CARACTERIZAÇÃO DE DANO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5CT L80 13Cr POR MEIO DE ONDAS ULTRA-SÔNICAS

Carlos Wightman Soares de Menezes

DISSERTAÇÃO 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. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. Alexandre Meirelles Pope, Ph.D.

Prof. Maurício Saldanha da Motta, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL NOVEMBRO DE 2006

MENEZES, CARLOS WIGHTMAN SOARES DE

Caracterização de Dano por Hidrogênio em Aços API 5CT L80 13Cr por Meio de Ondas Ultra-Sônicas [Rio de Janeiro] 2006

XII, 118 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Caracterização de Materiais

2.Ultra-Som

3. Dano por Hidrogênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Para Lígia, Carol e Jamile, Meus pais e irmãos Por todo amor e dedicação para comigo.

Agradecimentos

Ao longo do período de estudo, experimentação e elaboração desta tese muitos foram os que colaboraram e atuaram como facilitadores para que ela se tornasse realidade. Os agradecimentos que se seguem são legítimos e achados dignos de registro não só pelas contribuições que representaram, mas sobretudo pelo verdadeiro interesse daqueles que ao serem úteis, fomentaram a realização de um sonho.

Muito me apraz lhes fazer o devido reconhecimento e temo por saber que não farei justiça a tantos outros que de igual modo me apoiaram e não tiveram seus nomes discorridos aqui. A estes, que por não serem citados, pareçam menos apreciados, eu rogo que me tenham por desculpado, pois ainda que pudesse enumerá-los, me veria em falta, diante do imenso número que representam.

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que sendo fiel, me propiciou a abertura dos caminhos para chegar até aqui ao mover o coração de tantos e me proveu de paz, saúde e alegria em todo o tempo.

Agradeço ao Eng. Guilherme Vinícius C. Pamplona da PETROBRAS pelo incentivo e ajuda no delineamento deste tema, bem como à gerência Executiva de MATERIAIS/PETROBRAS pela liberação das horas de trabalho para que eu pudesse empreender esta jornada.

Agradeço aos engenheiros João Maurício Godoy e Benedito Carlos Cavalheiro da TENARISCONFAB por possibilitarem a preparação das amostras e a realização dos testes de hidrogenação que deram sustentação à experimentação exigida neste trabalho.

Agradeço aos engenheiros Sérgio Ricardo Silva Lopes e Ronaldo Silva Fonseca da VALLOREC MANNESMANN por terem fornecido o material para confecção das amostras do aço martensítico, bem como por terem possibilitado a realização dos testes mecânicos imprescindíveis ao desenvolvimento desta tese.

Agradeço aos colegas do Laboend: Daniel, Rômulo, Rodrigo, Cláudia, Luciana, Ivan e muito especialmente ao Antônio e ao meu fiel escudeiro: Anderson. Todos foram muito importantes me ajudando no desenvolvimento da experimentação, na elaboração das rotinas em Matlab, no acrescentar de idéias, sugestões e tudo isto com muito profissionalismo.

Agradeço ao professor e orientador João Marcos A. Rebello, por ter sido um incentivador no desenvolvimento deste trabalho ao mesmo tempo que soube me fazer ver por onde ir e até onde chegar.

Agradeço às três mulheres de minha vida: minha esposa Ana Lígia e minhas filhas Carol e Jamile, que me fazem sentir mais realizado a cada dia que passa e que são a razão do meu viver.

Dedico este trabalho à memória de meu pai que me deixou há quase um ano atrás. Se esta pode ser considerada uma vitória, é a ele que a dedico.

Obrigado a todos.

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

CARACTERIZAÇÃO DE DANO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS API 5CT L80 13Cr POR MEIO DE ONDAS ULTRA-SÔNICAS

Carlos Wightman Soares de Menezes

Novembro/2006

Orientador: João Marcos Alcoforado Rebello Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A propagação da onda ultra-sônica em meios contendo heterogeneidades é geralmente acompanhada de atenuação e dispersão. Ambos, atenuação e dispersão são parâmetros mensuráveis e a quantificação da mudança destes parâmetros pode ser correlacionada ao estado de danos do material. O presente trabalho considera a atenuação da onda ultra-sônica devida ao espalhamento em heterogeneidades decorrentes do dano por hidrogênio (trincas ou micro-empolamentos) como o principal fator responsável pela redução da energia da onda. A atenuação é medida e mostra estar diretamente relacionada ao estado de dano do material sob investigação. A analise espectral ultra-sônica realizada em amostras submetidas a hidrogenação possibilitou a caracterização do dano mediante a comparação de curvas atenuação x freqüência ($\alpha \times f$) destas amostras com curvas ($\alpha \times f$) de amostras de referência (sem danos). Curvas teóricas, utilizando o modelo de HUDSON, levantadas em simulação a partir do dimensionamento e contagem dos espalhadores (heterogeneidades) presentes nas amostras sob investigação mostraram boa correlação com as curvas experimentais destas mesma amostras.

A caracterização do dano prova ser possível e aprimoramentos na técnica podem conduzir a inferência de propriedades mecânicas de materiais contendo danos semelhantes.

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

HYDROGEN DAMAGE CHARACTERIZATION ON API 5CT L80 13 Cr STEEL BY ULTRASOUND WAVES.

Carlos Wightman Soares de Menezes

November/2006

Advisor: João Marcos Alcoforado Rebello Department: Materials and Metallurgical Engineering

The ultrasonic wave propagation in materials containing inhomogeneities is generally accompanied by attenuation and dispersion. Both attenuation and phase velocity are measurable quantities, and the amount of change in the attenuation and phase velocity can be correlated to the level of damage states. This work considers the ultrasonic wave attenuation caused by scattering in inhomogeneities from hydrogen damage (cracks and/or micro-blistering) as a main factor responsible for the wave energy diminishing.

The wave attenuation is measured and shows direct correlation with the sample damage state. The ultrasonic spectral analysis performed on samples subjected to hydrogen damage has possibilited the hydrogen damage characterization by means of a comparasion of its frequency x attenuation ($\alpha \times f$) curves with frequency x attenuation ($\alpha \times f$) curves from reference samples (not damaged). Based on scatters sizing and counting data obtained from damaged samples, theoric curves using the HUDSON's model were simulated and has shown a good agreement with the experimental curves.

The damage characterization has shown to be feasible and with improvement of the method the results can be correlated to material properties on materials containing the same damage level.

INDICE

| A – INTRODUÇÃO | | | |
|---------------------------|--|----|--|
| B – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | | | |
| I. | Caracterização não Destrutiva dos Materiais | 3 | |
| 1. | Caracterização de Materiais | 3 | |
| 2. | Caracterização de Materiais por Ultra-Som | 4 | |
| 3. | Interação onda ultra-sônica x Heterogeneidade | 4 | |
| 4. | Teoria do espalhamento | 5 | |
| | 4.1 Espalhadores | 5 | |
| | 4.2 Onda Espalhada | 5 | |
| | 4.3 Modelagem Matemática da Teoria do Espalhamento | 5 | |
| | 4.4 Espalhamento por uma Partícula | 6 | |
| | 4.5 Propagação e Espalhamento em meios Heterogêneos | 8 | |
| - | 4.6 A Atenuação e a Velocidade para uma Distribuição de Espalhadores | 8 | |
| 5. | Atenuação Sonica das Ondas Elasticas em Materiais Contendo Trincas | 10 | |
| 6. 7 | Distriuição de Defeitos e o Coeficiente de Atenuação | 12 | |
| 1. | Modelo para Espalhadores do Tipo Trincas - J. A. HUDSON | 15 | |
| II. | Os aços Supermartensíticos no Universo dos Aços Resistentes à Corrosão | 16 | |
| 1. | Introdução | 16 | |
| 2. | Histórico do Uso dos CRA's na Indústria de Óleo & Gás | 17 | |
| 3. | Supermartensíticos - Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão | 19 | |
| 4. | O Hidrogênio e os Aços Inoxidáveis Supermartensíticos | 22 | |
| III. | Mecanismos de Danos por Hidrogênio | 23 | |
| 1. | Introdução | 23 | |
| 2. | Fontes de Hidrogênio | 23 | |
| 3. | Permeação do Hidrogênio | 25 | |
| 4. | Efeitos do Hidrogênio Sobre as Propriedades Mecânicas dos Materiais | 25 | |
| IV. | Deteccão de Danos por Hidrogênio | 26 | |
| 1. | Existência e Extensão do Dano por Hidrogênio | 26 | |
| 2. | Detecção de Danos por Hidrogênio Através de Ondas Ultra-sônicas | 26 | |
| | 2.1 Técnica da Razão entre Velocidades | 27 | |
| | 2.2 Técnica da Medição da Atenuação | 28 | |
| | 2.3 Análise Espectral Ultra-sônica de Ecos | 30 | |
| | 2.3.1 Conteúdo do Pulso Ultra-sônico | 30 | |
| | 2.3.2 Análise Espectral | 31 | |
| | 2.3.3 Análise Espectral - Sistema de Detecção | 31 | |
| | 2.3.4 Tratamento de Sinal | 32 | |
| | 2.4 Análise Espectral do Sinal Retro-Espalhado | 33 | |
| 3. | Outras Técnicas | 34 | |

| С- | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
|--|--|---|
| 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. | Materiais Confecção de Amostras Hidrogenação Varredura Ultra-sônica 4.1 Procedimento de Execução de Varredura Processamento do Sinal Ultra-sônico 5.1 Levantamento das Curvas Atenuação x Freqüência Exame Metalográfico e Tratamento de Imagem Estereologia Modelagem Matemática do dano Presente | 35 35 36 38 39 40 40 40 42 43 45 |
| D - | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. | Exame inicial das Amostras 1.1 Inspeção Dimensional e Pesagem 1.2 Análise Metalográfica Hidrogenação e Ensaios não destrutivos após Hidrogenação Varredura Ultra-sônica Tratamento de Sinais Curva Atenuação x Freqüência O Ajustamento de Curvas Relação Atenuação x Freqüência Análise das Curvas Avaliação das curvas Atenuação x freqüência Avaliação dos Espalhadores Microscopia Eletrônica de Varredura e Tratamento de Imagem Aplicação do Modelo de HUDSON 12.1 Contagem e dimensionamento dos espalhadores 12.2 Simulação das Curvas Teóricas de Hudson Avaliação da Modelagem Avaliação da Caracterização do Dano Análise Gráfica e Inferência indireta de propriedades | $\begin{array}{c} 47\\ 47\\ 48\\ 50\\ 53\\ 54\\ 55\\ 57\\ 59\\ 60\\ 63\\ 65\\ 68\\ 70\\ 71\\ 71\\ 71\\ 74\\ 76\\ 76\end{array}$ |
| E - | CONCLUSÃO | 78 |
| F – | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 79 |
| G - | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 80 |
| H - | APÊNDICE A. Rotinas para Processamento e Sinais B. Análise de Variância C. Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura D. Contagem de Espalhadores E. Curvas Amplitude x Freqüência e Curvas Ajustadas | 83 84 93 102 109 113 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figural – Onda plana com direção paralela ao eixo z incidente sobre esfera elástica centrada na origem. | 7 |
|---|----|
| Figura 2 – (a) Defeito Volumétrico (b) Trinca. | 10 |
| Figura 3 – Sólido com micro defeitos / Elemento de Volume Representativo/ Meio Efetivo Equivalente | 13 |
| Figura 4 - Posicionamento do aço inoxidável supermartensítico no diagrama de Schaefler. | 19 |
| Figura 5 - Efeito da temperatura e do tempo de revenimento no limite de resistência e limite de escoamento à temperatura ambiente. | 21 |
| Figura 6 - Curva de transição de teste de impacto. Amostras com 28 ppm e com 9 ppm de enxofre. | 21 |
| Figura 7 - Modelo teórico de propagação das ondas ultra-sônicas no meio material contendo danos por hidrogênio parcialmente localizado. | 28 |
| Figura 8 – Atenuação dos ecos de múltiplas reflexões. | 29 |
| Figura 9 - Sinal ultra-sônico no domínio do tempo. (a) Sinal retificado (b) Sinal não retificado. | 30 |
| Figura 10 – Análise espectral do sinal ultra-sônico. | 31 |
| Figura 11 – Sistema de detecção para análise espectral do sinal ultra-sônico. | 32 |
| Figura 12 – Tratamento do sinal ultra-sônico utilizando a Transformada de Fourier. | 33 |
| Figura 13 – Análise espectral do sinal ultra-sônico Retro-Espalhado. | 33 |
| Figura 14 - Detalhe das dimensões e disposição das amostras removidas para teste. | 36 |
| Figura 15 – Aparato para hidrogenação de amostras conforme NACE TM0284-03 | 37 |
| Figura 16 – Superfície de varredura, disposição dos pontos de varredura e direção de propagação da onda longitudinal. | 39 |
| Figura 17 – Diagrama esquemático dos componente de um sistema espectral. | 40 |
| Figura 18 – Processo de análise de imagens microestruturais. | 43 |
| Figura 19 – Principais elementos da distribuição de partículas esféricas em um sólido. | 44 |

Figuras 20a - Micrografia ótica. a) Aço martensítico 47

Figuras 20b – Micrografia ótica. b) Aço supermartensítico 48

Figura 21 - Amostra M02 - 24 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido 50 penetrante.

Figura 22 - Amostra M03 - 48 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido 51 penetrante.

Figura 23 - Amostra M03 - 48 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido 51 penetrante (Lateral).

Figuras 24a e 24b – Amostra M04, 96 horas de hidrogenação - Trincas superficiais 52 decorrentes do ataque da solução de encharque.

Figura 25 – Amostras M05 (padrão), M04 e M07 (hidrogenadas 96 horas) – Espectro 54 proveniente da varredura com cabeçotes N23 e G15MN.

Figura 26 – Amostras M05 (padrão) e M07 (hidrogenada 96 horas) – Variação da 55 amplitude proveniente da varredura com cabeçote N23 (23Mhz).

Figura 27 – Amostras M05 e SM10 (padrão), M04 e M09 (hidrogenadas 96 horas), 56 SM07 (hidrogenada 120 horas) e SM19 (hidrogenada 168 horas) – Amplitude x Freqüência.

Figuras 28a e 28f – Curvas Atenuação x Freqüência - Ajuste de curvas para uma função 58 do tipo $\alpha = c \times f^x$.

Figura 29 – Ajustamento de Curvas - Material Martensítico em varredura com transdutor 60 15MHz . Curvas das diferentes amostras ajustadas em diferentes potências.

Figura 30 – Ajustamento de Curvas dos aços Martensítico e Supermartensítico para uma 60 função do tipo $\alpha = cf^4$, em varredura com transdutores de 15MHz e 23 MHz respectivamente.

Figura 31- Curvas $(\alpha \times f)$ - Atenuação média dos aços Martensítico e 61 Supermartensítico.

Figura 32 – Corte longitudinal por eletro-erosão sobre a superfície de varredura das 65 amostras.

Figuras 33a e 33b – Trincas detectadas na amostra M04. Observa-se pontos negros 65 circunvizinhos às trincas.

Figura 33c – Trinca de 4,5 mm detectada na amostra M04. Observa-se pontos negros 66 circunvizinhos à trinca.

Figura 34 – Histograma de representação da contagem e dimensionamento dos 69 espalhadores. Amostras: Padrão, M03 (48 horas) e M04 (96 horas).

Figura 35 – Curvas teóricas de Hudson plotadas contra as curvas Δ obtidas das amostras 73 hidrogenadas M04 e M03.

Figura 36 – Gráfico para Inferência de Dano – Dados relativos ao material martensítico 77 em varredura com transdutor de 15 MHz.

ÍNDICE DE TABELAS

| Tabela 1 - Relação entre o comprimento de onda e a dimensão de um espalhador para o caso de grãos. | 5 |
|--|----|
| Tabela 2 - Meio material de propagação quanto ao sistema predominante. | 6 |
| Tabela 3 - Espalhamento simples e espalhamento múltiplo. | 6 |
| Tabela 4 – Composição química dos aços inoxidáveis supermartensíticos. | 15 |
| Tabela 5 – Composição química e Propriedades mecânicas dos aços martensítico e supermartensítico. | 35 |
| Tabela 6 - Identificação de Amostras e Tempo de encharque. | 38 |
| Tabela 7 - Especificação técnica dos transdutores empregados na varredura ultra- sônica. | 38 |
| Tabela 8 – Coeficientes $\alpha(i)$ para o Método Shwartz-Saltykov. | 45 |
| Tabela 9 – Propriedades Mecânicas dos aços martensítico e supermartensítico obtidas de modo indireto. | 47 |
| Tabela 10 – Comparativo entre propriedades obtidas em Testes mecânicos e por Ultra-som. | 48 |
| Tabela 11 – Dependência da atenuação com a freqüência - $\alpha = cf^x$ | 59 |
| Tabela 12 – Análise de variância das atenuações dos aços martensítico e supermartensítico. | 62 |
| Tabela 13 - Contagem pelo Método Shwartz-Saltykov- referente à amostra M04. | 71 |
| Tabela 14 - Resumo dos fatores D e constantes C para aços Martensítico eSupermartensítico. | 77 |

A. INTRODUÇÃO

N a década de 70, estimou-se que os custos envolvidos com corrosão, em paises industrializados, giravam em torno de 3,5% do Produto Nacional Bruto e que um

terço desse valor poderia ser economizado pela utilização mais ampla dos conhecimentos e técnicas de monitoramento e controle da corrosão existente (DUTRA, A.C.; NUNES, L. P., 1999).

A regulamentação recente feita por agências governamentais, a crescente competitividade econômica e o impacto sobre a opinião pública de atividades econômicas que deteriorem o meio ambiente estão exigindo um aumento do desempenho das unidades industriais. Este elenco de exigências torna necessária a operação de plantas de petróleo de forma mais econômica, segura e inteligente.

Com o contínuo crescimento da indústria do petróleo movido pela crescente demanda energética, as indústrias do setor iniciaram a exploração, refino e transporte de petróleos mais pesados e de mais alta agressividade. Esta agressividade pode ser explicada pelo alto teor de compostos nitrogenados e sulfurosos presentes em sua composição. O processamento de petróleo pesado pode causar sérios problemas relacionados à deterioração dos materiais metálicos. Uma destas, ocorre pela interação entre o hidrogênio e a parede metálica da tubulação e dos equipamentos. A presença do enxofre (na forma de H₂S) facilita a produção de hidrogênio atômico tornando possível a sua penetração através da parede metálica. Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio difunde-se rapidamente pelos sítios intersticiais e defeitos da rede cristalina, principalmente no aço, mesmo a baixas temperaturas. A existência de descontinuidades como inclusões e até mesmo os contornos de grão, facilitam o acúmulo do hidrogênio atômico, podendo causar falhas prematuras sob carregamento estático, que dependerá apenas da tensão e do tempo.

Tem havido empenhado esforço por parte das comunidades científicas e técnicas de todo o mundo no sentido de compreender, monitorar e controlar os mecanismos que dão origem às falhas induzidas pelo Hidrogênio. Entretanto enquanto não se chega a uma solução plenamente aceitável, a detecção, o monitoramento e a avaliação de tais danos através da Mecânica da Fratura têm sido as ferramentas usuais dos profissionais que respondem pela avaliação de integridade das unidades operacionais. Neste contexto inserem-se os Ensaios Não Destrutivos, como métodos de detecção e monitoramento.

Especificamente no que diz respeito a Danos por Hidrogênio, vários autores (SOREL, 1978), (HASEGAWA, 1988), (KAWANO, 1989), (DOBMANN, 1997) têm apontado o ensaio por ultra-som como a técnica que melhor resultado tem apresentado para detectar e avaliar a evolução dos danos, embora todos concordem que o método ainda é pouco sensível aos estágios iniciais de deterioração. A detecção e caracterização de danos nos materiais impõem um desafio à tecnologia de inspeção e ao seu aparelhamento, pois os beneficios potenciais do monitoramento contínuo ou em serviço dos danos e das propriedades mecânicas são os fortes incentivos para a pesquisa e uso industrial dos métodos de caracterização não destrutiva.

O amplo emprego dos aços da especificação API no transporte de petróleo e gás, tem motivado um crescente interesse no estudo de técnicas de monitoramento de seus desempenhos em operação. As condições de operação cada vez mais agressivas têm exigido a substituição (em certos casos) dos aços C-Mn usualmente empregados, por materiais mais ricos em determinadas ligas (Cr, Ni, Mo) ou mesmo ligas austeníticasferríticas, bem como a aplicação de revestimentos internos sobre aços C-Mn (clads em Inconel 625 ou inconel 825).

Uma categoria de materiais que tem encontrado emprego nas linhas de produção (Flowlines) e mais recentemente nas linhas de transportes (dutos) é a dos aços martensíticos e supermartensíticos respectivamente. Estes aços enquadram-se na especificação API 5CT e caracterizam-se por apresentarem microestrutura martensítica com um teor de cromo em torno de 13% e carbono 0,15-0,22% para aços martensíticos e 0,008%C para os aços supermartensíticos, sendo que este último apresenta a vantagem de poder ser soldado.

A aplicação destes aços está limitada à condição de agressividade do fluido que irão transportar (teores de CO_2 , H_2S , íons CN^- e Cloretos). Um inimigo muito temido no emprego destes aços é o hidrogênio. Sob condições adversas (problemas de soldagem, dureza excessiva, falha no tratamento térmico, erro de seleção do material em função do meio corrosivo real existente, etc.) estes aços podem apresentar trincas devido à fragilização por hidrogênio.

O presente trabalho aborda a caracterização do dano por hidrogênio por meio da detecção e monitoramento deste nos materiais da especificação API 5CT L-80 13Cr utilizando ondas ultra-sônicas.

A motivação para tal estudo é o fato de que as técnicas convencionais de ultra-som (técnica pulso-eco, técnica da razão das velocidades, etc.) são insensíveis à detecção de tal dano no seu estagio inicial. Diminutas indicações passam despercebidas nas varreduras com estas técnicas, uma vez que elas possuem limitada detectabilidade, exigindo portanto o desenvolvimento de metodologias mais refinadas com base quase sempre na análise de sinais.

Recentemente têm sido propostas algumas metodologias: análise ultra-sônica por retroespalhamento, varredura com ondas de creep/medição do tempo de vôo da onda ultrasônica, retro-espalhamento/medição da razão de velocidades da onda ultra-sônica, técnica ultra-sônica de retro-espalhamento avançada - AUBT, Método baseado em TOFD/mapeamento de espessura/retro-espalhamento/razão de velocidades da onda ultrasônica, etc.. Contudo todas estas metodologias apresentam limitações e não se mostram completamente confiáveis.

Como ponto de partida para este estudo foi adotado o trabalho de dissertação para o mestrado de (KRÜGER, 1996) onde o autor consegue mostrar que a existência de espalhadores (trincas) no meio material, decorrentes do dano por hidrogênio, afetam a propagação das ondas ultra-sônicas, causando alteração na amplitude do espectro do pulso ultra-sônico e que a distribuição destes espalhadores pode ser evidenciada por uma representação do comportamento do momento de segunda do espectro de amplitude ao longo de toda extensão do meio material.

A metodologia a ser empregada neste trabalho será a hidrogenação de amostras dos materiais sob investigação em diferentes tempos de permanência para se conferir a eles diferentes graus de dano por hidrogênio. Em seguida, submeter-se-a tais amostras a varreduras ultra-sônicas (transdutores banda larga) de modo a se obter por meio da análise espectral ultra-sônica o comportamento (amplitude x freqüência) do pulso sônico proveniente das mesmas. Através da comparação dos diferentes espectros (amplitude x freqüência) assim obtidos com o espectro de amostras não hidrogenadas (amostras padrão) pretende-se obter diferentes curvas (atenuação x freqüência) capazes de evidenciar os diferentes estágios de danos produzidos no ensaio de hidrogenação. Uma tentativa de ajuste destas curvas a um modelo teórico é feita com o intuito de caracterizar tal dano.

B. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>

I - CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DOS MATERIAS

esta seção são apresentados o conceito de caracterização dos materiais e uma revisão bibliográfica da caracterização dos materiais por meio das ondas ultra-sônicas.

1. Caracterização não Destrutiva

O objetivo usual dos ensaios não destrutivos é detectar e caracterizar descontinuidades que podem interferir na integridade e/ou reduzir a vida em serviço de uma estrutura. Tais descontinuidades incluem, por exemplo, trincas nos metais, delaminações em compósitos, inclusões em cerâmicos, etc.

Contudo, mesmo que uma estrutura possa estar livre de tais descontinuidades, ela ainda pode estar susceptível à falha devido a propriedades mecânicas degradadas ou inadequadas, pois devido à microestrutura e morfologia inadequadas, um sólido pode perder a resistência, tenacidade ou pode exibir resistência degradada ao impacto, fadiga ou à fratura. Por estas razões, é importante haverem métodos não destrutivos para caracterização local ou global das anomalias microestruturais e seus respectivos efeitos sobre as propriedades mecânicas a elas relacionadas.

No campo da pesquisa de materiais, o termo caracterização de materiais é convencionalmente entendido como sendo aquele que envolve alguma forma de teste destrutivo. Entretanto, tem crescido o uso de técnicas não destrutivas na pesquisa de materiais como meio de caracterizá-los (VARY, 1986).

O teste não destrutivo é freqüentemente baseado na necessidade de se detectar descontinuidades críticas com dimensões às vezes especificadas pela mecânica da fratura. A mecânica da fratura e a predição do tempo de vida em serviço, por sua vez, dependem de se assumir um conjunto realístico de propriedades mecânicas, pois a mecânica da fratura pressupõe que a descontinuidade cresce num material, onde são conhecidos seu módulo de elasticidade e rigidez, limite de resistência, tenacidade à fratura e propriedades de fadiga e fluência. Assim sendo, os métodos não destrutivos que possam verificar e caracterizar estas propriedades podem ser usados para validar as predições da mecânica da fratura e tempo de vida.

As técnicas de caracterização não destrutivas podem ser divididas em duas grandes categorias.

À primeira categoria pertencem os métodos cujas medições se correlacionam com o módulo de elasticidade, com a resistência, com a dureza, com a tenacidade e outras propriedades extrínsecas.

À segunda categoria pertencem os métodos cujas medições se correlacionam com fatores morfológicos ou micro-estruturais que governam propriedades tais como as mencionadas anteriormente. Como exemplo pode-se citar a distribuição de tamanho de grão, a anisotropia elástica ou a presença de segundas fases.

2. <u>Caracterização de Materiais por Ultra-Som</u>

Nos sólidos policristalinos, a micro-estrutura e a morfologia têm papel importante na determinação das propriedades mecânicas extrínsecas como a resistência e a tenacidade. O limite de resistência e o limite de escoamento, a ductilidade, a tenacidade e outras propriedades mecânicas são governadas por fatores micro-estruturais que incluem densidade de discordâncias, tamanho de grãos, propriedades nas interfaces dos grãos, impurezas, presença de fases, etc.

Do ponto de vista acústico os materiais utilizados em engenharia são em sua maioria heterogêneos. As heterogeneidades mais comuns a nível micro-estrutural são os grãos, inclusões, micro-trincas, precipitados, porosidades e fibras (no caso de materiais compósitos), portanto são os mesmos fatores micro-estruturais que controlam as propriedades mecânicas dos materiais. Uma heterogeneidade acústica se caracteriza por uma variação da impedância acústica no meio de propagação, ou seja, uma variação nas constantes elásticas e/ou densidade locais. As heterogeneidades micro-estruturais podem ser analisadas de duas diferentes formas do ponto de vista de ultra-som. A primeira, quando o objetivo é somente usar o material como meio ou suporte de propagação da onda. Um exemplo claro desta forma de análise é a medição de espessura por ultra-som. A segunda forma é quando o objetivo é caracterizar heterogeneidades, isto é, caracterizar o material através da análise da interação dos elementos micro-estruturais com o ultra-som. Enquanto no primeiro caso as heterogeneidades fazem parte do meio de propagação, na segunda, estas são os objetos de estudo (KRÜGER, 1999).

3. Interação onda ultra-sônica x Heterogeneidades

As ondas ultra-sônicas são fortemente afetadas pelas propriedades físicas do meio através do qual elas se propagam. Conseqüentemente, o exame do comportamento da onda ultrasônica pode levar a inferências a respeito destas propriedades. A interação do ultra-som com heterogeneidades pode ser avaliada em termos de mudança na velocidade de propagação e da perda de energia por absorção ou espalhamento (atenuação) do sinal ultrasônico (VARY, 1991).

Mudanças na velocidade de propagação da onda e perdas de energia provenientes da interação com a micro-estrutura são dois fatores chaves na determinação das propriedades mecânicas por ultra-som. Variações relativamente pequenas na velocidade e na atenuação estão geralmente associadas a variações significativas nas características micro-estruturais e propriedades mecânicas (VARY, 1991). A absorção e o espalhamento são os dois mecanismos de perda de energia que governam a atenuação ultra-sônica na faixa de freqüências de interesse da maioria dos materiais de engenharia (KRÜGER, 1999). As perdas por absorção envolvem conversões diretas de energia acústica em calor, mecanismo que é essencialmente independente do tamanho, forma e volume do grão. No que tange ao espalhamento, esta perda de energia depende do comprimento de onda ultra-sônica incidente e da densidade e dimensão das heterogeneidades.

Um aprofundamento na teoria do espalhamento da onda elástica nos materiais policristalinos é o assunto do tópico seguinte. Embora, sejam abordados os efeitos das heterogeneidades no meio material sobre a velocidade sônica, maior ênfase será dada aos seus efeitos sobre a atenuação uma vez que este é o parâmetro empregado na caracterização do dano por hidrogênio nesta tese.

4. Teoria do Espalhamento

4.1. Espalhadores

Um espalhador é uma heterogeneidade no meio material cuja característica principal é a diferença entre sua impedância acústica e a do meio que a circunda.

A teoria de espalhamento fundamenta-se na existência de conjuntos de espalhadores embebidos no meio material. Assim sendo, os contornos de grão, os limites entre microconstituintes diferentes, as interfaces matriz/inclusões, matriz/trincas são típicos exemplos de espalhadores em materiais policristalinos (PAPADAKIS, 1981).

4.2. Onda espalhada

Quando uma onda sônica incide sobre uma heterogeneidade acústica (espalhador), esta gera uma outra onda que é chamada de onda espalhada, a qual dá origem ao fenômeno conhecido por *espalhamento*. As grandezas físicas mais importantes relacionadas com o fenômeno de espalhamento são a dimensão do espalhador, o comprimento de onda incidente, a forma geométrica do espalhador, a diferença da impedância acústica entre o espalhador e o meio de propagação e a densidade de espalhadores no meio (KRÜGER, 1999).

4.3. Modelagem Matemática da Teoria de Espalhamento

A teoria do espalhamento de ondas é a base matemática da maior parte dos trabalhos teóricos e experimentais de caracterização de heterogeneidades acústicas existentes no meio material.

A modelagem matemática do fenômeno de espalhamento é um problema bastante complexo cujas soluções analíticas exatas e/ou aproximadas dependem de simplificações nem sempre próximas a problemas práticos, comprometendo muitas vezes as comparações com dados experimentais (KRÜGER, 1999).

Conforme as características do problema de espalhamento a ser analisado, este pode ser classificado quanto:

1. A relação entre o comprimento de onda e tamanho do espalhador.

Tabela 1 - Relação entre o comprimento de onda e a dimensão de um espalhador para o caso de grãos (KRÜGER, 1999).

| Tipo de espalhamento | Campo de predominância | Amplitude da onda espalhada |
|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| Rayleigh | $\lambda >> D$ | $E = C_1 D^3 f^4$ |
| Estocástico | $\lambda pprox D$ | $E = C_2 D f^2$ |
| Difusão | $\lambda \ll D$ | $E = C_3/D$ |

Onde: $\lambda e f$ são o comprimento de onda e freqüência respectivamente;

D é a dimensão do espalhador;

E é amplitude da onda espalhada;

C_i são constantes, que dependem do caso estudado.

2. Quanto ao meio material de propagação: sistemas quase-monofásicos ou bifásicos.

Tabela 2 - Meio material de propagação quanto ao sistema predominante (KRÜGER, 1999).

| Tipo de meio | Campo de | Exemplos | |
|-------------------|--|---|--|
| | predominância | | |
| Quase-monofásicos | $\Delta Z = \Delta(\rho \upsilon) << Z_{matriz}$ | Grãos em sistemas monofásicos | |
| Bifásicos | Qualquer valor de ΔZ | Qualquer valor de ΔZ Poros, segregações, grãos de segunda fas | |
| | | etc. | |

Onde: Z_{matriz} é a impedância acústica da matriz;

 ΔZ é a diferença de impedância entre matriz e espalhador;

v é a velocidade do som no meio;

 $\rho\,$ é a densidade do meio.

3. Quanto à influência ou não de um espalhador em relação aos outros.

| Tipo de | Definição | Campo de | Subdivisão |
|--------------|---|--|---|
| espalhamento | | predominância | |
| Simples | A onda espalhada por uma heterogeneidade não é re- espalhada pelas outras. | Pequenos ΔZ; Densidade de espalhadores pequena; λ >> D | |
| Múltiplo | A onda espalhada é influenciada pela presença de outras heterogeneidades, ou seja, é re-espalhada. | Pequenos ΔZ; Densidade de espalhadores grande; D ≥ λ | Espalhamento de primeira ordem; Espalhamento múltiplo; Difusão. |

Tabela 3 - Espalhamento simples e espalhamento múltiplo (KRÜGER, 1999).

4.4. Espalhamento por uma partícula

A solução para o espalhamento de uma esfera em meio fluido já é conhecida desde os fins do século XIX em teoria desenvolvida por Lord Rayleigh. Neste trabalho foi proposta a aproximação para baixas freqüências (conhecida como aproximação de Rayleigh), onde se determinou a dependência da energia espalhada com a quarta potência da freqüência (RAYLEIGH, 1945).

Soluções para dimensões de espalhadores e freqüências quaisquer foram desenvolvidas na primeira metade do século passado. Pode-se fazer referência aos seguintes trabalhos:

• Espalhamento por partícula rígida em meio fluido (MORSE, 1948);

- Análise teórica e experimental do espalhamento por esferas e cilindros sólidos e elásticos imersos em fluidos (FARAN, 1951);
- Espalhamento por uma esfera sólida e elástica em um meio também sólido e isotrópico (YING e TRUELL, 1956).

Além do modelo para espalhadores elásticos, YING e TRUELL (1956) desenvolveram também modelos para esferas vazias (cavidades) e esferas rígidas. PAO e MOW (1963) mostraram posteriormente que estas condições podem ser derivadas da solução geral para a esfera elástica, bem como de uma esfera de fluido em meio elástico ou de uma esfera elástica em um meio fluido.

A geometria do problema estudado por YING e TRUELL (1956) está ilustrada na figura 1 abaixo, onde uma esfera de raio a que esta centrada na origem do sistema de coordenadas é atingida por uma onda longitudinal de amplitude de deslocamento S se propagando ao longo do eixo z.



Figural – Onda plana com direção paralela ao eixo z incidente sobre esfera elástica centrada na origem (GUBERNATIS, 1977).

| Onde: | |
|---|--|
| S_i = Onda incidente | S_s = Onda espalhada |
| \hat{z} = Amplitude da onda incidente h = número de onda | ω = freqüência angular t = tempo em seg. |

O campo acústico resultante é a soma da onda incidente e da onda espalhada:

$$\left(s_0 = s_i + s_s\right)$$

O conceito de seção de choque total $[\gamma]$ é usado em espalhamento, por relacionar diretamente a quantidade de energia espalhada à energia incidente e podendo ser diretamente relacionado à atenuação. A unidade da seção de choque total é $[m^2]$ e pode ser definida como a razão entre a energia espalhada e a energia incidente.

4.5. Propagação e Espalhamento em Meios Heterogêneos.

A abordagem da influência de espalhadores nas características de propagação em um meio sólido elástico isotrópico com espalhadores de mesmas propriedades foi feita primeiramente por WATERMAN e TRUELL (1961) a partir do modelo estatístico para espalhadores em posições aleatórias proposta por FOLDY (1945). A constante de propagação (β) do meio compósito (matriz e espalhadores) foi derivada como sendo:

$$\frac{\beta}{k} = \left[1 + \frac{2\pi n f(0)}{k^2}\right]^2 - \left[\frac{2\pi n f(\pi)}{k^2}\right]^2 \tag{1}$$

onde
$$\beta = (\omega/c + i\alpha)$$
 (2)

c é a velocidade de fase do meio e α é a atenuação; k é o número de onda da matriz, n é a densidade de espalhadores e $f(0)e f(\pi)$ são funções de direção do espalhamento para os ângulos de zero e 180° respectivamente e podem ser expressas por,

$$f(0) = \sum_{m=0}^{\infty} (-i)^m A_m^*$$
(3)

$$f(\pi) = \sum_{m=0}^{\infty} (-i)^m (-i)^m A_m^*$$
(4)

4.6. <u>A atenuação e a velocidade para uma distribuição de espalhadores</u>

A verificação experimental das variações da atenuação e velocidade em um material heterogêneo tem sido objeto de muitos trabalhos publicados nos últimos anos. Alguns trabalhos que revisam os principais modelos e os comparam a resultados experimentais mostram que os modelos teóricos são bastante adequados para a descrição dos parâmetros de propagação, exceto para os casos de alta concentração de espalhadores, onde o espalhamento múltiplo se torna importante.

LATIFF e FIORE (1975) comparam curvas de velocidade e atenuação experimentais, obtidas em um material constituído de esferas de cobre imersas em uma matriz polimérica, com as previstas pela equação (1) de WATERMAN E TRUELL (1961). Apesar da concordância qualitativa entre teoria e experimentos, quantitativamente constatou-se variações de duas ordens de grandeza menores, tanto para a atenuação quanto para a velocidade por razões não esclarecidas.

ALIG e LELLINGER (1992) utilizando amostras de material compósito tendo como matriz gelatina e diferentes concentrações de esferas de vidro como espalhadores, obtiveram ótima concordância tanto qualitativa quanto quantitativa para atenuação e velocidade entre as expressões de WATERMAN e TRUELL (1961) e os experimentos.

Experimentalmente, os efeitos dos espalhadores na atenuação e velocidade foram separados de outros fatores através da comparação de espectros de fase e amplitude entre uma amostra somente de gelatina e outras contendo espalhadores.

Para o caso da heterogeneidade ser cavidade, como é o caso de materiais porosos, existem vários trabalhos experimentais. Em geral se observa uma relação aproximadamente linear entre a velocidade e a porosidade, e a geometria dos poros pode ser bastante importante na determinação da velocidade. ROSE (1989) propõe um método bastante simples para a caracterização de porosidade em materiais policristalinos, onde o diâmetro médio dos poros (a_p) e sua concentração (c) seriam dados por:

$$a_p = \frac{v}{2\pi f_p} [\text{mm}] \tag{5}$$

$$c = \frac{v\alpha_p}{2\pi k f_p} [\%] \tag{6}$$

onde: v é a velocidade longitudinal para o material

k é uma constante para cada material

 $f_p e \alpha_p$ são a freqüência e o coeficiente de atenuação na transição respectivamente.

A aplicação deste modelo foi feita por WANG *apud* KRÜGER (1999) em alumínio fundido. Os resultados mostraram-se bastante afinados com a teoria. O problema do efeito aditivo da granulação do material depende da relação entre o tamanho de grão e o tamanho dos poros, da velocidade e da anisotropia dos grãos do material. O fator anisotropia é bastante importante e torna bastante limitada a aplicação da técnica para alguns materiais. Para materiais como alumínio é possível atingir, ao menos teoricamente, uma sensibilidade de até 0,1% de concentração de poros da mesma dimensão do grão. Já para materiais ferrosos a sensibilidade de 1% só é possível para poros cinco vezes maiores que o tamanho de grão. AMBARDAR (1995) também mediu o coeficiente de atenuação em função da freqüência e da porosidade do alumínio fundido e achou uma relação linear entre a atenuação e a freqüência na banda pesquisada (2-25MHz), porém com o aumento da porosidade, há um aumento no coeficiente angular desta relação atenuação x freqüência.

O tópico a seguir particulariza o caso dos espalhadores do tipo trincas. No presente trabalho este é o espalhador alvo da investigação e por este motivo uma abordagem mais aprofundada na teoria do espalhamento com base neste espalhador será feita no intuito de dar maior clareza às premissas e escolha do modelo que norteia a etapa de experimentação.

5. Atenuação sônica das ondas elásticas em materiais contendo trincas

Consideremos um sólido infinito, linearmente elástico, isotrópico e homogêneo contendo um defeito volumétrico de geometria arbitrária como mostrado na figura 2. Assume-se que o defeito é também homogêneo, isotrópico e linearmente elástico, e ocupa um domínio V_d dentro de uma superfície regular, limitada e fechada S. As constantes elásticas do defeito são caracterizadas por ρ^0 , λ^0 e μ^0 , enquanto ρ , λ e μ representam as correspondes constantes elásticas do meio material. Aqui, um defeito é definido, embora não precisamente, como uma heterogeneidade cujas constantes elásticas diferem daquelas da matriz e cuja presença perturba a propagação da onda através do meio (GROSS e ZHANG, 1992).



Figura 2 – (a) Defeito Volumétrico (b) Trinca. (GROSS e ZHANG, 1992)

Quando uma onda incide sobre um defeito, são geradas ondas espalhadas. O campo perturbado elasticamente pode ser descrito como a soma do campo da onda incidente e do campo da onda espalhada.

$$u_i = u_i^{in} + u_i^{es}, \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{in} + \sigma_{ij}^{es}$$

O campo da onda incidente $u_i^{in} \in \sigma_{ij}^{in}$ é definido como o campo existente quando o defeito não está presente. O campo da onda espalhada $u_i^{es} \in \sigma_{ij}^{es}$ é induzido pela interação da onda incidente com o defeito. O campo incidente é definido em todo o espaço $V = V_d + V_{\infty}$, enquanto que o campo da onda espalhada é definido apenas em V_{∞} . Assume-se que o meio material está em movimento harmônico, mas o termo $e^{-i\omega t}$ é suprimido em toda a análise, onde ω é a freqüência angular. Ambos os campos, total e parcial, satisfazem as equações:

Linear cinemática $\sigma_{ii} + \rho \omega^2 u_i = 0$ (7)

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(u_{ij} + u_{ji} \right) \tag{8}$$

Lei de Hooke

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{9}$$

Condições limites de continuidade

$$u_i^0(x) = u_i(x), \quad x \in S,$$

$$\sigma_{ij}^0 n_j(x) = \sigma_{ij} n_j(x), \quad x \in S$$

Onde o sobrescrito 0 significa quantidades em V_d , e n_i significa componentes do vetor unitário normal à *S* direcionado para o interior do espaço V_{∞} .

Nesta análise a onda incidente é tomada tanto como sendo uma onda harmônica longitudinal plana da forma:

$$u_{k}^{in}(x,t) = U_{k}^{L} e^{i(k_{L}x_{j}n_{j} - \omega t)}$$
(10)

quanto uma onda harmônica transversal plana da forma:

$$u_k^{in}(\mathbf{x},t) = U_k^T e^{i(k_T \mathbf{x}_j n_j - \omega t)}$$

$$\tag{11}$$

onde n_j são os componentes do vetor propagação da onda n, U_k^L e U_k^T são as amplitudes e k_L e k_T são os números de onda incidente das ondas longitudinal e transversal respectivamente.

A presença do defeito dá origem a uma perturbação na intensidade da onda incidente, uma vez que parte da energia da onda incidente é convertida em energia de onda espalhada. Para descrever os efeitos do defeito na redução da energia da onda incidente, a seção transversal de espalhamento (seção de choque) γ é introduzida como:

$$\gamma = \frac{\left\langle P^{es} \right\rangle}{\left\langle I \right\rangle} \tag{12}$$

onde $\langle P^{es} \rangle$ representa o fluxo médio de energia espalhada em um período $T = 2\pi/\omega$, e $\langle I \rangle$ representa a intensidade média de energia da onda incidente. Para uma onda harmônica longitudinal plana definida pela equação 10 a intensidade média é dada por

$$\langle I \rangle = \frac{\rho \omega^3}{2k_I} U_k^L U_k^{L*} \tag{13}$$

enquanto que para uma onda harmônica transversal plana definida pela equação 11 é determinada por

$$\left\langle I\right\rangle = \frac{\rho\omega^3}{2k_L} U_k^T U_k^{T*} \tag{14}$$

onde o asterisco, representa o complexo conjugado. O fluxo médio de energia da onda espalhada $\langle P^{es} \rangle$ pode ser expressa por

$$\langle P^{es} \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[i \omega \int_{S} \sigma_{ij}^{es} (u_{i}^{es}) * n_{j} dS \right]$$
 (15)

O fluxo médio de energia espalhada $\langle P^{es} \rangle$ descreve a energia espalhada em todas as direções e assim, a perda de energia da onda incidente a expensas de sua interação com a trinca.

A seção transversal de espalhamento (seção de choque) γ é de particular importância na presente análise e está diretamente relacionada com o coeficiente de atenuação, como será visto na seção seguinte.

6. Distribuição de defeitos e o Coeficiente de atenuação

Consideremos agora a distribuição de micro-defeitos embebidos num meio sólido, homogêneo, isotrópico e linearmente elástico, como mostrado na figura 3. Dependendo da distribuição estatística e da orientação dos micro-defeitos dispersos, o sólido poderá exibir um comportamento macroscópico isotrópico ou anisotrópico. A propagação de ondas em tais meios heterogêneos é muito complexa, sendo impraticável ou mesmo impossível estudar os eventos locais próximos a defeitos individuais.

Geralmente é suficiente descrever a resposta média global do material. Uma aproximação para fazê-lo é a chamada aproximação do meio efetivo, a qual tem sido usada extensivamente na literatura. Esta aproximação será usada nesta análise.

Consideremos um Elemento de Volume Representativo (EVR) como mostrado na figura 3b, o qual é grande o bastante quando comparado com as dimensões características da microestrutura do material incluindo os micro-defeitos, mas é pequeno o bastante quando comparado com as dimensões do sólido a que pertence. A propagação da onda neste EVR heterogêneo envolve espalhamento de onda devido à presença de defeitos, os quais retiram energia da onda incidente. Conseqüentemente a intensidade da onda decresce ou atenua-se, embora a matriz e os defeitos sejam perfeitamente elásticos e não dissipem energia. Do mesmo modo, a presença dos micro-defeitos muda a velocidade efetiva da onda, a qual é dependente da freqüência. Estes dois fenômenos, conhecidos como atenuação e dispersão, são muito similares àqueles apresentados pela propagação de ondas em meios homogêneos e linearmente viscoelásticos. Devido a esta similaridade, é intuitivo substituir o EVR originalmente heterogêneo por um Meio Efetivo Equivalente (MEE) o qual é tão homogêneo e linearmente visco-elástico quanto o EVR. Este procedimento, geralmente denominado técnica de "homogeneização", baseia-se em assumir que ambos os elementos, o originalmente contendo micro-defeitos (EVR) e o sem defeitos (MEE) deverão apresentar a mesma resposta sob as mesmas condições de carregamento dinâmico. Em princípio, nós podemos determinar primeiro as constantes dinâmicas efetivas e então calcular as características correspondentes da onda propagada (atenuação e velocidade de fase).



Figura 3 – (a) Sólido com micro defeitos (b) Elemento de Volume Representativo (c) Meio Efetivo Equivalente (GROSS e ZHANG, 1992).

Por simplicidade, consideremos a propagação de uma onda longitudinal plana na direção positiva x_3 . Supondo que a energia da onda que chega à parte inferior do EVR é $S\langle I \rangle_i$, e a energia da onda que sai no topo é $S\langle I \rangle_0$, então o balanço de energia fornece:

$$S\langle I\rangle_0 = S\langle I\rangle_i - \langle P_i^{es}\rangle \tag{16}$$

onde *S* representa as superfícies do fundo e do topo do EVR e $\langle P_i^{es} \rangle$ representa a perda total de energia devido a interação da onda incidente com os defeitos dentro do EVR. Os sub-índices "ī"e "o" significam entrada e saída respectivamente.

$$\left\langle P_i^{es} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle P_i^{es} \right\rangle \tag{17}$$

onde a soma estende-se a todos os defeitos no EVR. Em geral, é muito difícil determinar exatamente a perda de energia total $\langle P_i^{es} \rangle$, uma vez que o processo de espalhamento múltiplo ocorre. Para simplificar nossa análise, nós adotaremos aqui uma aproximação a qual negligencia a interação ou o efeito do múltiplo espalhamento entre micro-defeitos individuais. Neste caso a perda total de energia pode ser aproximada por:

$$\langle P_i^{es} \rangle \approx N\{\gamma\} \langle I(x,\omega) \rangle$$
 (18)

no qual $\{\gamma\}$ é a seção transversal de espalhamento média (seção de choque média) com respeito ao tamanho do defeito e orientação. Substituindo (18) em (16). temos

$$\langle I \rangle_{0} = \langle I \rangle_{i} - \frac{N}{S} \{\gamma\} \langle I(x, \omega) \rangle$$
⁽¹⁹⁾

Vamos agora considerar o MEE. A propagação de onda neste meio pode ser convenientemente descrita por um número de onda complexo

$$K(\omega) = \frac{\omega}{\overline{c(\omega)}} + i\alpha(\omega) \tag{20}$$

onde $\overline{c}(\omega)$ é a velocidade efetiva (fase) da onda e $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de atenuação. A partir da equação (20) a propagação da onda harmônica viscoelástica na direção positiva de x_3 pode ser expressa como;

$$u_{k}(x,\omega) = U_{k}(\omega)e^{i[k(\omega)x_{3}-\omega t]} = U_{k}(\omega)e^{-\alpha x_{3}}e^{i\omega[x_{3}/\bar{c}(\omega)-t]}$$
(21)

no qual $U_k(\omega)$ é um fator de amplitude. Com α positivo a equação (21) descreve uma onda plana harmônica com amplitude decrescente. A intensidade média temporal desta onda pode ser escrita como:

$$\langle I(x,\omega)\rangle = \langle I(x,\omega)\rangle_i e^{-2\alpha x_3}$$
 (22)

o que conduz a

$$\frac{\partial \langle I \rangle}{\partial x_3} = -2\alpha \langle I(x, \omega) \rangle \tag{23}$$

Assim a intensidade da onda no topo do Meio Efetivo Equivalente (MEE) é:

$$\langle I(x,\omega)\rangle_0 = \langle I(x,\omega)\rangle + \frac{\partial\langle I\rangle}{\partial x_3} dx_3 = \langle I\rangle_i - 2\alpha \langle I(x,\omega)\rangle dx_3$$
 (24)

Uma vez que a energia emergente no topo do Elemento de Volume Representativo (EVR) deve ser igual à proveniente do Meio Efetivo Equivalente (MEE), nós obtemos a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{2}n\{\gamma\} \tag{25}$$

onde $n = N/(dx_3S)$ representa a densidade de defeitos (número de defeitos por unidade de volume). A equação (25) implica que o coeficiente de atenuação α é simplesmente

determinado pela seção transversal de espalhamento média (seção de choque média) $\{\gamma\}$ e o número de densidade *n* de defeitos. A deficiência desta formulação é claramente negligenciar a interação entre defeitos individuais, a qual se torna cada vez mais importante à medida que a densidade de defeitos *n* aumenta. Assim a presente formulação somente é válida para defeitos distribuídos de forma dispersa sendo desfavorável à grandes concentrações. Resultado correspondente foi encontrado por WATERMAN e TRUELL (1961) para ondas acústicas e constatado mais tarde como verdadeiro também para ondas elásticas por PIAU (1979).

7. Modelo para espalhadores do tipo Trincas – J.A.Hudson

Com base na formulação acima, HUDSON (1981) partindo das equações de KELLER *apud* HUDSON (1981) para o caminho médio entre inclusões em sólidos, determinou a seção transversal de espalhamento (γ = seção de choque) para trincas alinhadas (paralelas à superfície de varredura) em materiais sólidos e para trincas orientadas aleatoriamente (randomicamente posicionadas com relação a superfície de varredura) também em materiais sólidos.

A equação encontrada para a varredura com ondas longitudinais tem a seguinte formulação:

$$\gamma = \left(\frac{a^3\omega^2}{\delta^2}\right)^2 \frac{(\delta/\beta)}{15\pi} \left[\left(\overline{\Psi_{11}}\right)^2 \sin^2 2\theta \left(\frac{3}{2} + \frac{\beta^5}{\delta^5}\right) + \left(\overline{\Psi_{33}}\right)^2 \left(\frac{\delta^2}{\beta^2} - 2\sin^2\theta\right)^2 \times \left(2 + \frac{15}{4}\frac{\beta}{\delta} - 10\frac{\beta^3}{\delta^3} + 8\frac{\beta^5}{\delta^5}\right) \right]$$
(26)

A partir desta expressão, Hudson pôde deduzir as seguintes equações para os coeficientes de atenuação relativos a trincas alinhadas e trincas aleatoriamente distribuídas:

Trincas alinhadas

$$\alpha_{AI} = \frac{\omega}{\beta} \left(na^3 \left(\frac{a\omega}{\delta} \right)^3 \frac{1}{30\pi} \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \left(\overline{\Psi_{11}} \right)^2 \cos^2 2\theta + \left(2 + \frac{15}{4} \frac{\beta}{\delta} - 10 \frac{\beta^3}{\delta^3} + 8 \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \left(\overline{\Psi_{33}} \right)^2 \sin^2 2\theta \right]$$
(27)

Trincas aleatoriamente distribuídas

$$\alpha_{Ran} = \frac{\omega}{\beta} \left(na^3 \left(\frac{a\omega}{\delta} \right)^3 \frac{4}{(15)^2 \pi} \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \left(\overline{\Psi_{11}} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(2 + \frac{15}{4} \frac{\beta}{\delta} - 10 \frac{\beta^3}{\delta^3} + 8 \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \frac{\delta^4}{\beta^4} \times \left(\frac{15}{4} - 10 \frac{\beta^2}{\delta^2} + 8 \frac{\beta^4}{\delta^4} \right) \left(\overline{\Psi_{33}} \right)^2 \right]$$
(28)

onde:

- $n = N^{o}$ de trincas por unidade de volume;
- a = Raio médio da trinca;
- ω = Freqüência angular;
- δ = Velocidade da onda longitudinal;
- β = Velocidade da onda transversal;

 $\overline{\psi}_{11} e \overline{\psi}_{33}$ = Fator que relaciona as constantes elásticas (constantes de Lamé);

$$\overline{\psi}_{11} = \frac{16}{3} \left(\frac{\lambda + 2\mu}{3\lambda + 4\mu} \right) e \ \overline{\psi}_{33} \frac{4}{3} \left(\frac{\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right) \quad (29) \ e \ (30)$$

<u>II- OS AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS NO UNIVERSO DAS LIGAS</u> <u>RESISTENTES À CORROSÃO - (CRA)</u>

N esta seção são apresentados os aços supermartensíticos utilizados recentemente no setor UPSTREAM (produção) da cadeia do petróleo e objeto de estudo deste trabalho. Inicialmente faz-se um levantamento histórico da utilização das ligas CRA no transporte de óleo e gás e em seguida uma revisão bibliográfica das propriedades mecânicas, resistência à corrosão e comportamento do aço supermartensítico em ambientes contendo hidrogênio.

1. Introdução

Nos primórdios a produção de petróleo empregava em sua totalidade artefatos de aço carbono inclusive para tubos de produção (downhole tubes). Esta adoção era satisfatória uma vez que o óleo tende a formar uma camada protetora sobre a superfície do aço, inibindo assim a corrosão.

Em termos gerais, os poços de petróleo tendem a não ser altamente corrosivos, pelo menos é o que ocorre nos primeiros anos de produção. À medida que o tempo passa, os poços de petróleo tendem a produzir quantidades crescentes de água e gradualmente este filme na superfície torna-se menos efetivo e os poços com alta formação de água podem ser bastante corrosivos.

Em contraste, os poços de gás não têm o mesmo beneficio do filme protetor de óleo. À medida que o gás é produzido, a partir do poço ele é gradualmente esfriado desde a temperatura do fundo do poço até a temperatura da superficie. Este resfriamento é acompanhado de condensação do vapor d'água existente no gás. O condensado de vapor d'água contém gases ácidos dissolvidos, CO_2 e H₂S. O pH resultante da condensação do vapor situa-se tipicamente entre 3,5 e 4,2 e as taxas de corrosão do aço carbono comum podem ser muito altas, algumas vezes vários milímetros por ano (SMITH e CELANT, 2002). É uma prática comum controlar esta corrosão através da adição de inibidores químicos aos fluidos do poço. Entretanto existem alguns problemas práticos e algumas questões econômicas em fazê-lo. Em alguns projetos:

- O projeto do poço não permite a injeção de inibidores;
- > A taxa de corrosão é muito alta mesmo com injeção de inibidores;
- > O custo acumulativo da compra de inibidores a cada ano torna-se excessivo;
- Alta confiabilidade é requerida no sistema de injeção de inibidores o que nem sempre pode ser garantido;
- As questões de disposição ambiental dos inibidores são preocupantes e dispendiosas.

Em tais casos, a escolha normal de material para as tubos de produção são os Corrosion Resistant Alloys (CRA). Os CRA's têm mostrado maior confiabilidade que o aço carbono com adição de inibidores pois têm em geral um menor custo do ciclo de vida e não causam impacto ambiental devido a não necessidade de utilização dos inibidores (SMITH, 2001).

Os CRA são uma categoria de ligas resistentes à corrosão composta pelos seguintes grupos de materiais: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis

martensíticos, aços inoxidáveis duplex (austenítico-ferrítico), ligas de níquel, ligas Co-Ni-Cr-Mo, ligas Co-Ni-Cr-W e ligas de titânio. Dentre estes, apenas os aços inoxidáveis duplex, aços inoxidáveis martensíticos e aços C-Mn com revestimento interno (clad) em ligas de níquel têm sido utilizados no setor upstream (produção) da indústria do petróleo.

2. Histórico do uso dos CRA's na indústria de Óleo & Gás

Considerando as primeiras aplicações de linhas de produção em aços resistentes a corrosão (CRA) no período de 1975 a 1980, a companhia alemã NAM (Nederlandse Aardolie Maatschappij) foi a pioneira em adotar o seu uso. Neste período, 7 dutos de gás cladeados internamente com aço inoxidável AISI 316L (comprimento total de 7,7 km) e quatro linhas em aço inoxidável duplex (comprimento total de 13 km) foram instalados, sendo que duas dentre as quatro linhas em aço duplex foram os primeiros dutos em CRA operando em offshore.

A seleção destes materiais nesta época deveu-se a problemas de corrosão que estavam sendo enfrentados por aquela empresa causados por CO_2 produzido juntamente com o gás. Embora os aços inoxidáveis padrão AISI 304L e AISI 316L fossem imunes à corrosão neste meio, eles eram inadequados para a alta pressão das linhas de produção devido ao seu baixo limite de escoamento (160-180 MPa). Entretanto o seu uso como clad sobre um costado mecanicamente mais resistente (API 5L X52 foi usado nas primeiras linhas de produção – limite de escoamento 360MPa) permitia a redução da espessura de parede em aproximadamente 50% quando comparado ao uso do aço inoxidável sólido. Isto representava beneficios práticos na redução de peso e tempo de soldagem, além de menor custo de material (SMITH e CELANT, 2002).

Similarmente o aço inoxidável duplex 3RE60 (18,5%Cr - 4,5%Ni - 2,6%Mo - 0,07%N - 1,6%Si, 1,5%Mn - 0,030%P[Max.] - 0,015%S[Max.] - 0,030%C[Max.]), já em uso por algumas fábricas de tubos, devido a sua resistência à corrosão em meio rico em CO_2 e ao seu alto limite de escoamento, tipicamente 450MPa, propiciou a redução de espessura de parede, tornando economicamente viável sua escolha.

As duas primeiras linhas offshore em duplex foram feitas da liga 3RE60, mas este material foi rapidamente superado pelo aço inoxidável duplex DIN 1.4462 (22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C), o qual tem limite de resistência à tração de 770 MPa, limite de escoamento próximo de 515 MPa e é conhecido internacionalmente como UNS S31803.

Já nos fins de 1990 havia acima de 238 km de dutos instalados em 34 diferentes projetos, fabricados em aço inoxidável duplex. A maioria destes projetos foi estabelecida na Dinamarca, mas uma série distribuiu-se ao longo do desenvolvimento do Mar do Norte, tanto no reino Unido como setores da Noruega. O crescimento do uso do aço inoxidável duplex na década de 1990 foi fenomenal, com mais de 1136 km instalados para o transporte de óleo e gás até o ano 2000.

Paralelo à aplicação dos aços inoxidáveis duplex, num período de 20 anos, o uso dos tubos C-Mn com clad também experimentou constante crescimento. Em muitos dos casos o clad era uma alternativa técnica direta ao uso do aço duplex. Entretanto as condições na indústria de óleo e gás não permanecem constantes e ao longo do tempo os reservatórios que passaram a ser explorados apresentaram-se cada vez mais corrosivos. Algumas das condições encontradas no final da década de 80 foram consideradas altamente corrosivas tanto para tubos cladeados em aço AISI 316L como para aços duplex, devido aos crescentes níveis de H_2S na corrente de gás, tornando o meio altamente ácido (sour).

A grande versatilidade do tubo cladeado internamente está em ser capaz de se mudar a camada de material que está em contato com o gás por outro material mais adequado à nova condição de agressividade. A partir de 1986 houve um acentuado uso do clad em liga de níquel - incoloy 825 (38-46%Ni, 19,5-23,5%Cr, 2,5-3,5%Mo, 1,5-3%Cu, 0,6-1,2%Ti e Fe>22%) o qual é o material normalmente selecionado para meios ácidos. Pelos idos de 1991 a quantidade de tubos cladeados com incoloy 825 já superava a quantidade, até então em uso, com clad em AISI 316L.

A primeira aplicação do aço inoxidável martensítico para linhas de produção foi feita pela Móbil no campo de Arun na Indonésia. Ao longo de 13 anos, a partir de 1981, mais de 28 km de aço inoxidável martensítico (13%Cr) foram instalados.

O aparecimento em 1996, de aplicações de aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr com baixíssimo teor de carbono (< 0,02%), ligados em diferentes graus e soldáveis, mudou significativamente o uso deste material, que já vinha sendo usado há muitos anos como tubo de produção (downhole tubes) com ligação através de rosqueamento. A este novo material foi dada a designação de supermartensítico ou super 13Cr.

O "Super 13Cr" ou supermartensítico estabeleceu-se como uma excelente escolha econômica para o combate a corrosão em meios mediamente ácidos e sujeitos a CO₂. Quando comparado aos demais CRA's, os "Super 13Cr" são bem mais baratos, não somente pelo menor conteúdo em liga quando comparado aos aços duplex, mas também por eles poderem ser produzidos em larga escala em alguns dos maiores sistemas de produção de tubos do mundo, os quais possuem maior produtividade que a maioria dos que produzem tubos inoxidáveis internacionalmente. Não é surpresa, a aplicação deste material ter sido substancial no exterior (aproximadamente 650 km), no período de 1996 a 2002.

3. Supermartensíticos - Propriedades Mecânicas e Resistência a Corrosão

Composição Química e Microestrutura

A figura 4 a seguir é o esquema clássico do diagrama de Schaefler, por meio do qual se pode estimar a microestrutura de um aço inoxidável fundido de acordo com sua composição. Diversos autores têm apontado correlações entre a composição química e estrutura metalúrgica dos materiais, mas as linhas básicas deste pseudodiagrama de fase não se movem e assim o diagrama não pode ser usado para assegurar vários estágios da vida de um material, tais como as estruturas formadas durante a solidificação rápida ou lenta na fundição ou soldagem, ou estruturas resultantes do trabalho mecânico deste material (TOUSSAINT e DUFRANE, 2002).



Figura 4 – Posicionamento do aço inoxidável supermartensítico no diagrama de Schaefler (TOUSSAINT e DUFRANE, 2002).

Na verdade, a arte de projetar uma liga supermartensítica é um ato de balanceamento metalúrgico apenas dentro da área martensítica, mas quase nos limites onde a ferrita e/ou a austenita podem se formadas (ver figura 4). As principais razões para isto são a obtenção de boas propriedades mecânicas usando elementos de liga formadores de ferrita e austenita, enquanto se limita o custo da liga. Ao mesmo tempo as propriedades de corrosão desejadas devem ser obtidas pelo uso efetivo de uma mistura cuidadosa de elementos de liga apropriados para este propósito. Outros requisitos fundamentais são a redução do carbono e do nitrogênio para melhorar a soldabilidade e a necessidade de se assegurar a extrema limpeza do aço para obtenção de boa tenacidade. E por fim, aços supermartensíticos, sendo temperados e revenidos, devem ser submetidos a um correto tratamento térmico, particularmente o tratamento térmico de revenimento. Um aspecto

muito prático é que as ligas supermartensíticas podem tolerar facilmente sucessivos tratamentos térmicos sem perda de suas propriedades mecânicas originais.

Embora ainda existam alguns poucos pontos a se dominar, já existe atualmente um entendimento razoável de como os aços supermartensíticos se comportam, sob os vários tratamentos a que eles podem ser submetidos. Qualquer grande fabricante deste aço pode oferecer suficiente informação em como tratar seus materiais a fim de serem obtidas ótimas propriedades para a adequada aplicação. A família dos supermartensíticos situa-se nos limites entre a área martensítica e a área ferrítica-martensítica (figura 4), com graus variando desde a zona limite da austenita para os graus mais altos X80-(12Cr 6,5Ni 2,5 Mo) à um ponto mais inferior para os graus médios X80-(12Cr 4,5Ni 1,5Mo) indo até a estabilidade martensítica para os graus mais baixos X80-(11Cr 2Ni).

O balanço químico principal é escolhido em parte para evitar um excessivo uso de microligantes promotores da fase gama e por outro lado para evitar a ferrita na estrutura, a qual prejudica as propriedades mecânicas e de corrosão.

A **Tabela 4** apresenta a composição química dos supermartensíticos citados anteriormente. A composição nela estabelecida foi elaborada para que as melhores propriedades mecânicas pudessem ser alcançadas ao mesmo tempo em que uma boa soldabilidade e resistência à corrosão. Os pontos marcantes destas ligas são a baixa dureza devido aos baixos teores de carbono e nitrogênio e a limpeza das ligas devido aos baixos teores de enxofre e fósforo que ajudam na obtenção de melhor tenacidade a baixa temperatura.

| | X80-11Cr 2 Ni | X80-12Cr 4.5 Ni 1.5Mo | X80-12Cr 6.5 Ni 2.5Mo |
|----|---------------|-----------------------|-----------------------|
| С | 0.008 | 0.008 | 0.008 |
| Mn | 1.8 | 1.9 | 1.9 |
| Р | 0.020 | 0.020 | 0.020 |
| S | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Si | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| Cu | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| Ni | 2.3 | 4.8 | 4.8 |
| Cr | 10.8 | 11.8 | 11.8 |
| Mo | - | 1.5 | 2.4 |
| Ν | 0.009 | 0.009 | 0.009 |

Tabela 4 – Composição química dos aços inoxidáveis Supermartensíticos.

As melhores propriedades mecânicas são obtidas por uma apropriada história de têmpera e revenimento, a qual sugere algumas precauções que devem ser levadas em conta nos processos de soldagem a fim de evitar o comprometimento destas propriedades. Ver figuras 5 e 6. As melhores propriedades são obtidas quando o revenimento ocorre próximo a temperatura da linha AC₁, a qual para estas ligas está em torno de 580°C a 650°C. As propriedades mecânicas são também comprometidas quando a temperatura de revenimento é muito alta, devido a uma formação adicional de austenita instável que se transforma em martensita tanto durante o resfriamento quanto nos trabalhos mecânicos posteriores. Felizmente, o material é projetado de tal forma que uma recuperação total das propriedades mecânicas pode ser conseguida através da aplicação de um correto ciclo de têmpera e revenido para restauração.



Figura 5 – Efeitos no limite de resistência e no limite de escoamento à temperatura ambiente. a) Efeito da temperatura de revenimento b) Efeito do tempo de revenimento (TOUSSAINT e DUFRANE, 2002).

As figuras 5a e 5b comprovam que as melhores propriedades mecânicas são obtidas pela escolha dos melhores tempos e temperatura de revenimento.



Figura 6 – Curva de transição de teste de impacto. a) Amostra de material com 28 ppm de enxofre. b) Amostra de material com 9 ppm de enxofre. (TOUSSAINT e DUFRANE, 2002).

As figuras 6a e 6b mostram que o material é intrinsicamente resistente ao impacto mesmo a temperaturas muito baixas, não apresentando uma acentuada transição dútil-frágil. Valores de energia de 100J em ensaios de Charpy-V transversal a -40°C são facilmente alcançados desde que o material esteja devidamente limpo.

4. <u>O hidrogênio e os aços inoxidáveis Supermartensíticos</u>

Os aços supermartensíticos são materiais economicamente atrativos para tubos de produção (downhole tubes) e dutos (pipelines) que requeiram resistência à corrosão em meios levemente ácidos (midly/slight sour). Atualmente há um determinado número de problemas técnicos que ameaçam a expansão do seu uso, tais como: corrosão intergranular / corrosão sob tensão nas zonas afetadas termicamente de juntas soldadas (SSC/SCC), trincamento por hidrogênio durante a fabricação (HIC) e trincamento por hidrogênio associado a tensões de tração (SOHIC).

Uma das principais preocupações durante os primeiros desenvolvimentos dos aços inoxidáveis supermartensíticos foi assegurar a resistência ao trincamento devido a ação do H_2S – sulfide stress cracking (SSC) em ambientes levemente ácidos, com um interesse particular para a zona afetada termicamente.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem limite de resistência da ordem de 650-750MPa (95-110ksi). Operações de fabricação tais como o reeling¹, dobramento e soldagem podem aumentar localmente este valor. Conseqüentemente, embora sua tenacidade seja boa mesmo na zona afetada termicamente, a combinação de alta resistência e microestrutura martensítica torna estes materiais susceptíveis a várias formas de fragilização por hidrogênio, por exemplo, a partir da soldagem, proteção catódica ou por serviço em meio ácido.

À temperatura ambiente o coeficiente de difusão do hidrogênio no aço supermartensítico é baixo quando comparado ao do aço carbono e isto pode afetar a cinética de várias formas de fragilização por hidrogênio. Admite-se entretanto, que as falhas devidas a SSC são um fenômeno de fragilização por hidrogênio e que a sensibilidade é maior em torno da temperatura ambiente.

A melhoria da resistência a corrosão tem sido obtida com o aumento do teor de Mo, juntamente com o aumento do teor de níquel a fim de prevenir a presença da ferrita- δ . Os diferentes graus podem ser categorizados em três famílias:

- Baixo: 10-12Cr 2,5 Ni
- Médio: 11-13Cr 4-5Ni 1-2Mo
- Alta: 11-13Cr 6-7Ni 2-3Mo

¹ Operação realizada em trabalho de instalação de dutos submarinos, que consiste em enrolar em um carretel (reel), trechos extensos de tubulação de aço, a fim de possibilitar seu lançamento ao mar de forma contínua, reduzindo ao máximo o número de soldas executadas in loco..

III- MECANISMOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO

1. Introdução

O termo "Dano por Hidrogênio" tem sido usado para designar um variado número de processos degenerativos em metais nos quais a capacidade de carregamento do metal é reduzida devido a presença do hidrogênio, geralmente combinada a tensões de tração aplicadas ou residuais (KIM, 1986). Embora ocorra mais freqüentemente nos aços carbono e aços baixa-liga, muitos metais e ligas são susceptíveis ao dano por hidrogênio.

Por ser o hidrogênio o átomo de menor raio atômico e um dos mais abundantes elementos na natureza e poder vir a originar-se durante a produção, processamento e serviço dos metais, o dano por hidrogênio pode se desenvolver numa ampla variedade de ambientes e circunstâncias.

Os tipos específicos de danos por hidrogênio, alguns dos quais ocorrem somente em ligas específicas sob condições específicas, são (KIM, 1986) :

- Fragilização por hidrogênio
- Empolamento por hidrogênio
- > Trincamento por precipitação de hidrogênio internamente
- Ataque por hidrogênio
- Trincamento pela formação de hidreto

Os três primeiros tipos são usualmente observados a temperaturas ambientes e estão intimamente ligados um ao outro. O dano por hidrogênio usualmente se manifesta como fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência e como empolamento por hidrogênio em aços de baixa resistência.

A precipitação de hidrogênio no interior do metal se dá devido à solubilidade e a difusividade do hidrogênio no aço decrescer acentuadamente com a diminuição da temperatura. Quando uma seção espessa de um aço contendo hidrogênio a elevada temperatura é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, o hidrogênio remanescente no aço combina-se para formar molécula de H_2 . A pressão do hidrogênio molecular é geralmente grande o bastante para produzir trincas internas.

O ataque por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em temperaturas elevadas no qual o hidrogênio reage com o substrato metálico ou com os elementos de liga do mesmo formando por exemplo o metano (CH₄).

Um grande número de elementos de transição e terras raras forma hidretos e a formação de hidretos metálicos pode resultar em trincamento da matriz.

2. Fontes de Hidrogênio

Falhas à temperatura ambiente em algumas ligas são geralmente atribuídas à fragilização por hidrogênio. Quando o hidrogênio evolui catodicamente por sobre a superfície de um material, seja por corrosão ou por carregamento catódico, a presença do H_2S (e outras substâncias, tais como aqueles que contenham cianetos e arsênio) tende a facilitar a penetração do átomo de hidrogênio no metal mais do que fomentar a formação de moléculas de hidrogênio que certamente não conseguem entrar no material. Explica-se este fato através do seguinte fenômeno:

A exposição do aço ao gás sulfídrico favorece as reações de oxidação do ferro (equação 31) e redução do hidrogênio (equação 32), que caracterizam o processo corrosivo que passa a ocorrer. Uma vez instalado o processo corrosivo, este dá origem a um filme superficial de Fe_xS_y (equação 33), além de hidrogênio atômico H^0 , como pode ser observado nas reações abaixo.

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{31}$$

$$2H^+ + 2e^- \to 2H^0 \tag{32}$$

$$Fe + H_2 S \to FeS + 2H^0 \tag{33}$$

Havendo a presença de íons CN^- o processo é acelerado pois o mesmo reage com o filme de sulfeto de ferro regenerando-o a H₂S (equação 34). Assim, o gás sulfídrico regenerado torna a reagir com o ferro gerando ainda mais hidrogênio atômico.

$$FeS + 6CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_{6}^{4-} + S^{2-}$$

$$(34)$$

Depois de gerado, o hidrogênio atômico está pronto para ser adsorvido² e logo absorvido pelo material mesmo em temperatura ambiente. Uma vez que o reticulado cristalino possui defeitos, estes por favorecimento energético irão aprisionar o hidrogênio.

Assim sendo, o hidrogênio atômico penetra nos metais e se difunde rapidamente pela malha cristalina. Portanto, qualquer processo capaz de produzir hidrogênio atômico na superfície do metal possibilitará a absorção do mesmo.

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.

3. Permeação do Hidrogênio

O processo de permeação do hidrogênio se dá pela difusão intersticial.

A difusão é o mecanismo pelo qual átomos buscam, aleatoriamente, um decréscimo de sua energia livre, como meio de balanceamento do gradiente de concentração (B) na solução. Por este processo os átomos de hidrogênio tenderão a caminhar no sentido de sua menor concentração, dando origem assim a um fluxo (J_B) em direção ao interior do metal.

² Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gássólido, solução-sólido, solução-gás, solução α -solução β . Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A *adsorção física* é não-específica, rápida e reversível. O *adsorbato* encontra-se ligado à superficie somente por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A *adsorção química* é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas.
A relação entre o fluxo e o gradiente de concentração de um sistema estacionário é conhecida como a Primeira Lei de Fick (equação 35).

$$J_X = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{35}$$

onde $D([m^2.s^{-1}])$ é conhecido como coeficiente de difusão do soluto intersticial. Em geral os sistemas têm a concentração de seus elementos em difusão variando com o tempo, conseqüentemente o gradiente de concentração passa a variar com o tempo e por sua vez o mesmo acontece com o fluxo.

A presença de descontinuidades interfere na mobilidade dos átomos no seio do material, assim como a variação da temperatura afeta significativamente a densidade de sítios de aprisionamento. Isto implica em alterações da magnitude do coeficiente D.

Do mesmo modo a solubilidade do hidrogênio no material depende de fatores como a microestrutura da matriz, temperatura, estado de tensões e deformação plástica, etc. Alterações, sobretudo na temperatura, podem causar impacto sobre a solubilidade e provocar mudanças no estado de tensões residuais ou locais.

4. Efeitos do Hidrogênio Sobre as Propriedades Mecânicas dos Materiais.

Muitos fatores afetam o comportamento das ligas ferrosas em ambientes contendo hidrogênio.

Concentração de hidrogênio, temperatura, tratamento térmico, microestrutura, nível de tensões (aplicada e de escoamento) e ambiente são fatores primários envolvidos.

O efeito quantitativo da influência do Hidrogênio nos metais é difícil obter. Entretanto, a partir da análise qualitativa, os efeitos do hidrogênio têm sido bem documentados na literatura (KIM,1986).

Os aços carbono e aços baixa-liga podem falhar por variados tipos de danos por hidrogênio. A fragilização por Hidrogênio é geralmente encontrada em aços de alta resistência, especialmente quando o limite de resistência está acima de 1034 MPa.

Os aços martensíticos e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação têm um alto limite de resistência e estão sujeitos a fragilização por hidrogênio. A susceptibilidade ao trincamento cresce com o limite de escoamento e quase todos os ambientes corrosivos podem causar falha pela fragilização por hidrogênio.

A presença do hidrogênio no aço reduz a sua ductilidade e poderá levar à falha prematura sob carregamento estático. O aço pode ser fragilizado por uma mui pequena quantidade de hidrogênio, geralmente poucos ppm's, assim como o mecanismo de falha pode ser acompanhado de uma mui pequena deformação plástica

IV- DETECÇÃO DE DANOS POR HIDROGÊNIO

N esta seção serão apresentados os principais métodos de detecção dos danos por Hidrogênio.

Primeiro são apresentadas as técnicas de detecção de danos de aplicação geral. Posteriormente são abordadas de maneira mais ampla as técnicas de detecção por meio de ultra-som.

1. Existência e Extensão do Dano por Hidrogênio

Se nos limitarmos às técnicas convencionais de exame para assegurar a existência e extensão do dano por hidrogênio, concluiremos que é consideravelmente difícil asseverar sobre estes pontos. Isto se dá porque virtualmente não há qualquer mudança de dimensão ou indicação visível desta deterioração para certos tipos de danos (descarbonetação superficial, descarbonetação interna, formação de hidretos, ataque por hidrogênio, etc.). Infelizmente os Ensaios Não Destrutivos são de valor limitado para alguns destes danos (SORELL e HUMPRIES, 1978). Conseqüentemente, é usual ter que se recorrer aos testes mecânicos e metalográficos para se obter resultados confiáveis.

Do ponto de vista de segurança e confiabilidade o ideal é detectar-se o dano antes que diminutas trincas ao longo de grãos ou nos contornos dos mesmos aglomerem-se e transformem-se em trincas maiores.

Quando o ataque por hidrogênio aparece na superfície sobre forma de trincas ou bolhas (swelling) ele pode ser detectado pelo ensaio de líquidos penetrantes ou por uma inspeção visual apurada, sobretudo com o equipamento fora de operação (HASEGAWA, 1988). Por outro lado é difícil detectar o ataque por hidrogênio nos estágios iniciais quando o dano ocorre na forma de descarbonetação e de micro-fissuras. A descarbonetação resulta em um amolecimento apreciável do material, o qual pode ser detectado através de medição de dureza ou réplica metalográfica. A descarbonetação superfícial, embora seja ironicamente a mais fácil de se detectar, merece cuidado especial pois ela pode ser efeito residual do tratamento térmico ou do processo de fabricação da chapa ou componente. A réplica pode distinguir prontamente entre superfície normal e superfície descarbonetada. Mas a réplica metalográfica e a metalografia (in loco) não são totalmente confiáveis no que diz respeito à detecção de trincas, pois são incapazes de detectar trincas subsuperfíciais.

A descarbonetação interna e as micro-fissuras somente podem ser caracterizadas com precisão por ensaios destrutivos ou por metalografia ao longo da seção transversal da parede. É significativo observar que a descarbonetação interna pode ocorrer sem qualquer evidência de descarbonetação superficial no lado exposto ao processo. Isto pode ser explicado pela distribuição heterogênea dos estabilizadores de carbonetos.

O ensaio radiográfico não é capaz de detectar pequenas fissuras, embora trincas grandes possam ser reveladas desde que as suas orientações sejam favoráveis à exposição adotada.

2. Detecção de danos por hidrogênio através de ondas ultra-sônicas

Dentre os ensaios não-destrutivos, aquele que tem apresentado os melhores resultados na detecção do dano por hidrogênio está o ensaio por ultra-som. Credita-se este fato à direta influência das micro-trincas sobre a propagação das ondas ultra-sônicas.

Para a detecção de danos por hidrogênio, inicialmente era adotada a técnica pulso-eco normal, mas YAJIMA *apud* KAWANO (1989) sugeriu que esta técnica tinha limitações. Uma modelagem teórica feita por TEMPLE *apud* KAWANO (1989) mostrou que as micro-trincas no aço afetavam o módulo de elasticidade e reduziam a velocidade das ondas ultra-sônicas.

TEMPLE, *op. cit.*, observou que a velocidade da onda longitudinal decrescia mais que a velocidade da onda transversal. Isto significava que o dano por hidrogênio poderia ser detectado pela medição da razão entre o tempo de trânsito (time of flight) das ondas transversal e longitudinal. BIRRING e WATANABE *apud* KAWANO (1989) verificaram a veracidade desta afirmação. WATANABE concluiu que o material com dano apresentava razão entre as velocidades das ondas transversal e longitudinal maior que 0,55 enquanto o material são apresentava esta razão abaixo de 0,54.

Posteriormente, a detecção do dano por hidrogênio passou a empregar a medição da atenuação. LOPER *apud* KAWANO (1989) usou a atenuação para detecção do dano por hidrogênio em tubos de caldeira de uma planta de geração de energia. Ele detectou um aumento de atenuação, superior a 3dB, ao longo da espessura de 6,3mm de um tubo que continha danos por hidrogênio

As técnicas da atenuação e da velocidade ultra-sônica têm sido usadas com sucesso ainda hoje, mas ambas têm certas limitações. A técnica da razão entre as velocidades funciona muito bem nos últimos estágios do dano por hidrogênio, quando se tem uma distribuição uniforme do dano ao longo do volume do material, mas ela não detecta todos os estágios do dano quando as micro-trincas estão localizadas num pequeno volume.

A técnica da atenuação é confiável somente se a superfície do material é suficientemente plana e pouco rugosa. Corrosão interna pode reduzir significativamente a amplitude dos ecos de fundo e dar uma indicação falsa de alta atenuação.

2.1. <u>Técnica da Razão Entre Velocidades</u>

Esta técnica baseia-se no fato de que a velocidade acústica de ondas ultra-sônicas em regiões do aço com danos pelo ataque por hidrogênio apresenta redução quando comparada com a velocidade de regiões não afetadas. Do mesmo modo, baseia-se na redução de velocidade acústica experimentada pelas ondas longitudinal e de cisalhamento. Portanto é possível detectar a existência de danos por hidrogênio através da medição da mudança de velocidade acústica no meio. Entretanto, as seguintes dificuldades se interpõem:

- A velocidade acústica dentro de um aço difere de ponto para ponto.
- A velocidade acústica é diferente para diferentes aços de uma mesma especificação.
- É difícil se obter a velocidade acústica do material original quando este já opera há anos.
- É quase impossível medir a espessura da chapa do equipamento por meios mecânicos precisos.
- Requer monitoramento contínuo.

O método envolve a combinação entre as velocidades longitudinal e de cisalhamento e aplica-se à medição do tempo de trânsito da onda acústica.

Conforme a representação na figura 7 abaixo, a relação entre os tempos de trânsito das ondas longitudinal e transversal com relação às espessuras das regiões sãs e sujeita ao ataque por hidrogênio pode ser dada por:



Figura 7 - Modelo teórico de propagação das ondas ultra-sônicas no meio material contendo danos por hidrogênio parcialmente localizado. (HASEGAWA, 1988).

Vra

onde:

- t_L e t_s são os tempos de trânsito das ondas longitudinal e de cisalhamento respectivamente.

- V_{SA} e V_{SS} são as velocidades acústicas das ondas de cisalhamento nas regiões: sujeita ao ataque por hidrogênio e região sã respectivamente.

- V_{LA} e V_{LS} são as velocidades acústicas das ondas longitudinais nas regiões: sujeita ao ataque por hidrogênio e região sã respectivamente.

- T_A e T_S são as espessuras das regiões: sujeita ao ataque por hidrogênio e região sã respectivamente.

2.2. Técnica da Medição da Atenuação

As ondas ultra-sônicas propagadas no interior do aço são espalhadas pela estrutura granular e também experimentam difusão de modo que elas perdem energia. O amortecimento das ondas é observado pelo declínio na altura dos ecos das múltiplas reflexões e por um decréscimo no número destas reflexões. Ver figura 8 a seguir.



Figura 8 - Atenuação dos ecos de múltiplas reflexões (HASEGAWA, 1988).

Entretanto, quando ocorrem pequenas trincas ao longo dos contornos de grãos devido ao ataque por hidrogênio, estas provocam um amortecimento adicional. A atenuação observada pode ser dada por:

$$\alpha = \frac{1}{2t} \times \frac{1}{n} \times 20 \log 10 \frac{A_0}{A_n}$$
(37)

onde: *t* é a espessura da peça em teste, mm;

- *n* é o número de ecos múltiplos envolvidos na medição;
- A_n é a amplitude do último eco tomado na medição;
- A_0 é a amplitude do primeiro eco de fundo

Quando se utiliza a relação de atenuação como um método de detecção de ataque por hidrogênio é desejável que se tenham as características de atenuação medidas em uma amostra antes da operação do componente, pois a relação de amortecimento entre ecos consecutivos pode diferir de acordo com o material usado.

A condição superficial e o formato da amostra utilizada podem influenciar a medição. Conseqüentemente é necessário providenciar uma amostra tão representativa (acabamento superficial, formato, etc.) quanto possível do componente a ser medido. Se as superfícies do topo e do fundo não são paralelas, ou estão corroídas será difícil detectar o dano pelo hidrogênio pela técnica da atenuação.

2.3. Análise Espectral Ultra-sônica de Ecos

2.3.1. Conteúdo do Pulso Ultra-sônico

O pulso ultra-sônico introduzido no meio material, conquanto seja identificado por uma freqüência nominal fixa, possui na verdade uma distribuição de freqüências (espectro) em torno desta freqüência nominal. À faixa de freqüências localizadas acima e abaixo da freqüência nominal dá-se o nome de **Banda**. Costuma-se delimitar a largura da banda (limites superior e inferior) a partir de uma determinada queda na amplitude do pulso em sua freqüência nominal. É usual se considerar uma largura de banda equivalente a 12 dB ou 100%. Isto significa que o espectro de freqüências entre os limites inferior e superior apresenta queda de até 6dB em relação à amplitude da freqüência nominal fixa.

Uma onda ultra-sônica introduzida em um material pode sofrer, na propagação ou na reflexão, interferências capazes de modificar a amplitude deste espectro de freqüências.

O sinal ultra-sônico da inspeção pulso-eco convencional pode ser representado como apresentado na figura 9. A componente horizontal desse sinal é o intervalo de tempo de propagação no meio material. A componente vertical representa a amplitude do sinal, que é uma função da energia ou pressão sônica refletida na interface.

Embora o sinal ultra-sônico seja freqüentemente representado no domínio do tempo, no domínio da freqüência obtém-se um maior número de informações referentes a microestrutura dos materiais examinados. Este sinal pode ser representado na forma retificada ou não. Normalmente se trabalha na forma não retificada para a análise espectral.



Figura 9 - Sinal ultra-sônico no domínio do tempo. (a) Sinal retificado (b) Sinal não retificado. (KRÜGER,1996)

A análise espectral baseia-se portanto na interferência provocada no espectro da onda ultrasônica causada pela presença das heterogeneidades existente no meio material.

2.3.2. Análise Espectral

As variações no conteúdo em freqüência de um pulso ultra-sônico podem ser avaliadas pela *Análise Espectral dos Ecos*. A análise espectral ultra-sônica oferece um método rápido e elegante de coletar os dados de atenuação proveniente de um material, em uma ampla faixa de freqüências (PAPADAKIS, 1973). Ver figura 10.



Illustration of ultrasonic signal processing procedure for attenuation measurements using pulse-echo method.

Figura 10 - Análise espectral do sinal ultra-sônico (PAPADAKIS, 1973).

Por este método, um pulso banda-larga é usado para examinar o material. Uma vez que a atenuação é função da freqüência, o pulso após percorrer o interior do material apresentará o efeito desta atenuação de forma evidente no espectro de freqüências que consegue retornar ao sistema de detecção.

A análise espectral ultra-sônica foi primeiramente empregada em investigação da microestrutura dos aços por GERICKE *apud* PAPADAKIS (1973).

GERICKE, *op. cit.* mostrou que as micro-estruturas mais grosseiras atenuavam mais as altas freqüências do que as baixas freqüências e mais intensamente que as micro-estruturas mais finas.

2.3.3. <u>Análise Espectral - Sistema de Detecção</u>

O sistema de detecção utilizado para a análise espectral está centrado em um geradorreceptor de pulsos banda larga e um transdutor também banda larga.

O gerador-receptor gera um pulso elétrico banda larga que é transformado em pulso mecânico pelo transdutor. Este pulso se propaga pelo material e é captado novamente pelo mesmo transdutor ou por outro exclusivamente destinado para recepção. O pulso que retorna é amplificado pelo gerador-receptor para possibilitar posterior processamento em um micro-computador (GÓMES, 1982). Ver diagrama de representação do sistema de análise espectral - figura 11.



Sistema experimental para análise espectral

Figura 11 – Sistema de detecção para análise espectral do sinal ultra-sônico. (KRÜGER, et al., 1996)

O sistema de detecção pode apresentar uma variante em função da tecnologia do instrumental utilizado.

Se o gerador-receptor for analógico haverá a necessidade de se digitalizar o sinal antes que ele possa ser coletado pelo micro-computador.

Para isto deverá ser interposto entre o gerador-receptor e o micro-computador um aparato capaz de digitalizar o sinal analógico (por exemplo um osciloscópio digital) a fim de tornálo acessível ao computador e posterior processamento matemático.

Com o avanço tecnológico de hoje, já é possível se fazer o armazenamento e a transferência do sinal digital a partir do próprio gerador-receptor. Os atuais aparelhos de ultra-som digitais já possuem interface USB capaz de fazer a comunicação com o micro computador facilitando o tratamento dos sinais e dispensando o uso da conversão intermediária.

2.3.4. Tratamento de Sinal

Para tratamento do sinal é necessário que o sistema de detecção possa separar partes específicas do ecograma para serem analisadas. Este processo é conhecido como janelamento ou "gating".

Por meio do janelamento ou "gating" delimita-se a porção do sinal ultra-sônico que se julga importante para a avaliação e por meio de um processo de amostragem os dados relativos a tempo e amplitude daquele sinal são coletados para processamento matemático. O tratamento matemático é feito através de softwares (Maple, Mathematica, MathCAD ou Matlab). Por este tratamento é possível se efetuar a transformação dos sinais do domínio do tempo para o domínio da freqüência. A transformação dos sinais ultra-sônicos do domínio do tempo para o domínio da freqüência é feito empregando-se a Transformada Rápida de Fourier (FFT) ou mais modernamente a função Wavelet. Ver figura 12.



Figura 12 – Tratamento do sinal ultra-sônico utilizando a Transformada de Fourier. (KRÜGER, et al., 1996)

2.4. Análise Espectral do Sinal Retro-Espalhado

No método de análise espectral a partir da atenuação, a análise é feita com base no conteúdo das informações trazidas pelo sinal que se propagou no meio material em relação ao pulso inicial. Parte do pulso inicial é espalhada pelas heterogeneidades do material e parte deste espalhamento chega ao transdutor. Esta porção espalhada e que chega ao transdutor é conhecida como Sinal Retro-Espalhado (KRÜGER, *et al.*, 1995).



Retroespalhamento

Figura 13 – Análise espectral do sinal ultra-sônico Retro-Espalhado. (KRÜGER, et al., 1996)

Na análise do sinal retro-espalhado se tem teoricamente um sinal com conteúdo em freqüência parecido com o que foi perdido pela atenuação devida ao espalhamento. O tratamento deste sinal pode conter informações sobre as características dos espalhadores. A grande vantagem da análise por retro-espalhamento é que não é necessário o eco de fundo (i.e. não há necessidade de uma superfície refletora). Isto permite, por exemplo, a

avaliação micro-estrutural por ultra-som de materiais com grandes espessuras e com superfícies de fundo bastante corroídas. (KRÜGER, *et al.*, 1996)

3. Outras Técnicas

As técnicas mencionadas anteriormente são aquelas que maior emprego encontram na caracterização dos danos por hidrogênio. No entanto, outras técnicas de uso mais restrito podem ser citadas: Técnica da reflexão do pulso ultra-sônico, Técnica da mudança da freqüência e Emissão Acústica, etc. (HASEGAWA, 1988).

C. MATERIAIS E MÉTODOS

N este item são descritos os métodos de experimentação e materiais empregados no desenvolvimento desta tese. Segue-se à descrição dos materiais, a técnica de hidrogenação empregada, a sistemática de coleta e tratamento de sinais, análise de imagens e por fim a modelagem matemática para caracterização do dano.

1. Materiais

São empregados dois diferentes aços da especificação API 5CT (Specification for Casing and Tubing) grau L80 13Cr.

Os materiais foram fornecidos pela Vallorec Mannesmann e pela Kawasaki Steel Co. e compõem-se de dois trechos de tubo de aproximadamente 300mm de comprimento com \emptyset nominal de 6^{5/8"} e espessura de ¹/2", um trecho por fabricante. A composição química e as propriedades mecânicas dos respectivos materiais são apresentadas na **Tabela 5** abaixo. Estes materiais, embora pertencentes à mesma especificação possuem aplicação distinta. O material fornecido pela Vallorec Mannesmann é de uso geral no serviço de condução óleo de poços de produção onde a condição de corrosividade pode ser considerada leve, sendo portanto mais pobre em elementos de liga e denominado neste estudo "aço martensítico". O material fornecido pela Kawasaki atende a condições de corrosividade mais rigorosas, sendo empregado na condução de óleo e gás de poços de produção cujos teores de CO₂ e H₂S são elevados. Neste estudo é adotado o termo "aço supermartensítico" para sua designação.

| | Martensítico | Supermartensítico |
|----|--------------|-------------------|
| | (V&M) | (Kawasaki) |
| С | 0.16 | 0.008 |
| Mn | 0,97 | 1.9 |
| Р | 0.020 | 0.020 |
| S | 0.001 | 0.001 |
| Si | 0.56 | 0.18 |
| Cu | 0.13 | 0.48 |
| Ni | 0,27 | 4.8 |
| Cr | 12.8 | 11.8 |
| Mo | - | 1.5 |
| Ν | 0.27 | 0.009 |
| LR | 630 Mpa | 657 |
| LE | 589 Mpa | 602 |

Tabela 5 – Composição química e Propriedades mecânicas dos aços Martensítico e Supermartensítico

2. Confecção de Amostras

Para experimentação foram removidas 10 amostras de cada trecho de tubo a fim de serem submetidas ao encharque com hidrogênio.

As amostras foram removidas ao longo da seção longitudinal dos trechos de tubo conforme dimensões e disposição apresentada na figura 14 a seguir.



Figura 14 - Detalhe das dimensões e disposição das amostras removidas para teste.

As amostras foram identificadas de modo a se diferenciar os materiais envolvidos, adotando-se a seguinte nomenclatura:



Os materiais foram assim identificados:

M - Martensitico (Vallorec Mannesmann)

SM - Supermartensitico (Kawasaki Steel Co.)

Ex. M05 – Material Martensítico – amostra número 05;
 SM10 – Material Supermartensítico – amostra número10;

3. Hidrogenação

Uma busca inicial foi feita no sentido de se conseguir corpos de prova com danos por hidrogênio adquiridos em operação. Na impossibilidade de obtenção de tais amostras optou-se então pela simulação e criação de tais danos. A hidrogenação aqui descrita é portanto uma tentativa de criar experimentalmente danos por hidrogênio nos materiais sob investigação. O ponto de partida foi a utilização do teste NACE TM0284-03 (Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking) com a introdução de alterações nas variáveis de condução do mesmo.

Este método destina-se a testar a resistência ao trincamento de aços para tubos e vasos de pressão quando imersos em meios aquosos contendo H_2S .

Embora a intenção fosse produzir trincas, fenômenos outros poderiam vir a produzir diferentes resultados. O próprio procedimento NACE, aponta os seguintes possíveis resultados: empolamento por hidrogênio, trinca induzida por hidrogênio [HIC], corrosão sob tensão, corrosão por pitting, perda de massa devido à corrosão, sulfide stress corrosion.

O procedimento normal deste teste é submergir os materiais numa solução salina sob condição de forte corrosividade controlando-se para isto:

- O pH (através da injeção de H₂S na solução);
- O tempo de exposição (geralmente 96 Horas);
- A temperatura do banho $(24 \pm 3^{\circ}C)$;

Neste experimento optou-se por modificar o pH e tempo de exposição, de acordo com o material ensaiado e manter-se a faixa de temperatura durante todo o banho.

O aparato utilizado e as condições de controle e segurança seguiram a norma NACE TM0284-03 e podem ser representados esquematicamente como indicado na figura 15 a seguir.



Figura 15 - Aparato para hidrogenação de amostras conforme NACE TM0284-03

O encharque consistiu basicamente em submergir amostras do material sob investigação em uma solução de ácido acético + cloreto de sódio por um determinado tempo, mantendo-as num meio corrosivo através do borbulhamento de H_2S e do controle do pH resultante. Os parâmetros adotados foram os seguintes:

Aço Martensítico: Solução de ácido acético + cloreto de sódio com pH mantido entre 2 e 2,4 durante todo o tempo de encharque sob uma temperatura de 24°C. O encharque foi feito com três diferentes tempos de banho (24 horas, 48 horas e 96 horas). Em cada tempo de banho foram ensaiadas 02, 02 e 04 amostras respectivamente, totalizando 08 amostras hidrogenadas.

Aço Supermartensítico: Solução de ácido acético + cloreto de sódio com pH mantido entre 1 e 1,2 durante todo o tempo de encharque sob uma temperatura de 24°C. O encharque foi feito com três diferentes tempos de banho (96 horas, 120 horas e 168 horas). Em cada tempo de banho foram ensaiadas 02, 03 e 03 amostras respectivamente, totalizando 08 amostras hidrogenadas. Os tempos de encharque do aço supermartensítico foram superiores aos requeridos pelo aço martensítico em função de resultados negativos obtidos em tentativas com tempos menores.

De cada um dos materiais sob investigação uma amostra foi deixada sem hidrogenação passando a ser denominada "**amostra padrão**". O intuito foi ter uma amostra na condição original do material, para servir de referência no desenvolvimento da investigação.

A **Tabela 6** a seguir apresenta a identificação das amostras e os referidos tempos de hidrogenação.

| Material | Amostra Padrão | 24Horas | 48Horas | 96Horas | 120Horas | 168Horas |
|-------------------|-------------------|------------|------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| Martensítico | M05 | M02 M13 | M03 M15 | M04 M07 M08 M09 | | |
| Supermartensítico | SM10 | - | - | SM02 SM03 | SM05 SM06 SM07 | SM17 SM18 SM19 |

Tabela 6 - Identificação de Amostras e Tempo de encharque.

4. Varredura ultra-sônica

A varredura ultra-sônica foi efetuada utilizando o método pulso-eco e a técnica de contato direto, tendo o óleo mineral lubrificante como acoplante. A escolha da técnica de contato direto deveu-se a dois fatores. O primeiro foi a constatação de que com os transdutores de imersão de alta freqüência disponíveis no Laboend a elevada atenuação do sinal ultrasônico de retorno oferecia dificuldades para tratamento posterior. Uma alternativa seria o uso de transdutores com amplificação do pulso de retorno. Entretanto esta solução não estava disponível. O segundo é o fato de que a técnica de contato direto é a de mais fácil implementação e de uso costumeiro por parte do inspetor em campo.

Foi utilizada apenas onda longitudinal nas freqüências de 5MHz, 15MHz e 23MHz, proveniente de transdutores de cristal cerâmico, banda larga com diâmetro de 5mm. Os transdutores utilizados encontram-se descriminados na **Tabela 7** abaixo.

 Tabela 7 - Especificação técnica dos transdutores empregados na varredura ultra-sônica

| Cabeçote | Cristal | Freq. | Dia | Banda | Faixa de freq. útil | Fabricante |
|----------|---------|--------|-----|-------|---------------------|--------------|
| G5K | Quartzo | 5MHz | 5mm | 100% | 2,5 – 7,5 MHz | Krautkrammer |
| G15MN | Quartzo | 15MHz | 5mm | 100% | 7,5 – 22,5 MHz | Krautkrammer |
| N23 | Quartzo | 23 MHz | 5mm | 50% | 17 – 29 MHz | Krautkrammer |

Utilizou-se aparelho de ultra-som Karl-Deutsch ECHOGRAPH 1085 interligado por meio de porta serial ao osciloscópio digital TEKTRONIX TDS 2000 (largura de banda de até 200Mhz e capacidade de amostragem de 2 Gs/s) utilizado para janelamento, captura e gravação do sinal ultra-sônico RF.

Foi efetuada a captura dos sinais de 100 pontos (eqüidistantes 2mm entre si) ao longo da face de 20mm x 100mm de cada amostra, isto é, a onda longitudinal propagando-se perpendicularmente ao plano de laminação. Portanto, foram capturados cerca de 200 a 400 sinais por tempo de encharque, por material (martensítico ou supermartensítico), por freqüência de ensaio,.

A varredura como descrita acima é esquematicamente mostrada na figura 16 abaixo.



Direção de propagação da onda Longitudinal

Figura 16 – Superficie de varredura, disposição dos pontos de varredura e direção de propagação da onda longitudinal.

4.1. Procedimento de execução da Varredura

Durante a coleta de sinais o seguinte procedimento foi adotado a fim de padronizar a operação e possibilitar a comparação dos resultados obtidos:

- 1. A escala horizontal (domínio do tempo) do aparelho de ultra-som foi mantida com alcance de 3 vezes a espessura da amostra.
- 2. O ganho usado na varredura foi mantido inalterado para todas as amostras de um material inspecionadas por um mesmo transdutor.
- 3. O ganho adotado deveria ser capaz de colocar o primeiro eco de fundo da amostra a uma altura equivalente a 80% da altura da tela do aparelho de ultra-som.
- 4. A captura do sinal no domínio da freqüência só poderia ser executada quando o sinal do primeiro eco de fundo no domínio do tempo atingisse a máxima altura possível em relação à altura da tela.

- 5. O osciloscópio foi ajustado para uma linha de base de 200ns para cada divisão horizontal e 320mV para cada divisão vertical.
- 6. Taxa de amostragem de 2Gs/s.

5. Processamento do Sinal Ultra-sônico

Para o tratamento dos sinais capturados na varredura ultra-sônica foi adotado o processamento dos sinais em rotinas de programação elaboradas no MATLAB, versão 7. As rotinas utilizadas encontram-se no apêndice A e são responsáveis pelas seguintes tarefas:

- Agrupamento em uma matriz dos 100 sinais de uma amostra;
- Obtenção da curva Amplitude x Freqüência (FFT) do conjunto de sinais;
- Obtenção da curva Atenuação x freqüência representativa da amostra;
- Ajuste das curvas atenuação x freqüência a uma função do tipo $\alpha = cf^x$
- Simulação do Modelo de Hudson

5.1. <u>Levantamento das Curvas Atenuação x Freqüência</u> $(\alpha \times f)$

A curva atenuação x freqüência caracteriza inequivocamente o efeito de espalhadores no meio material. Para obtê-la é necessário tratar o sinal do pulso ultra-sônico de forma a se poder descriminar o comportamento da atenuação ao longo do espectro de freqüência.

O tratamento do sinal foi feito por meio da análise espectral dos pulsos ultra-sônicos coletados, utilizando-se a transformação do sinal coletado no domínio do tempo para o domínio da freqüência. A transformada de Fourier foi o operador utilizado para este processamento.

$$S(f) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-j2\pi f t} dt \quad \text{(Transformada de Fourier)}$$
(38)

onde: s(t) é o sinal no domínio do tempo e S(f) é o sinal no domínio da freqüência (BRIGHAM, 1988).

As técnicas de tratamento de sinais, utilizando a transformada de Fourier, possibilitam-nos fazer a análise de sistemas invariantes no tempo trabalhando estes sinais no domínio da freqüência.

Pode-se explicar o tratamento de sinais do seguinte modo:

Se adotarmos a figura 17 abaixo como o modelo do que se processa no momento do tratamento de sinais podemos fazer as seguintes considerações:



Figura 17 – Diagrama esquemático dos componentes de um sistema espectral.

Mantendo-se todo aparato de geração e emissão de onda ultra-sônica constante, podemos considerar que o sinal pulso-eco ultra-sônico h(t), emitido pelo transdutor é constante, ou seja, invariante no tempo.

Do mesmo modo, sabemos que o sinal que é recebido (pulso de retorno) s(t) pelo transdutor, ao retornar do meio material g(t), traz em seu conteúdo, as informações dos espalhadores internos daquele meio.

Se considerarmos que um material com um determinado estágio de dano por hidrogênio, no momento em que está sendo inspecionado é invariante no tempo, podemos dizer que o conteúdo do sinal ultra-sônico s(t) que retorna ao transdutor, possui as informações relativas aos espalhadores que caracterizam aquele estágio de degradação.

A teoria da convolução permite-nos correlacionar a resposta s(t) (pulso de retorno) do meio material g(t) com o pulso de excitação ultra-sônico h(t), ou seja, podemos ter a resposta do meio material quando as trincas estão ausentes e quando elas estão presentes nos diferentes estágios de degradação do material.

$$h(t) = s(t) \times g(t) \tag{39}$$

Desta forma, as respostas $s_i(t)$ dos diferentes estágios de degradação serão diferentes pois os meios materiais $g_i(t)$ apresentam variação entre si.

A transformada de Fourier de um produto de convolução é o produto usual das transformadas das funções individualmente. Logo, por meio da transformada de Fourier podem ser caracterizados estes diferentes estágios por meio da análise do conteúdo do sinal ultra-sônico no domínio da freqüência.

$$G_i(f) = \frac{H(f)}{S_i(f)} \tag{40}$$

onde: $S_i(f)$, $G_i(f) e H(f)$ são as Transformadas de Fourier (no domínio da freqüência) dos sinais de atenuação da onda ultra-sônica $s_i(t)$, $g_i(t) e h(t)$ (no domínio do tempo).

Por meio de comparação entre a curva amplitude x freqüência de um material são (amostra padrão) e a do material submetido ao encharque (amostra hidrogenada) pode-se caracterizar a região do espectro que foi sensível ao dano presente.

A curva atenuação x freqüência pode ser obtida relacionando-se o espectro de freqüência (curva amplitude x freqüência) do corpo de prova não encharcado (amostra padrão) e o corpo de prova encharcado (amostra hidrogenada), empregando a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{2t} \times 20 \log 10 \frac{A_{ref}}{A_{hid}} \qquad \text{em dB/mm}$$
(41)

onde A_{ref} é a amplitude do pulso proveniente da amostra padrão e A_{hid} é a amplitude do pulso proveniente da amostra hidrogenada e t é a espessura da amostra.

6. Exame Metalográfico e Tratamento de Imagem

Na tentativa de correlacionar a curva atenuação x freqüência com a população de espalhadores no material, faz-se necessária a realização de análise metalográfica das amostras investigadas para constatação da presença de espalhadores e contagem dos mesmos. Para tal, foi efetuado um corte longitudinal ao longo das amostras sobre a linha de varredura ultra-sônica.

As amostras foram lixadas (até lixa #600) e polidas com pasta de diamante (granulação de até $1\mu m$). A superfície submetida a polimento foi a superfície interna da amostra, denominada "face de corte".

As amostras foram examinadas no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura apenas na condição de como polidas. Foram tomadas algumas imagens de amostras submetidas a ataque metalográfico (de ambos os aços martensítico e supermartensítico) apenas para registro e para este fim usou-se o reagente Murakami.

No microscópio óptico foram usados aumentos de 100x a 500x. A observação ao microscópio óptico basicamente limitou-se à verificação da qualidade obtida no polimento. O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para obtenção das imagens utilizadas na contagem e dimensionamento dos espalhadores e nos casos em que se necessitou empreender análise química por meio da espectroscopia de energia dispersiva. Utilizou-se a visualização de imagem por meio do feixe de elétrons retroespalhado com aumento de 200x.

Dado à variação de formas, dimensões e quantidade de espalhadores presentes, o tratamento digital de imagem foi adotado para que se conseguisse efetivamente realizar a contagem e dimensionamento das indicações.

Uma imagem digital é uma discretização espacial (número finito de pontos em 2D) e em amplitude (níveis de cinza) e pode ser representada por uma matriz cuja posição de um elemento se refere à posição de um ponto na imagem e o valor numérico deste elemento ao nível de cinza. O tratamento matemático aplicado a esta matriz pode ser escrito de maneira genérica como:

$$g(x, y) = T\{f(x, y)\}$$
 (42)

onde x, y são as coordenadas bidimensionais, f(x, y) é a imagem original, g(x, y) é a imagem processada e $T\{\}$ é a transformada matemática aplicada (SAVARY, 1995).

Para se extrair informações quantitativas de imagens é normalmente necessária a sua segmentação (ou binarização) de forma a separar o que é um objeto (ou partícula) do restante da imagem. Os resultados que podem ser medidos em uma imagem são vários e podem ser vistos como resultados globais (densidade, dispersão, anisotropia, etc.) ou resultados específicos (diâmetro, área, posição, circularidade, etc.). O programa de análise de imagem usado foi o "ImagePro".

O primeiro passo do processamento foi a separação dos elementos da imagem (segmentação) a serem processados através de um limite aplicado ao nível de cinza da imagem. O nível de cinza estabelecido para as amostras sob investigação foi 128. A seguir a imagem segmentada foi processada de forma a obter os dados quantitativos do parâmetro medido. Estabeleceu-se que o parâmetro a ser medido seria o diâmetro da indicação. A figura 18 a seguir ilustra os principais passos para o processamento das imagens micrográficas.



Figura 18 – Processo de análise de imagens microestruturais (KRÜGER, 1999).

7. Estereologia

Os dados obtidos pela análise de imagem se referem a uma seção plana da amostra e como a interação do ultra-som ocorre com elementos microestruturais volumétricos, uma estimativa quantitativa tridimensional destes elementos é necessária.

A estereologia pode ser definida como a interpretação tridimensional de imagens planas através de critérios geométricos probabilísticos.

Os princípios da estereologia e desenvolvimentos para problemas de geometrias simples estão bem estabelecidos, embora a determinação quantitativa das dimensões, geometrias e número de partículas por unidade de volume seja um problema extremamente complexo.

Segundo DEHOFF *apud* KRÜGER(1999), considerando-se que as partículas têm geometria convexa e que são conhecidos os valores médios do número de partículas por unidade de área (\overline{N}_A) e o diâmetro médio medido na seção (\overline{D}_A) , teremos:

$$N_V = \frac{\overline{N}_A}{\overline{D}_V} \tag{43}$$

onde \overline{N}_{V} é o número de partículas por unidade de volume. O diâmetro médio de uma partícula esférica considerando que a posição de cada partícula é aleatória pode ser estimado por:

$$\overline{D}_V = 1,273\overline{D}_A \tag{44}$$

Quando a distribuição de diâmetro de partículas $(N(D_A))$ na seção é conhecida, pode-se estimar a distribuição no volume $(N(D_V))$ para partículas esféricas (UNDERWOOD, 1968).

O problema pode ser ilustrado através de um sólido transparente contendo partículas esféricas opacas como na figura 19a onde partículas de diferentes tamanhos estão imersas em posições aleatórias no sólido e a figura 19b mostra somente as partículas com os diâmetros entre $D \in D_i + dD$. A figura 19c apresenta a seção AB da figura 19b que é

semelhante a uma seção metalográfica de uma amostra. Apesar de todas as partículas terem o mesmo diâmetro, estes aparecem menores ou iguais ao diâmetro real das esferas como mostra a figura 19c.



Figura 19 – Principais elementos da distribuição de partículas esféricas em um sólido. a) Sistema contendo esferas de diferentes diâmetros. b) Sistema mostrado em "a" onde se vê apenas esferas de diâmetro D_i . c) Seções circulares resultantes da interseção do plano AB com o sistema mostrado em b (UNDERWOOD, 1968).

O número de esferas seccionadas na figura 19c pode ser dado como:

$$N_V = \frac{N_A(D_j)}{D_j} \tag{45}$$

Para todos os diâmetros (figura 18.a) esta equação pode ser escrita como:

$$N_V = \frac{N_A(i,j)}{p} \frac{1}{D_j}$$
(46)

onde p é a probabilidade do plano seccionar uma esfera de diâmetro D_j de forma que o diâmetro da seção seja d_i , $N_A(i, j)$ é o número de seções com diâmetro d_i por unidade de área obtida de esferas com diâmetro D_j .

Uma solução para a equação 45 conhecida como método Shwartz-Saltykov (UNDERWOOD, 1968) é a que foi usada na contagem de espalhadores proposta neste trabalho e pode ser dada como abaixo:

$$N_{\nu}(j) = \frac{\alpha(i)N_{A}(i) - \alpha(i+1)N_{A}(i+1) - \alpha(i+1)N_{A}(i+1) - \dots \alpha(k)N_{A}(k)}{\Delta}$$
(47)

onde $N_{\nu}(j_{j})$ é o número de partículas por unidade de volume com diâmetro $j\Delta$, $N_{A}(i)$ é o número de partículas por unidade de área medidos na seção metalográfica com diâmetros

entre $i\Delta$ e $(i-1)\Delta$ e $\alpha(i)$ são coeficientes propostos por Saltykov conforme **Tabela 8** abaixo.

| | $N_A(1)$ | $N_A(2)$ | $N_{A}(3)$ | $N_A(4)$ | $N_{A}(5)$ | $N_A(6)$ | $N_A(7)$ | $N_A(8)$ | $N_{A}(9)$ | $N_{A}(10)$ |
|----------------------|----------|----------|------------|----------|------------|----------|----------|----------|------------|-------------|
| $N_{V}(1)$ | 1 | 0,1547 | 0,0360 | 0,0130 | 0,0061 | 0,0033 | 0,0020 | 0,0013 | 0,0009 | 0,0006 |
| $N_V(2)$ | | 0,5744 | 0,1529 | 0,0420 | 0,0171 | 0,0087 | 0,0051 | 0,0031 | 0,0021 | 0,0015 |
| $N_V(3)$ | | | 0,4472 | 0,1382 | 0,0408 | 0,0178 | 0,0093 | 0,0057 | 0,0037 | 0,0026 |
| $N_{V}(4)$ | | | | 0,3779 | 0,1260 | 0,0386 | 0,0174 | 0,0095 | 0,0058 | 0,038 |
| $N_V(5)$ | | | | | 0,3333 | 0,1161 | 0,0366 | 0,0168 | 0,0094 | 0,0059 |
| $N_V(6)$ | | | | | | 0,3015 | 0,1081 | 0,0346 | 0,0163 | 0,0091 |
| $N_V(7)$ | | | | | | | 0,2773 | 0,1016 | 0,0329 | 0,0155 |
| $N_V(8)$ | | | | | | | | 0,2582 | 0,0961 | 0,0319 |
| $N_{\mathcal{V}}(9)$ | | | | | | | | | 0,2425 | 0,0913 |
| $N_{V}(10)$ | | | | | | | | | | 0,2294 |

Tabela 8 – Coeficientes $\alpha(i)$ para o Método Shwartz-Saltykov

8. Modelagem Matemática do Dano Presente

A modelagem matemática é uma tentativa de aproximação da expressão obtida por HUDSON (1981) para materiais sólidos contendo trincas com as curvas atenuação x freqüência obtidas das amostras investigadas.

De uma forma geral o modelo de Hudson pode ser dado por:

$$\alpha = Cna^6 \omega^4 \tag{48}$$

onde α é a atenuação sônica, C é uma constante que depende apenas do material, n é o número de espalhadores, a é o raio médio das trincas e ω é a freqüência angular da onda incidente.

Para tal, as dimensões (a) e as contagens de espalhadores (n) obtidos para cada amostra foram os dados de entrada para a simulação das curvas atenuação x freqüência (teóricas) segundo o modelo de Hudson.

As premissas que norteiam este modelo são:

- 1- Assume-se que o comprimento de onda da onda incidente é muito maior que a dimensão do espalhador (Região de Rayleigh).
- 2- Assume-se que a energia espalhada pela onda incidente é a soma da energia individual proveniente das n seções de choque transversal.
- 3- Assume-se que o formato médio das trincas é circular.
- 4- Os espalhadores são dispersos e em pequeno número; i.e., não se admite o espalhamento múltiplo.

O perfeito ajuste das curvas obtidas em simulação por meio deste modelo às curvas atenuação x freqüência "experimentais" obtidas das amostras sob investigação dependerá de quão adequadamente as premissas acima representem as características dos espalhadores nelas contidos.

D. <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos ao longo das seguintes fases de experimentação: Exame inicial das amostras, Hidrogenação, Ensaios não destrutivos pós-Hidrogenação, Varredura Ultra-sônica, Tratamento de Sinais, Modelagem Matemática.

1. Exame inicial das Amostras

As amostras dos aços martensítico e supermartensítico, confeccionadas conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos (item 2), foram inicialmente submetidas à inspeção dimensional e pesagem. O objetivo destas operações foi a determinação de suas massas específicas que aliadas à coleta do tempo de vôo da onda sônica por meio da varredura ultra-sônica poderia propiciar o cálculo indireto das seguintes propriedades: Velocidade da onda longitudinal (V_L) e Velocidade da onda transversal (V_T) dos aços, impedância acústica (Z), Módulo de Elasticidade longitudinal (E) e Módulo de Rigidez (G) e constantes de Lamé (μ , e λ).

1.1. Inspeção Dimensional e Pesagem

O exame dimensional foi realizado com paquímetro mitutoyo digital (para largura e comprimento) e micrômetro digital (espessura) ambos com precisão de 0,01mm.

A pesagem foi realizada em balança de precisão no laboratório de análise química da TenarisConfab com precisão de 0,0001g

Os valores encontrados para as propriedades são apresentados na Tabela 9 abaixo.

| Tabela 9 – Propriedades | Mecânicas | dos aços | martensítico | e supermartensítico | obtidas de |
|--------------------------------|-----------|----------|--------------|---------------------|------------|
| modo indireto. | | | | | |

| Material | Massa específica | V _L | V _T | $\frac{Z}{10^{-6} kg/m^3}$ | E (CPa) | G (CPa) | μ | λ |
|-------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------------------|------------|------------|-------|-----------|
| | (kg/m) | (111/8) | (111/8) | 10 kg/m | (Gra) | (Gra) | (GPa) | (GPa) |
| Martensítico | 7707,28 | 6062,86 | 3334,81 | 46,78 | 222,44 | 85,82 | 85,82 | 50,8 |
| Supermartensítico | 7840,23 | 5844,68 | 3204,69 | 45,85 | 207,10 | 80,59 | 80,59 | 45,92 |

Para cálculo das propriedades acima foram utilizadas as equações apresentadas na norma ASTM E 494-95 -Measuring Ultrasonic Velocity in Materials e expressas conforme abaixo:

 $E = \frac{\rho V_T^2 \left(3V_L^2 - 4V_T^2 \right)}{\left(V_L^2 - V_T^2\right)} - \text{Modulo de Elasticidade;}$

$$G = \rho V_T^2$$
 - Módulo de Rigidez; $V_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$ - Velocidade Longitudinal;
 $Z = \rho V_L$ - Impedância Acústica; $V_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$ - Velocidade transversal.

Os resultados obtidos pelas expressões (E e G) acima admitem um erro de 1% em relação aos valores obtidos no teste mecânico conforme ASTM E-494-95.

O exame inicial revelou que as propriedades mecânicas dos aços martensítico e supermartensítico, estabelecidas indiretamente, encontram-se próximas aos valores obtidos nos testes mecânicos. Os valores obtidos nos ensaios mecânicos podem ser vistos na **Tabela 10** abaixo onde também podem ser lidos os erros com relação aos valores medidos indiretamente.

| Material | Propriedade | Valor Teste Mecânico | Valor Ultra-som | Erro |
|-------------------|-------------|----------------------|-----------------|------|
| | | (MPa) | (MPa) | (%) |
| Martansítico | Е | 225 | 222,44 | 1,15 |
| Wartenshico | G | 87 | 85,82 | 1,37 |
| Supermontensities | Е | 209 | 207,10 | 0,92 |
| Supermattensitico | G | 82 | 80,59 | 1,74 |

Tabela 10 – Comparativo entre propriedades obtidas em Testes mecânicos e por Ultra-som.

Do ponto de vista acústico os dois materiais são diferentes por apresentarem diferentes: impedâncias acústicas, massas específicas e módulos de elasticidade. O resultado é uma diferente atenuação sônica intrínseca a cada material na sua condição de como fabricado (KRAUTKRÄMMER, 1977).

1.2. Análise Metalográfica

Em seqüência foi efetuado o exame metalográfico de uma amostra de cada material para avaliação da microestrutura imediatamente antes ao encharque com hidrogênio a fim de certificar sobre a sanidade do material e dirimir interpretações quaisquer durante a varredura ultra-sônica. As microestruturas martensíticas observadas são típicas dos materiais analisados, não se observando anomalias do tipo (trincas, empolamentos, etc.) capazes de interferir no resultado da inspeção ultra-sônica pós-hidrogenação. Ver figura 20.



Figura 20a – Micrografia ótica. Reagente Murakami. Aço martensítico 200x.



Figura 20b – Micrografia ótica. Reagente Murakami. Aço supermartensítico 200x.

2. Hidrogenação e Ensaios não Destrutivos após Hidrogenação

Os ensaios de hidrogenação foram conduzidos no laboratório de análise e teste de corrosão da TenarisConfab em Pindamonhangaba-SP. Metalurgicamente os dois materiais se apresentaram susceptíveis ao ataque por H₂S na forma em que foi conduzido o encharque neste experimento. Destaque-se entretanto, que as condições neste experimento superam ao estabelecido pela norma NACE TM0177-96 (Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments) e que este resultado não contra-indica a seleção destes materiais para o propósito de operação com H_2S . O aco supermartensítico visualmente apresentou menor susceptibilidade ao ataque por H₂S quando comparado ao aço martensítico, ainda que submetido a uma solução de maior agressividade. Este melhor desempenho já era esperado, uma vez que este foi o objetivo precípuo do desenvolvimento desta liga a partir do aço martensítico. Em inspeção visual, observou-se a existência de pequenas indicações superficiais do tipo pitting e trincas nos aços martensíticos só possíveis de serem discernidas com auxílio de lupa. Nos aços supermartensíticos estas indicações apresentaram-se menos presentes e melhor observadas apenas nas amostras que permaneceram no encharque por 168 horas.

Constatou-se que o encharque produziu corrosão por pitting, trincas e microempolamentos tanto na superfície das amostras quanto no seu interior. As trincas e microempolamentos observados se concentraram nas seções transversais próximas às superfícies, havendo entretanto microempolamentos e também trincas na região central das seções transversais de algumas amostras investigadas.

Foi efetuado ensaio com líquido penetrante em 100% das amostras e o exame revelou uma população de indicações superficiais diferenciada em função dos diferentes tempos de permanência no encharque. As figuras 21, 22 e 23 apresentam os resultados obtidos para algumas amostras do aço martensítico.



Figura 21 - Amostra M02 - 24 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido penetrante (Topo).



Figura 22 - Amostra M03 - 48 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido penetrante (Topo).



Figura 23 - Amostra M03 - 48 horas de hidrogenação submetida ao ensaio com líquido penetrante (Lateral).

Observando-se ao microscópio óptico as superfícies das mesmas amostras (polidas para exame metalográfico e sem ataque) verificou-se existirem trincas de formas e tamanhos variados nas superfícies expostas ao encharque. As figuras 24a e 24b apresentam algumas trincas detectadas.



b)

Figuras 24a, 24b – Amostra M04, 96 horas de hidrogenação - Trincas superficiais decorrentes do ataque da solução de encharque.

É interessante observar a presença de pequenos pontos negros nas regiões circunvizinhas às trincas. Até este momento nenhum interesse havia sido dirigido a estas indicações. Por se tratar de uma avaliação superficial, até então estas indicações eram consideradas como pittings ou desprezadas como pontos onde houve deficiência na preparação metalográfica (arrancamentos). Mais tarde verificou-se se tratarem de núcleos de microempolamentos.

3. Varredura Ultra-sônica

A varredura ultra-sônica através do método de pulso-eco utilizando a técnica de contato direto salientou as já conhecidas limitações de procedimentos de inspeção baseados na resposta da amplitude do sinal: a influência da rugosidade superficial, a influência do operador e a influência do paralelismo das superfícies, (MAK, 1991). A falta de paralelismo entre a superfície de varredura e a superfície oposta faz com que a resposta do sinal ultra-sônico se apresente atenuada em virtude de um fator geométrico. Esta limitação não esteve presente uma vez que as amostras foram previamente usinadas procurando-se manter as superfícies o mais paralelas entre si. Entretanto as limitações presentes não foram obstáculos para o desempenho do experimento, pois o elevado número de sinais coletados por amostra foi capaz de mostrar (em média) o efeito no espectro amplitude x freqüência das diferentes populações de espalhadores presentes, como poderá ser visto nos comentários com relação às curvas atenuação x freqüência.

O desempenho dos transdutores nas freqüências de 5MHz, 15MHz e 23 MHz cumpriu com efeito o objetivo do levantamento das curvas atenuação x freqüência, havendo um melhor aproveitamento nos resultados provenientes da varredura com 15 MHz. Isto se deve provavelmente à relação comprimento de onda/diâmetro do espalhador (λ/D) mais favorável no caso dos materiais e espalhadores empregados neste experimento.

O espectro de freqüência com o emprego dos três transdutores abrangeu a faixa de 2 a 34MHz.

Durante a varredura as seguintes observações foram feitas:

- 1. O operador influencia a amplitude do sinal capturado em função da força exercida sobre o transdutor e a resultante pressão que este exerce sobre a amostra. Esta indicação pode ser minimizada pela utilização de um dispositivo externo que garante acoplamento fixo e regulado para assegurar a manutenção de uma pressão constante, ou ainda, pode ser eliminada pelo uso da técnica de varredura por imersão. No presente experimento nenhuma das duas soluções foi adotada pelos seguintes motivos:
 - a. Embora tratar-se de um estudo em laboratório, o objetivo é simular a condição real do ensaio em campo onde o inspetor produz o mesmo efeito ao executar a varredura no equipamento.
 - b. Esta influência se dá em todas as amostras independente de ser ela hidrogenada ou não. A Atenuação resultante tem em média a mesma dispersão tanto pra a amostra padrão quanto para a amostra hidrogenada.
 - c. A quantidade de sinais coletados é grande e se prevê trabalhar com a resposta média do espectro de todos os sinais capturados para todas as amostras de um mesmo material submetidas a um mesmo tempo de encharque.

2. A condição superficial das amostras influencia a amplitude do sinal capturado. Constatou-se que após terem sido submetidas ao encharque por hidrogênio as amostras apresentaram corrosão superficial e tornou-se necessária a preparação de suas superficies de modo a equalizar seus acabamentos superficiais e garantir um padrão de comparação entre as mesmas sem a influência de uma rugosidade diferente de amostra para amostra. A amostra padrão entretanto manteve seu acabamento original (retificado).

4. Tratamento de Sinais

O primeiro tratamento necessário foi verificar o espectro dos 100 sinais após terem sido agrupados em uma matriz. Por meio de uma rotina própria para plotagem dos sinais pôdese observar a variação na amplitude destes sinais quando plotados conjuntamente. A figura 25 a seguir apresenta os espectros das amostras M05 e M07 (23MHz). A configuração dos espectros é derivada do efeito dos espalhadores ao longo das amostras, somado aos efeitos de condição superficial e influência do operador, promovendo uma atenuação diferenciada ponto a ponto. A amostra M05 é a amostra não hidrogenada (amostra padrão) do aço martensítico, enquanto que a amostra M07 é uma amostra do mesmo material hidrogenada por 96 horas. Embora não tão facilmente visíveis, algumas diferenças qualitativas podem ser observadas entre elas:

- 1. A amplitude máxima obtida na amostra não hidrogenada é maior que a obtida na amostra hidrogenada.
- 2. A mínima amplitude observada na amostra não hidrogenada é maior que a mínima amplitude obtida na amostra hidrogenada.
- 3. Há uma dispersão maior dos espectros obtidos na amostra hidrogenada.
- 4. A dispersão observada em ambas as amostras é maior para as freqüências mais altas (acima de 22MHz aproximadamente)

Estas observações qualitativas se mostraram repetir em todas as amostras de ambos os materiais e em todas as freqüências de investigação.



Figura 25 – Amostras M05 (padrão), M07 (hidrogenadas 96 horas) – Espectro proveniente da varredura com o cabeçote N23.

5. Curva Atenuação x Freqüência

Para se traçar a curva atenuação x freqüência ($\alpha \times f$) de cada amostra uma melhor análise sobre as curvas amplitude x freqüência teve que ser feita. O fato é que para se traçar a curva $\alpha \times f$ deve ser feita a correlação entre dois espectros de amplitude conforme equação 37 dada a seguir:

$$\alpha = \frac{1}{2t} \times 20 \log 10 \frac{A_{ref}}{A_{hid}} \text{ em dB/mm}$$

onde A_{ref} é o espectro da amostra padrão e A_{hid} é o espectro da amostra hidrogenada.

Como foram colhidos 100 sinais de cada amostra (tanto da amostra padrão como das amostras encharcadas) duas questões se apresentam. A primeira é: Quais os espectros deverão ser empregados: O espectro de maior amplitude da amostra padrão com o de menor amplitude da amostra encharcada? O espectro de amplitude media da amostra padrão com o espectro de amplitude média da amostra encharcada? Ou seja, é preciso estabelecer um critério consistente.

Plotando-se em todo o espectro de freqüência a amplitude média mais dois desvios padrões para cada amostra, $(\sigma_{amp} \mp 2\mu)$ por exemplo para as amostras 05 e 07 (padrão e hidrogenada respectivamente) examinadas com transdutor de 23 MHz, figura 26, observa-se que:

- 1. Os aspectos qualitativos descritos anteriormente se comprovam;
- A amplitude máxima da amostra padrão é maior que a máxima amplitude da amostra hidrogenada. A amplitude máxima da amostra padrão indica a menor atenuação oferecida pelo material para aquela freqüência.
- 3. A amplitude média da amostra hidrogenada é menor que a amplitude média da amostra padrão.



Figura 26 – Amostras M05 (padrão) e M07 (hidrogenada 96 horas) – Variação da amplitude proveniente da varredura com o cabeçote N23 (23Mhz).

Diante deste fato, foi adotado o seguinte critério: relacionar a amplitude máxima de cada freqüência do espectro da amostra padrão com a amplitude média de cada freqüência do espectro das amostras hidrogenadas.

A segunda questão é: Qual o espectro de freqüência deve ser avaliado? Todo o espectro possível de ser obtido na curva amplitude x freqüência ou apenas o espectro dentro da largura de banda nominal do transdutor.

Observando se a figura 27 a seguir, fica mais fácil visualizar o interesse nesta questão.



Figura 27 – Amostras M05 e SM10 (padrão), M04 e M09 (hidrogenadas 96 horas), SM07 (hidrogenada 120 horas) e SM19 (hidrogenada 168 horas) – Amplitude x Freqüência .

Observa-se pela figura acima que o espectro nos diversos gráficos possibilita a análise do comportamento da atenuação numa faixa maior do que a largura de banda nominal apresentada por cada transdutor, ou seja, por exemplo, o transdutor de 15 MHz possibilita avaliação do espectro entre as freqüências 1MHz e 26 MHz enquanto que a sua largura de banda nominal de 100% (queda de 6dB em relação à amplitude máxima) situa-se na faixa de 7,5MHz e 22,5MHz. Ao se analisar por completo o comportamento dos espectros, constata-se que a atenuação da amostra hidrogenada se mostra continuamente crescente apenas para freqüências numa faixa que se inicia nas proximidades do limite inferior da largura de banda nominal do transdutor indo até o final do espectro como plotado. Para freqüências inferiores ao limite inferior da largura de banda nominal o comportamento da atenuação na faixa de espectro próxima ao limite inferior da banda nominal do transdutor indo até o final do transdutor.

Com base neste procedimento, as seguintes faixas de espectro foram utilizadas:

- 1. Transdutor G5K (Banda 100%)- 2,5 a 10 MHz;
- 2. Transdutor G15MN (Banda 100%) 10 a 22MHz;
- 3. Transdutor N23 (Banda 50%) 18 a 34 MHz;

6. O Ajustamento de Curvas

Seguindo-se o procedimento descrito acima, foram obtidas as curvas $(\alpha \times f)$ de cada amostra e em seqüência efetuado o ajustamento das curvas utilizando rotina elaborada no MatLab. O julgamento da qualidade do ajuste foi feito baseado nos seguintes parâmetros estatísticos: SSE e Rsquare.

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2$$
 (49)

onde *SSE* é a Soma do Quadrado dos Desvios e mede o quanto os valores da curva proposta se desviam dos valores obtidos na medição. Valores próximos de zero indicam o melhor ajuste.

$$Rsquare = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$
$$SSR = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\hat{y}_i - \overline{y}_i \right)^2, \quad SST = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(y_i - \overline{y}_i \right)^2 \text{ e } SST = SSR + SSE$$
(50)

onde *Rsquare* mede quão bem os valores da curva proposta explicam a variação dos dados. Em outras palavras *Rsquare* é o quadrado da correlação entre os valores obtidos e os valores da curva proposta. *Rsquare* pode assumir qualquer valor entre 0 e 1. Valores próximos de 1 indicam o melhor ajuste.

A figura 28 a seguir apresenta algumas curvas $(\alpha \times f)$ obtidas seguindo o procedimento acima. As demais curvas amplitude x Freqüência e as curvas ajustadas podem ser vistas no anexo E.



Figuras 28a a 28f – Curvas Atenuação x Freqüência - Ajuste de curvas para uma função do tipo $\alpha = c \times f^x$. a) amostra M02(24horas); b) amostra SM02 (96 horas); c) amostra M07(96horas); d) amostra M09 (96 horas); e) amostra SM17(168 horas); f) amostra SM19 (168 horas).

7. Relação Atenuação x Freqüência

Uma análise de regressão linear (mínimos quadrados) feita com os dados obtidos das amostras indicou que a atenuação, em cada amostra, está relacionada com a freqüência segundo as seguintes potências apresentadas na **Tabela 11** abaixo.

| | | Potência | | Ajuste | | | | | | | |
|---------|-----|----------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|--|
| Amostra | 5 | 15 | 23 | 5 N | ſHz | 15 N | МНz | 23 MHz | | | |
| | MHz | MHz | MHz | SSE | RSME | SSE | RSME | SSE | RSME | | |
| M02 | 2,8 | 2,75 | 2,5 | 4.5762e-002 | 7.2079e-001 | 3.2147e-002 | 9.5865e-001 | 1.4859e-001 | 4.4763e-001 | | |
| M03 | 2,6 | 2,73 | 1,9 | 4.3963e-002 | 7.7494e-001 | 2.6722e-002 | 9.6609e-001 | 8.0849e-002 | 4.3279e-001 | | |
| M04 | 2,6 | 3 | 1,8 | 4.1859e-002 | 5.2961e-001 | 2.8033e-002 | 9.5558e-001 | 2.1435e-002 | 4.5212e-001 | | |
| M05 | 1,8 | 3,2 | 1,9 | 5.7340e-003 | 6.9835e-001 | 3.3187e-002 | 9.5564e-001 | 6.0002e-002 | 4.1654e-001 | | |
| M07 | 2,5 | 2,75 | 2,2 | 5.0892e-002 | 5.7836e-001 | 1.9569e-002 | 9.7022e-001 | 1.8069e-001 | 4.1845e-001 | | |
| M08 | 2,7 | 4 | 1,8 | 4.1552e-002 | 6.8482e-001 | 4.5842e-002 | 9.4201e-001 | 1.6893e-002 | 2.0036e-001 | | |
| M09 | 1,5 | 4 | 2,3 | 1.1307e-002 | 6.9461e-001 | 5.7356e-002 | 9.3707e-001 | 7.9273e-002 | 3.5881e-001 | | |
| M13 | 2,7 | 2,75 | 2,3 | 3.9274e-002 | 7.0047e-001 | 2.4863e-002 | 9.6900e-001 | 4.0112e-001 | 3.1428e-001 | | |
| M15 | 2,2 | 3,25 | 2,6 | 1.4284e-002 | 7.0286e-001 | 5.1160e-002 | 9.5905e-001 | 1.4403e-001 | 3.9143e-001 | | |
| SM02 | 3,8 | 1,9 | 2,8 | 5.8360e-002 | 8.0840e-001 | 5.8807e-003 | 1.1057e-001 | 6.7254e-002 | 7.6600e-001 | | |
| SM03 | 3,6 | 1,7 | 2,2 | 4.9618e-002 | 8.0316e-001 | 1.0270e-002 | 1.7312e-001 | 2.7407e-002 | 7.0819e-002 | | |
| SM05 | 3,2 | 1,7 | 2,3 | 2.1370e-002 | 7.9958e-001 | 1.1242e-002 | 2.6901e-001 | 1.6673e-001 | 4.4030e-001 | | |
| SM06 | 3 | 3 | 1,7 | 1.9369e-002 | 8.0832e-001 | 1.7419e-002 | 4.2741e-001 | 5.1862e-002 | 6.8808e-001 | | |
| SM07 | 4 | 1,7 | 2,3 | 5.5029e-002 | 8.2042e-001 | 6.5034e-003 | 7.7952e-002 | 6.5229e-002 | 3.6461e-001 | | |
| SM10 | 3,7 | 2,5 | 2,4 | 5.0028e-002 | 6.9756e-001 | 1.9623e-003 | 9.4167e-001 | 5.8684e-002 | 6.5706e-001 | | |
| SM17 | 2,7 | 2,9 | 2,2 | 1.8435e-002 | 6.9370e-001 | 7.5232e-003 | 9.6209e-001 | 2.5892e-001 | 7.5086e-001 | | |
| SM18 | 3,3 | 2,1 | 2,7 | 5.9739e-002 | 4.0546e-001 | 1.6352e-002 | 4.1173e-001 | 1.6840e-001 | 7.4522e-001 | | |
| SM19 | 4 | 3,4 | 2,7 | 2.8377e-002 | 7.3449e-001 | 7.3803e-003 | 8.7370e-001 | 1.8421e-001 | 7.4751e-001 | | |

Tabela 11 – Dependência da atenuação com a freqüência - $\alpha = cf^x$

A relação teórica entre atenuação e freqüência para a região de RAYLEIGH , onde o comprimento de onda incidente é muito maior que a dimensão do espalhador ($\lambda >> 2\pi D$),

estabelece uma dependência da atenuação com a quarta potência da freqüência $\alpha = cf^4$. A literatura técnica aponta que a dependência com a quarta potência não é geralmente encontrada. As teorias da atenuação por espalhamento para os materiais policristalinos foram concebidas admitindo-se apenas o espalhamento proveniente de grãos equiaxiais. Estas teorias admitem que os efeitos da textura e tamanho de grão são desprezíveis assim como consideram que a anisotropia elástica entre grãos adjacentes é mínima.

A dependência com a freqüência à quarta potência tem sido experimentalmente confirmada somente para casos especiais. Para a maioria dos materiais policristalinos, a determinação da dependência do coeficiente de atenuação por espalhamento com a freqüência não é uma potência representada por um número inteiro, mesmo nas regiões de Rayleigh ou Estocástica.

Há uma variedade de razões para isto, incluindo o fato de que as premissas que sustentam as equações não são encontradas nos materiais de engenharia, pois estes apresentam uma ampla distribuição de grãos, textura e microestruturas com diferentes características elásticas.

8. <u>Análise das Curvas</u> $(\alpha \times f)$

A análise do conjunto de curvas $(\alpha \times f)$ de um material torna-se difícil quando estas são plotadas juntas. Verifica-se que as curvas se cruzam devido às diferentes potências que relacionam atenuação e freqüência em cada amostra. Ver figura 29.



Figura 29 – Ajustamento de Curvas - Material Martensítico em varredura com transdutor 15MHz. Curvas das diferentes amostras ajustadas em diferentes potências

Contudo observa-se que a variação do tempo de encharque resultou numa diferente população de espalhadores, pois se verifica que as amostras apresentam diferentes atenuações para uma mesma freqüência de varredura. Ver figura 29.

Fica mais fácil observar a influência do tempo de encharque sobre a atenuação quando se ajustam as curvas $(\alpha \times f)$ das amostras de um material a uma mesma potência. O único inconveniente de se efetuar tal procedimento é que o erro no ajuste para algumas curvas cresce bastante. Vejamos o exemplo do ajuste das curvas de todas as amostras dos aços martensítico e supermartensítico para a função do tipo $\alpha = cf^4$. Ver figura 30.



Figura 30 – Ajustamento de Curvas dos aços Martensítico e Supermartensítico para uma função do tipo $\alpha = cf^4$, em varredura com transdutores de 15MHz e 23 MHz respectivamente.
Quando se analisa o comportamento das curvas $(\alpha \times f)$ ajustadas a uma mesma potência constata-se que:

- a) As curvas do aço martensítico não possuem posicionamento coerente com o tempo de encharque, ou seja, as curvas de amostras com menores tempos de encharque apresentam maior atenuação do que as amostras com maiores tempos de encharque. As curvas das amostras do aço supermartensítico apresentam comportamento inverso, ou seja, as curvas de amostras com tempos de encharque pequenos apresentam menor atenuação do que as amostras com maiores tempos de encharque (excetua-se apenas a curva da amostra SM03). O que se esperava era um posicionamento coerente das curvas de ambos os materiais (tal qual o comportamento apresentado pelo aço supermartensítico), isto é, esperava-se que as curvas das amostras hidrogenadas em maior tempo ficassem posicionadas acima (defasadas ao longo do eixo y) das amostras hidrogenadas em menores tempos.
- b) A atenuação das amostras padrões é menor do que as apresentadas pelas amostras hidrogenadas. Ver figura 30.

Ao se plotarem conjuntamente as atenuações médias das amostras sujeitas a um mesmo tempo de hidrogenação, se pode constatar melhor a "incoerência" verificada no aço martensítico. Ver figura 31.



Figura 31- Curvas $(\alpha \times f)$ - Atenuação média dos aços Martensítico e Supermartensítico.

À luz da figura 31 acima, a incoerência apresentada na atenuação das amostras do aço martensítico pode ter as seguintes explicações :

 Embora os tempos de encharque sejam significativamente diferentes, é possível que o número e dimensão de espalhadores produzidos traduza o fato de que num período de hidrogenação de até 96 horas, as respostas das atenuações produzidas nestas amostras (nos tempos: 24, 48 e 96 horas) possam ser englobadas por um intervalo de variância que as represente como sendo iguais. Assim as atenuações obtidas podem ser consideradas iguais, independentes da posição em que aparecem no gráfico. Fato digno de nota é a curva da amostra padrão do aço supermartensítico (figura 31) que também coincide com a curva de encharque de 96 horas para aquele material. Isto parece indicar que o tempo de encharque de 96 horas, embora criando espalhadores, não possibilite uma diferenciação entre as atenuações das amostras padrão e amostras hidrogenadas dentro daquele limite de tempo.

- 2. Os espalhadores podem ter sido produzidos nas primeiras horas de encharque e tempos de encharque maiores dentro do intervalo de até 96 horas, para o aço martensítico, não alteraram significativamente as respostas de atenuação. Analisando o efeito do tempo de encharque de 168 horas sobre amostras do aço supermartensítico, pode-se supor que haja um patamar de tempo a partir do qual o acúmulo de hidrogênio no material provoque dano suficiente capaz de prover uma atenuação claramente distinta daquelas obtidas em intervalos de tempos menores.
- 3. A metodologia de inspeção adotada possui limitação para discriminação de atenuações médias provenientes de danos dentro do limiar em que se encontram as atenuações medidas para o aço martensítico.

Evidências concretas de que as hipóteses 1 e 3 podem ser verdadeiras foram constatadas por meio de um estudo de análise de variância (vide apêndice B) efetuado nos dados das atenuações obtidas nas amostras dos aços martensítico e supermartensítico.

Quanto a validade da hipótese 2 nada se pôde provar, embora a análise de variância tenha confirmado que a atenuação obtida para amostras hidrogenadas por 168 horas é significativamente diferente das demais.

Os resultados da análise de variância das atenuações estão resumidos na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 – Análise de variância das atenuações dos aços martensítico e supermartensítico.

| | MARTENSÍTICO | | SUPERMARTENSÍTICO | | |
|-----------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| | 15 MHz | 23 MHz | 15Mhz | 23Mhz | |
| 24 Horas | $0,2864^{a}$ | 0,1745 ^c | | | |
| 48 Horas | $0,31442^{b}$ | 0,1561 ^c | | | |
| 96 Horas | $0,2873^{a}$ | $0,1270^{c}$ | 0,3355 ^d | $0,0745^{\rm f}$ | |
| 120 Horas | | | 0,3512 ^d | 0,1460 ^g | |
| 168 Horas | | | 0,3961 ^e | 0,2634 ^h | |
| | | | | | |

Médias com a mesma letra minúscula numa coluna não diferem entre si. p_{value} ≤ 0,05 pelo teste de Tukey

Verifica-se que:

- As amostras do aço martensítico não apresentaram atenuações médias com diferença significativa entre si para os tempos de encharque de 24 e 96 horas (quando inspecionadas com transdutor de 15Mhz) e nem tão pouco para os tempos de 24, 48 e 96 horas (quando inspecionadas com o transdutor de 23 MHz) com um nível de confiança de 95%.
- As amostras do aço supermartensítico não apresentaram atenuações médias com diferença significativa entre si para os tempos de encharque de 96 e 120 horas (quando inspecionadas com transdutor de 15Mhz) e apresentaram diferença significativa entre si para as atenuações médias dos três tempos de encharque (quando inspecionadas com transdutor de 23 MHz) com um nível de confiança de 95%.

Pelo exposto na tabela 12 a análise de variância permite chegar às seguintes conclusões:

- a) A atenuação resultante do tempo de encharque de 168 horas é significativamente diferente das atenuações dos demais tempos de encharque, independentemente da freqüência de varredura adotada.
- b) As atenuações médias para os tempos de encharque num intervalo de até 96 horas para o aço martensítico e até 120 horas para o aço supermartensítico podem ser consideradas iguais. Isto não significa que as populações de espalhadores sejam iguais ou que os diferentes tempos de tratamento tenham resultado num mesmo efeito. Significa que as atenuações médias obtidas representam amostras estatísticas retiradas de uma mesma população de atenuações ou de diferentes populações de atenuações com a mesma média.
- c) Uma vez que as atenuações médias podem ser consideradas iguais para os intervalos descritos acima e as populações de espalhadores são diferentes, constata-se que existe uma limitação quanto à sensibilidade da técnica para discriminar diferentes atenuações.

A quantificação do limiar de sensibilidade não foi objeto de estudo nesta tese, entretanto uma correlação qualitativa entre as curvas experimentais e as curvas teóricas segundo o modelo de Hudson mostrou que embora indicando uma "aparente incoerência", as curvas experimentais o aço martensítico apresentam um comportamento que também é evidenciado pelas suas respectivas curvas teóricas de Hudson. Tal constatação só pôde ser feita depois que foram seccionados os corpos de prova hidrogenados e as respectivas indicações dimensionadas e contabilizadas. Ao serem simuladas as curvas teóricas com base nestes dados, verificou-se que seu comportamento era idêntico ao encontrado experimentalmente.

9. Avaliação das curvas Atenuação x freqüência

Neste experimento optou-se por fazer o uso da análise espectral ultra-sônica a partir da correlação entre os sinais ultra-sônicos de um corpo de prova submetido a hidrogenação e um corpo de prova de referência.

Com base em ensaios preliminares, definiu-se por não se fazer a correção do coeficiente de reflexão para freqüências acima de 15Mhz e nem tão pouco a correção da atenuação devida à divergência do feixe sônico. Esta decisão se baseou em evidência experimental descrita por autores como MAK (1991) e KRÜGER (1996), que discutem sobre a implicação da não correção da atenuação devido a divergência do feixe sônico e SIMPSON (1991) que discorre sobre a não correção do coeficiente de reflexão. Em uma comparação de duas varreduras, uma das quais empregando as correções e a outra na ausência destas, verificouse que a diferença entre as curvas atenuação x freqüência obtidas é mínima. É consenso em toda literatura pesquisada de que a precisão da medição da atenuação é substancialmente maior quando se faz uso das correções. Contudo, os vários autores concordam que há casos em que a correção se faz necessária e há outros em que ela pode ser suprimida. No presente caso, a não correção confirmou ser viável. Com base na literatura técnica citada acima, nos experimentos iniciais e com o intuito de se empregar uma técnica de fácil implementação para o inspetor em campo optou-se pelo negligenciamento do uso de tais correções.

A relação da atenuação com a freqüência confirmou a literatura no que diz respeito a não dependência desta com a quarta potência e sim com expoentes não inteiros, menores que quatro. A explicação para tal resultado é o fato de não serem encontrados nos materiais em investigação as premissas básicas da teoria de espalhamento que dão apoio a esta relação teórica (relação de Rayleigh).

Um resultado presente na construção de todas as curvas atenuação x freqüência foram os erros aleatórios provenientes da influência do operador na condução da varredura e o efeito da rugosidade superficial que implicaram em acréscimos à atenuação intrínseca dos materiais.

10. Avaliação dos Espalhadores

Tendo sido obtidas todas as curvas $(\alpha \times f)$, o próximo passo foi a análise das amostras após seccionamento das mesmas para se constatar a presença de espalhadores e se proceder a uma contagem e dimensionamento destes.

Para uma primeira abordagem foi efetuado o corte longitudinal de apenas uma amostra, dividindo-a em duas seções. O corte foi efetuado na parte central da superfície de varredura, exatamente sobre a região onde foi executada a varredura. Foi empregado o corte por eletro-erosão utilizando eletrodo de grafite de 0,25mm de diâmetro numa tentativa de evitar excessiva perda de material. Ver figura 32 a seguir.



Figura 32 – Corte longitudinal por eletro-erosão sobre a superfície de varredura das amostras.

Foi escolhida a amostra M04 (96 horas de encharque) para a primeira abordagem, sendo que esta teve as suas faces de corte preparadas para análise ao microscópio óptico (como polido). Observou-se ao microscópio óptico um reduzido número de trincas com dimensões variando entre 100µm a 4,5mm e uma grande quantidade de pontos negros arredondados vizinhos às trincas e dispersos ao longo da face de corte. Ver figuras 33a, 33b e 33c.



Figuras 33a e 33b – Trincas detectadas na amostra M04. Observa-se pontos negros circunvizinhos às trincas.



Figura 33c – Trinca de 4,5 mm detectada na amostra M04. Observa-se pontos negros circunvizinhos à trinca.

O objetivo inicial da hidrogenação era conseguir um grande número de trincas com o intuito de estudar o efeito do dano por hidrogênio quando manifesto por meio de trincas, mas até momentos antes do corte não se havia a certeza de que as trincas no interior das amostras haviam sido geradas e em quantidades significativas. Embora fosse observada atenuação nos sinais coletados, não se podia garantir que houvessem trincas em quantidade ou dimensões capazes de promover tal comportamento.

Em alguns pontos de poucas amostras, a varredura com ultra-som indicava a presença de pequenos ecos próximos ao eco de fundo com amplitude em torno de 5 a 15% da altura da tela. Tais ecos eram forte indicativo de espalhadores de dimensões razoáveis fazendo crer que haveriam trincas presentes. Ao cortar-se a amostra, o número de trincas mostrou-se reduzido embora fossem estas as causadoras de tais ecos.

Contrastando com o pequeno número de trincas até então observadas, um número expressivo de pontos negros passou a chamar a atenção. Tais pontos mostraram-se dispersamente distribuídos ao longo de toda a face de corte da amostra e podiam ser vistos também nas proximidades das trincas.

Inicialmente pensou-se se tratar de falha na preparação metalográfica. Suspeitava-se que poderiam ser pontos onde teriam ocorrido arrancamentos de microconstituintes de segundas fases. Entretanto dado ao elevado número de pontos seria pouco provável que houvessem tantos núcleos de arrancamentos devidos apenas à preparação metalográfica.

Foi levantada a possibilidade de tais pontos se tratarem de núcleos onde ocorrera microempolamento. A ocorrência de microempolamentos superficiais já havia sido verificada em amostras submetidas ao trincamento por hidrogênio monitorado através de emissão acústica em experimentos no laboratório de ensaios de corrosão do PEMM.

A fim de discernir a verdadeira identidade destas indicações, optou-se por:

• Fazer a análise metalográfica (como polido) das amostras padrões. Por não terem sido submetidas ao encharque pressupunha-se que tais indicações não iriam aparecer em tão grande número nas amostras padrões quanto nas amostras hidrogenadas. Explica-se esta dedução da seguinte maneira: uma vez que o ponto

aonde preferencialmente o hidrogênio irá se alojar será nas interfaces matriz/inclusões. Esperava-se que o número de arrancamentos decorrentes da preparação metalográfica nas amostras padrões fosse menor que o número de arrancamentos da preparação metalográfica das amostras hidrogenadas. Para esta contagem seria necessário fazer uma análise digital de imagem.

- Fazer a análise de mais amostras hidrogenadas. Por terem sido submetidas ao encharque, elas também deveriam apresentar indicações semelhantes à da amostra M04 (em número presumivelmente diferente) caso tais indicações fossem microempolamentos decorrentes dos diferentes tempos de encharque,.
- Fazer análise dos pontos negros num microscópio eletrônico de varredura através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esperava-se que os pontos onde ocorressem microempolamentos possuíssem composições químicas diferentes da matriz, contendo preferencialmente elementos que promovessem a globulização das inclusões.

11. Microscopia Eletrônica de Varredura e Tratamento de Imagem

A microscopia eletrônica de varredura forneceu por meio da espectroscopia de energia dispersiva a composição química encontrada nos pontos negros dispersos nas amostras, bem como possibilitou a obtenção das imagens para a contagem e dimensionamento destes. A análise por microscopia eletrônica de varredura encontra-se no Apêndice C.

Constatou-se que os pontos negros das amostras tratavam-se de núcleos de inclusões constituídas basicamente de silício e cálcio, dois componentes reconhecidamente responsáveis pela globulização de inclusões. Foram também encontrados percentuais de alumínio, magnésio e enxofre nas mesmas localidades. A globulização das inclusões se dá com a adição de Ca-Si na fase final da metalurgia de panela na aciaria. A inclusão então formada deixa de ser do tipo MnS maleável e dúctil e torna-se uma inclusão complexa, não deformável na laminação a quente, permanecendo globular em toda a fase subseqüente (ROSSI e CASTRO, 2002). Toda esta evidência claramente comprovou que tais pontos são sítios de inclusões.

A partir deste conhecimento, uma dificil questão a ser respondida era como provar que tais pontos alojaram hidrogênio em seu interior e que estes teriam sido os principais espalhadores produzidos pelo tratamento de hidrogenação.

O dimensionamento e contagem feitos por meio de tratamento de imagem evidenciaram uma distribuição diferenciada dos diâmetros de tais pontos quando comparadas as diferentes amostras de um mesmo material. Amostras com maiores tempos de encharque evidenciavam maior quantidade de espalhadores e maior diâmetro médio destes. Por exemplo, o diâmetro médio das inclusões encontradas na amostra padrão M05 é de 2,1 μ m, diferindo significativamente dos diâmetros médios encontrados nas amostra M03 (2,4 μ m) e M04(3,9 μ m) hidrogenadas 48 e 96 horas respectivamente.

Pelo quantitativo e dimensionamento obtidos, é razoável supor que embora não houvessem dado origem a trincamentos em 100% dos casos, os sítios de inclusões apresentaram crescimento diferenciado no diâmetro causado pelo acúmulo de hidrogênio.

A diferença entre amostras hidrogenadas e amostras não hidrogenadas quanto à quantidade de sítios de inclusões, só pode ser explicada pela impossibilidade destes pontos terem sido contabilizados nas amostras não hidrogenadas por serem muito diminutos.

Ao tempo em que foram submetidos à hidrogenação, tais pontos também presentes nas amostras hidrogenadas, passaram a ter diâmetros maiores e no mínimo da ordem dos que são normalmente visíveis nas amostradas não hidrogenadas, elevando assim o quantitativo e o diâmetro médio das inclusões possíveis de serem contabilizadas numa amostra.

Para exemplificar podem ser citados os seguintes percentuais de microempolamentos em volume: M05 (amostra padrão - 0,0025%), M03(0,0062%), M04(0,012%), SM10(amostra padrão - 0,0011%), SM03(0,0010%), SM17(0,0022%).

A evidência de que quantidade e tamanho médio das inclusões observadas diferiam entre as amostras padrão e amostras hidrogenadas bem como entre as próprias amostras hidrogenadas, aliada a presença de trincas atestando a penetração do hidrogênio, fizeram concluir que a ação do hidrogênio foi preponderante para tal indicação e que os espalhadores alvo da modelagem aqui pretendida seriam essencialmente os sítios de microempolamentos.

Uma marcante diferença relativa tanto à quantidade de espalhadores quanto à distribuição dos diâmetros pôde ser constatada comparando-se as amostras padrão e amostras hidrogenadas. Ver figura 34.



Figura 34 – Histograma de representação da contagem e dimensionamento dos espalhadores. Amostras: Padrão, M03 (48 horas) e M04 (96 horas).

12. Aplicação do Modelo de Hudson

A modelagem dos resultados deste experimento utilizando a expressão proposta por Hudson, que relaciona a curva atenuação x freqüência à dimensão e ao número de trincas num meio material sólido, é uma tentativa de correlacionar as curvas ($\alpha \times f$) obtidas nas amostras hidrogenadas a um possível grau de dano (população de espalhadores).

Uma vez que o número de trincas produzidas pelo encharque foi bastante reduzido e os espalhadores aceitos como principais responsáveis pelas atenuações nas amostras tratam-se de indicações circulares caracterizadas como microempolamentos, pode-se questionar o emprego de tal modelo.

Por tratar-se da tentativa de uma aproximação, é justo que outros modelos possam ser empregados. Na pesquisa bibliográfica empreendida no desenvolvimento desta tese outros modelos foram encontrados. Tais modelos compreendiam sólidos rígidos ou elásticos suspensos em meios sólidos e isotrópicos (YING e TRUELL, 1956), esferas vazias (cavidades) e esferas rígidas em meios sólidos (PAO e MOW 1963), sólido elástico isotrópico contendo espalhadores de mesmas propriedades (WATERMAN e TRUELL 1961) e caracterização de porosidade em materiais policristalinos (ROSE 1989).

A escolha recaiu sobre o modelo de Hudson devido às premissas adotadas por ele melhor se aproximarem das características do espalhador até aqui descrito: indicações circulares (supostamente esféricas e vazias), indicações dispersas (aleatoriamente distribuídas), indicações em pequeno número e dimensão (ausência de espalhamento múltiplo) e maior aproximação com o espalhador previsto (trinca).

Para a modelagem empregou-se a expressão da atenuação proveniente de trincas aleatoriamente distribuídas

$$\alpha_{Ran} = \frac{\omega}{\beta} \left(na^3 \left(\frac{a\omega}{\delta} \right)^3 \frac{4}{(15)^2 \pi} \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \left(\overline{\Psi_{11}} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(2 + \frac{15}{4} \frac{\beta}{\delta} - 10 \frac{\beta^3}{\delta^3} + 8 \frac{\beta^5}{\delta^5} \right) \frac{\delta^4}{\beta^4} \times \left(\frac{15}{4} - 10 \frac{\beta^2}{\delta^2} + 8 \frac{\beta^4}{\delta^4} \right) \left(\overline{\Psi_{13}} \right)^2 \right]$$
(51)

onde:

n =Número de trincas por unidade de volume; ($Qtde / mm^3$)

- a =Raio médio da trinca; (mm)
- ω = Freqüência angular; (*ciclos / s*)
- δ = Velocidade da onda longitudinal; (*mm*/*s*)

 β = Velocidade da onda transversal; (*mm*/*s*)

 $\overline{\psi}_{11} e \overline{\psi}_{33}$ = Fator que relaciona as constantes elásticas (constantes de Lamé);

$$\overline{\psi}_{11} = \frac{16}{3} \left(\frac{\lambda + 2\mu}{3\lambda + 4\mu} \right) e \, \overline{\psi}_{33} \frac{4}{3} \left(\frac{\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right)$$
(52)

De uma forma geral o modelo de Hudson pode ser dado por:

$$\alpha = C \times n \times a^{6} \times f^{4} \therefore f = \frac{\omega}{2\pi} \qquad (\text{dB/mm})$$
(53)

70

onde α é a atenuação sônica, C é uma constante que depende apenas do material, n é o número de espalhadores, a é o raio médio das trincas e ω é a freqüência angular da onda incidente.

Para os aços martensítico e supermartensítico os valores de *C* são respectivamente $1,2x10^{-23}$ e $1,4x10^{-23}$ ($dB \times s^4 \times ciclos^{-4} \times mm^{-4}$).

12.1. <u>Contagem e dimensionamento dos espalhadores.</u>

A contagem do número de espalhadores no plano (2D) e a distribuição dos seus diâmetros foram feitas a partir do tratamento das imagens obtidas no MEV, utilizando-se o software de tratamento de imagens ImagePro.

Para contagem de indicações foram cortadas apenas as amostra M05, M03, M04 e M07 do aço martensítico e amostras SM03, SM10 e SM17 do aço supermartensítico.

Os resultados obtidos foram dispostos em histogramas contendo discretização dos diâmetros das indicações existentes e suas respectivas quantidades. Ver Figura 34.

A partir deste levantamento, foi empregado o procedimento de microscopia quantitativa conhecido como método de Shwartz-Saltykov para transformação do número de indicações no plano (2D) para o número de indicações no volume (3D). Ver exemplo de transformação 2D para 3D no **Tabela 13** abaixo.

A distribuição e o quantitativo em volume dos diâmetros das demais amostras, são dados no Apêndice D.

| Grupo | Raio médio Δ=2,808μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | n°. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a_{i\Delta}^6 (\text{mm}^{-3})$ |
|-----------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|
| 1Δ | 2,808 | 40 | 11,3 | 869,9 | 4,264E-13 |
| 2Δ | 5,616 | 93 | 49,2 | 3772,7 | 1,184E-10 |
| 3Δ | 8,424 | 26 | 10,1 | 772,79 | 2,761E-10 |
| 4Δ | 11,232 | 10 | 3,3 | 255,1 | 5,121E-10 |
| 5Δ | 14,04 | 3 | 0,8 | 63,3 | 4,848E-10 |
| 6Δ | 16,848 | 1 | 0,2 | 14,7 | 3,352E-10 |
| 7Δ | 19,656 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8Δ | 22,464 | 2 | 0,292 | 22,6 | 2,902E-09 |
| 9Δ | 25,272 | 2 | 0,42 | 30,7 | 7,995E-09 |
| 10Δ | 28,08 | 2 | 0,22 | 16,3 | 7,979E-09 |

Tabela 13 - Contagem pelo Método Shwartz-Saltykov- referente à amostra M04.

12.2. <u>Simulação das Curvas Teóricas de Hudson</u>

Através de uma rotina de programação elaborada no Matlab, foi implementada a simulação das curvas $\alpha \times f$ segundo o modelo de Hudson, empregando como dados de entrada o número de indicações por mm³ e seus respectivos diâmetros contabilizados como exemplificado no tabela 13 acima.

Como o modelo não prevê o efeito do espalhamento múltiplo e assume que a atenuação obtida é fruto do somatório da atenuação de todos os espalhadores do meio, a rotina foi

estabelecida somando-se a atenuação proveniente de cada grupo de espalhadores contabilizados, ou seja:

$$\alpha_{espalhadores} = C \times f^4 \times \left(n_{1\Delta} a_{1\Delta}^6 + n_{2\Delta} a_{2\Delta}^6 + n_{3\Delta} a_{3\Delta}^6 + \dots + n_{10\Delta} a_{10\Delta}^6 \right)$$

As curvas obtidas pelo modelo de Hudson apresentam uma atenuação menor que a observada nas curvas experimentais. Esta diferença é em virtude do modelo considerar apenas a atenuação proveniente dos espalhadores do meio material.

A atenuação apresentada pelas curvas experimentais inclui o efeito dos espalhadores do meio mais a atenuação intrínseca do material, fruto do efeito de sua granulometria, efeito da anisotropia, efeitos de absorção. Some-se ainda a estes fatores, os efeitos de acoplamento (condição da rugosidade superficial) e influência do operador, já mencionados anteriormente. Ou seja:

$$\alpha = \alpha_{absorção} + \alpha_{espalhamento} + \alpha_{deficiência da técnica}$$
$$\alpha_{espalhamento} = f(\alpha_{granulometria} + \alpha_{anisotropia} + \alpha_{espalhadores})$$

Uma solução para melhor avaliar a curva teórica (Hudson) é compará-la à curva da diferença entre a curva experimental de uma determinada amostra hidrogenada e a curva da amostra padrão do mesmo material.

Supondo-se que sejam constantes em ambas as curvas (amostra hidrogenada e amostra padrão) a atenuação intrínseca do material (efeitos de granulometria, anisotropia, absorção, etc.) e os efeitos da deficiência da técnica (acoplamento e de influência do operador), ao se efetuar a subtração destas curvas, a curva resultante deverá ser aproximadamente aquela que representa apenas o efeito dos espalhadores do meio. Ou seja:

$$\alpha_{Hudson} = \alpha_{espalhadores} = \alpha_{amostrahidrogenada} - \alpha_{padrão}$$

Esta afirmativa não é completamente verdadeira, pois não se pode provar que a atenuação devida ao espalhamento é a soma pura e simples das contribuições das atenuações devidas à granulometria, anisotropia, etc.

Entretanto, ao se efetuar tal comparação, verifica-se que este procedimento aproxima bastante as curvas teórica e experimental. Ver figura 35.

Para facilitar a referência que se fará a respeito destas curvas, passará ser adotada a nomenclatura "curva Δ " que significa: curva da diferença entre a curva experimental de uma amostra hidrogenada e a curva experimental da amostra padrão do mesmo material. Ver figura 35.



Figura 35 – Curvas teóricas de Hudson plotadas juntamente com as curvas Δ obtidas das amostras hidrogenadas M04 e M03. As curvas de Hudson estão multiplicadas por fator D = 11 para melhor visualização.

É interessante notar aqui, que a dita "incoerência" apresentada pelo aço martensítico amostra M03 (48horas) e M04 (96horas) é também confirmada pelas curvas teóricas de Hudson. As curvas da amostra M03 (curva Δ M03 e HudsonM03) posicionam-se acima das respectivas curvas M04. Isto significa que embora exposta a menor tempo de encharque, os espalhadores criados na amostra M03 produzem realmente uma maior atenuação. Embora próximas às curvas experimentais, as curvas teóricas necessitam ser multiplicadas por um fator D para que se ajustem perfeitamente às curvas experimentais. Os fatores Dencontrados para as amostras HudsonM03 e HudsonM04 são respectivamente 29,5 e 42.

13. Avaliação da Modelagem

É apresentada como exemplo a avaliação da modelagem com base nos resultados das amostras M03 e M04, a fim de simplificar e facilitar esta exposição.

O primeiro passo da avaliação concentra-se em analisar a constante C que assim como descrita anteriormente, caracteriza o estado do material. Aqui ela é obtida a partir dos seguintes dados experimentais: número e dimensão de espalhadores e das curvas Δ das amostras investigadas.

Para isto foram levantadas as curvas Δ de ambas as amostras e em seguida submetidas ao ajustamento a uma equação do tipo $\alpha = cf^4$.

Determinando-se o valor das constantes c de cada uma delas, constatou-se: para a curva Δ M04 a constante c encontrada foi 6,459x10⁻³¹ e para curva Δ M03 a constante c encontrada foi 9,186x10⁻³¹.

As constantes *c* determinadas acima diferem da constante *C* teórica (aço martensítico - 1,2x10⁻²³), onde: $\alpha_{espalhadores} = C \times f^4 \times (n_{1\Delta}a^6_{_{1\Delta}} + n_{2\Delta}a^6_{_{2\Delta}} + n_{3\Delta}a^6_{_{3\Delta}} + \dots + n_{10\Delta}a^6_{_{10\Delta}}).$

A constante *C* considera apenas o efeito das variáveis do material (velocidades longitudinal, velocidade transversal e constantes de Lamé), enquanto que a constante *c* das curvas Δ M03 e M04 incluiu além daquelas variáveis os efeitos dos espalhadores (número e dimensão de espalhadores). De modo que estas duas constantes se relacionam da seguinte forma:

$$\alpha = cf^{4} \quad e \quad \alpha_{espalhadores} = C \times f^{4} \times \left(n_{1\Delta}a_{1\Delta}^{6} + n_{2\Delta}a_{2\Delta}^{6} + n_{3\Delta}a_{3\Delta}^{6} + \dots + n_{10\Delta}a_{10\Delta}^{6}\right)$$
$$\alpha = \alpha_{espalhadores}$$
$$\alpha = c_{amostra} \times f^{4} = C \times f^{4} \times k_{amostra}^{*}$$
onde $k_{amostra}^{*} = n_{1\Delta}a_{1\Delta}^{6} + n_{2\Delta}a_{2\Delta}^{6} + n_{3\Delta}a_{3\Delta}^{6} + \dots + n_{n\Delta}a_{n\Delta}^{6}$ logo, $c_{amostra} = C \times k_{amostra}^{*}$

onde k^* é função dos espalhadores contidos no material. Assim k^* é um parâmetro que caracteriza a população de espalhadores do material e assume valores de acordo com o grau de dano do meio. Os valores de k^* obtidos na contagem de espalhadores das amostras M04 e M03 são 2,06x10⁻⁸ e 4,18x10⁻⁸ respectivamente.

Partindo destes valores, C deduzido a partir de $C = \frac{c_{amostra}}{k_{amostra}^*}$ assume os seguintes valores

 $3,14 \times 10^{-23}$ e $2,19 \times 10^{-23}$ para as amostras M04 e M03 respectivamente. Este valores são diferentes do valor teórico $C = 1,2 \times 10^{-23}$, contudo são da mesma ordem de grandeza deste.

Considerando-se que se trata de uma aproximação e que a técnica está sujeita a erros tais como:

- Erro nas aproximações das velocidades e constantes elásticas dos materiais;
- Erro na contagem e dimensionamento dos espalhadores;
- Erro devido ao critério de obtenção das curvas;
- Erros no ajustamento das curvas;
- Erro devido à diferença entre o espalhador teórico e o espalhador real;

Pode-se fazer a seguinte avaliação:

A base da aproximação das curvas Δ com o modelo de Hudson é a contagem e dimensionamento dos espalhadores do meio. Para este fim, a limitação da técnica consiste nos erros introduzidos tanto no dimensionamento quanto na quantificação dos espalhadores em volume. No dimensionamento optou-se por empregar o resultado do diâmetro médio em 2D obtido pelo software ImagePro, com a devida correção deste valor para 3D. Quanto a quantificação, o procedimento foi seguir à risca a descrição do método Shwartz-Saltykov. Contudo, tais discrepâncias não inviabilizaram os resultados como se explica a seguir.

O posicionamento dito "incoerente" das curvas atenuação x freqüência das amostras do aço martensítico comprovou tratar-se do teoricamente esperado quando simulado pelo modelo de HUDSON (1981). Caso tais erros fossem demasiado grandes eles tenderiam a afetar a resolução do ensaio de modo que este diferente posicionamento das curvas Δ não poderia ser corretamente evidenciado, pois sabe-se que o posicionamento das curvas Δ experimentais é função da atenuação proveniente dos espalhadores do meio somada à atenuação proveniente dos erros envolvidos na técnica

A análise de variância apresentou o fato de que existe um limite de resolução para discriminação entre duas diferentes curvas $(\alpha \times f)$ e este resultado mostrou total correspondência com a realidade, como é o caso da atenuação das amostras do aço martensítico com tempo de encharque igual a 48 horas que na varredura com transdutor de 15 MHz, evidenciaram (na média) uma atenuação diferenciada das demais amostras com um nível de confiança de 95%.

A estimativa de um possível limiar de discriminação ou resolução desta técnica para quaisquer duas curvas atenuação x freqüência, revela que uma diferença entre suas atenuações de até 15% não possibilita diferenciação por esta técnica da forma pela qual foi executada neste experimento. Todavia, isto significa uma diferença de atenuação da ordem de 10^{-3} dB/mm, o que evidentemente está além da sensibilidade da aparelhagem utilizada. Para o caso evidenciado neste experimento (M03 e M04) a diferença entre as curvas era de 30,04% e a diferença entre suas atenuações é da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} dB/mm.

Os resultados da simulação mostraram-se bastante regulares e próximos às curvas Δ experimentais. Pode-se constatar que os erros introduzidos são qualitativamente pequenos ao se verificar que os fatores D para ajuste entre curvas Δ e curvas teóricas tanto para o aço martensítico quanto para o aço supermartensítico situam-se em torno da primeira ordem de potência, enquanto as constantes C que caracterizam o material são bem próximas à constante teórica. A aproximação pelo modelo de Hudson embora qualitativamente boa, está distante de ser a ideal devido ao espalhador neste experimento não se tratar de trincas. A avaliação deste modelo não pode ser devidamente feita com base apenas nas curvas obtidas e nos fatores descritos anteriormente. Pode-se apenas julgar que as curvas teóricas representaram qualitativamente bem as mesmas tendências apresentadas pelas curvas experimentais e que dentre os modelos pesquisados é aquele cujas premissas mais se aproximam do espalhador sob investigação.

14. Avaliação da Caracterização do Dano

Partindo-se do resultado da atenuação obtida em uma amostra, pretende-se avaliar se é possível determinar o dano existente, ou seja, determinar k^* . A analise será feita com base na comparação entre o valor de k^* experimental conhecido e obtido na contagem de espalhadores da amostra M07 e o valor teórico obtido pelo modelo de HUDSON com as modificações que se seguem:

Vamos assumir que o fator D que deve ser utilizado como multiplicador da expressão teórica de Hudson é a média entre os valores dos fatores obtidos para as amostras M03 e M04, ou seja $\overline{D} = 29,5 + 42/2 = 35,8$. Assim a expressão de Hudson passa a ser:

$$\alpha = 35.8 \times C \times f^4 \times k^*$$

Vamos assumir que o valor de *C* (aço martensítico) é a média entre os valores obtidos para as amostra M03 e M04, ou seja $[(3,14x10^{-23} + 2,19x10^{-23})/2] = 2,67x10^{-23}]$.

Partindo-se da atenuação apresentada pela curva Δ entre amostra M07 e a amostra padrão, obtém-se o valor de $k^* = 5,98x10^{-10}$. A contagem feita a partir de imagens e usando o método Shwartz-Saltykov determinou o valor experimental de $k^* = 1,4x10^{-10}$.

Embora os valores sejam da mesma ordem de grandeza, o valor calculado tende a ser mais conservativo que o obtido por meio de contagem. A divergência destes valores pode ser explicada pela fato de a escolha do fator \overline{D} e da constante C ter sido feita com base em dados de apenas duas amostras (M03 e M04). Possivelmente com a inclusão de resultados de mais amostras os valores de k^* tenderiam a se aproximar ainda mais.

A quantificação do dano, mostra-se possível pelo estabelecimento do parâmetro k^* . A técnica mostrou uma tendência conservativa quando da tentativa de se efetuar a caracterização do dano. Fica evidente que são necessários maiores aprofundamentos tanto na escolha ou elaboração de um modelo quanto no levantamento das curvas atenuação x freqüência para se validar uma técnica o mais confiável possível. Contudo, ainda que existam erros aleatórios e sistemáticos envolvidos na aplicação desta técnica como aqui descrita, ficou claro que é possível estabelecer uma caracterização do dano.

15. Análise Gráfica e Inferência indireta de propriedades.

Uma possível utilização desta técnica é a inferência indireta das propriedades de um material com base no estágio de dano deste, ou seja, a partir do valor k^* . Supondo-se que se tenha o resultado de ensaios mecânicos (limite de resistência, limite de escoamento, alongamento, tenacidade, etc.), por exemplo, de corpos de prova previamente hidrogenados com danos tais como os aqui simulados e que se conheça a contagem dos espalhadores contidos nestes corpos de prova, pode-se conseguir inferir indiretamente de modo não destrutivo, tais propriedades em um material semelhante contendo semelhante dano, por meio da curva $\alpha \times f$ deste material. Para isto pode ser adotada a análise gráfica com base em dados previamente estabelecidos para o material em estudo. Tais dados serviriam de

base para a confecção de uma superfície em 3D onde estariam relacionadas a atenuação, a freqüência e a população de espalhadores. Ver figura 36. A referida superfície pode ser obtida pela expressão:

$$\alpha = \overline{D} \times C \times f^4 \times k^*$$

onde $D \in C$ devem ser obtidos previamente para o material em estudo. O inspetor precisa obter a curva $\alpha \times f$ para o material em investigação e diminuir dela a curva relativa ao material são. A partir da curva Δ assim obtida, basta entrar no gráfico de inferência para encontrar o valor de k^* .

Uma vez conhecido o valor de k^* , esse pode vir a ser associado aos valores das propriedades que foram determinadas previamente em corpos de prova com semelhante dano. Ressalte-se que mais aprofundamento deve ser empreendido na elaboração desta metodologia para que a mesma possa ser factível e confiável.



Figura 36 – Gráfico para Inferência de Dano – Dados relativos ao material martensítico em varredura com transdutor de 15 MHz.

Tabela 14 - Resumo dos fatores D e constantes C para aços Martensítico e Supermartensítico.

| Transdutor | 15 MHz | | 23MHz | |
|-------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
| Fatores | \overline{D} | С | \overline{D} | С |
| MARTENSÍTICO | 35,8 | $2,67 \times 10^{-23}$ | 6,3 | $2,67 \times 10^{-23}$ |
| SUPERMARTENSÍTICO | 79 | $9,8x10^{-22}$ | 116 | $9,8x10^{-22}$ |

E. <u>CONCLUSÃO</u>

O presente trabalho de pesquisa, empreendido nos aços da especificação API 5CT L80-13Cr (martensítico e supermartensítico) sujeitos ao dano por hidrogênio, permitiu a constatação de importantes comportamentos e relações relativas à propagação da onda ultra-sônica nestes meios. Algumas conclusões importantes podem ser destacadas com base no capítulo Resultados e Discussões.

- A. Os aços martensítico e supermartensítico apresentaram danos do tipo pittings (superfície), trincas e microempolamentos (internos) devido à presença do hidrogênio resultante da ação corrosiva do H₂S agindo sobre os mesmos. As condições para obtenção dos danos foram superiores aos limites estabelecidos para os testes de aceitabilidade destes materiais conforme NACE TM0284-03 e NACE TM0177-96.
- B. O efeito do espalhamento da onda ultra-sônica devido à presença das heterogeneidades (trincas ou microempolamentos) decorrentes do dano por hidrogênio, foi um fenômeno preponderante na atenuação da energia sônica introduzida nas amostras empregadas nesta experimentação.
- C. Por meio da análise espectral ultra-sônica foi possível representar o comportamento da atenuação proveniente dos danos por hidrogênio presentes nos aços martensítico e supermartensítico, através do levantamento das curvas $\alpha \times f$.
- D. A relação teórica de Rayleigh $\alpha = cf^4$ não foi encontrada nos materiais usados nesta experimentação, mas esta relação representa razoavelmente o fenômeno de atenuação quando o comprimento de onda é muito maior que a dimensão do espalhador ($\lambda >> D$).
- E. O dimensionamento e contagem de espalhadores com a utilização do tratamento digital de imagens conduziram a resultados plenamente satisfatórios, com significativa implicação na resolução da técnica. O método de micrografia quantitativa (Shwartz-Saltykov) teve boa aplicação nesta experimentação devido à origem do espalhador ser um microconstituinte do tipo inclusão (Ca-Si).
- F. O modelo de Hudson não é o ideal para a caracterização do dano presente, mas é o que apresenta premissas que mais se aproximam do espalhador sob investigação e dentre os modelos pesquisados o de mais fácil implementação.
- G. Foi possível estabelecer a caracterização do dano por hidrogênio, dentro dos limites de resolução desta técnica. O parâmetro k^* aqui descrito, quando previamente correlacionado a propriedades mecânicas do material, pode servir para uma inferência indireta destas mesmas propriedades, através de curvas $\alpha \times f$ obtidas por meio da análise espectral ultra-sônica de materiais sujeitos a semelhante dano.
- H. O tratamento e análise de sinais (Transformada de Fourier, Ajustamento de curvas, Análise de variância) com a utilização de softwares de processamento matemático possibilitaram repetibilidade, rapidez e fácil implementação de rotinas laboriosas.

F. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- F. Efetuar estudo semelhante ao empreendido nesta tese em material sujeito ao dano por hidrogênio contendo trincas. Preferencialmente a partir de amostras retiradas de material contendo dano em serviço.
- G. O material sujeito a trincamento apresenta comportamento dispersivo. Caracterizar o dano por hidrogênio através do seu efeito na velocidade de fase. Comparar os resultados dos parâmetros velocidade e atenuação por meio das relações Kramer-Kronig.
- H. Estabelecer relação entre o dano por hidrogênio (parâmetro k^*) e as propriedades mecânicas do material (Testes destrutivos) a partir de corpos de prova contendo danos.
- I. Desenvolver um modelo que relacione a atenuação sônica (a partir de materiais usados na indústria do petróleo) à presença de trincas provenientes do dano por hidrogênio.

G. <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>

ALIG, I., LELLINGER, D., 1992, "Frequency Dependence of Ultrasonic Velocity and Attenutaion in Two-Phase Composite Systems with Spherical Scatters", *Journal of Applied Physics*, vol. 72, n. 12, pp. 5565-5570, Dec.

AMBARDAR, R., 1995, MUTHU, M. T., PATHAK, S. D., PRABHAKAR, O., "Effect of Porosity, Pore Diameter and Grain on Ultrasonic Attenuation in Aluminum Alloy Castings", *Insight*, vol. 37, n. 7, pp. 536-546, Jul.

BRIGHAM, E. O. 1988, "Fast Fourier Transform and Its Application", 1 ed., Londres, Prentice Hall.

FARAN, J. J. Jr., 1951, "Sound Scaterring by Solid Cylinders and Spheres", *Journal of Acoustical Society of America*, vol. 23, n. 4, pp. 405-418, Jul..

FOLDY, L. L., 1945, "The Multiple Scattering of Waves", *Physical Review*, vol. 67, n. 3 e 4, pp. 107-119, Feb.

GANGLOFF, R. P., 2005, "Critical Issues in Hydrogen Assisted Cracking of Structural Alloys". In: Sergei Shipilov (ed.), *Environment Induced Cracking of Metals (EICM-2)*, 1 ed., Oxford, UK.

GÓMES, F.R., 1982 "Introduccion a los Métodos de Ensayos no Destructivos de Control de la Calidad de los Materiales", 3 ed., Madrid, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial.

GROSS, D., ZHANG, C., 1992, "Wave Propagation in damaged Solids", *Internacional Journal of Solids Structures*, Vol. 29, n. 14 e 15, pp. 1763-1779.

GUBERNATIS, J. E., DOMANY, E., KRUMHANSI, J.A., 1977, "Formal Aspects of the Theory of the Scattering of Ultrasound by Flaws in Elastic Materials", *Journal of Applied Physics*, vol. 48, n. 7 (Jul), pp. 2804-2811.

HASEGAWA, Y., 1988, "Failures from Hydrogen Attack and their Methods of Detection", *Welding International*, n. 6, pp. 514-521.

HUDSON, J. A., 1981, "Wave Speeds and Attenuation of Elastic Waves in Material containing cracks", *Journal of Royal Astronomical Society of geophysics*, vol. 64, pp. 133-150.

KAWANO, K.; BIRRING, A. S., 1989, "Hydrogen Damage Detection by a Nondestructive Testing Technique", *Materials Performance*, pp. 71-74, Aug.

KIM, C. D., 1986, "Hydrogen-Damage Failures". In: American Society for Metals (ed.), *Failure Analyses and Prevention*, 9 ed., Ohio USA, American Society for Metals.

KRAUTKRÄMER, J.; KRAUTKRÄMER, H., 1977, "Ultrasonic Testing of Materials", 2 ed., New York, Springer-Verlag.

KRÜGER, S. E., REBELLO, J.M.A., CAMARGO, P. C., 1997, "Aplicação da Análise Espectral de Ecos e do Sinal Retroespalhado na Detecção de Danos por Hidrogênio em Aços". In: *XX Encontro de Inspeções de Equipamentos*, vol. 1, pp. 72-79.

,1996, "Analise Espectral Ultra-sônica para a Caracterização de Materiais". In: XX Encontro de Inspeções de Equipamentos, vol. 1, pp. 80-89.

LATIFF, R. H., FIORE, N. F., 1975, "Ultrasonic Attenuation and Velocity in Two-Phase Microstructures", *Journal of Acoustical Society of America*, vol. 57, n. 6, part II, pp. 1441-1447, Jun.

LORD RAYLEIGH, 1945. "The Theory of Sound", 1a ed. Americana, New York, Dover.

MAK, D. K., 1991, "Comparison of Various Methods for the Measurement of Reflection Coefficient and Ultrasonic Attenuation", *British Journal of NDT*, vol. 33, n. 9, pp. 441-449, Sep.

MASON, W. P.; MCSKIMIN, H.J., 1947, "Attenuation and Scattering of High Frequency Sound Waves in Metals and Glasses", *Journal of the Acoustic Society*, vol. 19, n. 3, pp. 466-473.

MORSE, P. M., 1948, "Vibration and Sound", In: Morse, P. M., Ingaard, K. U., *Theorical Acoustics*, 2 ed., New York, USA, McGraw-Hill.

PAO, Y., MOW, C. C., 1963, "Scattering of Plane Compressional Wave by a Spherical Obstacle", *Journal of Applied Physics*, vol. 34, n. 3, pp. 493-499, Mar.

PAPADAKIS, E. P., 1964, "From Micrograph to Grain Size Distribution with Ultrasonic Applications", *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, n. 5, pp. 1586-1594, May.

, FOWLER, K. A.; LYNNWORTH, L. C. 1973, "Ultrasonic attenuation by Spectrum Analysis of Pulses in Buffer Rods - Method and Diffraction Corrections", *Journal of the Acoustic Society*, Vol. 53, n. 5, pp. 1336-1343.

,1981, "Scatering in Polycristalline Media" In: Harold Lecar, " *Methods of Experimental Physiscs*", 1 ed., cap. 5, New York, Academic Press.

PIAU, M., 1979, "Attenuation of Plane Compressional Wave by a Random Distribution of Thin Circular Cracks", *International Journal of Engineering Science*, vol. 17, pp. 151-167.

ROSE, J. H., NAIR S. M., HSU, D. K., 1989, "Porosity estimation Using the Frequency Dependence of the Ultrasonic Attenuation", *Journal of Nondestructive Evaluation*, vol. 8, n. 1, pp. 13-26, Apr.

ROSSI, E. H., CASTRO, G. M., 2002, "Aços Mola para Aplicações Especiais", In: *XXXIX* Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, vol. 1, n.32, Ouro Preto, Out.

SAVARY, G., 1995, "Introdução à análise de Imagens em Ciências dos Materiais", 3 ed., PEMM/COPPE/UFRJ, Mar.

SIMPSON, W. A.; MCCLUNG R. W., 1991, "Quantitative attenuation Technique for Materials Characterization", *Materials Evaluation*, pp. 1409-1413. Nov.

SMITH, L.; CELANT, M., 2002, "Martensitic Stainless Steel in Context", In: *Supermartensitic Stainless Steels 2002*, vol. 1, pp. 14-20, Bruxelas, Oct.

SORELL G.; HUMPRIES, M. J., 1978, "High temperature Hydrogen damage in Petroleum Refinery Equipment", *Materials Performance*, pp. 33-41, Aug.

TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J.J., 2002, "Advances in the Making and Base Material Properties of Supermartensitic Stainless Steels (SMSS)", In: *Supermartensitic Stainless Steels 2002*, vol. 1, pp. 23-28, Bruxelas, Oct.

UNDERWOOD, E. E., 1968, "Quantitative Microscopy", 1 ed., New York, McGraw-Hill.

VARY, A., 1991, "Material Property Characterization". In: McIntire, P. (ed.), Birks, A. S., Green, R. E. Jr. (eds.), *Nondestructive Testing Handbook*, 2 ed.; vol.7, section 12, American Society for Nondestructive Testing,.

VARY, A., 1986, "Nondestructive Techniques for Characterizing Mechanical Properties of Structural materials – An Overview". In: *31st. International Gas Turbine Conference*, E-2858, Düsseldorf, Jun.

WATERMAN, P. C., TRUELL, R., 1961, "Multiple Scattering of Waves", Journal of Mathematical Methods for Physics, vol. 2, pp. 512-537.

YING, C. F., TRUELL, R., 1956, "Scattering of a Plane Longitudinal Wave by a Spherical Obstacle in a Isotropically Elastic Solid", *Journal of Applied Physics*, vol. 27, n.9, pp. 1086-1097, Sep.

H - Apêndices

A. Rotinas para Processamento de Sinais

A1. AGRUPA SINAIS

%Agrupa as curvas amplitude x frequência dos 100 diferentes pontos de uma mesma amostra e calcula a média, e desvio padrão. Em seguida plota o gráfico da curva resultante com as dispersões.

clc

clear all

```
% Agrupa as curvas Amplitudes x Freqüência em uma única matriz

c1=1:50;

c1=c1';

k=0;

for p = 1:2:157;

k=k+1;

x(:,k)= fft(g(:,p+44));

absx(:,k)=abs(x(:,k));

sinal= 8.868*log(absx(2:51,k));

c1 =horzcat(c1,sinal);

end

c1=c1(:,2:k);
```

```
%Plota todas as curvas agrupadas na Matriz
h=figure;
plot(hz(2:51)',c1);
xlim ([0 3e7]);ylim([0 38]);
xlabel('Freqüência - Hz')
ylabel('Amplitude - dB')
j=cat(2,'Curvas Agrupadas ', n1);
title (j)
```

```
%Calcula e Plota a média e o desvio padrao de cada ponto do conjunto de curvas
j=cat(2,'Variação do Sinal - ', n1);
dv=std(c1,0,2);
med=mean(c1,2);
h=figure; errorbar(hz(2:51)',med(1:50),dv(1:50));grid on;
xlim ([0e7 3e7]);ylim([0 38]);
xlabel('Freqüência - Hz')
ylabel('Amplitude - dB')
title (j) ; c=n1;
```

```
% salva a figura (bmp) e a matriz(ascII) em C:\MATLAB7\work
cd('C:\MATLAB7\work\figuras\plotaagrupaamp\15Mhz')
saveas(h,c,'bmp'); cd('C:\MATLAB7\work');
j1=input('Entre com o nome que deseja para a Matriz das Amplitudes <entre aspas
simples> ');
save(j1,'c1','-ASCII');
```

A2. CURVA AMPLITUDE X FREQÜÊNCIA

% Plota a curva amp x freq das amostras de referência e sob investigação clc clear all

```
% Determina a curva amp x freq máxima da amostra de referência
j=0;
for p = 1:2:191;
  j=j+1;
  x(:,j) = fft(g1(:,(p+10)));
  absx(:,j)=abs(x(:,j));
end
c2=1:59;
c2=c2';
for p = 1:j;
  sinal = absx(2:60,p);
  c2=horzcat(c2,sinal);
end
c2=c2(:,2:j+1);
sinal=max(c2,[],2);
% Determina a curva amp x freq média de uma determinada amostra sob investigação
j=0;
for p = 1:2:157;
  j=j+1;
  x1(:,j) = fft(g(:,(p+44)));
  absx1(:,j)=abs(x1(:,j));
  h=figure;
  plot(hz(2:60)',sinal(1:59),':r+',hz(2:60)',8.686*log(absx1(2:60)),':bd');grid on;
  xlim([0e6 12e6]);ylim([0 45]);
end
c3=1:59;
c3=c3';
for p = 1;
  sinal4 = absx1(2:60,p);
  c3=horzcat(c3,sinal4);
end
c3=c3(:,2:j+1);
sinal1=mean(c3,2);
% Plota as curvas amp x freq. das amostras de referência e amostra sob investigação
h=figure;
```

```
plot(hz(2:60)',8.686*log(sinal(1:59)),':r+',hz(2:60)',8.686*log(sinal1(1:59)),':bd');grid on; xlim([0e6 40e6]);ylim([0 45]);
```

xlabel('Freqüencia - Hz '); ylabel('Amplitude - dB'); Legend('padrao', 'SM1923'); title ('Amplitude x Freqüência - Martensitico SM1923');

%Nomeia e salva a figura

cd('C:\MATLAB7\work\figuras\plotaamplitude') saveas(h,'amplitude4','bmp'); cd('C:\MATLAB7\work')

A3. AJUSTAMENTO DE CURVA

% Determina a curva Atenuação x freqüência e faz seu ajuste a uma determinada potência clc clear all

```
% Determina a curva amp x freq máxima da amostra padrão
m=size(g1,2);
c2=1:51;
c2=c2';
j=0;
for p = 1:2:191; %m15 e m23
%for p=1:2:39;%m05
% for p = 1:2:199; % sm05
  j=j+1;
  x(:,j) = fft(g1(:,p+10));
  absx(:,j)=abs(x(:,j));
  sinal=8.686*log(absx(2:52,j));
  c2=horzcat(c2,sinal);
end
c2=c2(:,2:j+1);
max1=max(c2,[],2);
% Determina a curva amp x freq média da amostra sob investigação
m=size(g,2);
c3=1:51;
c3=c3';
j=0;
for p = 1:2:191; %m15 e m23
%for p=1:2:157;% m05
%for p = 1:2:199;%sm05
  i=i+1;
  x(:,j) = fft(g(:,p+10));
  absx1(:,j)=abs(x(:,j));
  sinal=8.686*log(absx1(2:52,j));
  c3=horzcat(c3,sinal); end
```

c3=c3(:,2:j+1); dv=std(c3,0,2); min=mean(c3,2); j=cat(2,'t', n1);

% Calcula e salva o vetor coef atenuação da amostra sob investigação em dB/mm at=(max1-min)./18; save(j,'at','-ASCII'); % Grava o vetor atenuacao media para uso %posterior m3=mean(c2,2);

% Ajusta o vetor atenuação a uma curva de potencia $(a*x^b + c)$

j=cat(2, 'Curvas Atenuação x Freqüência - ', 'Supermartensitico'); opts = fitoptions('Method', 'Nonlinear', 'Normalize', 'On', 'StartPoint', [0 0]); $ftype = fittype('a*x^4+ c', 'options', opts, 'coeff', {'a', 'c'});$ outliers = excludedata(hz(2:45)', at(1:44), 'box', [10e6 22e6 0 0.8]);[fresult1,gof,output] = fit(hz(2:45)', at(1:44), ftype, 'exclude', outliers);

% Apresenta os valores das constantes (a , c) relativas a curva de melhor ajuste fresult1

% Apresenta os dados de ajuste da curva (SSE e RMSE) gof

```
%Plota, nomeia e salva a figura da curva ajustada
h=figure;
plot(fresult1,'r',hz(2:45)',at(1:44),outliers);
xlim ([9e6 24e6]);ylim([0 1]);
xlabel('Freqüência - Hz')
ylabel('Atenuacão - dB/mm')
legend(n1);
title (j)
c=int2str(p);
cd('C:\MATLAB7\work\figuras\ajuste\med')
saveas(h,n1,'bmp');
cd('C:\MATLAB7\work')
```

A.4 CURVAS AJUSTADAS

% Plota conjuntamente as diversas curvas ajustadas a partir das constantes (a , c) obtidas das diversas amostras

```
% Cria o eixo das ordenadas em Hertz
g=load('m0515');
t=1/(g(2,2)-g(1,2));
hz=t*(0:499)./1000;
%M0215
    a = 4.42e-021; % (4.002e-021, 4.837e-021) sse: 3.2147e-002 rsquare: 9.5865e-001
    c = 4.817e-041;\% (-0.03314, 0.03314)
for x=1:190
  f(x)=a^{(x^{1}e6)^{2.75}+c};
end
h=figure;
plot(hz(3:2:90)',f(1:44),'k<');
xlim ([0e6 33e6]);ylim([0 1]);
xlabel('Freqüência - hz')
ylabel('Atenuação - dB/mm')
title('Curvas Atenuação x Freqüência - Martensitico 15Mhz')
hold on;
%M1315
    a = 4.437e-021;% (4.07e-021, 4.805e-021) sse: 2.4863e-002
                                                                    rsquare: 9.6900e-001
    c = 4.808e-041;\% (-0.02914, 0.02914)
for x=1:190
  f1(x)=a^{(x+1e6)^{2.75}}+c;
end; plot(hz(3:2:90)',f1(1:44),'k>');
%M0315
    a = 4.491e-021;% (4.11e-021, 4.872e-021) sse: 2.6722e-002 rsquare: 9.6609e-001
    c = 4.903e-041;\% (-0.03021, 0.03021)
for x=1:190
  f_2(x) = a^{(x^{1}e_6)^{2.75}} + c;
end; plot(hz(3:2:90)',f2(1:44),'kv');
%M1515
    a = 1.217e-0.24; (1.108e-0.24, 1.327e-0.24) sse: 5.1160e-0.02 rsquare: 9.5905e-0.01
    c = 2.989e-048;\% (-0.03764, 0.03764)
for x=1:190
  f_3(x) = a^*(x^{*1}e_6)^3.25 + c;
end; plot(hz(3:2:90)',f3(1:44),'kd');
```

%M0415

a = 6.6e-023;% (6.04e-023, 7.16e-023) sse: 2.8033e-002 rsquare: 9.5558e-001 c = 1.122e-044;% (-0.02926, 0.02926) for x=1:190 $f4(x) = a^{*}(x^{*}1e6)^{3} + c;$ end; plot(hz(3:2:90)',f4(1:44),'ksq'); %M0715 a = 4.337e-021;% (4.011e-021, 4.663e-021) sse: 1.9569e-002 rsquare: 9.7022e-001 c = 4.815e-041;% (-0.02586, 0.02586) for x=1:190 $f5(x)=a^{*}(x^{*}1e6)^{2.75}+c;$ end; plot(hz(3:2:90)',f5(1:44),'k*'); %M0815 a = 3.119e-030; (2.803e-030, 3.436e-030) sse: 4.5842e-002 rsquare: 9.4201e-001 c = -4.136e-025;% (-0.03177, 0.03177) for x=1:190 $f6(x)=a^{*}(x^{*}1e6)^{4}+c;$ end; plot(hz(3:2:90)', f6(1:44), k+');%M0915 a = 3.264e-030;% (2.91e-030, 3.618e-030) sse: 5.7356e-002 rsquare: 9.3707e-001 c = 2.659e-059;% (-0.03554, 0.03554) for x=1:190 $f7(x)=a^{*}(x^{*}1e6)^{4}+c;$ end; plot(hz(3:2:90)',f7(1:44),'ko'); %M0515 a = 1.978e-024;% (1.773e-024, 2.183e-024) sse: 3.3187e-002 rsquare: 9.5564e-001 c = 1.075e-047;% (-0.03059, 0.03059) for x=1:190 $f8(x)=a^{*}(x^{*}1e6)^{3.2}+c;$ end ; plot(hz(3:2:90)',f8(1:44),'k^'); %Cria a legenda

legend('M0215 - 24horas','M1315 - 24horas','M0315 - 48horas','M1515 - 48horas','M0415 - 96horas','M0715-96horas','M0815-96horas','M0915- 96horas','Padrao','location','northwest')

% Nomeia e salva a figura de todas as curves ajustadas plotadas conjuntamente

cd('C:\MATLAB7\work\figuras\curvas\Mart\15Mhz') saveas(h,'naj2','bmp'); cd('C:\MATLAB7\work')

A.5 CURVA TEORICA (HUDSON) E CURVA EXPERIMENTAL

% Plota conjuntamente as curvas teórica e experimental de uma amostra sob investigação clear

clc

% Inicializa as diversas variáveis independentes do modelo de HUDSON a=6062860; %Velocidade Longitudinal do material (mm/s) b=3334810; %Velocidade Transversal do material (mm/s) v=0; % Densidade de trincas (número de trincas/volume(mm3) do CP) d=0; % raio da trinca (milímetros) u33= 2.17089; % parâmetro que relaciona as constantes elásticas u11= 2.39337; % parâmetro que relaciona as constantes elásticas se=1; s2e=0;

% Carrega o arquivo da amostra de referência e cria o eixo das ordenadas em Hertz g1=load('m0515'); t=1/(g1(2,2)-g1(1,2));

hz=t*(0:499)./1000;

% Efetua o cálculo do coef. Atenuação pelo Modelo de HUDSON, usando os dados de cada espalhador contido numa determinada amostra.

v=1.63e1;d=0.0216; $at1= (2*pi*hz(1:60).*((v*((d/2)^3))))./b;$ $at2= ((2*pi*hz(1:60).*(d/2))./a).^3;$ $at3= (1.5 + (b^5/a^5))*u11^2;$ $at4= (2+ ((15*b/a)/4)-(10*(b^3/a^3))+ (8*(b^5/a^5)))*(a^4/b^4);$ $at5= ((15/4)-(10*(b^2/a^2))+ (8*(b^4/a^4)))*u33^2;$ at6= ((at1.*at2)*0.00565);at7= at3 +((at4/2)*at5);att15= at6 * at7;(repetir as linhas acima para cada espalhador)

% Soma os coef. Atenuação dos diferentes espalhadores da amostra.

attm15=8.6868*(att15+att151+att152+att153+att154+att155+att156+att157+att158);

% Reproduz o ajustamento feito para a curva experimental da amostra sob investigação

%M0415 a = 3.387e-030;% (2.919e-030, 3.856e-030) sse: 1.0034e-001 rsquare: 8.4722e-001 c = 5.17e-026;% (-0.047, 0.047) for x=1:60 f4(x)=a*(x*1e6)^4 + c; end %Reproduz o ajustamento feito para a curva experimental da amostra padrão.

%M0515 a = 2.745e-030;% (2.491e-030, 3e-030) sse: 2.9672e-002 rsquare: 9.5462e-001 c = 2.219e-059;% (-0.02556, 0.02556) for x=1:60 f8(x)=a*(x*1e6)^4 + c; end

% Plota em uma mesma figura as curvas Teorica (HUDSON) e a curva experimental.

```
h=figure;
plot(hz(3:2:60)', (attm15(3:2:60)),'r',hz(3:2:60)',f4(1:29)-f8(1:29),'b');
xlabel('Freqüencia - Hz ');
ylabel('Atenuação - dB/mm');
title ('Atenuação x Freqüência - Trincas aleatoriamente distribuídas)');
legend('Hudson', 'Curva M04 - Curva Padrão - (15Mhz)');
xlim([0 2e7]);ylim([0 0.2]);
```

% Nomeia e Salva a figura

```
cd('C:\MATLAB7\work\figuras\simula')
saveas(h,'simulam0415-p','bmp');
cd('C:\MATLAB7\work')
```

B. Análise de Variância

Análise de Variância

A questão que norteou o estudo foi: 09 Amostras (agrupadas três a três), de um mesmo material, contendo as mesmas dimensões e escolhidas ao acaso, foram submetidas à três diferentes tempos de hidrogenação (tratamentos). Após hidrogenação, foram coletadas as atenuações sônicas de 03 diferentes pares de amostras, submetidos cada um, a um dos três tempos de tratamento. Pergunta-se: As atenuações provenientes dos três diferentes tempos de hidrogenação diferentes entre si?

A questão acima é importante pois o que se quer avaliar é se a técnica é capaz de detectar a diferença entre populações de espalhadores por meio da avaliação da curva atenuação x freqüência, ao invés de se querer avaliar se o experimento de hidrogenação foi capaz de criar diferentes populações de espalhadores. A contagem dos pontos negros circulares obtida de imagens digitais tomadas no MEV após submetidas à análise e tratamento no software ImagePro demonstrou que as populações são efetivamente diferentes. O quanto ou a partir de que ponto a técnica passa a ser sensível a esta diferença é o que interessa nesta tese.

A tabela de análise de variância foi montada em blocos com agrupamento aleatório, da seguinte forma:

Objeto de estudo: Material sob investigação e freqüência do transdutor usado na varredura

Colunas: 03 colunas, onde cada uma representa um tempo de encharque (24, 48, 96 ou 96,120 e 168) conforme o objeto de estudo.

Linhas: Espectro de freqüência válido para o transdutor usado na varredura.

Células: Como são duas amostras para cada tempo de ensaio, cada célula (linha,coluna) possui os dados de atenuação(dB/mm) de cada uma das amostras investigadas para aquele determinado tempo. Ver **Tabela 11** abaixo.

Amostras: As amostras investigadas foram as indicadas no quadro abaixo:

| | Martensítico | Supermartensítico |
|-----|--------------|-------------------|
| 24 | MO2 e M13 | |
| 48 | M03 e M15 | |
| 96 | M04 e M07 | SM02 e SM03 |
| 120 | | SM05 e SM06 |
| 168 | | SM17 e SM18 |

Rotina de análise: A rotina para avaliação foi criada no Matlab, agrupando as atenuações das amostras numa matriz única e dispondo-as posteriormente na configuração da **Tabela B1** abaixo.

Teste de diferenciação: Foi utilizado o método de Tukey para diferenciação múltipla dos resultados.

| | | Coluna1 | Coluna2 | Coluna3 |
|--------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| MARTENSITICO | | 24 horas | 48 horas | 96 horas |
| (15Mhz) | | | | |
| | 10Mhz | 6,33e-002 | 1,01e-001 | 9,65e-002 |
| | | 7,15e-002 | 9,11e-002 | 8,15e-002 |
| | 11Mh | 4,86e-002 | 8,73e-002 | 9,78e-002 |
| | | 5,91e-002 | 7,96e-002 | 7,25e-002 |
| | 12Mhz | 9,43e-002 | 1,33e-001 | 1,41e-001 |
| | | 1,07e-001 | 1,16e-001 | 1,23e-001 |
| | 13Mhz | 8,74e-002 | 9,28e-002 | 1,22e-001 |
| | | 9,11e-002 | 7,59e-001 | 1,10e-001 |
| | 14Mbz | 1,71e-001 | 1,49e-001 | 1,67e-001 |
| | 14MINZ | 1,58e-001 | 1,53e-001 | 1,53e-001 |
| F (| 15Mhz | 2,23e-001 | 2,07e-001 | 1,99e-001 |
| Espectro | | 2,14e-001 | 2,22e-001 | 2,26e-001 |
| de | 16Mhz | 2,57e-001 | 2,28e-001 | 2,25e-001 |
| Fregüência | | 2,41e-001 | 2,50e-001 | 2,50e-001 |
| Avaliado | 17Mhz | 3,07e-001 | 2,79e-001 | 2,58e-001 |
| 11 vanado | | 2,90e-001 | 3,36e-001 | 2,89e-001 |
| | 18Mhz | 4,09e-001 | 3,96e-001 | 3,66e-001 |
| | | 3,93e-001 | 4,73e-001 | 4,73e-001 |
| | 19Mhz | 4,83e-001 | 4,80e-001 | 4,54e-001 |
| | | 4,77e-001 | 5,83e-001 | 4,59e-001 |
| | 20Mhz | 5,02e-001 | 5,17e-001 | 4,83e-001 |
| | | 5,07e-001 | 6,25e-001 | 4,82e-001 |
| | 21Mhz | 5,18e-001 | 5,44e-001 | 5,10e-001 |
| | | 5,36e-001 | 6,53e-001 | 5,09e-001 |
| | 22Mbz | 5,55e-001 | 5,89e-001 | 5,61e-001 |
| | 221VIIIZ | 5,74e-001 | 7,00e-001 | 5,49e-001 |

Tabela B1 – Exemplo de tabela para análise de variância. Dados de atenuação do aço martensítico na varredura com transdutor de 15Mhz.

As folhas a seguir apresentam os resultados da análise de variância. Os dados são apresentados da seguinte forma:

- 1. Primeiro são mostrados dois gráficos das curvas $(\alpha \times f)$. O gráfico da esquerda mostra as curvas ajustadas para a uma mesma potência (cf^4) e o gráfico da direita mostra as curvas médias para cada um dos três tempos de encharque.
- 2. Em seguida é apresentada a tabela com o resultado da análise de variância. Foi adotado um nível de confiança de 95%. Para se entender o resultado basta verificar a ultima coluna (Prob>F). Quando o valor ali apresentado for <0,05 significa que pelo menos uma coluna (atenuação referente a um tempo de hidrogenação) é significativamente diferente das demais.</p>
- 3. Por último segue-se o resultado da análise de diferenças múltiplas adotando-se o método de Tukey. São comparadas as colunas duas a duas e podem ser lidas as médias e intervalos de tolerância obtidos para a dita comparação. Basta verificar se o zero está incluso no intervalo de tolerância. Caso o zero esteja incluso, as duas colunas em análise não apresentam diferença significativa entre si. O mesmo resultado pode ser visualizado no diagrama plotado logo a seguir.



Aço Martensítico - Varredura com transdutor de 15Mhz.

Coluna1 x Coluna 2 (-4.8733e-002 -2.7803e-002 -6.8724e-003) Coluna1 x Coluna 3 (-2.1864e-002 -9.3327e-004 1.9997e-002) Coluna2 x Coluna 3 (5.9391e-003 2.6870e-002 4.7800e-002)




Aço Martensítico – Varredura com transdutor de 23Mhz.

ANOVA Table F Source SS dfMSProb≻F ٠ Columns 0.02065 2 0.01033 2 0.1552 8 Rows 0.25789 0.03224 6.24 0.0001 16 27 Interaction 0.05138 0.00321 0.62 0.8391 0.13956 0.00517 Error 53 Total 0.46949

Coluna1 x Coluna 2 (-4.0961e-002 1.8459e-002 7.7879e-002) Coluna1 x Coluna 3 (-1.1909e-002 4.7511e-002 1.0693e-001) Coluna2 x Coluna 3 (-3.0369e-002 2.9051e-002 8.8471e-002)







ANOVA Table

| ource | SS | df | MS | F | Prob≻F |
|-------------|---------|----|---------|---------------|--------|
| | 0 05147 | | | 0.21 | |
| Dous | 0.05147 | 12 | 0.02573 | 9.21 49 91 | 0.0005 |
| Interaction | 0 05746 | 24 | 0.13941 | 19.91 | 0 6497 |
| Error | 0.10892 | 39 | 0.00279 | 0.00 | 0.0151 |
| Total | 1.89074 | 77 | | | |

Coluna1 x Coluna 2 (-5.1485e-002 -1.5775e-002 1.9935e-002) Coluna1 x Coluna 3 (-9.6349e-002 -6.0638e-002 -2.4928e-002) Coluna2 x Coluna 3 (-8.0574e-002 -4.4864e-002 -9.1534e-003)



Click on the group you want to test

Aço Supermartensítico - Varredura com transdutor de 23Mhz.



| ANOVATAble | | | | | | |
|--|--|--------------------------|---|-----------------------|-----------------------|---------|
| Source | SS | df | MS | F | Prob≻F | |
| Columns Rows Interaction Brror Total | 0.3629 0.26553 0.22993 0.19048 1.04885 | 2 9 18 30 59 | 0.18145 0.0295 0.01277 0.00635 | 28.58 4.65 2.01 | 0 0.0007 0.0438 | |
| | | | | | | - |

Coluna1 x Coluna 2 (-1.3338e-001 -7.1260e-002 -9.1398e-003) Coluna1 x Coluna 3 (-2.5075e-001 -1.8863e-001 -1.2651e-001) Coluna2 x Coluna 3 (-1.7949e-001 -1.1737e-001 -5.5251e-002)





Comentários

Os comentários que se seguem são fruto das observações feitas apenas comparando-se os resultados das colunas pois estas representam a diferenciação das atenuações em função do tempo de tratamento ou número de espalhadores. A análise relativa às linhas, ou seja, a comparação para diferenciação das atenuações em função das freqüências do espectro válido de varredura, não é necessária ser feita, pois necessariamente as atenuações têm que ser diferentes, uma vez que esta diferença é o princípio no qual se baseia a metodologia da analise espectral ultra-sônica. A diferença (Prob<0,05) foi comprovada em todos os resultados.

| | MARTEN | NSÍTICO | SUPERMARTENSÍTICO | | |
|-----------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| | 15 MHz | 23 MHz | 15Mhz | 23Mhz | |
| 24 Horas | 0,2864 ^a | 0,1745 ^a | | | |
| 48 Horas | 0,31442 ^b | 0,1561 ^a | | | |
| 96 Horas | 0,2873 ^a | 0,1270 ^a | 0,3355 ^a | 0,0745 ^a | |
| 120 Horas | | | 0,3512 ^a | 0,1460 ^b | |
| 168 Horas | | | 0.3961 ^b | 0.2634 ^c | |

Os resultados relativo aos tempos de tratamento podem ser resumidos no Tabela B2 abaixo.

* Médias com a mesma letra minúscula numa coluna não diferem entre si. p≤0,05 pelo teste de Tukey

Verifica-se que:

- As amostras do aço martensítico não apresentaram atenuações médias com diferença significativa entre si para os tempos de encharque de 24 e 96 horas (quando inspecionadas com transdutor de 15Mhz) e nem tão pouco para os tempos de 24, 48 e 96 horas (quando inspecionadas com o transdutor de 23 MHz) com um nível de confiança de 95%.
- As amostras do aço supermartensítico não apresentaram atenuações médias com diferença significativa entre si para os tempos de encharque de 96 e 120 horas (quando inspecionadas com transdutor de 15Mhz) e apresentaram diferença significativa entre si para as atenuações médias dos três tempos de encharque (quando inspecionadas com transdutor de 23 MHz) com um nível de confiança de 95%.

Pelo exposto na tabela B2 pode-se chegar às seguintes conclusões:

a) A atenuação resultante do tempo de encharque de 168 horas é significativamente diferente das atenuações dos demais tempos de encharque, independentemente da freqüência de varredura adotada.

- b) As atenuações médias para os tempos de encharque num intervalo de até 96 horas para o aço martensítico e até 120 horas para o aço supermartensítico podem ser consideradas iguais. Isto não significa que as populações de espalhadores sejam iguais ou que os três diferentes tempos de tratamento tenham resultado num mesmo efeito. Significa que as atenuações médias obtidas representam amostras estatísticas retiradas de uma mesma população de atenuações ou de diferentes populações de atenuações com a mesma média.
- c) Uma vez que as atenuações médias são iguais para os intervalos descritos acima e as populações de espalhadores são diferentes, constata-se que existe uma limitação quanto a sensibilidade da técnica para discriminar as diferentes atenuações.

C. Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura

Análise no MEV



Figura 38 – Amostra M04 sob MEV (Backscatering image) – Pittings na superfície de varredura (topo) e pontos negros ao longo da face de corte.



Figura 39 – Amostra M04 sob MEV (Backscatering image) – Pontos negros ao longo da face de corte.





Figuras 40 e 41 – Amostra M04 sob MEV (Backscatering image) – Ponto negro sob maior ampliação

Análise com micros sonda EDS



Figura 42 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) - Ponto negro apresentado nas fotos 10 e 11 agora sob análise de micros sonda. Observa-se que os elementos constituintes da matriz (FE, Cr, Mn) são mínimos na interior do ponto, enquanto que aparecem Ca e Si (responsáveis por globulização de inclusões) em quantidades apreciáveis.



Figura 43 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) – Corpo amorfo encontrado no interior de um ponto negro localizado na face de corte. Observa-se que os elementos constituintes da matriz (FE, Cr) são mínimos na constituição do corpo amorfo, enquanto Ca e Si são seus constituintes básicos.





Figuras 43 e 44 – Amostra M04. Detalhe de uma trinca sob MEV onde se observa ponto negro próximo a esta.



Figura 45 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) – Microssonda nas margens da trinca onde se observa que os elementos constituintes da matriz (FE, Cr) são predominantes.

D. Contagem de Espalhadores

D.1 - Contagem de Espalhadores segundo método de Shwartz-Saltykov (Martensítico)

M04

| Grupo | Raio médio Δ=2,808μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a^6_{i\Delta}$ (mm ⁻³) |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 2,808 | 40 | 11,3 | 869,9 | 4,264E-13 |
| 2Δ | 5,616 | 93 | 49,2 | 3772,7 | 1,184E-10 |
| 3Δ | 8,424 | 26 | 10,1 | 772,79 | 2,761E-10 |
| 4Δ | 11,232 | 10 | 3,3 | 255,1 | 5,121E-10 |
| 5Δ | 14,04 | 3 | 0,8 | 63,3 | 4,848E-10 |
| 6Δ | 16,848 | 1 | 0,2 | 14,7 | 3,352E-10 |
| 7Δ | 19,656 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Δ8 | 22,464 | 2 | 0,292 | 22,6 | 2,902E-09 |
| 9Δ | 25,272 | 2 | 0,42 | 30,7 | 7,995E-09 |
| 10Δ | 28,08 | 2 | 0,22 | 16,3 | 7,979E-09 |

M03

| Grupo | Raio médio Δ=4,264μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a^6_{i\Delta}$ (mm ⁻³) |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|
| 1Δ | 4,264 | 171 | 51,2 | 2584,3 | 1,55E-11 |
| 2Δ | 8,528 | 19 | 10,6 | 535,9 | 2,06E-10 |
| 3Δ | 12,792 | 2 | 0,75 | 37,8 | 1,661E-10 |
| 4Δ | 17,056 | 1 | 0,37 | 18,5 | 4,56E-10 |
| 5Δ | 21,32 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6Δ | 25,584 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7Δ | 29,848 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8Δ | 34,112 | 1 | 0,25 | 12,5 | 1,97E-08 |
| 9Δ | 38,376 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10Δ | 42,64 | 1 | 0,07 | 3,5 | 2,12E-08 |

M07

| Grupo | Raio médio Δ=1,014μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a_{i\Delta}^6$ (mm ⁻³) |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 1,014 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2Δ | 2,028 | 39 | 15,8 | 3359,2 | 2,34E-13 |
| 3Δ | 3,042 | 38 | 11,6 | 2473,3 | 1,96E-12 |
| 4Δ | 4,056 | 15 | 3,93 | 833,4 | 3,71E-12 |
| 5Δ | 5,07 | 13 | 4,05 | 861,0 | 1,46E-11 |
| 6Δ | 6,084 | 2 | 0,52 | 111,2 | 5,64E-12 |
| 7Δ | 7,098 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Δ8 | 8,112 | 1 | 0,03 | 5,3 | 1,52E-12 |
| 9Δ | 9,126 | 2 | 0,37 | 78,0 | 4,51E-11 |
| 10Δ | 10,14 | 1 | 0,29 | 62,4 | 6,78E-11 |

M05

| Grupo | Raio médio Δ=1,123μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a_{i\Delta}^6$ (mm ⁻³) |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 1,1232 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2Δ | 2,2464 | 83 | 40,88 | 7830,3 | 1,00E-12 |
| 3Δ | 3,3696 | 41 | 16,15 | 3093,4 | 4,5E-12 |
| 4Δ | 4,4928 | 12 | 3,03 | 579,7 | 4,76E-12 |
| 5Δ | 5,616 | 10 | 2,65 | 507,5 | 1,59E-11 |
| 6Δ | 6,7392 | 5 | 1,27 | 243,1 | 2,27E-11 |
| 7Δ | 7,8624 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Δ8 | 8,9856 | 3 | 0,64 | 122,9 | 6,46E-11 |
| 9Δ | 10,1088 | 1 | 0,14 | 26,2 | 2,79E-11 |
| 10Δ | 11,232 | 1 | 0,27 | 50,9 | 1,02E-10 |

D.2 - Contagem de Espalhadores segundo método de Shwartz-Saltykov (Supermartensítico)

SM03

| Grupo | Raio médio Δ=0,832μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a^6_{i\Delta}$ (mm ⁻³) |
|------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 0,832 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2Δ | 1,664 | 22 | 6,59 | 1705,6 | 3,62E-14 |
| 3Δ | 2,496 | 34 | 12,65 | 3274,1 | 7,91-13 |
| 4Δ | 3,328 | 16 | 5,12 | 1324,7 | 1,79E-12 |
| 5Δ | 4,16 | 6 | 1,55 | 400,9 | 2,07E-12 |
| 6Δ | 4,992 | 3 | 0,52 | 135,5 | 2,09E-12 |
| 7Δ | 5,824 | 2 | 0,46 | 120,1 | 4,68E-12 |
| 8Δ | 6,656 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9Δ | 7,488 | 2 | 0,34 | 88,5 | 1,56E-11 |
| <u>10Δ</u> | 8,32 | 1 | 0,35 | 92,7 | 3,07E-11 |

SM10

| Grupo | Raio médio Δ=2,16μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a_{i\Delta}^6$ (mm ⁻³) |
|-------|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 0,416 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2Δ | 0,832 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3Δ | 1,248 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4Δ | 1,664 | 21 | 4,29 | 2221,8 | 4,72E-14 |
| 5Δ | 2,08 | 23 | 5,79 | 2996,9 | 2,43E-13 |
| 6Δ | 2,496 | 11 | 1,86 | 967,1 | 2,34E-13 |
| 7Δ | 2,912 | 9 | 1,37 | 713,61 | 4,35E-13 |
| Δ8 | 3,328 | 7 | 0,91 | 474,5 | 6,45E-13 |
| 9Δ | 3,744 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 10Δ | 4,16 | 7 | 5,01 | 2595,6 | 1,35E-11 |

|--|

| Grupo | Raio médio Δ=2,16μm | Qtde indicações no Plano(2D) | Qtde indicações no volume(3D) | Número de indicações por mm ³ | nº. indicações x raio indicação $n_{i\Delta}a_{i\Delta}^6$ (mm ⁻³) |
|-------|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 1Δ | 1,56 | 0 | 0 | 0 | |
| 2Δ | 3,12 | 47 | 24,28 | 3349,2 | 3,08E-12 |
| 3Δ | 4,68 | 16 | 5,84 | 805,72 | 8,46E-12 |
| 4Δ | 6,24 | 9 | 3,22 | 443,8 | 2,62E-11 |
| 5Δ | 7,8 | 1 | 0,18 | 25,6 | 5,78E-12 |
| 6Δ | 9,36 | 1 | 0,24 | 33,5 | 2,25E-11 |
| 7Δ | 10,92 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8Δ | 12,48 | 1 | 0,13 | 18,7 | 7,06E-11 |
| 9Δ | 14,04 | 1 | 0,16 | 22,9 | 1,75E-10 |
| 10Δ | 15,6 | 1 | 0,19 | 26,4 | 3,80E-10 |

E. Curvas Amplitude x Freqüência e Curvas Ajustadas









