLIDOS

A difusão é um mecanismo irreversível no qual átomos buscam, aleatoriamente, um decréscimo em sua energia livre como meio de balanceamento do gradiente de concentração da solução [12]. Para que este movimento ocorra, duas condições devem ser satisfeitas: deve haver um local adjacente vazio e o átomo tem que possuir energia

suficiente para quebrar as ligações com seus átomos vizinhos causando certa distorção durante o deslocamento [12]. Existem dois tipos principais de difusão nos metais: difusão de lacunas, o qual é baseado na troca de posições entre lacunas e átomos da malha (Figura 2.2a); e intersticial, o qual envolve a migração de átomos intersticiais (Figura 2.2b). A difusão intersticial ocorre, geralmente, mais rapidamente que a primeira devido ao menor tamanho de átomos intersticiais.

No processo de permeação de hidrogênio o mesmo se movimenta de maneira intersticial devido ao seu menor tamanho em relação aos átomos da malha cristalina. Por esta razão, o mecanismo de difusão intersticial será abordado no momento.

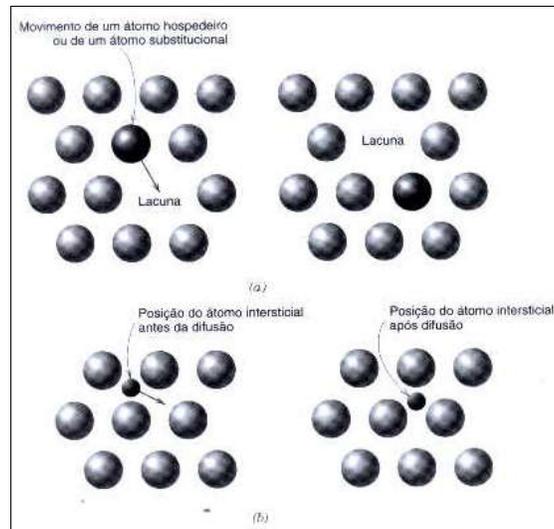


Figura 2.2. Representações esquemáticas da (a) difusão por lacunas e (b) difusão intersticial. Ref. [15].

2.2.1 – DIFUSÃO INTERSTICIAL DO HIDROGÊNIO

Com base no sistema esquematizado na Figura 2.3a, pode-se considerar que as espécies intersticiais poderão se movimentar dentro da solução até que sua concentração seja uniforme. A Figura 2.3b sugere que os átomos intersticiais tenderão a se mover no sentido de menor concentração. Define-se o fluxo J_B ([átomos.m⁻².s⁻¹]) como a grandeza vetorial que expressa a quantidade de soluto B difundido através de uma área unitária por unidade de tempo [12].

Ainda considerando o sistema da Figura 2.3, nota-se que o gradiente de concentração do soluto B, $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ ([átomos.m⁻⁴]), é constante, sendo negativo da esquerda para a direita.

Generalizando, a relação entre o fluxo e o gradiente de concentração de um sistema estacionário é conhecida como a *Primeira Lei de Fick* (equação 2.5).

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5)$$

Onde D ([m².s⁻¹]) é conhecido como coeficiente de difusão do soluto intersticial e o sinal negativo da expressão indica que a direção da difusão é contrária à direção do gradiente de concentração (de alta à baixa concentração).

No entanto, os sistemas têm, na maioria das vezes, a concentração de suas espécies em difusão variando com o tempo, retratando situações não estacionárias. O gradiente de concentração passa a variar também com o tempo e, conseqüentemente, o mesmo acontece com o fluxo. Nesta situação faz-se uso da equação 2.6, *Segunda Lei de Fick*.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

A equação 2.6, então, é capaz de definir a difusão do hidrogênio nos materiais no estado transiente. Sua solução, por se tratar de uma equação diferencial parcial, dependerá das condições inicial e de contorno.

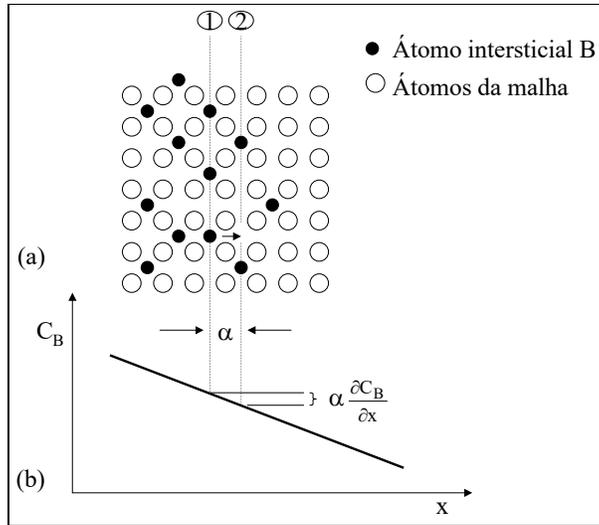


Figura 2.3. Mecanismo de difusão intersticial.

A Figura 2.4 esquematiza o perfil de concentração em uma placa metálica de espessura L , com concentração de entrada constante e diferente de zero e concentração nula no lado oposto.

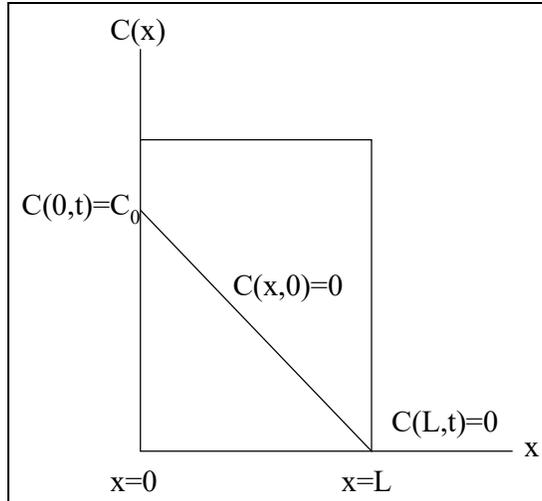


Figura 2.4. Condições de fronteira na difusão de hidrogênio atômico através de uma membrana de espessura L .

Como condição inicial:

$$C(x,0) = 0$$

E condições de contorno:

$$C(0,t) = C_0$$

$$\mathbf{C(L,t) = 0}$$

Pode-se, através do método de separação de variáveis da série de Fourier, obter a seguinte solução geral para a difusão do hidrogênio no aço:

$$C(x,t) = C_0 - C_0 \frac{x}{L} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0}{n\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi nx}{L}\right) \exp\left(\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.7) \quad \text{Ref. [13, 14]}$$

Aplicando esta solução na *Primeira Lei de Fick* (equação 2.5), o fluxo através da membrana é dado por:

$$J(x,t) = \frac{DC_0}{L} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{DC_0}{L} \cos\left(\frac{\pi nx}{L}\right) \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.8) \quad \text{Ref. [13,14]}$$

Normalizando o fluxo através da espessura L:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.9) \quad \text{Ref. [13,14]}$$

Onde J_∞ é o fluxo no estado estacionário.

2.2.2 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)

O coeficiente de difusão D trata-se de uma constante de proporcionalidade que relaciona o gradiente de concentração com o fluxo de deslocamento de uma determinada espécie. O termo constante, muitas vezes empregado, é discutido uma vez que existem diversos métodos desenvolvidos por alguns autores com o intuito da determinação do seu valor [15]

O coeficiente de difusão reflete a mobilidade dos átomos nos sítios da malha cristalina. Por isso, alterações metalúrgicas e ambientais constituem variáveis importantes para o cálculo do coeficiente. A presença de descontinuidades interfere na mobilidade dos átomos no seio do material, assim como a variação de temperatura afeta significativamente a densidade de sítios de aprisionamento. Isso implica na diminuição do coeficiente de difusão D .

A Segunda Lei de Fick foi desenvolvida considerando o fato de que o coeficiente de difusão fosse constante. No entanto, sabe-se que o coeficiente D pode variar com a concentração além de ser fortemente afetado pela temperatura através da equação 2.10, similar à de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Onde E_a é a energia de ativação do processo de difusão (J/mol), R a constante dos gases ideais (8,31 J/mol-K) e D_0 (m^2/s) o coeficiente de difusão independente da temperatura (T [K]). Vários autores vêm desenvolvendo teorias na determinação deste coeficiente, porém este aspecto não será prioridade neste trabalho [6]

2.2.3 – CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE HIDROGÊNIO

Segundo literatura [16], a degradação pelo hidrogênio consiste na formação de vazios internos (*blisters*) preenchidos por moléculas de gás hidrogênio. A formação destes vazios está intimamente associada com a existência de uma concentração crítica de hidrogênio estabelecida em teste de permeação. Quando a concentração de hidrogênio na superfície é baixa, o mesmo se difunde pela espessura do material sem causar expansão destes vazios. Atingindo uma certa concentração crítica, as moléculas de hidrogênio se formarão nos vazios com pressão suficiente para iniciar uma trinca [16]. No caso do aço carbono doce essa concentração depende da presença de inclusões de (Fe, Mn)S, preferenciais para o acúmulo do hidrogênio. Em outras situações, sítios preferenciais seriam contornos de grão e contornos de segunda fase.

2.3 – TÉCNICA DE PERMEAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO

2.3.1 – A TÉCNICA

A Técnica de Permeação aplicada hoje em dia baseia-se no método desenvolvido por Devanathan e Stachurski [15]. Apenas algumas modificações foram feitas desde sua proposição em 1962. O método propunha uma forma simples de se avaliar a quantidade de hidrogênio capaz de permear uma determinada interface metálica. Originalmente, seria uma técnica eletroquímica para medir a taxa instantânea de permeação de hidrogênio eletrolítico através de membranas de paládio.

Como condição necessária, a taxa de permeação de hidrogênio através de um determinado material é controlada por sua difusão. No entanto, esta condição é satisfeita apenas se o coeficiente de difusão for independente da espessura da membrana e se a taxa de permeação for inversamente proporcional à espessura [5].

2.3.1.1 – Princípio Teórico

De modo geral, para que ocorra a difusão de uma espécie através de uma membrana, é necessário a existência de um gradiente de concentração. Como observado no esquema da Figura 2.4 (pág. 8), de um lado tem-se uma concentração inicial $C(0,t) = C_0$, enquanto que do lado oposto a concentração é $C(L,t) = 0$. Estes valores são facilmente obtidos aplicando-se uma polarização catódica na primeira superfície e uma polarização anódica na oposta através de sistemas potenciostáticos [17].

Através da lei de Faraday, a corrente anódica aplicada torna-se um método direto de leitura da taxa de permeação instantânea de hidrogênio [17]. A Figura 2.5 mostra um transiente de permeação de hidrogênio. Após um determinado intervalo de tempo a corrente atinge seu valor máximo caracterizando um estado estacionário de permeação específico para cada processo de difusão.

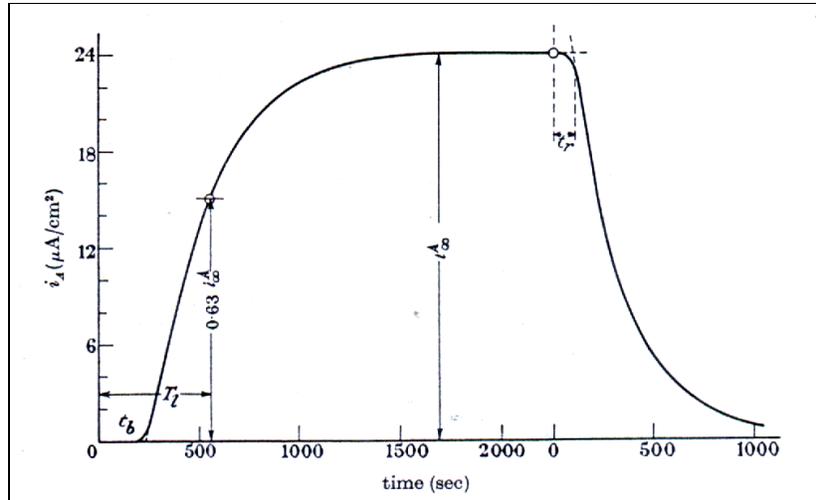


Figura 2.5. Transiente de permeação. Ref. [17]

De acordo com as teorias de difusão, o transiente de permeação da Figura 2.5 ainda fornece algumas informações importantes a respeito do processo de difusão das quais pode-se obter o coeficiente de difusão e outros parâmetros. (Anexo I)

Segundo Manolatos [7], os transientes de permeação são fortemente influenciados por fenômenos superficiais. Estes fenômenos são capazes de alterar o gradiente de concentração de hidrogênio na superfície apesar de não serem levados em conta nos modelos matemáticos encontrados na literatura.

2.3.1.2 – Princípio da Técnica.

A Figura 2.6 esquematiza uma célula de permeação. O hidrogênio é introduzido em um dos compartimentos através de uma redução catódica que ocorre em duas etapas:

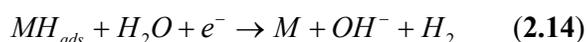
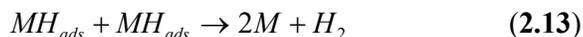
1ª etapa: reações de adsorção ácida (2.11) ou alcalina (2.12).





Onde M é o metal do eletrodo e MH_{ads} é um átomo adsorvido na superfície do metal.

2ª etapa: combinação do hidrogênio pela reação de Tafel (2.13) ou reação de Heyrovsky em meio ácido (2.14) ou em meio básico (2.15).



Depois de adsorvido à superfície, parte do hidrogênio é absorvido pelo material e permeia através da espessura do mesmo. Ao atingir a superfície oposta, através de uma polarização anódica, o hidrogênio é oxidado dando origem a uma corrente proporcional ao processo de permeação. Esta polarização deve ser suficiente para manter a concentração de hidrogênio em estado estacionário igual a zero na saída [7].

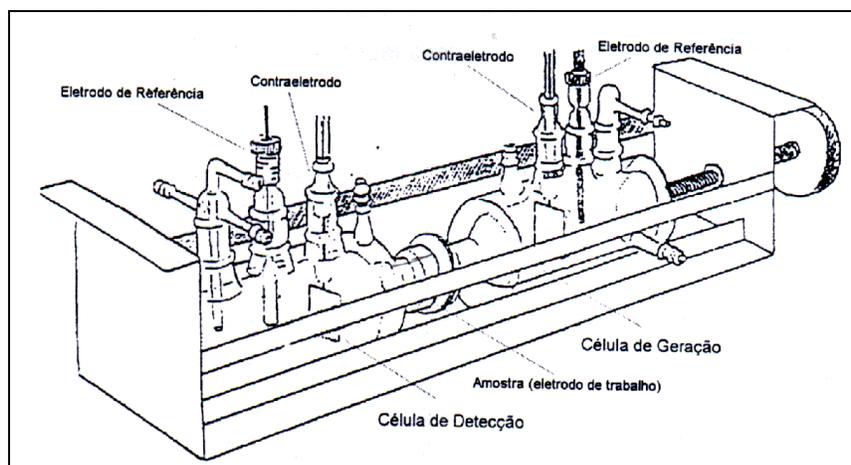


Figura 2.6. Célula de permeação de hidrogênio.

Um esquema da evolução do hidrogênio através da membrana (aço, por exemplo) pode ser visualizado na Figura 2.7.

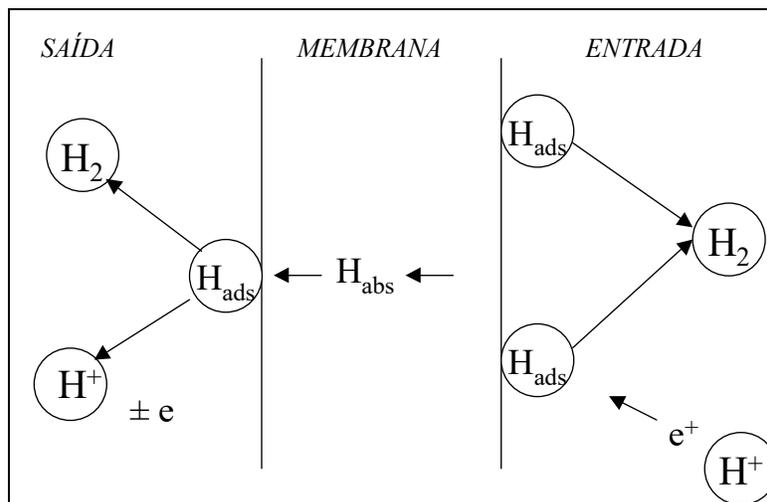


Figura 2.7. Esquema da evolução de hidrogênio.

Na prática, como foi reportado em seções anteriores, na indústria do petróleo o hidrogênio é proveniente de reações de oxidação e redução do H_2S . Experimentalmente, no entanto, este meio é simulado por soluções geradoras de hidrogênio. Soluções como NaOH e H_2SO_4 [3, 7, 17, 18] são as mais utilizadas como meios geradores de hidrogênio em testes de permeação.

2.3.2 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO

Foi listado por Bockris [19] um apanhado de vantagens e desvantagens inerentes à técnica de permeação.

Vantagens:

- Simplicidade e baixo custo dos equipamentos;
- Não requer calibração

Desvantagens:

- Se o metal for muito espesso, o tempo de ensaio pode tornar-se demasiadamente longo; se muito fino, a etapa limitante do processo pode não ser mais a difusão, mas uma reação superficial, por exemplo;
- Filmes superficiais (óxidos) formados no lado catódico irão consumir boa parte do hidrogênio para sua redução, implicando em atraso no início da difusão;
- A dissolução anódica do metal no compartimento anódico pode comprometer a medida. Há sistemas em que o potencial de oxidação do hidrogênio é mais anódico que o necessário para a oxidação do metal. Isso é bastante freqüente com o ferro e uma solução comumente adotada é o revestimento do metal por um filme de paládio.
- Impurezas na célula anódica podem mascarar o resultado da corrente de permeação visto que as correntes obtidas chegam a ordem de $0,1 - 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Sítios de aprisionamento de hidrogênio no material alteram os parâmetros de difusão no metal, exigindo a aplicação de modelos matemáticos complexos.

2.4 – PROPAGAÇÃO DE TRINCAS

2.4.1 – MECÂNICA DA FRATURA

Os materiais constituintes de componentes mecânicos e estruturas apresentam normalmente descontinuidades, trincas ou defeitos em geral atuando como concentradores de tensões que, por sua vez, podem proporcionar condições para que ocorra uma fratura catastrófica nestes elementos. Materiais de alta resistência mecânica possuem baixa resistência à propagação de trincas podendo fraturar, mesmo a tensões abaixo das projetadas para aplicação [20].

A existência desses concentradores de tensões pode criar um estado de triaxialidade de tensões na região, dificultando uma possível deformação plástica e, portanto, reduzindo a ductilidade do material. Uma consequência desta redução seria um aumento na temperatura de transição dúctil-frágil mostrando que a presença de concentradores de tensões em materiais como o aço, que apresenta esta propriedade, acarretaria um risco de falha catastrófica [20].

Devido à discrepância de resultados obtidos com o emprego do cálculo da resistência teórica, a resistência à ruptura de materiais com trincas pode ser avaliada através da Análise de Tensões ou pelo Modelo de Griffith [20]; este último baseado no balanço energético que envolve a propagação de trincas. Griffith postulou que “uma trinca só irá propagar-se, de modo instável, quando o decréscimo de energia elástica com a propagação for ao menos igual à energia necessária para criar as novas superfícies de trinca” [20].

Através de ambas as abordagens chega-se à definição de G , taxa de liberação de energia elástica e K , fator de intensidade de tensão e às condições críticas de fratura, $G_{\text{crítico}}$ e $K_{\text{crítico}}$, parâmetros do material.

Além dos concentradores de tensões, um outro fator responsável por propagação de trincas é a chamada tensão de trabalho que, cíclica ou não, influenciará na quebra das ligações atômicas característico do processo de fratura.

A Mecânica da Fratura avalia o estado de um equipamento de acordo com sua condição de serviço. Em meios agressivos, o fator de intensidade de tensão recebe nova denominação: K_{IEAC} , que é avaliado segundo a ação conjugada de esforços mecânicos e a ação desses meios em função do tempo de permanência em serviço deste componente. A susceptibilidade de uma determinada liga a um meio agressivo estaria associada às condições eletroquímicas ou à ação de elementos deletérios como o hidrogênio. Quanto maior a resistência mecânica de um aço, maior sua tendência à fragilização pelo hidrogênio, ocorrendo, não raramente, uma queda da carga admissível a menos de 10% da normal [20].

2.4.2 – PROPAGAÇÃO DE TRINCAS INDUZIDAS PELO HIDROGÊNIO

O mecanismo de propagação de uma trinca induzida pelo hidrogênio é baseado na relação entre a energia de coesão atômica e a energia livre superficial do material. A presença do hidrogênio caracteriza a redução da força resistiva de coesão que mantém a malha cristalina do aço [21]. A elevada concentração de hidrogênio possibilita o crescimento da trinca quando a tensão elástica normal ao plano de propagação se iguala a tensão máxima de coesão local. A Figura 2.8 esquematiza as arestas da trinca.

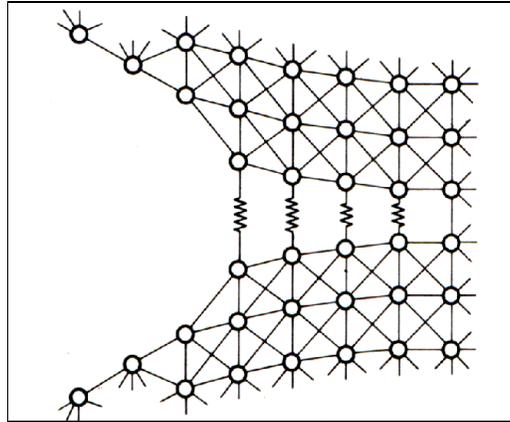


Figura 2.8. Modelo atômico de trincas. As linhas retas representam ligações tracionadas na região de tensão-deformação linear. As linhas em zig-zag as ligações na região não-linear. Ref. [21].

Algumas propriedades como energia de impacto ao entalhe, alongação em curvas tensão-deformação, redução de área a baixas taxas de deformação são criticamente afetadas devido ao fenômeno de fragilização pelo hidrogênio.

Já foi provado previamente [21] que ao expor um aço a uma pressão de 1 atm de hidrogênio gasoso em elevada temperatura e depois resfriá-lo, o hidrogênio irá precipitar em microcavidades as quais irão crescer, ocorrendo deformação plástica localizada e conseqüente propagação das microtrincas. O mesmo fenômeno de deformação acontece em casos de polarização catódica do hidrogênio ou ataque ácido do aço. Nos dois casos existe hidrogênio dissolvido e em grande atividade termodinâmica.

Um conceito bem disseminado para este processo de fragilização é a idéia de que a energia superficial livre γ é diminuída pela adsorção de hidrogênio na superfície da trinca e, conseqüentemente, a tensão de fratura dada pelo modelo termodinâmico de Griffith é também diminuída. A tensão necessária para fratura é menor quando o hidrogênio está presente na superfície.

Devido ao fato de que o hidrogênio induz, na maioria das vezes, uma fratura frágil, Oriani [21] acredita que a presença de hidrogênio permite mais facilmente a quebra das ligações Fe-Fe do que uma deformação plástica. Ou seja, por se tratar de uma fratura frágil, termodinamicamente seria muito mais fácil a quebra das ligações da malha cristalina do que uma deformação plástica para alívio das tensões.

A fragilização é causada por uma diminuição na tensão cisalhante e na tensão de clivagem do material. Outro aspecto a ser considerado é que um par de hidrogênio atômico, quando combinado, torna-se uma molécula de alta pressão, sendo responsável pela iniciação da trinca. Durante a propagação da trinca há a expansão do gás e liberação de energia resultando na diminuição da tensão de fratura e, conseqüentemente, uma possível falha catastrófica. [22]

2.5 – TÉCNICA NÃO DESTRUTIVA DE EMISSÃO ACÚSTICA

Na indústria, em geral, é extremamente difícil conhecer a natureza e controlar a quantidade de impurezas contida numa planta de processo principalmente devido à aplicação, cada vez mais constante, de novos materiais. Portanto, cada vez mais tem existido a necessidade de desenvolvimento de novas técnicas não destrutivas capazes de se encaixar nessa nova tendência do cenário industrial.

Nesse sentido, a técnica de emissão acústica vem sendo investigada e reconhecida como uma ferramenta em potencial no estudo dos fenômenos de corrosão. Ela possibilita a detecção de ondas elásticas ultra-sônicas (entre kHz e MHz) [23] geradas no interior do material devido a microdeslocamentos referentes a defeitos.

2.5.1 – PRINCÍPIO DA TÉCNICA

O princípio deste ensaio é baseado na onda de natureza mecânica emitida por uma descontinuidade quando o material é solicitado térmica ou mecanicamente [24]. Ao início dos processos de fratura como deformações plásticas, movimentação de discordâncias, quebra de inclusões, propagação de trincas entre outras, há a geração em maior ou menor grau de uma quantidade de ondas de natureza acústica, originadas pela

liberação de energia que está associada a estes mecanismos. Através de sensores acoplados no material os sinais são captados. A Figura 2.9 apresenta esquematicamente o princípio do método.

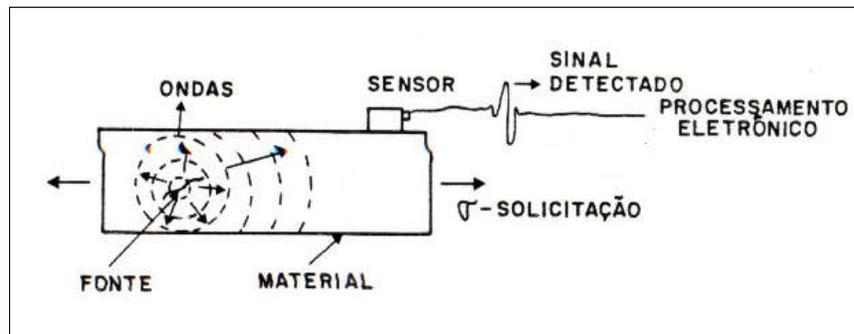


Figura 2.9. Princípio do Método de emissão acústica. Ref. [23].

A técnica de emissão acústica permite a detecção de sinais emitidos pela estrutura à medida que a mesma for solicitada mecanicamente, de tal forma que seja ativado o processo de fratura nos defeitos existentes. É, portanto, um método passivo que utiliza sensores estacionários sobre a estrutura de interesse para detectar áreas portadoras de atividade acústica [25, 26].

Estas atividades representadas e analisadas em função dos parâmetros de emissão acústica são os indicadores da existência ou não de discontinuidades. A Figura 2.10 apresenta esquematicamente estas atividades ou parâmetros as quais serão descritas a seguir:

- amplitude: valor máximo atingido pelo sinal em voltagem (V) ou decibéis (dB);
- energia: corresponde a área sob a envoltória do sinal;
- contagem: número de vezes em que o sinal ultrapassa um determinado limiar de referência (*threshold*);
- tempo de subida: espaço de tempo em que o sinal apresentou valores de amplitude crescentes;

- duração: espaço de tempo em que o sinal foi detectado pelo equipamento.

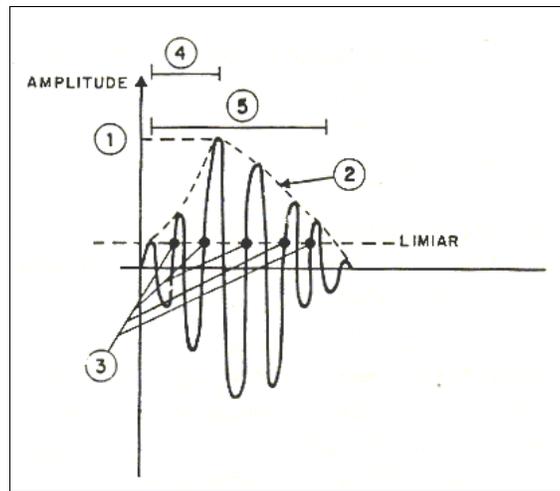


Figura 2.10. Sinal de emissão acústica e seus parâmetros. 1: amplitude; 2: energia; 3: contagem; 4: tempo de subida; 5: duração. Ref. [23].

A técnica de emissão acústica difere de outros métodos não destrutivos em dois aspectos. Primeiro, a energia detectada é liberada pelo material em estudo e não fornecida pela técnica como no caso do ultra-som e da radiografia, por exemplo. Segundo, a técnica de emissão acústica é capaz de detectar processos dinâmicos associados à degradação da integridade estrutural. Crescimento de trinca e deformação plástica são as maiores fontes de emissão acústica [27].

2.5.2 – FONTES DE EMISSÃO ACÚSTICA

As fontes de emissão acústica incluem diferentes mecanismos de deformação e fratura. Em metais, as fontes identificadas são crescimento de trinca, movimento de discordâncias, deslizamentos, maclagem, fratura e decoesão de inclusões. Já em materiais compósitos as fontes incluem trincamento da matriz e fratura das fibras. Estes mecanismos exemplificam a resposta dos materiais a solicitações de carga.

O objetivo desta técnica é detectar a presença de fontes de emissão acústica e fornecer informações tanto quanto possível sobre estas fontes. Portanto, esta caracterização tem

aspectos qualitativos (identificação) e quantitativos (intensidade ou severidade da fonte).

2.5.2.1 – Sinais de Emissão Acústica

Os sinais de emissão acústica podem ser classificados em contínuos ou abruptos e estão representados na Figura 2.11. Taxa de deformação, presença de entalhes, espessura, homogeneidade da microestrutura são fatores metalúrgicos que influenciam no tipo e na forma dos sinais gerados.

Os sinais contínuos são originados pelos deslocamentos de discordâncias e deslizamentos que ocorrem no material e são caracterizados por apresentar um longo tempo de atividade podendo, muitas vezes, ser considerados como ruídos externos. Já os sinais abruptos e isolados possuem tempo de ocorrência bem definido, apresentam maiores amplitudes do que os sinais contínuos e estão associados aos grandes deslocamentos de grupos de discordâncias, microfissuras, quebra de inclusões e outros mecanismos que envolvem grandes taxas de deformação. [23]

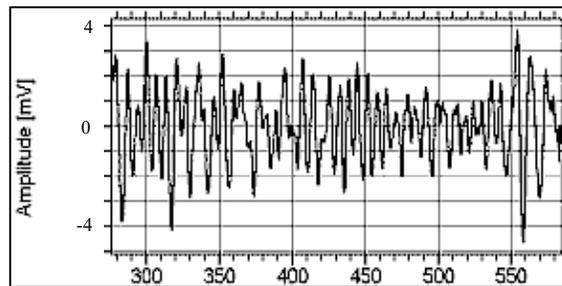


Figura 2.11a. Sinal contínuo. Ref. [28].

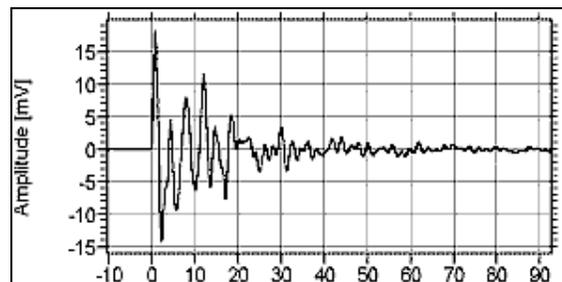


Figura 2.11b. Sinal abrupto. Ref. [28].

2.5.2.2 – Propagação de Ondas

A Figura 2.9 (pág. 19) esquematiza uma possível fonte pontual de emissão acústica além de mostrar que a propagação do som ocorre em todas as direções, caracterizando ondas esféricas. Neste tipo de onda, a intensidade sonora é função inversa do quadrado da distância à fonte. A onda se propaga pelo meio com perda de intensidade seguindo a equação **2.16**.

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \quad (2.16)$$

Onde I_1 é a intensidade a uma distância R_1 e I_2 a uma distância R_2 ($R_2 > R_1$).

Considerando ainda características importantes na propagação de ondas são citadas a velocidade de propagação (v), o comprimento de onda (λ) e a frequência (f) relacionadas segundo a equação **2.17**.

$$v = \lambda \cdot f \quad (2.17)$$

A velocidade depende do modo de vibração e do material em que a onda se propaga. A frequência depende da fonte emissora. Portanto, a equação permite calcular o comprimento de onda.

2.5.2.3 - Difração, Espalhamento e Atenuação

A onda sônica ao percorrer um material qualquer sofre em sua trajetória efeitos de difração, espalhamento e absorção, resultando na redução da sua energia. O espalhamento deve-se ao fato da matéria não ser totalmente homogênea, contendo interfaces naturais de sua própria estrutura ou processo de fabricação. Esta mudança das características elásticas ponto a ponto num mesmo material é denominada anisotropia.

A dispersão exerce influência principal na atenuação quando o tamanho de grão for da ordem de 1/10 do comprimento de onda. A absorção pode ser entendida como a energia gasta pela onda mecânica para fazer oscilar cada partícula do meio. A dispersão e a absorção serão maiores quanto maior for a frequência sônica. O somatório de todos os componentes responsáveis pela perda de energia sônica durante a propagação resulta no fenômeno da atenuação sônica, ou amortecimento da onda sônica. [29]

O decréscimo da pressão sônica ocorrido somente em decorrência da atenuação pode ser calculado pela função:

$$p = p_0 e^{-\alpha d} \quad (2.18)$$

Onde p_0 é a pressão sônica incidente, α é o coeficiente de atenuação (dB/mm) e d é a distância percorrida pela onda.

2.5.3 – DETECÇÃO DAS ONDAS DE EMISSÃO ACÚSTICA

2.5.3.1 – Sensores de Emissão Acústica

Os sensores de emissão acústica têm por objetivo a conversão de um sinal mecânico de uma onda recebida em um sinal elétrico para processamento posterior. Para isso, os sensores mais utilizados são os piezoelétricos tanto por sua facilidade de fabricação quanto por sua alta sensibilidade aos sinais captados [25].

A onda mecânica incidente atinge o cristal piezoelétrico que transforma sua energia em energia elétrica. O sinal elétrico gerado é transferido pelos condutores elétricos a um cabo coaxial conectado ao sensor. O material de amortecimento impede que o cristal entre em ressonância contínua (Figura 2.12).

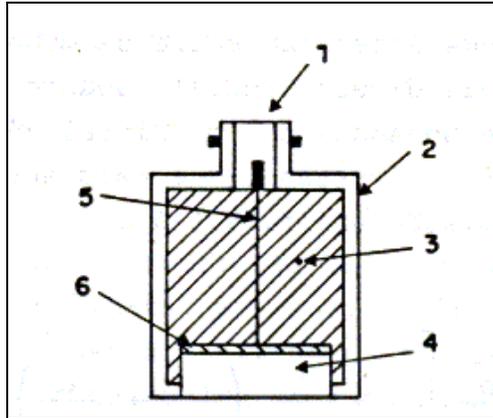


Figura 2.12. Configuração típica de um sensor de emissão acústica. 1: conector; 2: carcaça metálica; 3: material de amortecimento; 4: cristal piezoelétrico; 5: condutores elétricos; 6: eletrodos. Ref. [23].

A sensibilidade do sensor de emissão acústica é função do material e da geometria do cristal. Os sinais acústicos incidentes que possuem frequências próximas da frequência de ressonância do cristal terão alta resposta, enquanto que os sinais de frequências maiores serão pouco amplificados. Considerando que as ondas de alta frequência são fortemente atenuadas, procura-se dimensionar os cristais para a detecção de ondas de baixa frequência, entre 100 e 500 kHz [30].

2.5.3.2 – Detecção

As fontes de emissão acústica estão vinculadas à propagação de trincas e plastificação do material na região de maior concentração de tensões próxima à ponta da trinca [26]. De acordo com alguns estudos, só os eventos de amplitude máxima, ou de valores próximos ao máximo, podem ser associados diretamente com a expansão das trincas [25].

Os parâmetros de emissão acústica já discutidos anteriormente são ferramentas úteis na caracterização e tratamento de sinais provenientes de defeitos do material. Esses

parâmetros associados a tratamentos matemáticos vêm proporcionando o emprego desta técnica em diversas atividades na área de inspeção.

Alguns autores, contudo, vêm aplicando o uso de emissão acústica para caracterização de processos de fratura sob corrosão como pits [25, 27, 31], corrosão seletiva [30] e erosão [32]. Segundo Fregonese *et al* [25, 27] a iniciação e propagação de pits de corrosão devem ser estudadas separadamente através de procedimentos de polarização específicos. Aparentemente a etapa de iniciação não é significativamente ativa, enquanto que a etapa de propagação é caracterizada por maiores tempos de subida e número de contagem. Além disso, na maioria das vezes, a geração de sinais acústicos é atribuída à evolução de bolhas de H₂ apesar de não existirem, ainda, correlações diretas entre sua formação e desprendimento e a geração dos sinais.

2.5.3.3 – Calibração, Aferição e Acoplamento de Sensores

O desempenho de sensores é controlado segundo testes que envolvem as etapas de fabricação e uso rotineiro. A calibração é feita logo que fabricado e tem por objetivo o levantamento das características físicas e acústicas, frequência de ressonância, respostas em termos de amplitude a sinais padrões, etc. Já a aferição é realizada periodicamente segundo as condições de ensaio realizado e controla o desgaste do sensor.

Um outro fator importante é o acoplamento do sensor com a superfície da peça em teste. O acoplamento é essencial porque as ondas sônicas ao se propagarem pelo ar sofrem alta impedância acústica. Em condições normais os acoplantes mais usados são óleos, graxas e até mesmo cola ou cimento apropriados. Em alguns casos, o acoplante pode até prejudicar a transmissão do sinal reduzindo sua intensidade.

Uma forma de se verificar o acoplamento do sensor sobre a amostra e fazendo uso do “teste do grafite”. Sobre a amostra a ser ensaiada quebra-se o grafite e observa-se a amplitude do sinal gerado. Um bom acoplamento é verificado quando este sinal atinge amplitudes em torno de 90dB. O ponto demarcado na Figura 2.13 mostra um pico típico do teste do grafite.

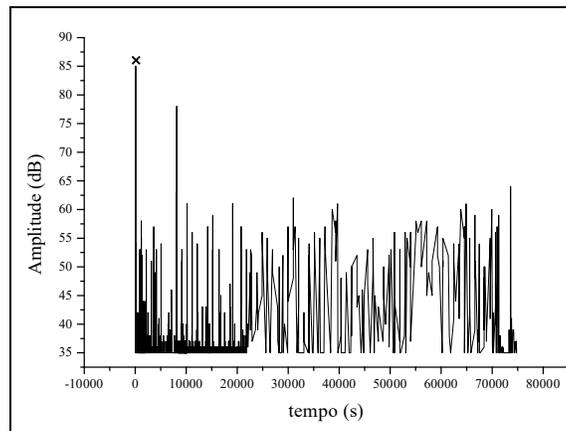


Figura 2.13. Gráfico amplitude versus tempo de um ensaio realizado em aço AISI 4340 temperado. O ponto x representa um pico obtido com o teste do grafite.

Alguns cuidados devem ser tomados acerca da estabilidade do acoplamento. Limpeza da superfície de contato do sensor, seleção do acoplante considerando condições como temperatura e compatibilidade química com a estrutura, uniformidade do acoplante e isolamento elétrico do sensor, entre outros, são procedimentos recomendados para um bom desempenho do processo [23, 24].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão definidos os materiais de ensaio assim como os procedimentos adotados. As técnicas de permeação eletroquímica e de emissão acústica serão, de início, apresentadas de forma generalizada e, por fim, alguns ensaios terão suas etapas de execução detalhadas devido às necessárias adaptações ao longo do estudo. Os resultados obtidos serão discutidos no próximo capítulo.

3.1 – MATERIAIS

Um aço C-Mn ASTM A516 Gr 60 (Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3), muito utilizado nos ambientes de refinaria [18], e também pouco resistente ao *Hydrogen Induced Cracking*, foi ensaiado com diferentes carregamentos de corrente catódica para geração de hidrogênio atômico. Ainda, com intuito comparativo da resposta de emissão acústica para diferentes microestruturas, um aço 4340 (Tabela 3.4) temperado em água também passou pelos mesmos procedimentos relatados a seguir.

As amostras em forma de disco de aproximadamente 7,5 cm de diâmetro e 2 mm de espessura passaram por procedimentos metalográficos de lixamento (#80 à #600) e polimento (diamante 6, 3 e 1 μm) de modo que a superfície não apresentasse riscos e, conseqüentemente, não facilitasse a entrada de hidrogênio em determinadas regiões. As amostras foram então lavadas com água destilada, desengorduradas com acetona e secas ao ar quente.

Tabela 3.1. Propriedades Mecânicas do Material. Ref. [18]

Aço	Limite de Escoamento (kgf/mm²)	Limite de Resistência (kgf/mm²)	Alongamento (%)	Resiliência
ASTM A516	33,0	49,6	29,0	67,0

Grau 60

Tabela 3.2. Composição Química do Aço A516 Gr 60 x 100 (% em peso). Ref. [18]

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Ti	V	Cu	N	Ni	Cr	Mo
A516 Gr 60	15	103	34	2.7	1.7	3.2	0.3	0.1	0.1	1	4.2	3	3	1

Tabela 3.3. Outras características de microestrutura. Ref. [33]

Aço	Microdureza	Outras Propriedades
A 516 Gr 60	194,70	<ul style="list-style-type: none">▪ Ferrita poligonal e 38% de perlita em bandas▪ Inclusões alongadas de MnS de 1,07 μm, em média▪ Anisotropia nas seções longitudinal e transversal▪ Distância média entre inclusões: 64,62 μm▪ Distância média entre inclusões e contornos de grão: 7,30μm▪ Tamanho de inclusões: 19,54 μm

Tabela 3.4. Composição química do aço 4340 x 100 (% em peso). Ref. [34].

Aço	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	O	P	S	Si
4340	3,1	42	89	19	bal	46	21	0,5	174	0,1	0,9	0,1	28

Logo após a preparação da amostra os sensores de emissão acústica são fixados à amostra. Usa-se óleo como acoplante e cola quente para fixação do sensor sobre a superfície.

3.2 – TÉCNICA DE PERMEAÇÃO

O processo de permeação foi realizado segundo o procedimento tradicional de Devanathan. Uma célula de vidro de dois compartimentos teve seu meio anódico (0,1M de NaOH) mantido por controle potencioestático no potencial de passivação (450mV)

pelo sistema Omnimetra PG-09 da Omnimetra Instrumentos Científicos Ltda. Enquanto que em seu meio catódico (0,1M NaOH ou 0,5N H₂SO₄) aplicou-se uma corrente variada com auxílio de uma Fonte de Tensão Estabilizada Modelo TC 20-03 da TECTROL. Parâmetros referentes ao processo de permeação não foram abordados neste estudo.

Ao se atingir uma corrente inferior a 1 μ A no meio anódico, aproximadamente após de 18 horas, introduz-se a solução geradora de hidrogênio desaerada no compartimento catódico e instantaneamente aplica-se a corrente catódica constante, entre a superfície do metal e um eletrodo de platina.

3.3 – TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA

Após realizado todo o procedimento de preparo da técnica de permeação inicia-se o ensaio de emissão acústica juntamente com geração de hidrogênio.

O ensaio de emissão acústica foi realizado através do sistema PCI-DiSP4 (4 canais) da PAC (*Physical Acoustic Corporation*) simultaneamente ao de permeação visando a constatação do início e do crescimento das trincas de hidrogênio. Sensores do tipo S9220 cuja frequência de ressonância varia entre 100 e 1000kHz com pré-amplificadores 1220A-AST integrados foram acoplados à amostra. Sendo o ruído um dos principais problemas na realização de ensaios de emissão acústica, adotou-se um valor de 30dB para o *threshold*.

3.4 – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE SINAIS

O equipamento de emissão acústica descrito no item anterior possui um módulo capaz de detectar as formas de onda dos sinais. No entanto, devido a uma falha do equipamento, o mesmo não pôde mais ser utilizado e, então, foi substituído por um outro μ DiSP™ Digital AE System que não possuía o módulo de captura de formas de onda. Então, foi desenvolvido pelo Laboratório de Corrosão Manoel de Castro um programa para aquisição desses sinais. Este sistema tem por objetivo captar as formas de onda dos sinais de emissão acústica quando a amostra for solicitada. Uma placa de

aquisição PCI MIO 16EI de 1,25 MHz da National Instruments foi conectada ao equipamento de emissão acústica através de uma conexão BNC como mostra a Figura 3.1.

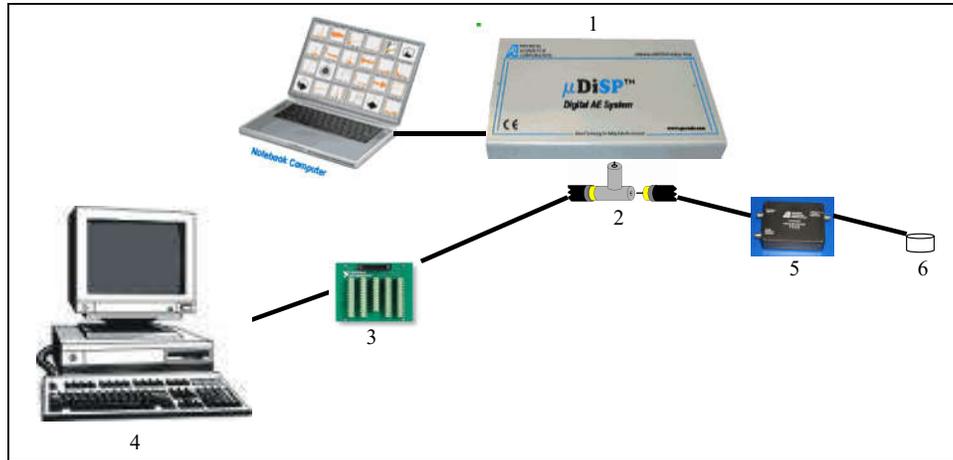


Figura 3.1. Esquema do acoplamento do equipamento de emissão acústica com o sistema de aquisição. 1. Equipamento de emissão acústica. 2. Conectores BNC. 3. Placa de aquisição. 4. Programa desenvolvido para aquisição. 5. Pré-amplificador. 6. Sensor.

O conector BNC em “T” (2) foi utilizado pois o equipamento além de processar os parâmetros de emissão acústica atua como um alimentador do pré-amplificador. Ou seja, para capturar os sinais provenientes do sensor, o equipamento atua como uma fonte de tensão para o pré-amplificador, que é empregado no uso de sensores pequenos.

3.5. ENSAIO 1

A metodologia de ensaio foi constante para todos os testes, no entanto, alguns parâmetros foram variados. A Tabela 3.5 mostra os dados referentes ao procedimento adotado para o ensaio 1.

Tabela 3.5. Dados referentes ao procedimento do ensaio 1.

Material	ASTM A 516 gr60
Espessura	1,9 mm
Solução para passivação da superfície de saída	NaOH
Tempo de passivação	19 horas
Solução para geração de hidrogênio	NaOH

Tempo de geração	7 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	10 mA/cm ²

Neste ensaio foram utilizados três sensores de emissão acústica, sendo dois do tipo descrito no capítulo anterior e um do tipo R15I-AST da PAC (Figura 3.2). Era necessário verificar a sensibilidade dos sensores fisicamente menores com relação a este com amplificadores embutidos. Os dois tipos de sensores reproduziram sinais de resposta semelhantes e, por motivos dimensionais do aparato, foi definida a utilização do sensor S9220 com pré-amplificadores em ensaios posteriores.



Figura 3.2. Sensor R15I-AST.

3.6. ENSAIO 2

Na geração de hidrogênio, o NaOH (0,1M) continuou sendo empregado, porém elevou-se a corrente e o tempo de exposição do aço ao meio também foi aumentado. Percebeu-se, no entanto, que nestas condições, o potenciostato não seria suficiente para a aplicação de uma corrente tão elevada. Por isso foi empregada uma fonte de tensão de 20 V de escala. Mesmo assim a corrente não ultrapassou o valor de 270 mA provavelmente devido a queda ôhmica inerente a solução de hidróxido de sódio (NaOH) por se tratar de uma solução extremamente resistiva. A Tabela 3.6 mostra os dados referentes ao ensaio 2.

Tabela 3.6. Dados referentes ao procedimento do ensaio 2.

Material	ASTM A 516 gr60
Espessura	1,7 mm
Solução para passivação da superfície de saída	NaOH
Tempo de passivação	18 horas
Solução para geração de hidrogênio	NaOH
Tempo de geração	57 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	27 mA/cm ²

3.7. ENSAIO 3

Como foi constatado, não se poderia aumentar ainda mais a corrente utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) como meio gerador. A partir daí ácido sulfúrico (H₂SO₄) de concentração de 0,5N passou a ser empregado. Além da continuidade do uso da fonte de tensão. A Tabela 3.7 lista as condições adotadas.

Tabela 3.7. Dados referentes ao procedimento do ensaio 3.

Material	ASTM A 516 gr60
Espessura	1,9 mm
Solução para passivação da superfície de saída	NaOH
Tempo de passivação	19 horas
Solução para geração de hidrogênio	H ₂ SO ₄
Tempo de geração	6 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	50 mA/cm ²

3.8. ENSAIO 4

Neste ensaio foi utilizado o aço AISI 4340. O mesmo foi temperado a 900°C por 10 min e adquiriu dureza de 464 HV com o intuito de torna-lo frágil ao dano por hidrogênio. A Tabela 3.8 lista as condições empregadas no ensaio.

Tabela 3.8. Dados referentes ao procedimento do ensaio 4.

Material	AISI 4340
Espessura	1,0 mm
Solução para passivação da superfície de saída	NaOH
Tempo de passivação	24 horas
Solução para geração de hidrogênio	H ₂ SO ₄
Tempo de geração	24 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	57 mA/cm ²

3.9. ENSAIO 5

A célula de permeação foi simplificada (Figura 3.3) para otimização do ensaio. A curva de permeação não seria avaliada. Nesta simplificação, apenas a geração foi considerada e uma densidade de corrente de 10 mA/cm² foi aplicada com auxílio de um potenciostato Omnimetra PG-05 da Omnimetra Instrumentos Científicos Ltda. A Tabela 3.9 lista os parâmetros adotados neste ensaio. A espessura da amostra foi assim definida devido a dificuldade em temperar espessuras tão finas (1,0 mm).

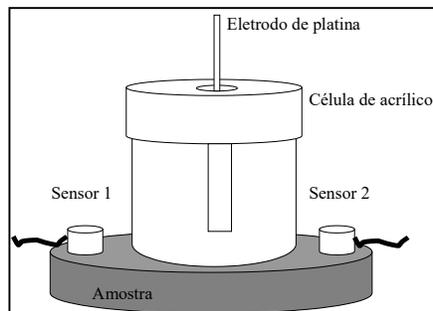


Figura 3.3. Esquema da célula simplificada.

Tabela 3.9. Dados referentes ao procedimento do ensaio 5.

Material	AISI 4340
Espessura	4,0 mm
Solução para geração de hidrogênio	H ₂ SO ₄

Tempo de geração	8 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	10 mA/cm ²

3.10. ENSAIO 6.

Nesta nova série de ensaios foi utilizado o sistema de aquisição de dados desenvolvido pelo laboratório. A Tabela 3.10 lista os procedimentos adotados. Durante a seqüência de ensaios realizados com a célula simplificada esquematizada na seção anterior, percebeu-se que a geometria da mesma facilitava a corrosão localizada. Por isso, a célula descrita por Devanathan [15] voltou a ser utilizada. Ainda, o meio responsável pela geração de hidrogênio atômico foi complementado com arsênio favorecendo ainda mais sua geração [35].

Tabela 3.10. Dados referentes ao procedimento do ensaio 6.

Material	ASTM A516 gr 60
Espessura	2,0 mm
Solução para passivação da superfície de saída	NaOH
Tempo de passivação	21 horas
Solução para geração de hidrogênio	H ₂ SO ₄ + Ar ₂ O ₃
Tempo de geração	4 horas
Densidade de corrente aplicada para geração	65 mA/cm ²

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão expostos e discutidos os resultados obtidos nesta etapa do estudo. Alguns ensaios foram selecionados para representar as séries dos ensaios realizados. Além disso, serão abordadas todas as dificuldades inerentes ao desenvolvimento desta pesquisa que não possui referências a serem consultadas.

Como dificuldade principal podemos citar a ineficiência dos equipamentos de emissão acústica existentes no mercado. São equipamentos frágeis e caros que não facilitaram o andamento da pesquisa. Por isso, no capítulo anterior foi descrito um segundo procedimento que passou a ser utilizado em determinado momento da tese e que será empregado na continuidade do estudo.

Com o intuito de comparar propriedades metalúrgicas, tanto na permeação quanto em sua resposta acústica, foram utilizados dois diferentes tipos de aço. Segundo literatura [6], a microestrutura é uma propriedade que influencia a permeação eletroquímica do hidrogênio e, por isso, foi tratada como uma propriedade diferenciadora. O aço ASTM A516 gr60 tem estrutura ferrítica e perlítica, enquanto que o aço AISI 4340 apresenta estrutura martensítica devido ao tratamento térmico de têmpera.

Os procedimentos serão discutidos e avaliados quanto aos acertos e erros. Posteriormente, algumas considerações serão feitas a respeito dos diferentes resultados obtidos sob o aspecto da microestrutura e das condições de ensaio.

4.1. ENSAIO 1

Este primeiro ensaio foi baseado nas experiências adquiridas nos ensaios de permeação da equipe do Laboratório de Corrosão Manoel de Castro. Todo o procedimento foi adotado com o intuito de proporcionar a permeação de hidrogênio através da amostra. O que não se sabia era da dificuldade em reproduzir os defeitos internos e/ou superficiais devido ao mesmo.

O equipamento de emissão acústica possui uma saída para paramétricos. Em nosso ensaio este paramétrico foi interpretado como a corrente de permeação. Assim, foi possível traçar a curva de permeação conectando a saída de corrente do potenciostato (responsável pela detecção) com a entrada do paramétrico do equipamento. A Figura 4.1 mostra a curva de permeação do ensaio. Percebe-se que realmente houve a permeação, mas possivelmente fenômenos superficiais interferiram na estabilização do patamar. Existem alguns estudos [17] que revelam o aparecimento de um novo patamar após longos tempos de permeação. No entanto, como o foco do trabalho não seria estudar os parâmetros referentes à esta curva, é deixado como sugestão o aprofundamento do conhecimento da relação entre estes parâmetros de permeação com os de emissão acústica para futuros trabalhos.

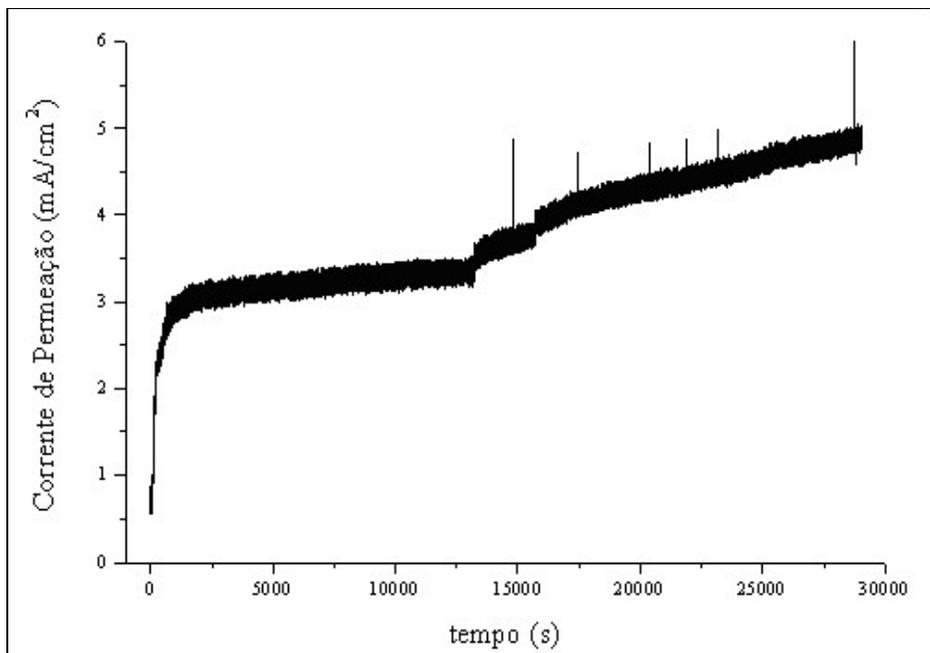
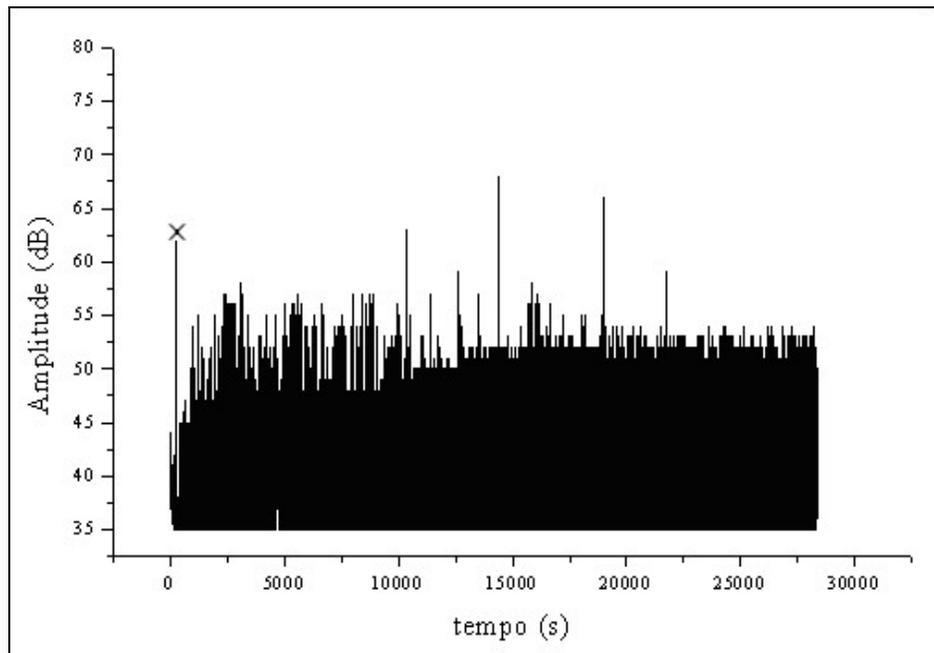


Figura 4.1. Curva de Permeação obtida através do ensaio 1.

A respeito dos parâmetros de emissão acústica, observamos na Figura 4.2 uma intensa atividade acústica cuja média varia em torno de 45dB. Vale lembrar que neste ensaio foram empregados 3 sensores (diferentes canais), descritos anteriormente, os quais podem ter seus sinais superpostos dando uma interpretação gráfica errônea. Além disso, ainda não havia sido providenciado qualquer tipo de isolamento acústico do aparato, ou seja, ruído externo pode ter mascarado o sinal aquisitado. Prova disso é a micrografia da amostra após ensaio (Figura 4.3). Nenhum dano por hidrogênio foi identificado; não foi possível reproduzi-los.



4.2. Amplitude *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60. Todos os canais.

Observando outras propriedades de emissão acústica, acredita-se que ruídos externos e/ou de fundo mascararam os sinais detectados. Bolhas de hidrogênio geradas na entrada ainda são foco de estudo na aplicação da técnica de emissão acústica [25, 27].

Os gráficos de contagem, tempo de subida e energia *versus* tempo (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente) apresentam relativa atividade acústica, porém nada comparado ao sinal de amplitude da Figura 4.2. Portanto, chega-se à conclusão que interferências não inerentes ao processo estão proporcionando interpretações contraditórias levando a constatação da sensibilidade da técnica de emissão acústica.

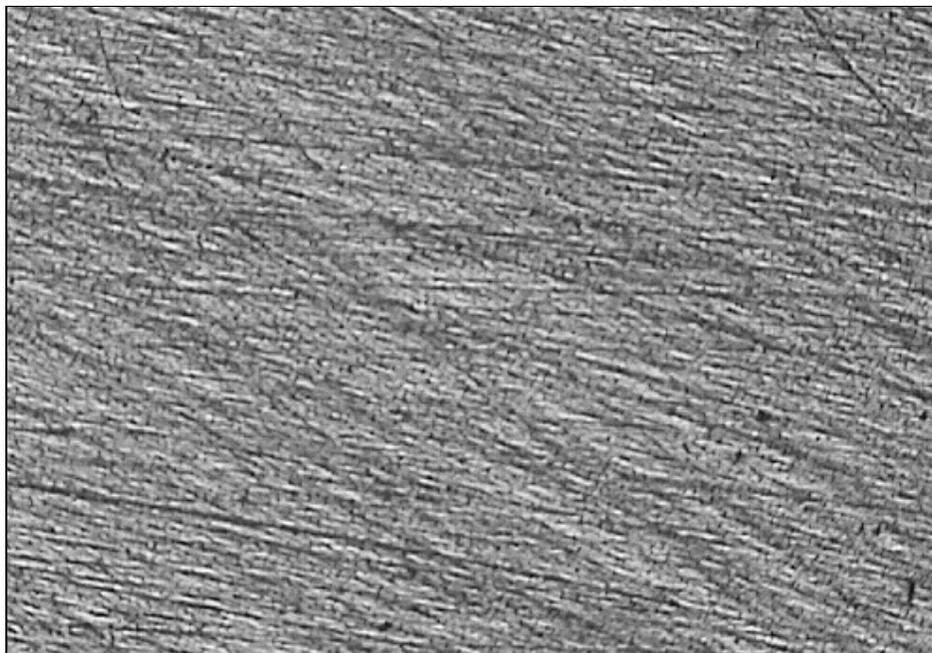


Figura 4.3. Micrografia ótica do aço ASTM A516 gr 60 após ensaio de permeação. Ampliação 25x.

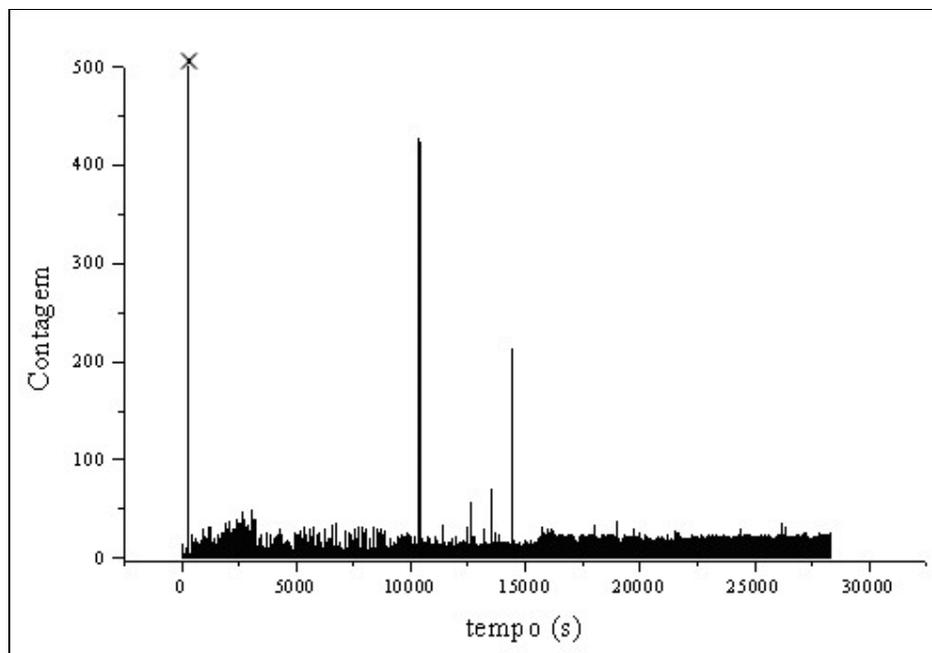


Figura 4.4. Contagem *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60. Todos os canais.

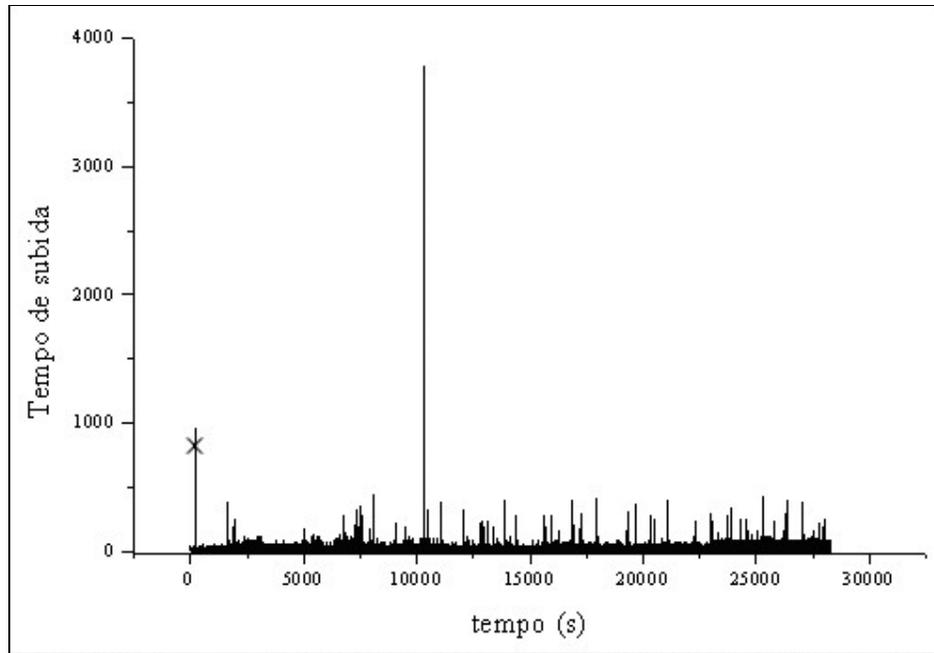


Figura 4.5. Tempo de subida *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60. Todos os canais.

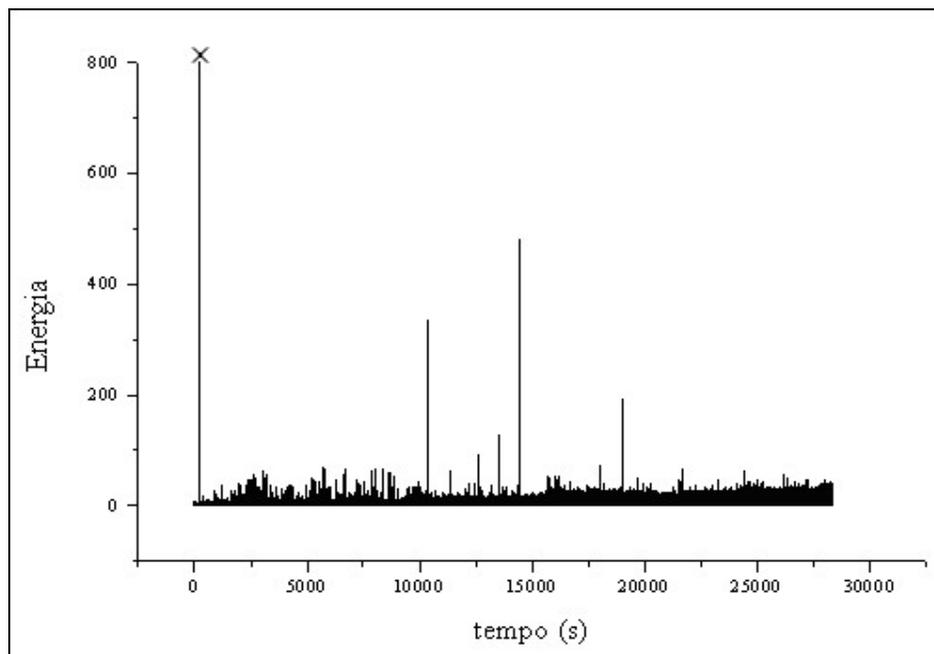


Figura 4.6. Energia *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60. Todos os canais.

A inexperiência a respeito do sistema causou falhas operacionais. Por isso, nos gráficos das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 aparece um ponto (x), comum a todos, referente a um erro de

operação. Para os gráficos de contagem versus tempo (Figura 4.4) e energia versus tempo (Figura 4.6), seu valor extrapolou a escala.

4.2. ENSAIO 2

Como pode ser observado na Tabela 3.6 na página 32, este ensaio foi realizado com longo tempo de geração de hidrogênio na superfície de saída. Os gráficos representativos dos parâmetros de emissão acústica apresentaram uma escala de tempo ampliada.

O equipamento comercial disponível possibilitava ainda a aquisição de sinais na saída denominada paramétrico. Também foi possível registrar a corrente de permeação através do equipamento de emissão acústica. O gráfico pode ser visualizado na Figura 4.7. O controle da taxa de permeação é importante na confirmação da geração de hidrogênio. Podendo, ainda, ser associada com a quantidade de danos por hidrogênio apresentada pela amostra ensaiada. No entanto, esse procedimento fica como sugestão para projetos futuros.

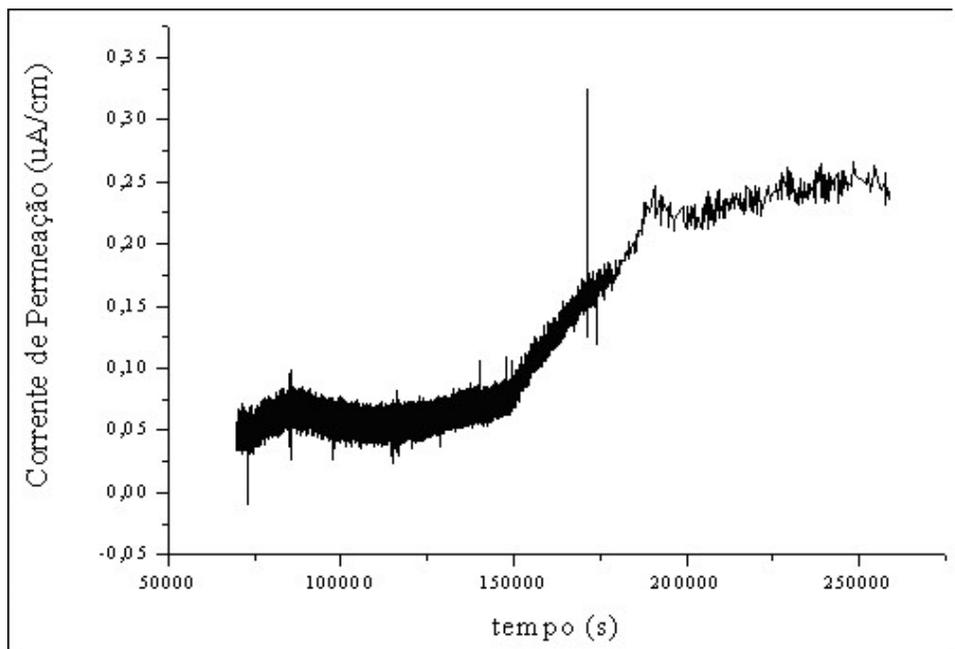


Figura 4.7. Curva de Permeação obtida através do ensaio 2.

Os gráficos referentes aos parâmetros de emissão acústica estão dispostos a seguir. A Figura 4.8 mostra o gráfico amplitude versus tempo. Apresenta uma média de amplitudes em torno dos 45 dB, o que não é suficiente para os considerar sinais típicos de propagação de defeitos internos. Mais uma vez percebe-se que o meio externo é

capaz de afetar o resultado final da resposta do ensaio uma vez que mesmo apresentando uma atividade acústica considerável, a amostra não apresenta nenhum tipo de dano por hidrogênio como pode ser observado nas Figura 4.9.

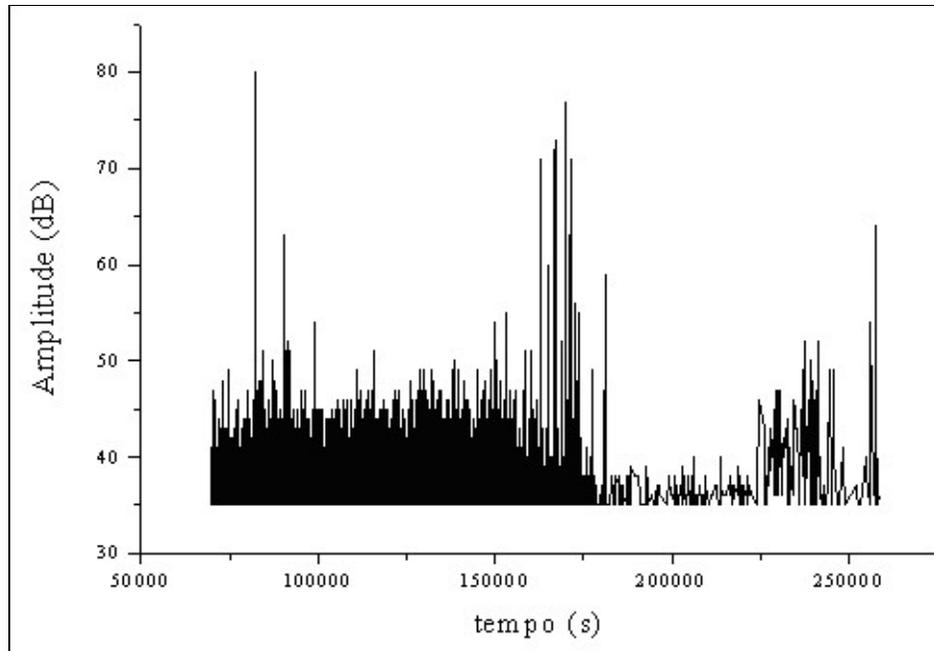


Figura 4.8. Amplitude *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.



Figura 4.9. Micrografia ótica do aço ASTM A516 gr 60 após ensaio de permeação. Ampliação 50x. As protuberâncias são consequência do arrancamento devido ao lixamento com alumina.

Os eventos apresentados nos gráficos contagem versus tempo (Fig. 4.10), tempo de subida versus tempo (Fig. 4.11) e energia versus tempo (Fig. 4.12) nos mostram baixa taxa de atividade acústica quando comparados com os resultados obtidos para amostras com real dano por hidrogênio que serão reportadas nos sub-itens a seguir.

Para um ensaio com dano real espera-se uma taxa de energia relativamente alta. Neste ensaio, por exemplo, a energia não atingiu valores superiores a 10, indicando sinais de baixa amplitude.

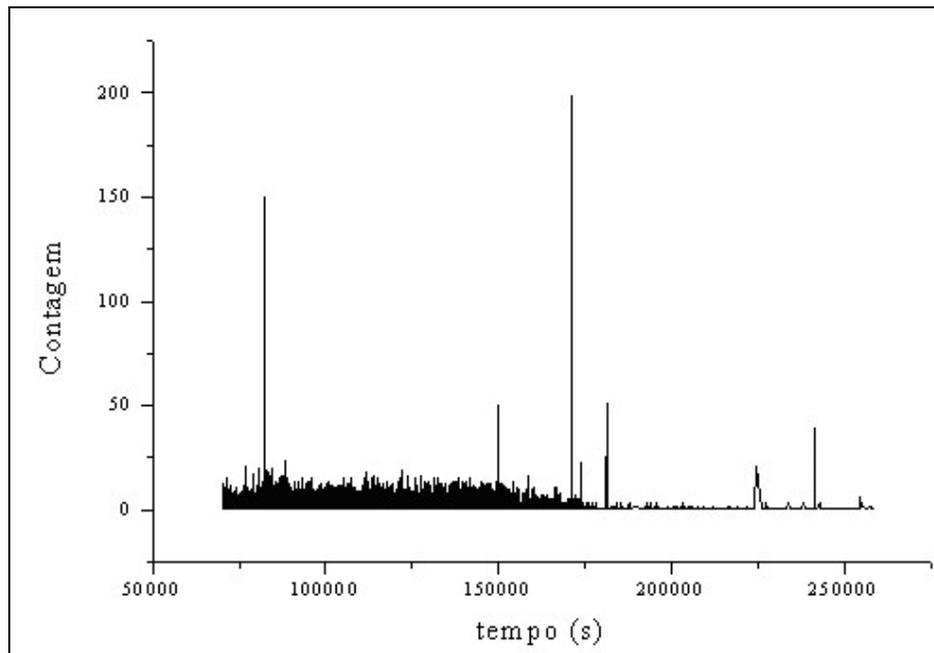


Figura 4.10. Contagem *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

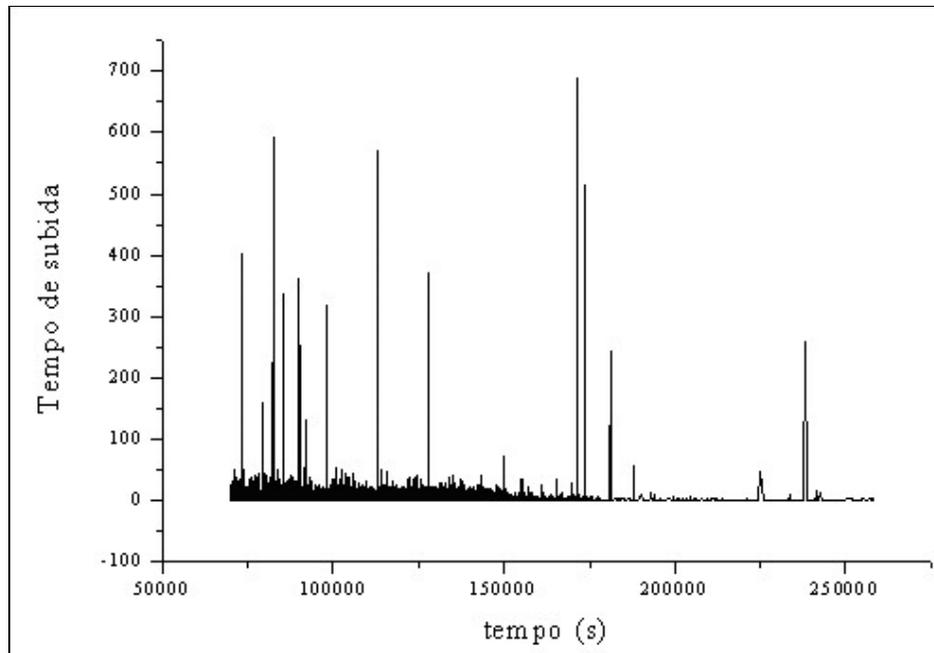


Figura 4.11. Tempo de subida *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

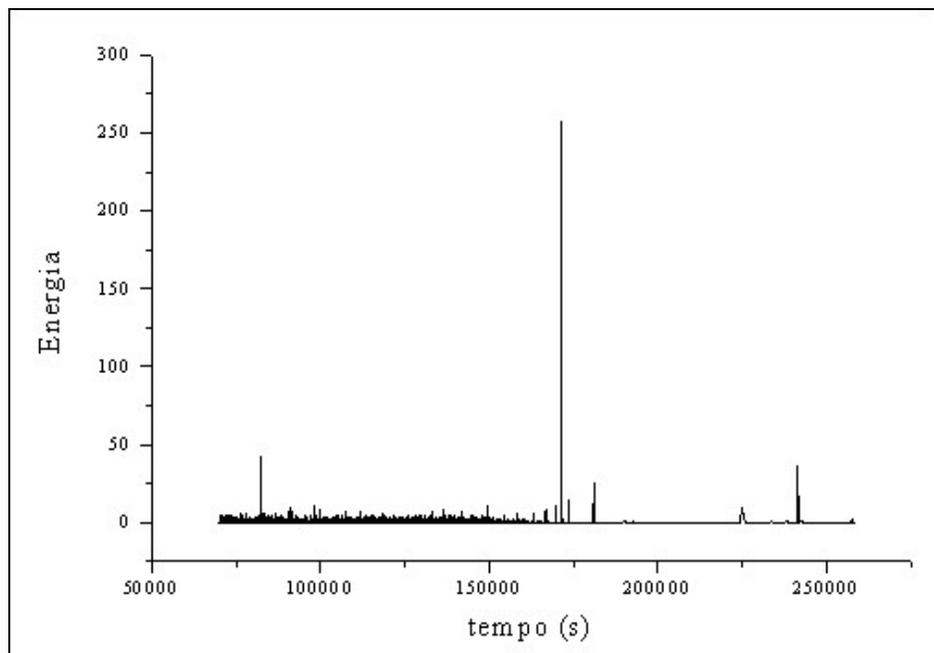


Figura 4.12. Energia *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

4.3. ENSAIO 3

Neste ensaio não foi mais possível a utilização da saída do paramétrico como artifício para traçar a curva de permeação devido a problemas de *hardware*. No entanto, foi pela primeira vez constatado a viabilidade da utilização do sistema como forma de avaliação dos danos promovidos pelo hidrogênio. O sistema passou a ser isolado com auxílio de uma pedra de granito apoiada em uma espessa camada de espuma. Isso garantiu, pelo menos, a eliminação de interferências externas ao meio.

Após o carregamento catódico o aço ASTM A516 gr 60 apresentou alta densidade de empolamento superficial de hidrogênio como pode ser observado nas Figuras 4.13 e 4.14. Esse empolamento ocorre pois a corrente, excessivamente alta, facilita a formação da molécula de hidrogênio na superfície que, por sua vez, causa o empolamento superficial.

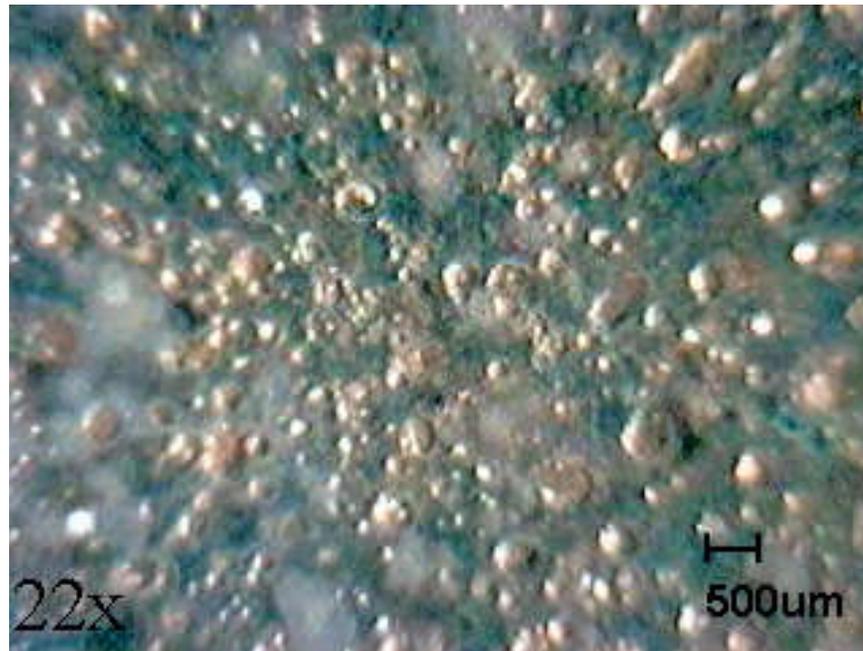


Figura 4.13. Empolamento superficial de hidrogênio. Micrografia ótica digital 22x. Sem ataque

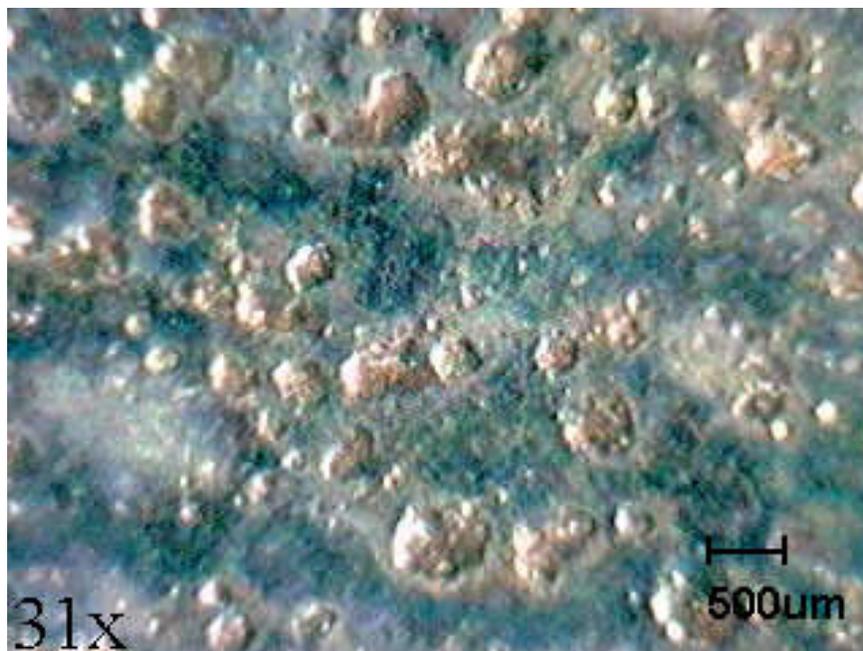


Figura 4.14. Empolamento superficial de hidrogênio. Micrografia ótica digital 31x. Sem ataque.

As propriedades de emissão acústica já definidas estão disponíveis a seguir. Observando a Figura 4.15 nota-se que a atividade acústica ganha intensidade após um determinado tempo. Esse tempo, em torno 64000 s representa o início da etapa de permeação, ou seja, no período antecedente a geração, o equipamento de emissão acústica foi ligado para que houvessem sinais comparativos de antes e durante a etapa de geração de hidrogênio. Isso mostra que o processo de permeação de hidrogênio influencia, de alguma forma, na resposta acústica de um determinado material.

Avaliando a densidade do dano por empolamento nestas condições, fica fácil perceber que este tipo de dano terá sinais típicos de emissão acústica facilitando sua caracterização. O mesmo efeito pode ser observado no gráfico tempo de subida *versus* tempo (Figura 4.16).

Já para os gráficos de contagem (Figura 4.17) e energia (Figura 4.18), além do atraso para início da permeação, observa-se uma certa saturação do sinal. Provavelmente devido ao excesso de atividade referente ao processo de empolamento do aço. A análise de resultados provenientes deste ensaio ainda será retomada em tópicos seguintes.

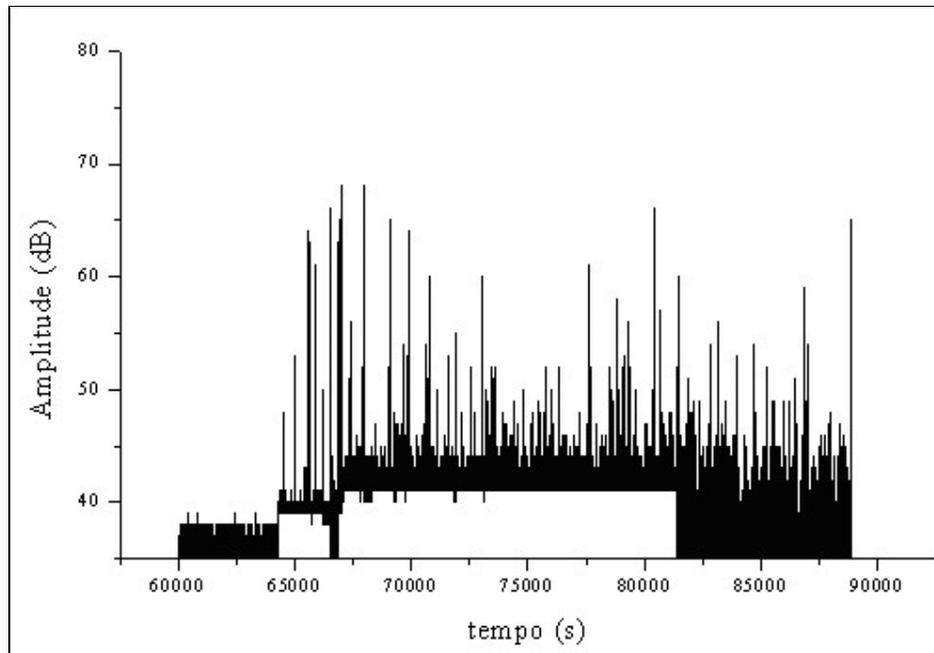


Figura 4.15. Amplitude *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

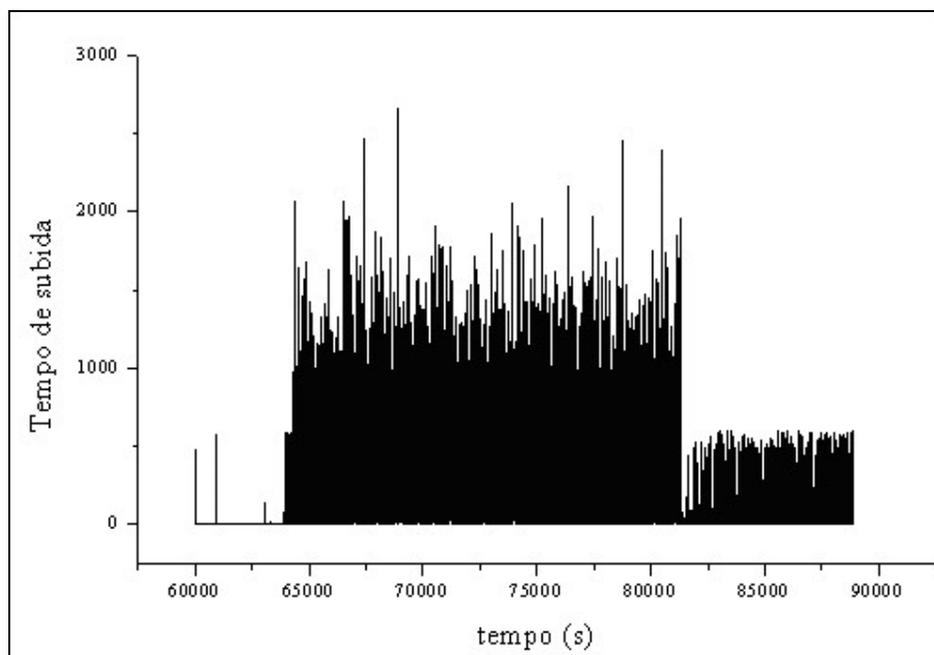


Figura 4.16. Tempo de subida *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

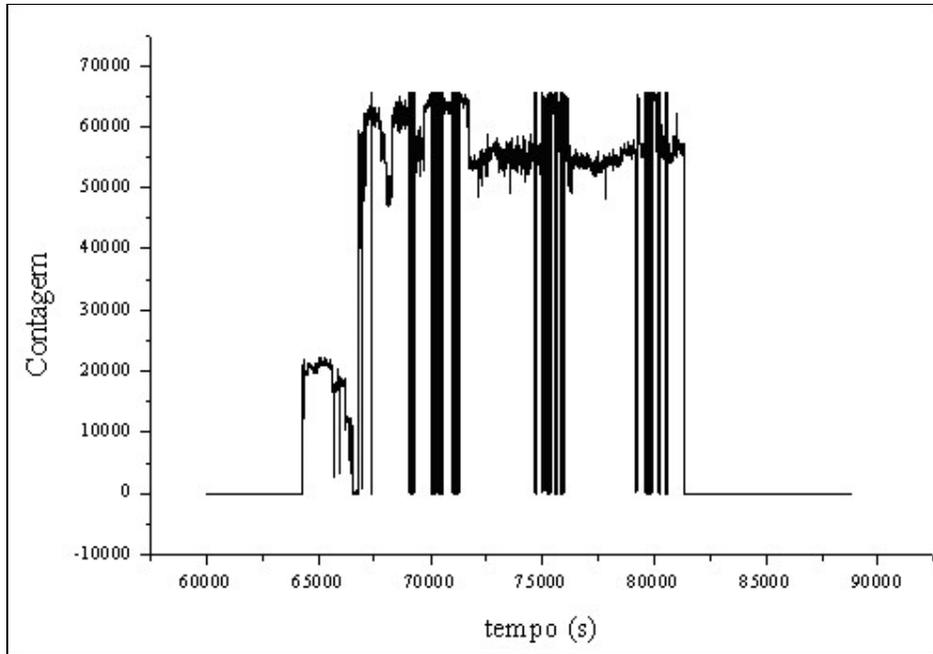


Figura 4.17. Contagem *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

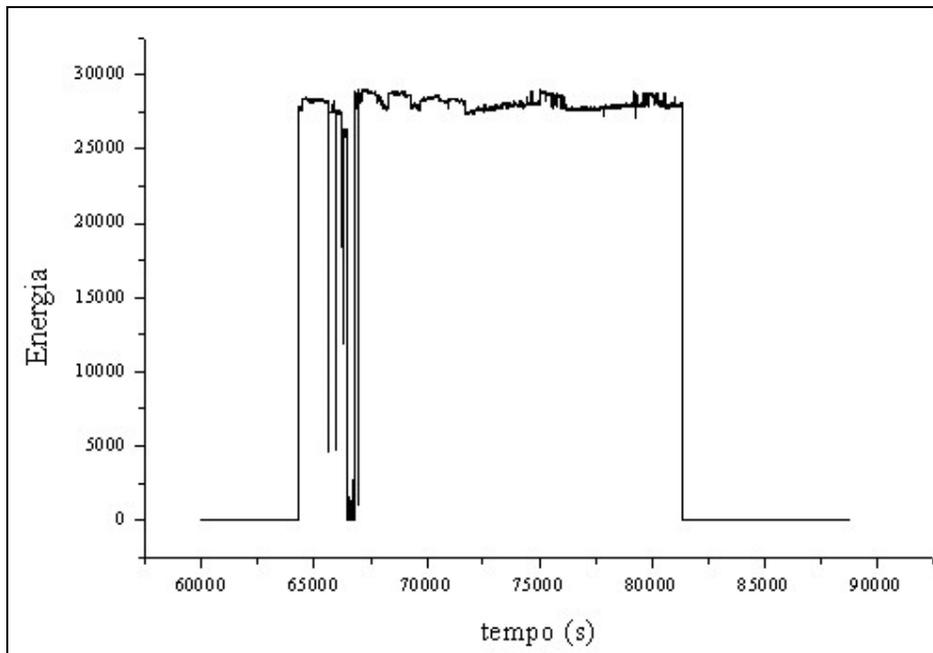


Figura 4.18. Energia *versus* tempo. Aço ASTM 516 gr 60.

4.4. ENSAIO 4

O ensaio 4 foi uma primeira tentativa em se aplicar o aço AISI 4340 temperado ao procedimento experimental. Devido ao prolongado tempo de ensaio, a amostra sofreu corrosão localizada, como pode ser observado na Figura 4.19. No entanto, ao ser submetida ao nitrogênio líquido mostrou-se extremamente fragilizada devido a existência de hidrogênio atômico em seu interior.

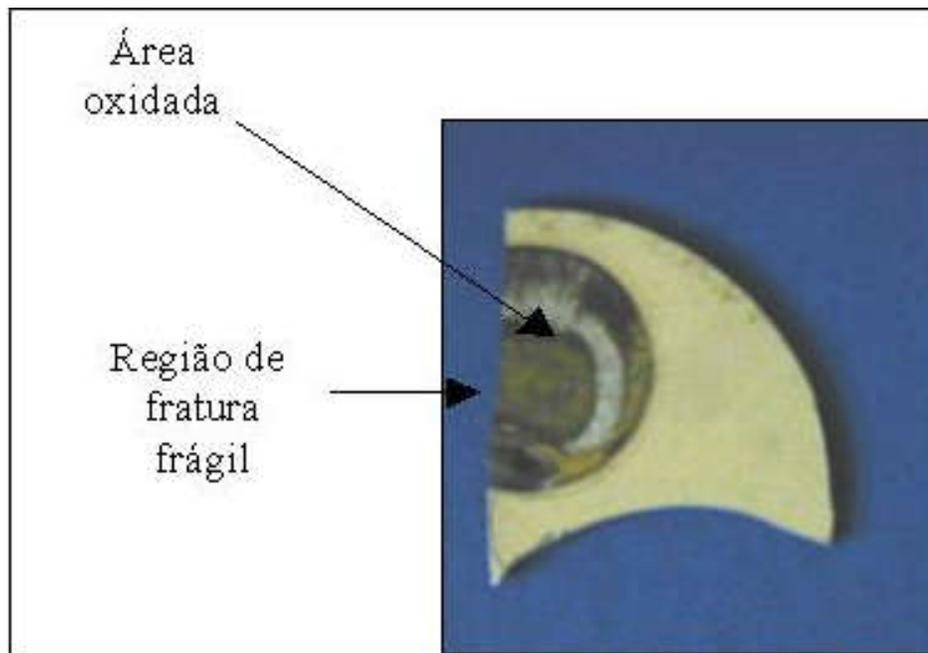


Figura 4.19. Amostra de aço AISI 4340 temperado submetido ao ensaio de permeação.
A fratura frágil ocorreu após ter sido imersa em nitrogênio líquido.

Os parâmetros de emissão acústica podem ser observados nas figuras que se seguem. A alta taxa de corrosão sofrida pelo material pode explicar o alto nível de atividade acústica obtido através do ensaio de emissão acústica. Essa mesma corrosão mascarou a visualização de qualquer tipo de dano por hidrogênio o que, no entanto, não descarta a influência do hidrogênio na fragilização principalmente na região ensaiada.

A Figura 4.20 mostra o gráfico amplitude *versus* tempo. Sinais de alta amplitude são freqüentes o que pode ser explicado pelo fenômeno de fragilização. Um material

extremamente frágil ao ser submetido a um alto carregamento de hidrogênio produzirá respostas acústicas de alta intensidade.

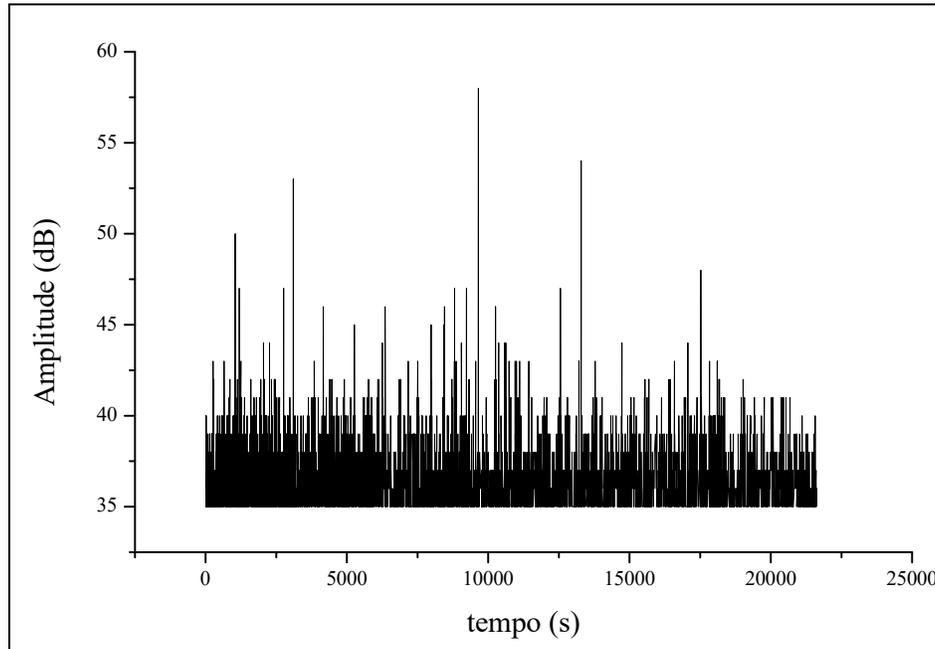


Figura 4.20. Amplitude *versus* tempo. Aço AISI 4340 temperado.

O gráfico contagem *versus* tempo (Figura 4.21) apresenta uma taxa de contagem significativa quando comparada a outros ensaios desprovidos de dano por hidrogênio.

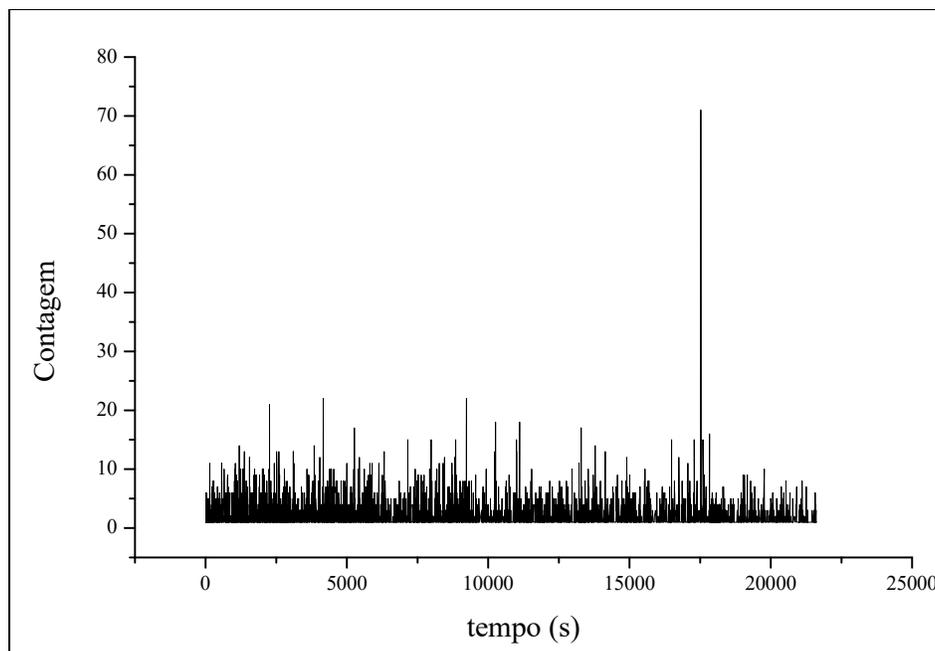


Figura 4.21. Contagem *versus* tempo. Aço AISI 4340 temperado.

A Figura 4.22 representa a curva tempo de subida versus tempo, a qual também dá indícios de que o material estaria sendo fragilizado pelo hidrogênio. O mesmo pode ser observado na Figura 4.23 (energia versus tempo). No entanto, todas estas propriedades inerentes ao fenômeno de emissão acústica ainda devem ser investigadas com maior cautela.

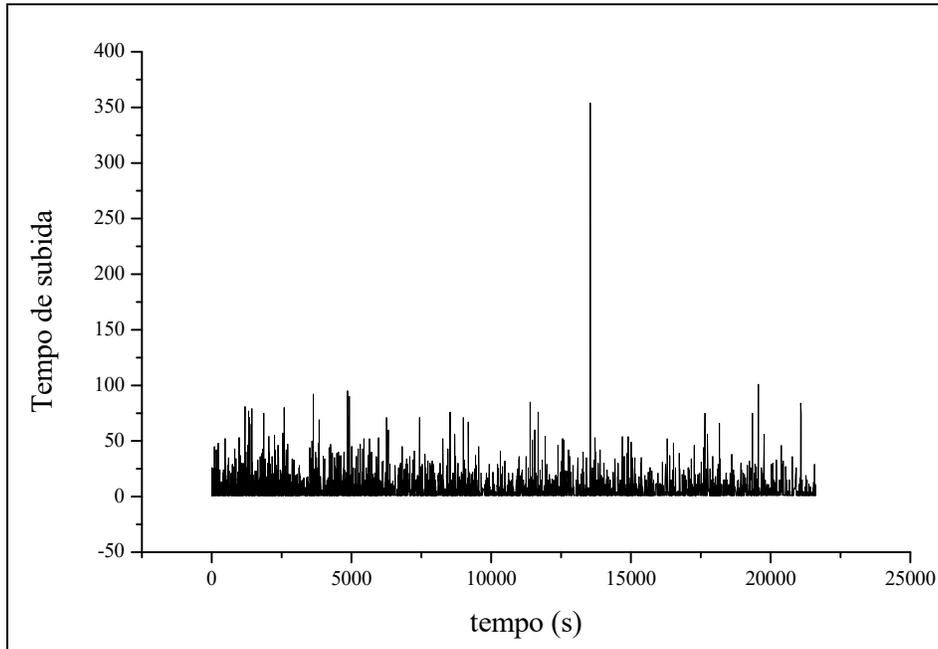


Figura 4.22. Tempo de subida *versus* tempo. Aço AISI 4340 temperado.

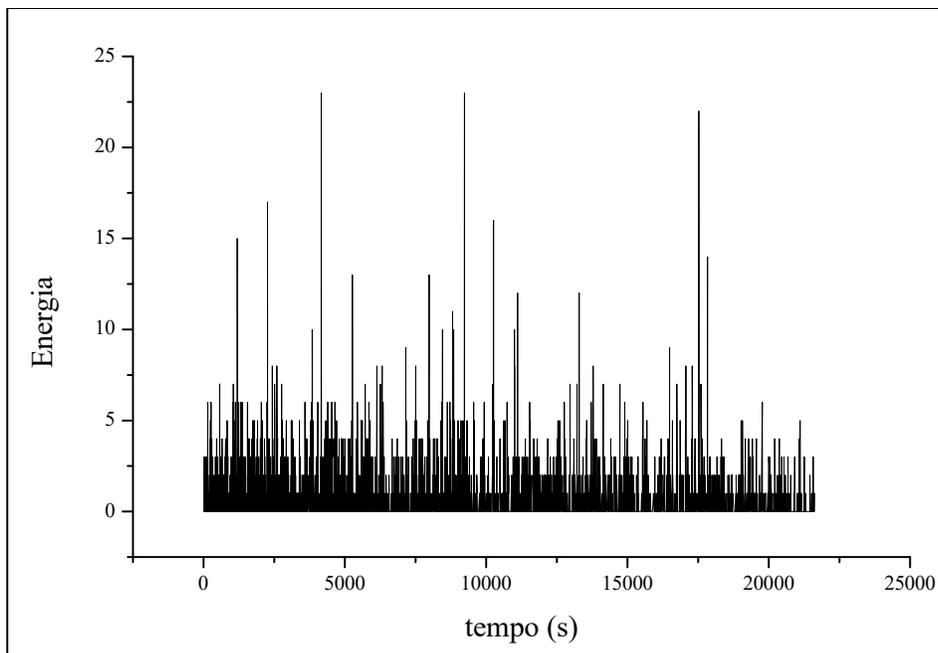


Figura 4.23. Energia *versus* tempo. Aço AISI 4340 temperado.

4.5. ENSAIO 5

Devido a dificuldade em temperar uma amostra fina, uma amostra de 4,0 mm de espessura de aço AISI 4340 temperado foi ensaiada. Neste ensaio foi observado trincamento superficial por hidrogênio (Figuras 4.24 e 4.25).

Os parâmetros de emissão acústica estão plotados nas figuras que se seguem. Comparativamente ao ensaio realizado anteriormente, nos quais julga-se ter havido fragilização interna, este apresentou menos atividade acústica. Isso ocorre devido ao fenômeno de corrosão sofrido pelo primeiro que, segundo estudos [26, 27], é responsável por intensa atividade acústica.

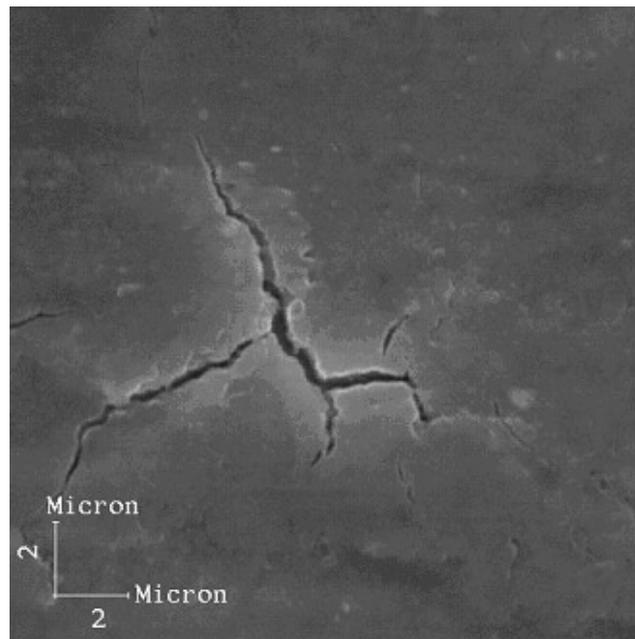


Figura 4.24. Trinca superficial de hidrogênio em aço AISI 4340 temperado. Microscopia Eletrônica de Varredura, 5000x.

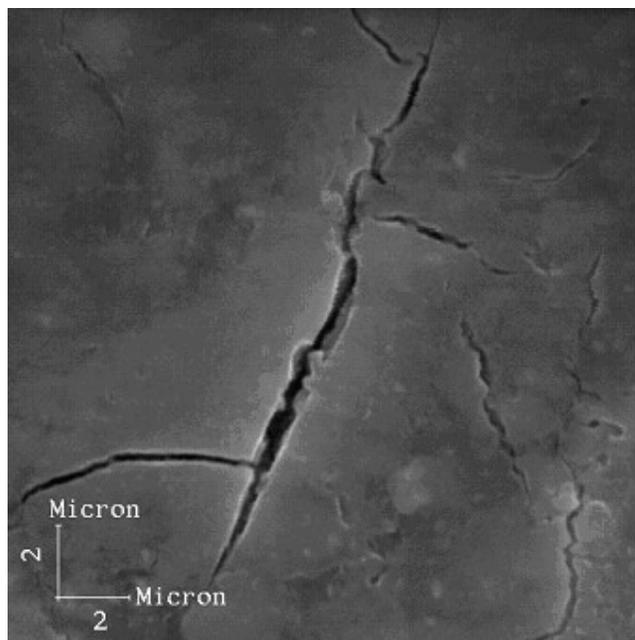


Figura 4.25. Trinca superficial de hidrogênio em aço AISI 4340 temperado. Microscopia Eletrônica de Varredura, 5000x.

Apesar de baixa atividade acústica, os sinais apresentaram, em média, amplitudes (Figura 4.26) elevadas em relação ao ensaio 4. Isso pode caracterizar um diferencial em relação aos dois tipos de dano por hidrogênio. A Figura 4.26 mostra a curva amplitude *versus* tempo. O mesmo fenômeno de baixa densidade de atividade pode ser observado nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29. As curvas contagem *versus* tempo (Figura 4.27) e tempo de subida *versus* tempo (Figura 4.28), assim como a amplitude, apresentam baixa intensidade de atividade porém valores absolutos elevados. O curva representativa da propriedade energia (Figura 4.29), no entanto, apresenta valores absolutos baixos, o que pode representar uma forma de onda rapidamente amortecida caracterizando este fenômeno em especial.

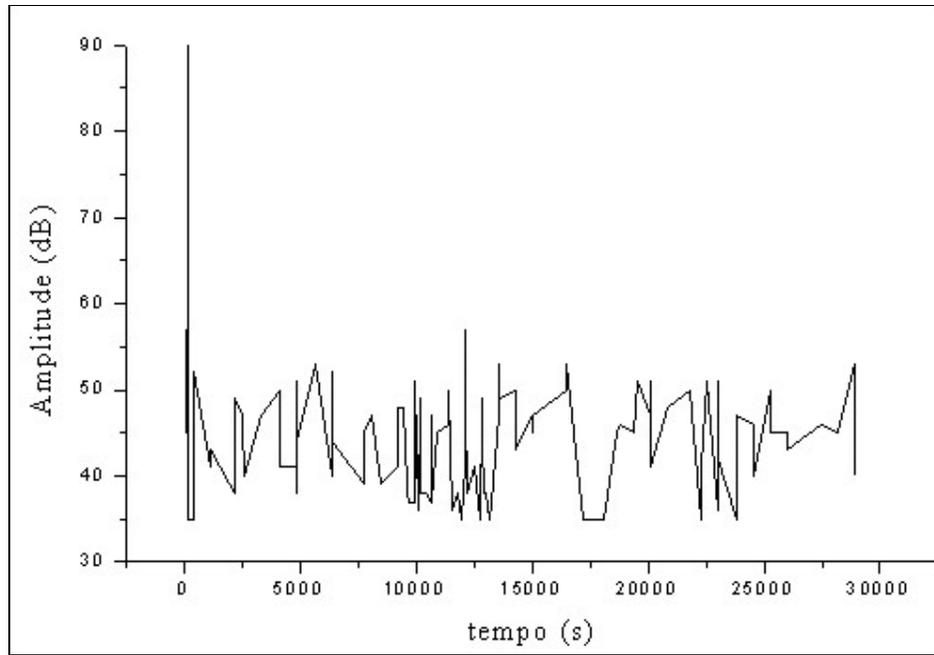


Figura 4.26. Amplitude *versus* tempo. AISI 4340 temperado.

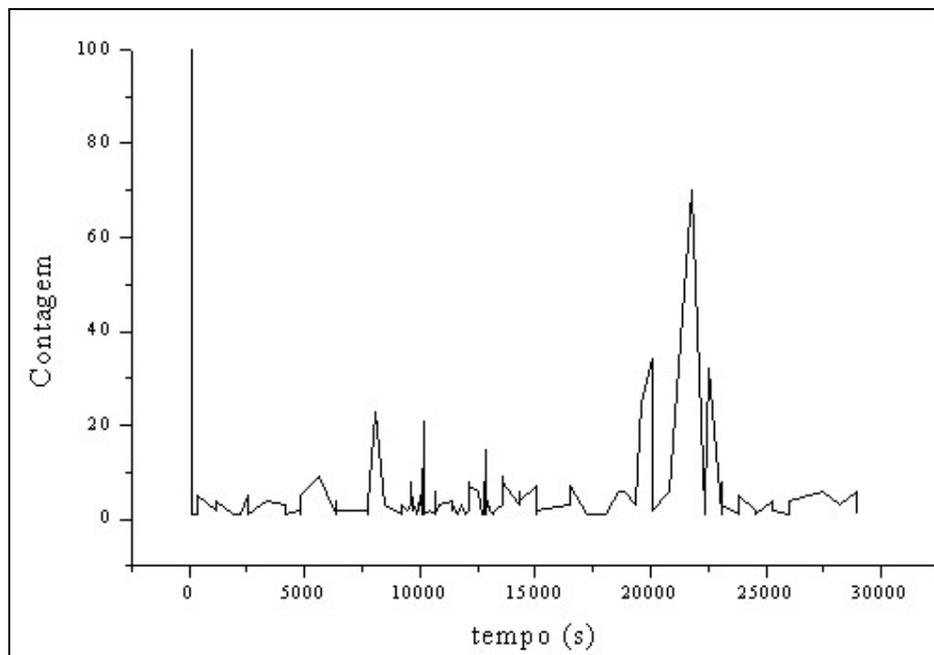


Figura 4.27. Contagem *versus* tempo. AISI 4340 temperado.

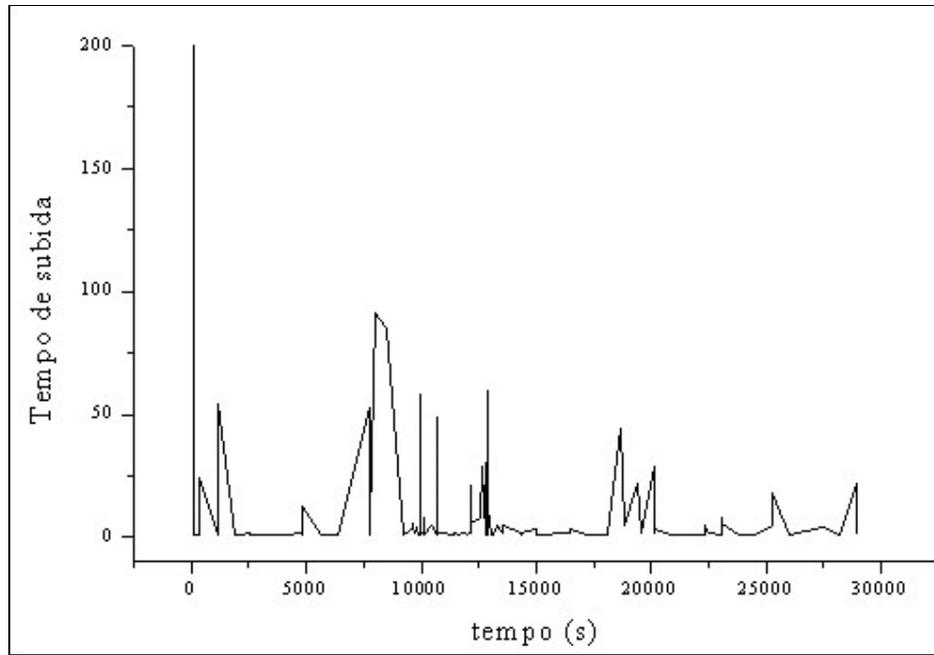


Figura 4.28. Tempo de subida *versus* tempo. AISI 4340 temperado.

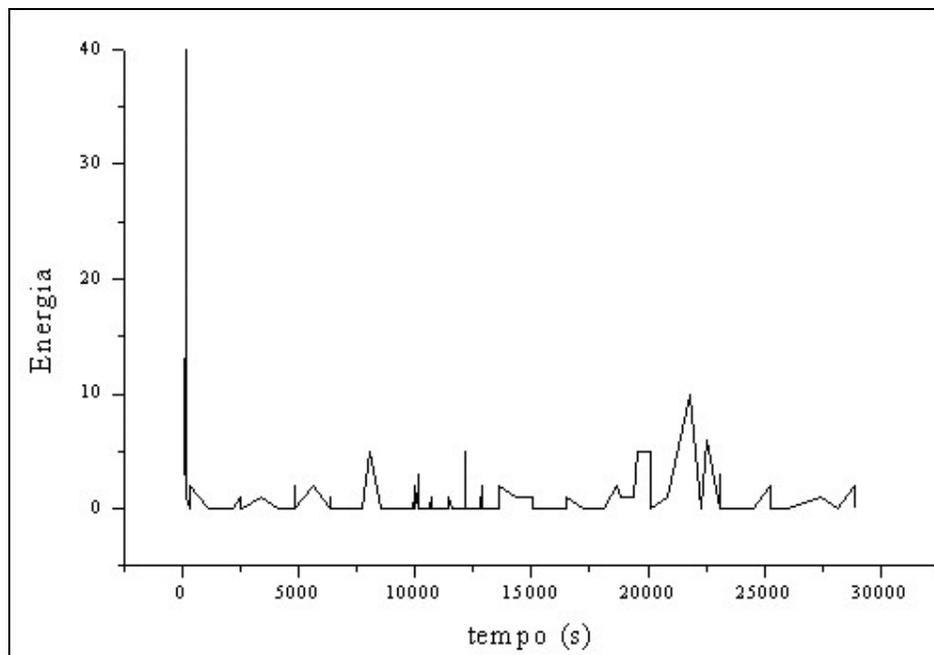


Figura 4.29. Energia *versus* tempo. AISI 4340 temperado.

4.6. AÇO ASTM A516 gr 60 *versus* AÇO AISI 4340 TEMPERADO

Nesta seção serão avaliadas as formas de onda dos sinais de emissão acústica para caracterização e possível diferenciação dos sinais resultantes dos danos por empolamento e danos por trincamento. Para isso, os respectivos gráficos amplitude versus tempo serão usados como referência. Em um determinado momento, será avaliada a forma de onda do sinal de acordo com a amplitude do mesmo e do espaço de tempo decorrido. Essa abordagem torna-se um desafio uma vez desconhecidas as relações entre as duas técnicas.

Os ensaios comparados serão o 3 (empolamento) e o 5 (trincamento superficial). Observando os sinais de emissão acústica de baixa e alta amplitudes, percebe-se alterações em suas formas de onda. As Figuras 4.30 e 4.31 mostram formas de onda do ensaio 3 e suas respectivas Transformadas de Fourier obtidas através do programa comercial *Origin*. Essas formas de onda foram obtidas a partir do gráfico amplitude versus tempo da Figura 4.15 (pág 46).

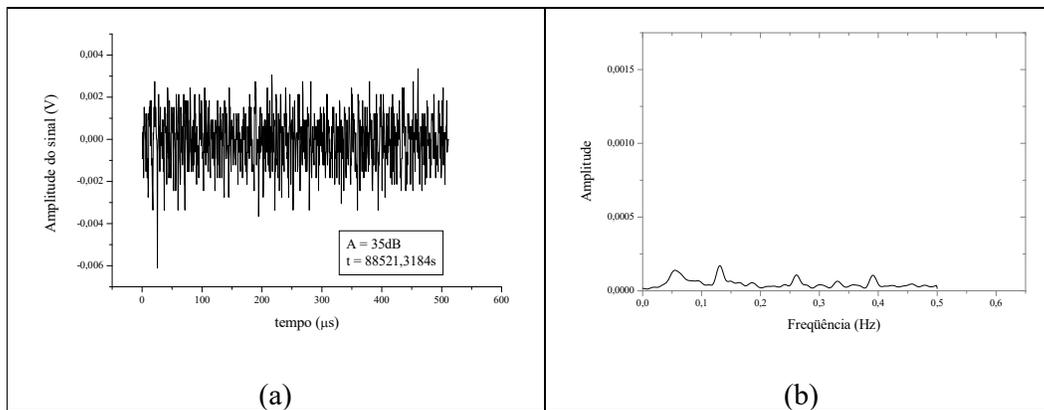


Figura 4.30. (a) Forma de onda do sinal de baixa amplitude de emissão acústica ocorrido ao fim do ensaio 3 (A516 gr 60). (b) Transformada de Fourier do sinal.

A Figura 4.30 configura um sinal representativo de ruído devido a sua baixa amplitude. Já o sinal da Figura 4.31 representa um sinal típico de evento acústico com sua amplitude relativamente elevada e amortecimento pronunciado. A avaliação das Transformadas de Fourier dos sinais permite uma rápida investigação a respeito da faixa de frequência em que os sinais estão operando.

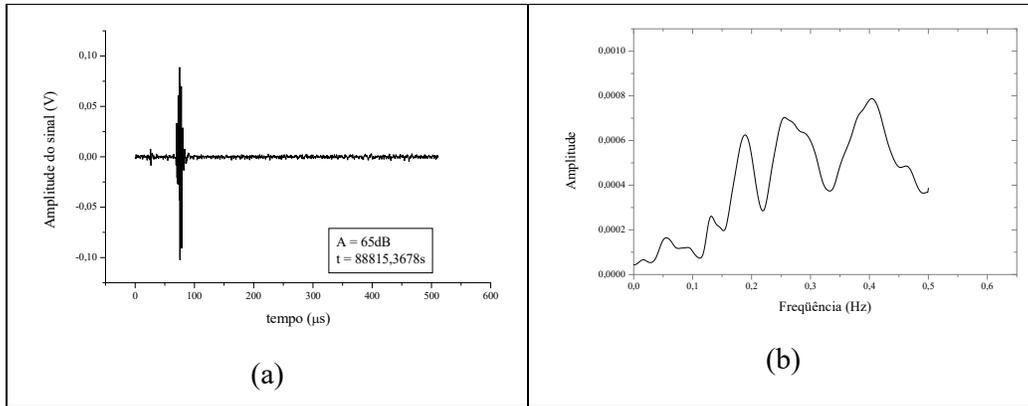


Figura 4.31. (a) Forma de onda do sinal de alta amplitude de emissão acústica ocorrido ao fim do ensaio 3 (A516 gr 60). (b) Transformada de Fourier do sinal.

Comparando com os gráficos obtidos no ensaio do aço AISI 4340 temperado (ensaio 5), no qual resultou em trincamento superficial, observa-se uma pronunciada diferença na Transformada de Fourier do sinal. A Figura 4.32 mostra a forma de onda de um sinal de baixa amplitude também ao fim do ensaio. Neste caso, a variação na Transformada de Fourier acontece devido a diferença do ruído de fundo existente entre os dois diferentes tipos de material.

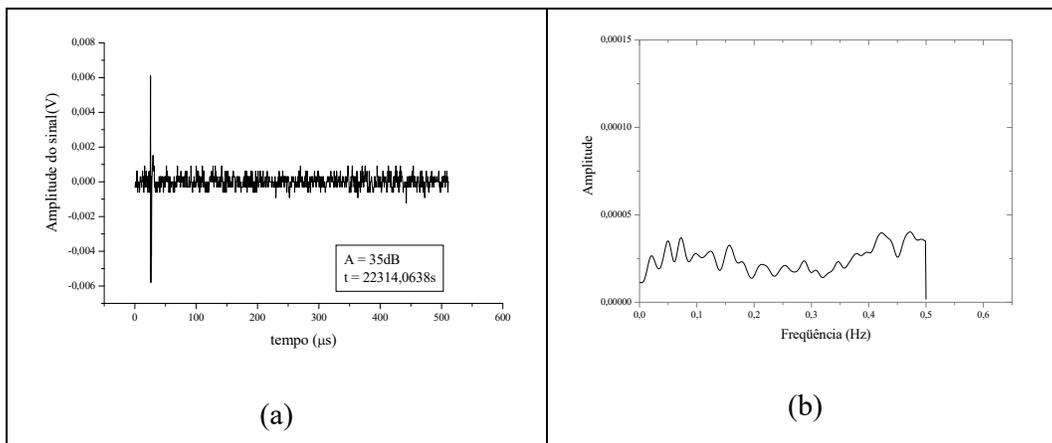


Figura 4.32. (a) Forma de onda do sinal de baixa amplitude de emissão acústica ocorrido ao fim do ensaio 5 (AISI 4340 temperado). (b) Transformada de Fourier do sinal.

Já para os sinais de alta amplitude, acredita-se na resposta diferenciada dada pelo material para as diferentes formas de dano. Seria natural que danos gerados por mecanismos diferentes apresentem respostas acústicas diferentes. A Figura 4.33 mostra

a forma de onda de um sinal de 57 dB proveniente do processo de trincamento superficial do material.

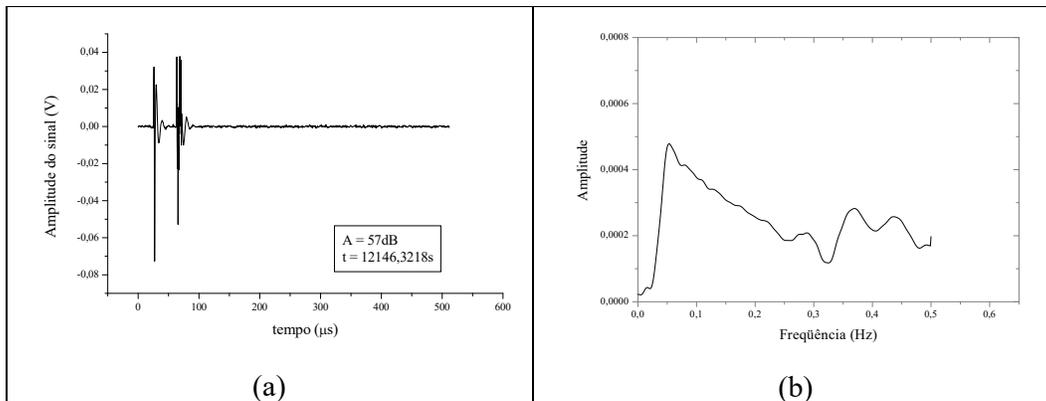


Figura 4.33. (a) Forma de onda do sinal de alta amplitude de emissão acústica ocorrido ao fim do ensaio 5 (AISI 4340 temperado). (b) Transformada de Fourier do sinal.

Como pode ser visto, o empolamento apresenta maiores amplitudes para frequências superiores a 0,2 Hz sendo sempre crescente. O processo de trincamento mostrou amplitudes elevadas com frequências perto de 0,1 Hz com claro indicio de se tratar de um processo que decai com o tempo.

Estes resultados precisam ser confirmados com novos ensaios e condições. Entretanto, há indicação de que seria possível separar o processo de empolamento daquele de trincamento (nucleação e propagação).

Uma outra abordagem adotada na avaliação destes danos é a taxa cumulativa em que os parâmetros acontecem. A Figura 4.34 compara os resultados das amplitudes cumulativas para os dois processos. Era de se esperar que um mecanismo com muito mais atividade acústica, como foi o ensaio de empolamento, resultasse uma taxa cumulativa muito maior. Os outros parâmetros de emissão acústica também apresentam resultados semelhantes.

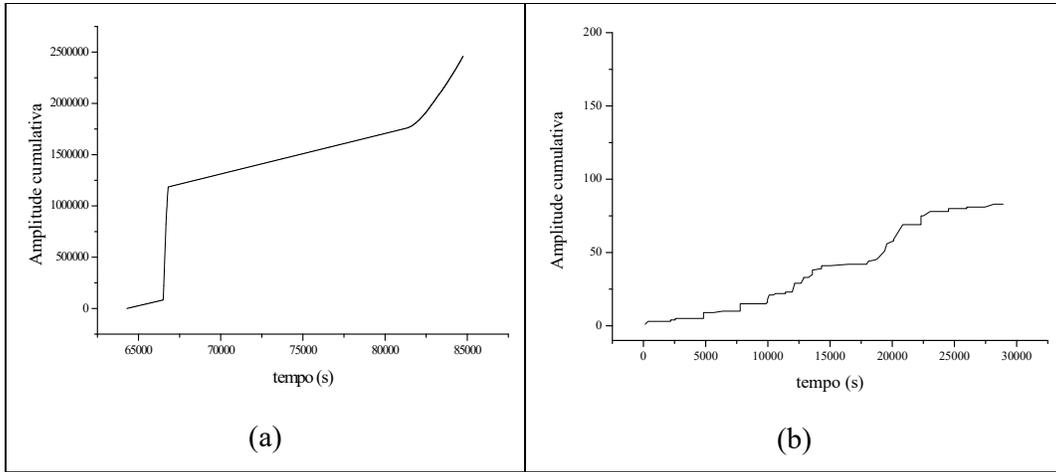


Figura 4.34. Amplitude cumulativa versus tempo. (a) Aço ASTM A516 gr 60. (b) Aço AISI 4340 temperado.

4.7. ENSAIO 6.

Nesta nova série de ensaios o sistema de aquisição de dados desenvolvidos pelo laboratório foi empregado. Aqui iremos avaliar os resultados obtidos através dele. A Figura 4.35 mostra uma micrografia dos empolamentos obtidos neste ensaio. A Figura 4.36 mostra a superfície da amostra antes do ensaio de permeação.

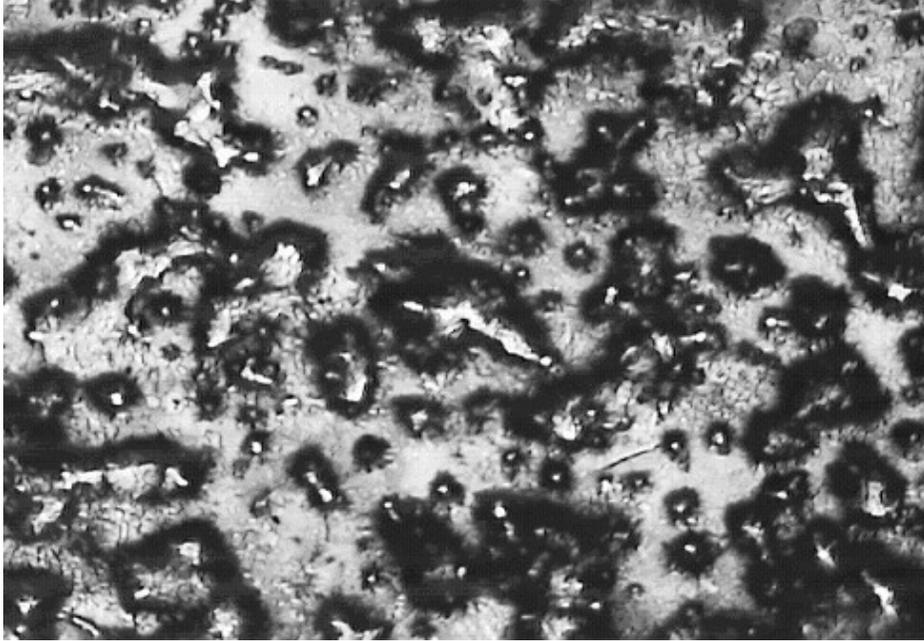


Figura 4.35. Micrografia digital. Empolamento de hidrogênio. Aço ASTM A516 gr 60. 25x.

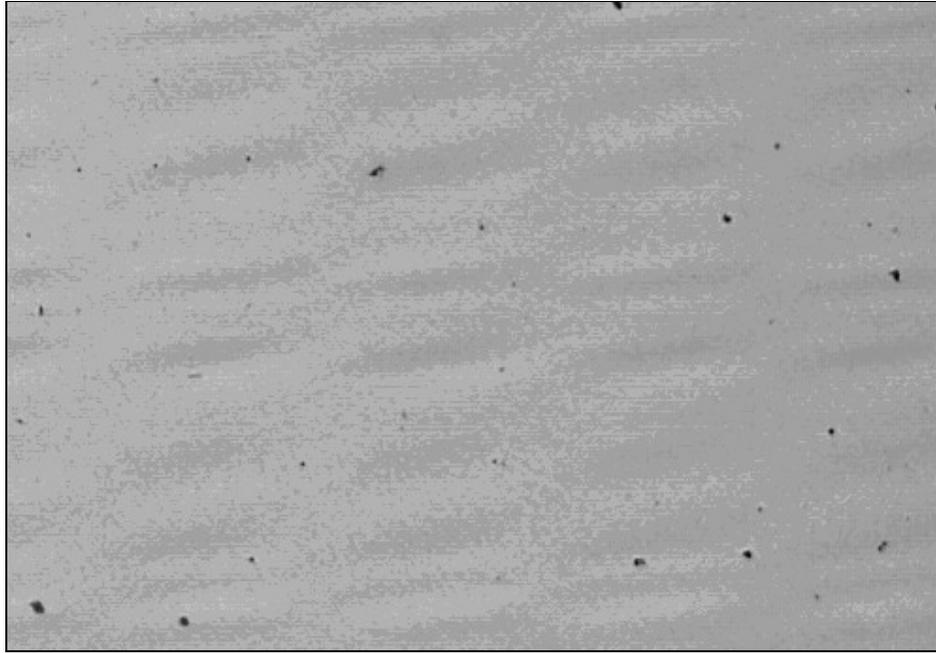


Figura 4.36. Micrografia digital. Superfície livre de dano por hidrogênio. Aço ASTM A516 gr 60. 25x.

Os parâmetros de emissão acústica estão plotados nos gráficos a seguir. Estas curvas são representativas apenas da etapa de permeação. Relacionando os resultados obtidos neste ensaio com os obtidos no ensaio 3 (também dano por empolamento), observa-se uma certa diferença na densidade de atividade acústica com relação a todos os gráficos discutidos desde então. No entanto, vale lembrar que este ensaio foi menos longo que o primeiro e, portanto a escala está mais expandida.

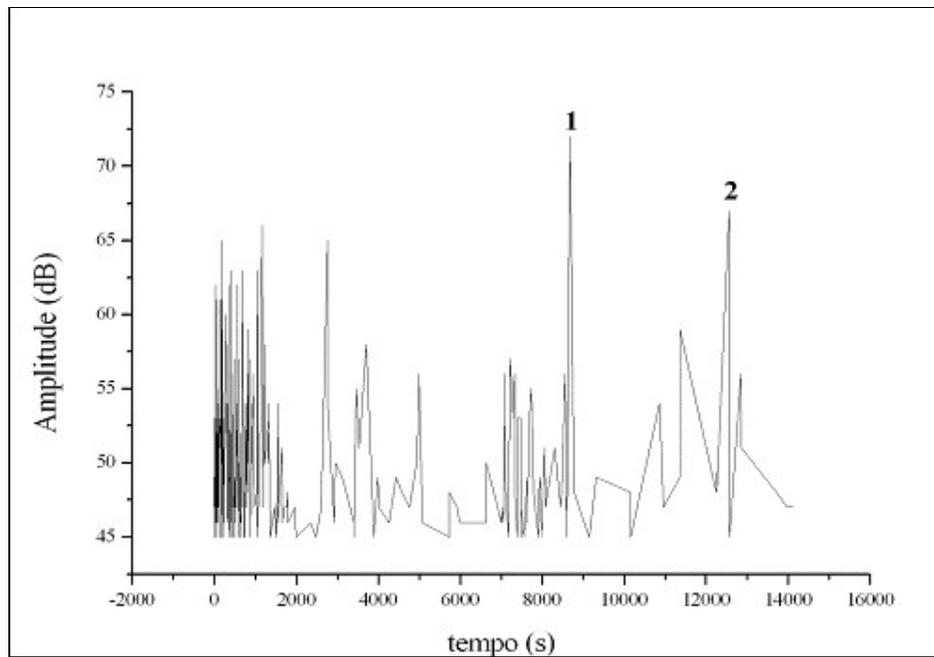


Figura 4.37. Amplitude *versus* tempo. Aço ASTM A516 gr 60.

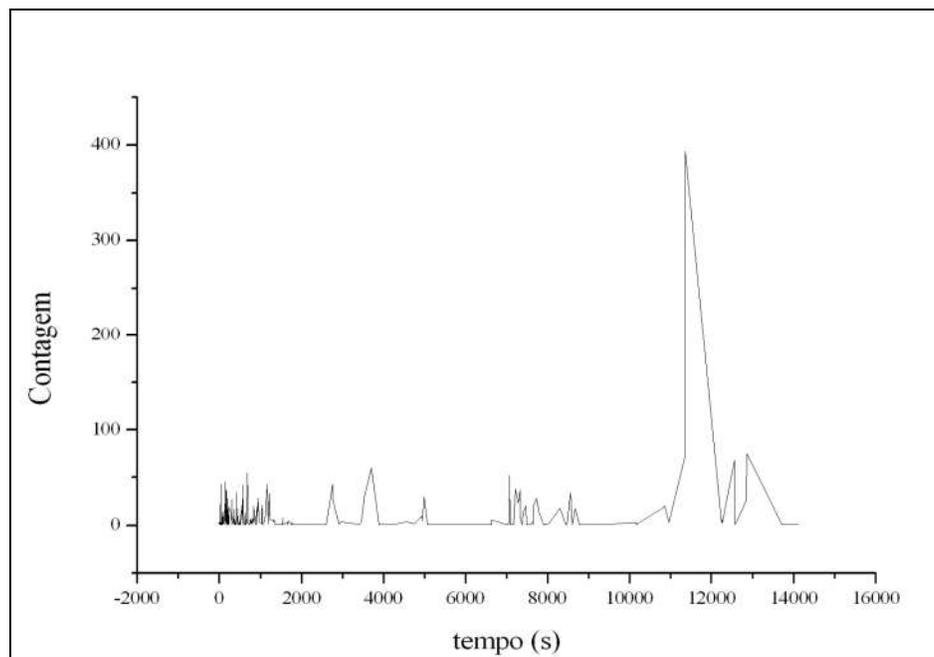


Figura 4.38. Contagem *versus* tempo. Aço ASTM A516 gr 60.

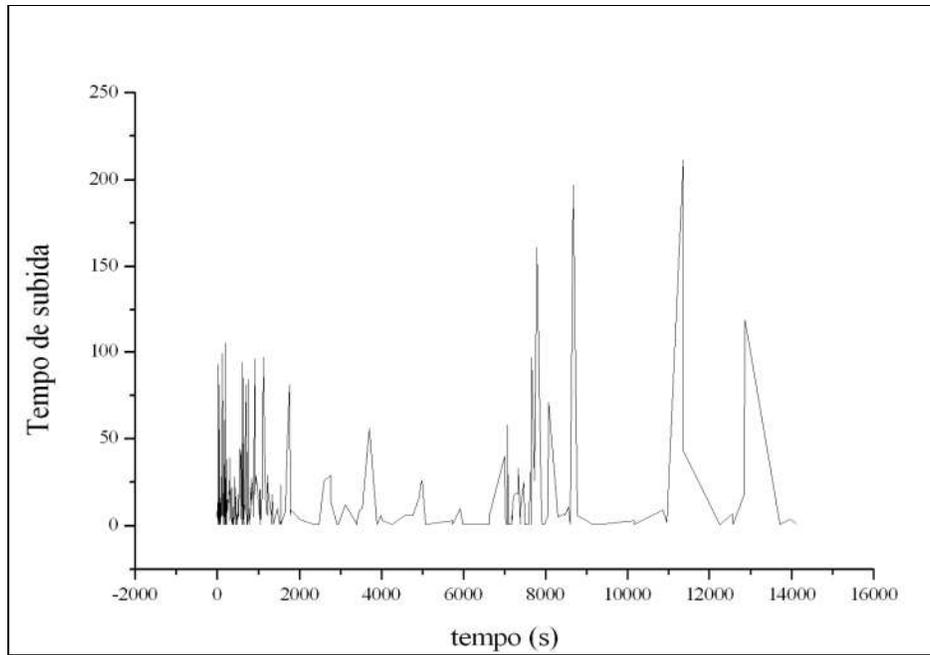


Figura 4.39. Tempo de subida *versus* tempo. Aço ASTM A516 gr 60.

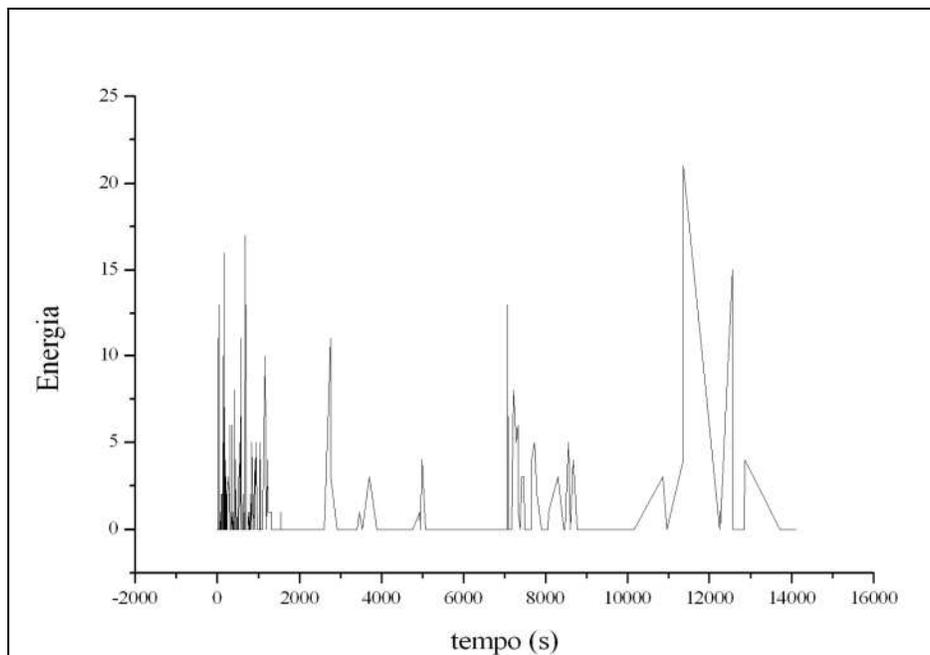


Figura 4.40. Energia *versus* tempo. Aço ASTM A516 gr 60.

O sistema de aquisição desenvolvido capturou formas de onda dos sinais de emissão acústica. Os pontos **1** e **2** do gráfico da Figura 4.37 têm suas formas de onda reproduzidas nas Figuras a seguir. A Figura 4.41 representa a forma de onda do ponto **1**, de coordenadas $A = 72\text{dB}$ e $t \cong 8679\text{s}$ e sua respectiva Transformada de Fourier.

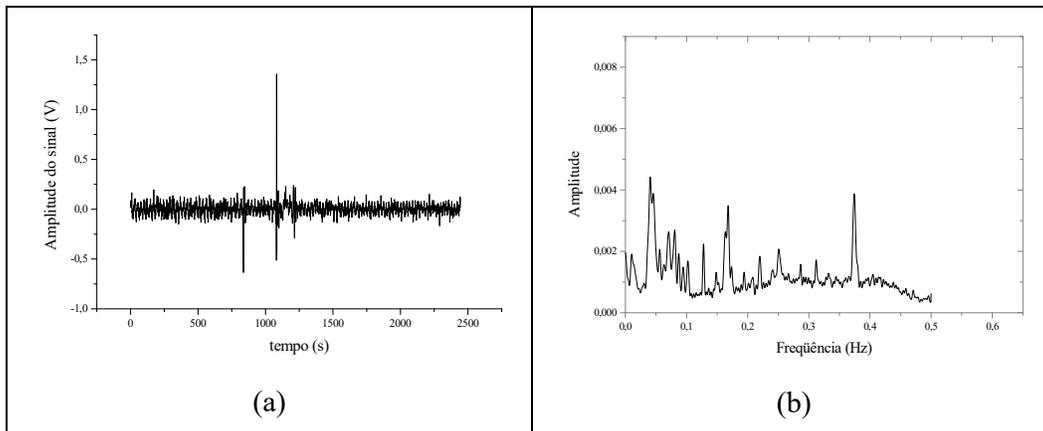


Figura 4.41. (a) Forma de onda do sinal de alta amplitude. (b) Transformada de Fourier do sinal.

A Figura 4.42 mostra a forma de onda do sinal representado pelo ponto 2. Suas coordenadas são $A = 67\text{dB}$ e $t \cong 12552\text{s}$. Observando os dois sinais de alta amplitude, observa-se que não existe correlação definitiva entre a forma de onda dos mesmos e sua Transformada de Fourier. Não existe reprodutibilidade para a confirmação dos resultados. Acredita-se que o sistema ainda tenha que passar por ajustes para confirmação destes resultados.

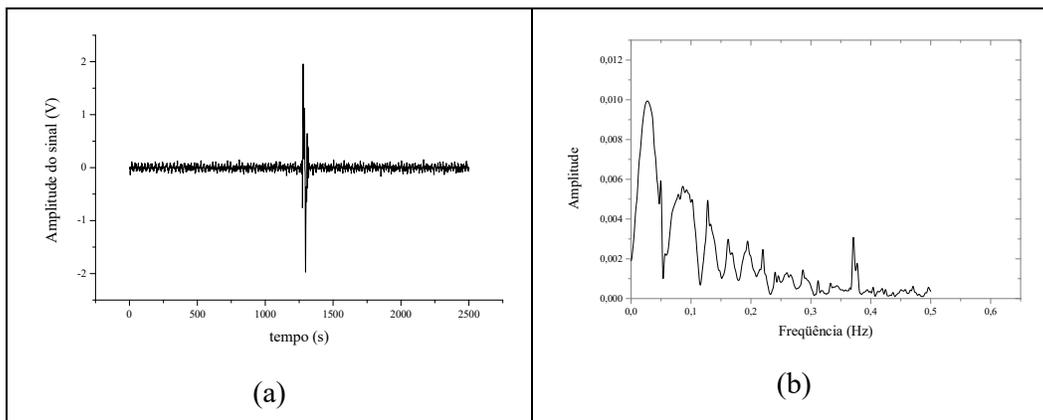


Figura 4.42. (a) Forma de onda do sinal de alta amplitude. (b) Transformada de Fourier do sinal.

5. CONCLUSÕES

Tratando-se de uma nova linha de pesquisa, não existem referências bibliográficas a serem consultadas para comparação ou até mesmo confirmação dos resultados. No entanto, considerando ambos os ensaios individualmente os procedimentos adotados foram corretos de acordo com as normas de ensaio.

Os resultados obtidos nos ensaios referentes aos processos de empolamento e trincamento apresentam formas de onda distintas, deixando claro a diferença nos mecanismos de surgimento dos dois tipos de dano por hidrogênio relatados neste trabalho.

Foi mostrada variação nos sinais de emissão acústica para as duas diferentes formas de degradação por hidrogênio, sendo explicado pela diferença microestrutural dos dois materiais. A literatura reporta que a permeação de hidrogênio, assim como sua difusividade e solubilidade ocorrerão de formas diferentes para diferentes microestruturas.

É possível também observar a variação na forma de onda e respectiva Transformada de Fourier para sinais de alta e baixa amplitudes. Os sinais de baixa amplitude ocorrem de forma homogênea na escala de frequências representando ruído. Já os de alta frequência ocorrem com maior incidência em determinados harmônicos, representando sinais típicos de emissão acústica.

Em relação ao sistema de aquisição de dados desenvolvido, ainda não foi possível a reprodução das formas de onda antes obtidas pelo equipamento de emissão acústica comercial. A diferença na taxa de amostragem e o não completo conhecimento do sistema anterior pode ter levado a aquisição de resultados mascarados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, M. J., 2001, *Revista Metalurgia e Materiais*, v. 57, n. 511, pp. 364-366, Julho.
- [2] CARTER, T. J., CORNISH, L. A., 2001, “Hydrogen in metals”, *Engineering Failure Analysis*, v. 8, n. 3, pp.113-121.
- [3] ZAKROCZYMSKI, T., OWCZAREK, E., 2002, “Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, v. 50, pp. 2701-2713.
- [4] CARDOSO, E. M., 2000, *Estudo do processo de permeação de hidrogênio via método clássico e impedância eletroquímica*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [5] GARCIA, L. A. C. J., JOIA, C. J. B. M., CARDOSO, E. M., MATTOS, O. R., 2001, “Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results”. *Eletrochimica Acta*, v. 46, pp. 3879-3886.
- [6] LUU, W. C., LIU, P. W., WU, J. K., 2002, “Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 44, pp. 1783-1791.
- [7] MANOLATOS, P., JEROME, M., DURET-THUAL, C., *et al.*, 1995, “The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coatings. Part I: Interpretation difficulties”, *Corrosion Science*, v. 37, n. 11, pp. 1773-1783.
- [8] LEBLOND, J. B., DUBOIS, D., 1983, “A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels – II. Numerical study of permeation and determination of trapping parameters”, *Acta Materialia*, v. 31, n. 10, pp 1471-1478.
- [9] NOWICK, A. S., BURTON, J. J., 1975, *Diffusion in solids, Recent Developments*. Academic Press, New York, USA.

- [10] HIRT, J. P., 1980, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel". *Metallurgical and Transactions A*, v. 11A, pp. 1-16.
- [11] GARCIA, L. A., 2000, *Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [12] PORTER, D. A., EASTERING, K. E., 1992, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2 ed, Chapman and Hall.
- [13] CRANK, J., 1979, *The mathematical of diffusion*, Oxford University Press.
- [14] CHAUDHARI, B. S., RADHAKRISHNAN, T. P., 1984, "On hydrogen diffusivity in metals from electro-permeation transients", *Surface Technology*, v. 22, pp. 353-366.
- [15] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z., 1962, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium", *Proceedings of Royal Society, Ser. A270*, 90, London.
- [16] LUNARSKA, E., OSOSKOV, Y., JAGODZINSKY, Y., 1997, "Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, n. 2/3, pp. 279-284.
- [17] CASANOVA, T., CYOUSIER, J., 1996, "The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel", *Corrosion Science*, v. 38, n. 9, pp. 1535-1544.
- [18] AZEVEDO, C., BEZERRA, P. S. A., ESTEVES, F., JOIA, C. J. B. M., MATTOS, O. R., 1999, "Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques", *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 4431-4442.
- [19] BOCKRIS, J. O'M., 1973, "On hydrogen damage and the electrical properties of interfaces", NACE-5, SCC and HE of Iron-Base Alloys, p.286.

[20] BASTIAN, F. L., CAMINHA, H. M., MORAES, M., *Apostila Mecânica da Fratura*.1987.

[21] ORIANI, R. A., 1979, “A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels”. In: Hydrogen Damage, American Society for Metals, pp. 301-310.

[22] YOKOBORI JR, A. T., CHINDA, Y., NEMOTO, T., et al., 2002, “The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement”, *Corrosion Science*, v. 44, pp. 407-424.

[23] CAMERINI, C. S., 1990, *Relação entre emissão acústica e CTOD para um aço estrutural*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[24] FILHO, P. F., 1986, “Avaliação dos resultados de ensaios de emissão acústica aplicados em equipamentos industriais”. *I Congresso de Ensaios Não Destrutivos da América Latina e Caribe*. Setembro.

[25] FREGONESE, M., IDRISSE, H., MAZZILE, H., et al., 2001, “Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steel: monitoring by acoustic emission”, *Corrosion Science*, v. 43, pp. 627-641.

[26] ROBERTS, T. M., TALEBZADEH, M., 2003, “Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation”, *Journal of Constructional Steel Research*, v. 59, pp. 695-712.

[27] FREGONESE, M., IDRISSE, H., MAZZILE, H., et al., 2001, “Monitoring pitting corrosion of AISI 316L austenitic stainless steel by acoustic emission technique: choice of representative acoustic parameters”, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 557-563.

[28] NDT.NET, 2002, AE testing fundamentals, equipment, applications, v. 7, n. 9, September. www.ndt.net.

- [29] NDT.NET, Nondestructive Testing Encyclopedia – Ultrasonic Testing, www.ndt.net.
- [30] ASSOULI, B., SHRIRI, A., IDRISSE, H., 2003, “Characterization and control of selective corrosion of α - β' brass by acoustic emission”, *Journal NDT & E International*, v. 36, pp. 117-126.
- [31] MAIER, H. J., POPP, W., KAESCHE, H., 1995, “Effects of hydrogen on ductile fracture of a spheroidized low alloy steel”, *Materials Science and Engineering A*, v. 191, pp. 17-26.
- [32] FERRER, F., FAURE, T., GOUDIAKAS, J., et al., 2002, “Acoustic emission study of active-passive transitions during carbon steel erosion-corrosion in concentrated sulfuric acid”, *Corrosion Science*, v. 44, pp. 1529-1540.
- [33] VELASCO, J. A. C., 2003, *Alguns aspectos sobre o cálculo do coeficiente de difusão de hidrogênio no aço ao carbono via impedância eletroquímica e permeação*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [34] HILLIER, E. M., ROBBINSON, M. J., 2004, “Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys”, *Corrosion Science*, v. 46, pp. 715-727.
- [35] CARDOSO, E. M., 2000, *Estudo do processo de permeação de hidrogênio via método clássico e impedância eletroquímica*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANEXO I

Através da curva de permeação (Figura 2.5 – pág. 12), parâmetros como a permeabilidade e a solubilidade, assim como o coeficiente de difusão podem ser obtidos como a seguir.

Difusão

(a) Método *Time lag*:

Time lag (t_l) é o tempo necessário para atingir 63% da corrente máxima. O coeficiente de difusão é obtido através da equação:

$$t_l = \frac{L^2}{6D} \quad (\text{A1})$$

(b) Método *Breakthrough time*:

É a medida de tempo obtida pela extrapolação da reta de corrente de permeação quando a corrente é zero:

$$t_b = \frac{L^2}{15,3D} \quad (\text{A2})$$

(c) Método do coeficiente angular:

O coeficiente de difusão é calculado através do coeficiente angular (m) de uma curva $\log J_{ss}-J(t)$ versus $1/t$:

$$m = \frac{L^2 \log(e)}{4D} \quad (\text{A3})$$

Permeabilidade

É obtida da corrente em estado estacionário, I_{ss} , pela equação:

$$P = \frac{I_{ss} \cdot L}{F \cdot A} \quad (\text{A4})$$

Solubilidade

Utilizando a equação anterior para o cálculo da permeabilidade e aplicando um dos métodos para obtenção do coeficiente de difusão citados anteriormente, a solubilidade é obtida segundo a equação:

$$P = SD \quad (\text{A5})$$

NOMENCLATURA

<i>L</i>	<i>Espessura da membrana</i>
<i>D</i>	<i>Coeficiente de difusão</i>
<i>t</i>	<i>Tempo</i>
<i>J_{ss}</i>	<i>Fluxo no estado estacionário</i>
<i>J(t)</i>	<i>Fluxo</i>
<i>I_{ss}</i>	<i>Corrente no estado estacionário</i>
<i>P</i>	<i>Permeabilidade</i>
<i>F</i>	<i>Constante de Faraday</i>
<i>A</i>	<i>Área da membrana</i>
<i>S</i>	<i>Solubilidade</i>