

ESTUDO DE TRINCAMENTO SOB TENSÃO POR SULFETO EM MATERIAL ASTM
A193 B7M

André da Silva Pelliccione

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antonio da Cunha Ponciano
Gomes
Hermano Cezar Medaber Jambo

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

ESTUDO DE TRINCAMENTO SOB TENSÃO POR SULFETO EM MATERIAL ASTM
A193 B7M

André da Silva Pelliccione

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
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

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, DSc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, DSc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, DSc.

Dr. Marcio Humberto Silva Siqueira, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2010

Pelliccione, André da Silva

Estudo de Trincamento Sob Tensão por Sulfeto em Material ASTM A193 B7M / André da Silva Pelliccione. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

X, 90 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes e Hermano Cezar Medaber Jambo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 87-90.

1. Trincamento sob Tensão por Sulfeto. 2. ASTM A193 B7M. 3. Fragilização pelo Hidrogênio. I. Ponciano, José Antônio da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, às oportunidades de aprendizado e evolução que me foram e estão sendo concedidas nesta vida.

A meus Pais pela educação e empenho em me indicar os bons caminhos a serem seguidos.

Aos meus irmãos pela união e amizade.

Ao mestre e orientador José Antonio da Cunha Ponciano Gomes pela confiança em nosso trabalho, pelos ensinamentos e excelente orientação.

Ao amigo e co-orientador Hermano Cezar Medaber Jambo pela orientação, amizade, pelos ensinamentos sempre passados com muita firmeza e simplicidade, pelas longas e agradáveis conversas e pelo grande apoio profissional e pessoal.

Ao professor João Marcos Alcoforado Rebello pela disponibilidade em participar da banca.

A Refinaria Duque de Caxias que me proporcionou aprendizado e onde também fiz grandes amigos.

A Escola de Ciências e Tecnologias de Abastecimento da Universidade Petrobras onde tenho enorme satisfação e prazer em trabalhar, pelas oportunidades de trabalho e aprendizado, apoio e amizades conquistadas nestes últimos 4 anos.

A toda equipe da gerência AB-RE/ES/TIE da Petrobras pela oportunidade em trabalharmos juntos, pela amizade e agradáveis conversas.

Ao amigo e engenheiro Marcio da Silva Maia e à Renata Garcia de Miranda pelo auxílio na aquisição dos estojos, objeto de estudo.

Aos amigos da Refinaria Duque de Caxias Jorge Luiz Rezende Galvão e Milton Franco Moraes pelos ensinamentos passados e pelo apoio na realização de ensaios de caracterização de material e confecção de corpos de prova.

Aos amigos Wallace Silva Carmona, Edison Santos da Silva e Lourivaldínio Gregório Hermógenes Bigli (in memoriam) por todo apoio e pelo auxílio na caracterização do material.

A engenheira Jacqueline Magacho pelo enorme auxílio e empenho na realização dos ensaios de laboratório.

Aos técnicos Alecir Zenaide de Oliveira e Flávio Antunes pelo auxílio na confecção dos corpos de prova e apoio para realização de ensaios e ao engenheiro Eduardo Alencar de Souza por todo apoio fornecido.

Ao engenheiro Jefferson Rodrigues de Oliveira pelo enorme apoio e boa vontade para confecção de corpos de prova e empréstimo de dispositivos para realização de ensaios.

Ao engenheiro Marcelo Fonseca dos Santos pela realização dos ensaios de tração para caracterização do material.

Ao João Luiz do Nascimento pela proatividade na realização do ensaio de espectrometria de emissão ótica.

Aos engenheiros Fernando Augusto Mourão Villas-Bôas, João Bosco Santini Pereira, Guilherme Peixoto Donato e Rogério Geaquinto Herkenhoff pelo apoio e cessão de referências bibliográficas sobre permutadores de calor e torqueamento.

Ao engenheiro Rafael da Silva Gama pelo apoio para realização dos ensaios de trincamento sob tensão por sulfeto.

Ao amigo e engenheiro Rafael Sant'Anna do Nascimento pela enorme contribuição para auxílio na definição e modelagem dos cálculos de torqueamento e comportamento de ligações flangeadas, pelas conversas, volley, sinuca e tentativa de me ensinar a surfar (ainda continuarei tentando).

A engenheira Adriana Soares Ito que auxiliou na definição do modelo de formatação de texto no início do trabalho.

Ao amigo e engenheiro Marcio Faria Moreira pelo incentivo para realização do mestrado, além das longas conversas, corridas em Ipanema, sinuca, voleibol e por todo apoio profissional e pessoal concedido.

Ao amigo e engenheiro Marcio Humberto Silva Siqueira pelo apoio, amizade e pela participação da banca.

Em ordem alfabética e não em ordem de importância, aos amigos da Universidade Petrobras André Domingues Quelhas, Byron Gonçalves de Souza Filho, Danilo Prates de Oliveira, Filipe Leandro de Figueiredo Barbosa, Humberto James do Val Barros, Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto e Stenio Monteiro de Barros pelas conversas, aconselhamentos e amizade.

Aos amigos (a) Aline Szabo Ponce, Andre Domingues Quelhas, Ile Maria Krahll, Marcio Faria Moreira e Wallace Silva Carmona por prestigiarem a apresentação do trabalho.

A Monique Barros da Silva e João Batista Felix da Silva por todo apoio fornecido e também ao Rogério Rodrigues Lourenço pelo apoio na formatação de algumas figuras.

Aos que eu não citei, mas que direta ou indiretamente também contribuíram na realização deste trabalho.

Aos que não me atrapalharam.

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

ESTUDO DE TRINCAMENTO SOB TENSÃO POR SULFETO EM MATERIAL ASTM
A193 B7M

André da Silva Pelliccione

Dezembro/2010

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Hermano Cezar Medaber Jambo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho é apresentado estudo de trincamento sob tensão por sulfeto em corpos de prova de material ASTM A 193 B7M [1], de microestrutura martensita revenida. Este material é indicado pelas normas Petrobras N-1706 [2], NACE MR0175/ISO 15156-3 [3] e NACE MR 0103 [4] para parafusos e estojos que operam em serviços com H₂S. Estojos deste material são utilizados em trocadores de calor, notadamente em tampos flutuantes. Porém, diversas falhas devido a trincamento sob tensão por sulfeto têm sido reportadas em função de uso de material inadequado e/ou aplicação de torque excessivo sob determinadas condições operacionais.

Foram realizados ensaios de análise de composição química, dureza, tração e metalografia para caracterização do material. Para o estudo de trincamento sob tensão por sulfeto foram realizados ensaios de polarização potenciodiâmicos, ensaios de permeação de hidrogênio, ensaios de tração com baixa taxa de deformação e ensaios com aplicação de carga constante (“step loading”).

Os resultados indicaram a ocorrência de permeação de hidrogênio no A193 B7M com e sem aplicação de potencial catódico em soluções de tiosulfato de sódio com concentração de 10⁻² e 10⁻³ mol/L. Verificou-se também que este aço é susceptível ao mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto, devido à perda de ductilidade relatada nos ensaios BTB, além da ocorrência de relaxação de carga em ensaios “step loading”, sob condições de ensaio utilizadas neste presente trabalho.

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

STUDY ON SULFIDE STRESS CRACKING OF ASTM A193 B7M STEEL

André da Silva Pelliccione

December/2010

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Hermano Cezar Medaber Jambo

Department: Materials and Metallurgic Engineering

This thesis presents a study on sulfide stress cracking of ASTM A193 B7M steel. This material is indicated by the Petrobras Standard N-1706, NACE MR0175/ISO 15156-3 and NACE MR 0103 for bolts that operate in H₂S environment. Bolts of this material are used in heat exchangers, especially with floating heads. However, several failures due to sulfide stress cracking have been reported due to using of inappropriate material and/or application of excessive torque under certain operating conditions.

Chemical composition analysis, hardness testing, tensile testing and metallography testing were performed to characterize the material. Anodic and cathodic polarization testing, hydrogen permeation testing, slow strain rate testing and step loading testing were performed to study sulfide stress cracking susceptibility.

The results showed the occurrence of hydrogen permeation in A193 B7M with and without applied cathodic potential in 10⁻² and 10⁻³ mol / L sodium thiosulfate solutions. It was also noted that this steel is susceptible to sulfide stress cracking, because of loss of ductility reported in slow strain rate testing, besides the occurrence of load relaxation in step loading testing.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISAO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1.	Introdução	2
2.2.	Especificação ASTM A 193 B7M	3
2.3.	Conceitos básicos de trocadores de calor	5
2.3.1.	Definição	5
2.3.2.	Princípios de funcionamento	5
2.3.3.	Classificação quanto à utilização	5
2.3.4.	Tipos de trocadores	7
2.3.5.	Torque de aperto de parafusos e flanges	10
2.3.5.1.	ASME Seção VIII Divisão 1 - Apêndice S.....	11
2.3.5.2.	ASME PCC-1	12
2.3.6.	Comportamento de ligação flangeada	17
2.3.6.1.	Carga fixa ou carga constante.....	17
2.3.6.2.	Garra Fixa ou deslocamento constante	18
2.3.6.3.	Análise do comportamento de uma ligação flangeada	19
2.4.	Danos causados pelo hidrogênio nos aços.....	23
2.4.1.	Geração de hidrogênio	23
2.4.2.	Mecanismos de danos causados pelo hidrogênio	23
2.5.	Trincamento sob tensão por sulfeto	25
2.5.1.	Definição	25
2.5.2.	Fatores que influenciam o trincamento sob tensão por sulfeto.....	25
2.5.2.1.	Fatores metalúrgicos.....	26
2.5.2.2.	Fatores referentes ao meio	29
2.5.2.3.	Fatores relativos à tensão	33
2.5.3.	Prevenção de ocorrência de trincamento sob tensão por sulfeto	34
2.5.4.	Trincamento sob tensão por sulfeto na indústria do petróleo	34
2.5.5.	Recomendações gerais para parafusos em serviços com fluido contendo H ₂ S	35
2.6.	Estudos de casos de falhas	35
2.6.1.	Histórico de falhas na indústria do petróleo	35
2.6.2.	Principais variáveis e características envolvidas.....	35
2.6.3.	Caso prático	36

3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1.	Materiais	39
3.1.1.	Composição química	39
3.1.2.	Propriedades mecânicas	40
3.1.2.1.	Ensaio de tração	40
3.1.2.2.	Ensaio de dureza.....	41
3.1.3.	Ensaio metalográfico.....	42
3.2.	Preparação dos eletrólitos	44
3.2.1.	Solução de tiosulfato de sódio	44
3.2.2.	Soluções utilizadas no ensaio	45
3.3.	Ensaio eletroquímico.....	45
3.3.1.	Curvas de polarização	45
3.4.	Ensaio de permeação de hidrogênio	46
3.5.	Métodos para avaliação da resistência ao trincamento sob tensão por sulfeto.....	50
3.5.1.	Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD)	50
3.5.2.	Ensaio com aplicação de carga constante ("step loading")	52
3.6.	Caracterização fractográfica	52
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	54
4.1.	Caracterização do material	54
4.1.1.	Composição química	54
4.1.2.	Ensaio de tração.....	57
4.1.3.	Ensaio de dureza.....	58
4.1.4.	Ensaio metalográfico.....	59
4.2.	Curvas de polarização	60
4.3.	Ensaio de permeação de hidrogênio	62
4.4.	Ensaio de tração BTD	66
4.5.	Ensaio com aplicação de carga constante	69
4.6.	Caracterização fractográfica	70
4.6.1.	Ensaio de tração BTD.....	70
4.6.1.1.	Ensaio ao ar.....	70
4.6.1.2.	Ensaio realizado com solução 1	73
4.6.1.3.	Ensaio realizado com solução 2	74
4.6.2.	Ensaio com aplicação de carga constante	76
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	77
5.1.	Caracterização do material	77
5.2.	Ensaio de polarização eletroquímica.....	78

5.3.	Ensaio de permeação de hidrogênio	79
5.4.	Ensaio de tração BTB	80
5.5.	Ensaio com aplicação de carga constante	81
5.6.	Análise do filme formado.....	82
6.	CONCLUSÕES	84
6.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

O ASTM A193 B7M [1] é um material indicado pelas normas Petrobras N-1706 [2], NACE MR0175/ISO 15156-3 [3] e NACE MR 0103 [4] para estojos que operam em serviços com H_2S . Este material possui microestrutura de martensita revenida e dureza máxima especificada de 235 HB, o que propicia boa resistência ao mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto.

Foram reportadas falhas em estojos de fixação de tampo flutuante de trocadores de calor, devido à utilização de material A193 B7 que possui dureza mais elevada que o A193 B7M, em função de seu maior limite de resistência, para estojos de até 4 polegadas. Porém, também foram verificadas falhas em estojos com dureza ligeiramente acima da especificada e também com dureza dentro da especificada para o aço A193 B7M na indústria de petróleo.

Um primeiro objetivo desta dissertação é estudar o comportamento do aço ASTM A193 B7M [1] em condições críticas de permeação de hidrogênio e carregamento. Sendo assim, foram realizados ensaios no laboratório de análise de falhas da Refinaria de Duque de Caxias e no laboratório de ensaios mecânicos do CENPES para caracterização do material dos estojos estudados, a fim de se comparar sua composição química, microestrutura e propriedades mecânicas com as especificadas. Em etapas posteriores foram realizados no laboratório de corrosão da COPPE/UFRJ ensaios de polarização, ensaios de permeação de hidrogênio, ensaios de tração com baixa taxa de deformação e ensaios com aplicação de carga constante.

O presente texto apresenta a seguir uma revisão bibliográfica, onde são abordados os aspectos construtivos de trocadores de calor, neles se destacando o emprego dos estojos mencionados. Também são descritos o mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto e estudos de casos de falhas. No capítulo 3 é apresentada a descrição dos materiais e métodos experimentais utilizados. No capítulo 4 são mostrados os resultados experimentais e no capítulo 5 sua discussão. Finalmente, o capítulo 6 contém as conclusões deste trabalho.

2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução [5]

Dada a grande variedade de tipos de aços, foram criados os sistemas para sua classificação. Os aços liga são frequentemente classificados de acordo com o principal ou principais elementos de liga presentes. Uma das classificações mais utilizadas é a que considera a composição química dos aços e são utilizados pela “American Iron and Steel Institute - AISI” e “Society of Automotive Engineers – SAE”. A Tabela 1, adaptada do DATABOOK – 1980, editado pela “American Society for Metals” mostra a designação adotada pela AISI e SAE que coincidem e a do “Unified Numbering System – UNS”.

O aço objeto de estudo deste trabalho é equivalente a um AISI que inicia-se com 41. A classificação AISI/SAE para os aços baixa liga que iniciam com os dígitos 41 referem-se aos aços cromo-molibidênio. Os dois últimos dígitos divididos por 100 estão relacionados ao teor médio de carbono em percentual.

Tabela 1 - Sistemas SAE, AISI e UNS de classificação dos aços

AISI / SAE	Tipos de aço
10XX	Aços carbono comuns
11XX	Aços de usinagem fácil, com alto S
12XX	Aços de usinagem fácil, com alto P e S
15XX	Aços Mn com manganês acima de 1%
13XX	Aços Mn com 1,75% de Mn médio
40XX	Aços Mo com 0,25% de Mo médio
41XX	Aços Cr-Mo com 0,4 a 1,1% de Cr e 0,08 a 0,35% de Mo
43XX	Aços Ni-Cr-Mo com 1,65 a 2% de Ni, 0,4 a 0,9% de Cr e 0,2 a 0,3% de Mo
46XX	Aços Ni-Mo com 0,7 a 2% de Ni e 0,15 a 0,3% de Mo
47XX	Aços Ni-Cr-Mo com 1,05% de Ni, 0,45% de Cr e 0,2% de Mo
48XX	Aços Ni-Mo com 3,25 a 3,75% de Ni e 0,2 a 0,3% de Mo
51XX	Aços Cr com 0,7 a 1,1% de Cr
E51100	Aços Cr (forno elétrico) com 1% de Cr
E52100	Aços Cr (forno elétrico) com 1,45% de Cr

61XX	Aços Cr-V com 0,6 ou 0,95% de Cr e 0,1 ou 0,15% de V mín
86XX	Aços Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,2% de Mo
87XX	Aços Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,25% de Mo
88XX	Aços Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,3 a 0,4% de Mo
9260	Aços Si com 1,8% a 2,2% de Si.
50BXX	Aços Cr com 0,2 a 0,8% de Cr e 0,0005% a 0,003% de Boro.
51B60	Aços Cr com 0,8% de Cr e 0,0005% a 0,003% de Boro.
81B45	Aços Ni-Cr-Mo com 0,3% de Ni, 0,45% de Cr, 0,12%Mo e 0,0005 a 0,003% de Boro
94BXX	Aços Ni-Cr-Mo com 0,45% de Ni, 0,4% de Cr, 0,12%Mo e 0,0005 a 0,003% de Boro

2.2. Especificação ASTM A 193 B7M [1]

Esta especificação trata de materiais de parafusos para vasos de pressão, válvulas, flanges e acessórios de aços liga e aços inoxidáveis para serviços em alta temperatura ou alta pressão e outras aplicações especiais.

Vários graus são contemplados nesta especificação, porém o B7M será objeto de estudo, pois este é recomendado pelas normas Petrobras N-1706 [2], NACE MR0175/ISO 15156-3 [3] e NACE MR 0103 [4], sendo portanto, amplamente utilizado para serviços em meios contendo H₂S e água.

Este material é fornecido na condição de temperado e revenido. A operação de revenimento, conduzida a temperatura mínima de 620 °C, deve ser feita após todas as operações de usinagem e conformação, incluindo rolamento das roscas e corte.

Obs.: Uma mesma especificação ASTM pode abranger vários materiais diferentes, como é o caso em questão. Isso é representado por graus, tipos, etc. Portanto, o grau B7/B7M é referente a uma classe de material da especificação ASTM A 193. A composição química típica do aço para o grau B7/B7M inclui AISI 4140, 4142, 4140H, 4142H e 4145H.

A diferença entre os graus B7 e B7M está nas suas propriedades mecânicas.

A composição química e propriedades mecânicas do A193 B7 e B7M são mostradas nas tabelas a seguir:

Tabela 2: Composição química do ASTM A193 B7 e B7M [1]

ASTM A193 B7, B7M	
Elemento	Percentual
Carbono	0,37-0,49
Manganês	0,65-1,10
Fósforo, máximo	0,035
Enxofre, máximo	0,040
Silício	0,15-0,35
Cromo	0,75-1,20
Molibidênio	0,15-0,25

Tabela 3: Propriedades mecânicas e temperatura mínima de revenimento dos ASTM A193 B7 e B7M em função da dimensão do estojo [1]

ASTM A 193 B7M						
Diâmetro (mm)	Temperatura mín. de revenimento (°C)	Limite de resistência mín. (MPa)	Limite de escoamento mín. (MPa)	Alongamento mín, %	Redução de área mín, %	Dureza máx (HB)
M100 e menores	620	690	550	18	50	235
M100 a M180	620	690	515	18	50	235
ASTM A 193 B7						
M64 e menores	593	860	720	16	50	321
Entre M64 e M100	593	795	655	16	50	321
Entre M100 e M180	593	690	515	18	50	321

2.3. Conceitos básicos de trocadores de calor [6]

2.3.1. Definição [6]

São equipamentos dimensionados para promover a troca de calor entre fluidos. Os fluidos utilizados podem ser ambos de processo ou apenas um deles trocando calor, geralmente com água, vapor d'água ou ar.

2.3.2. Princípios de funcionamento [6]

Permutadores de calor são projetados para efetuar a troca de calor entre duas correntes fluidas, entre as quais exista um diferencial de temperaturas.

A transferência de calor pode ocorrer através de um ou mais dos seguintes processos:

- Condução;
- Convecção;
- Radiação.

Nas indústrias do petróleo, química e petroquímica, o emprego de trocadores de calor é de grande importância, pois permite o aquecimento de um fluido (fluido frio) para atender a condições de processo através do resfriamento de outro fluido (fluido quente) existente no mesmo processo.

Resumidamente são duas as vantagens obtidas com o emprego do trocador de calor:

1. Aumento da temperatura do fluido frio sem a necessidade da queima de algum combustível;
2. Evita-se que a energia contida em um fluido já processado, seja desperdiçada para o meio ambiente.

2.3.3. Classificação quanto à utilização [6],[7]

A – RESFRIADORES (“Coolers”) - São equipamentos que resfriam um líquido ou gás com o emprego de água ou ar. Normalmente seu fluido esfriado é efluente de outro permutador, e escoa para armazenamento;

B – REFRIGERADORES (“Chillers”) - Resfriam também fluidos de processos, porém com temperaturas mais baixas do que as obtidas com o emprego de ar ou água. O resfriamento é obtido pela expansão de um fluido refrigerante (amônia, freon, propano, etc.);

C – CONDENSADORES (“Condensers”) - Retiram calor de um vapor até a sua condensação, parcial ou total. São amplamente utilizados nos sistemas de topo de unidades de refino e na exaustão de ejetores e grandes turbinas a vapor. Por estarem, em geral, associados à especificação dos produtos, têm grande importância operacional, sendo usual sua instalação em arranjo misto (série / paralelo), permitindo a manutenção e inspeção por etapas, sem maiores transtornos operacionais;

D – AQUECEDORES (“Heaters”) - Aquecem o fluido de processo utilizando-se muitas vezes o vapor d’água. Estão geralmente instalados nas baterias de pré-aquecimento das unidades, após uma série de permutadores de calor. Outra utilização é no pré-aquecimento da água de alimentação de sistemas de geração de vapor. Em alguns casos, podem ser retirados de operação ou operar em condições precárias sem grandes prejuízos ao processo;

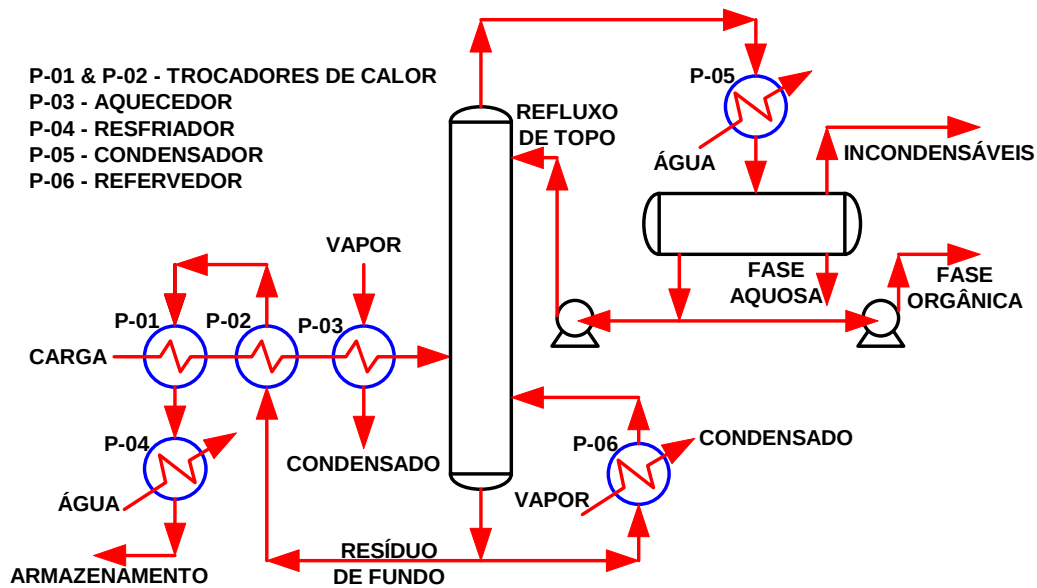
E – VAPORIZADORES (“Vaporizers”) - Cedem calor ao líquido de processo, vaporizando-o, total ou parcialmente.

F – REVERFEDORES (“Reboilers”) - Vaporizadores que trabalham conectados ao fundo da torre de fracionamento, revaporizando o produto ali acumulado. Neste caso, sua retirada de operação acarreta parada da unidade ou grande transtorno operacional;

G – GERADORES DE VAPOR (“Steam Generators”) - Geram vapor d’água aproveitando o calor excedente de um fluido de processo;

Quando o equipamento que realiza a troca térmica não possui uma função especial, é simplesmente chamado permutador de calor ou trocador de calor. É o caso de uma troca de calor entre dois fluidos de processo que visa simplesmente economizar energia, aproveitando o calor de um produto que se quer esfriar para aquecer outra corrente.

A Figura 1 mostra um fluxograma de processo, exemplificando as diferentes funções que permutadores de calor exercem em uma unidade de processo.



DIFERENTES FUNÇÕES DE PERMUTADORES EM UMA UNIDADE DE PROCESSO

Figura 1 - Funções de permutadores de calor no processo

2.3.4. Tipos de trocadores

Os principais tipos usados industrialmente podem ser classificados como trocadores tubulares: bitubulares, multitubulares, casco & tubos e trocadores a ar, não necessariamente nesta ordem. Além destes, os chamados trocadores compactos, não tubulares, vêm tendo uso crescente: trocadores de placas (e seus subtipos) e os trocadores espiriais. [7]

Serão descritos os permutadores casco-tubo, pois são os mais comuns na indústria de petróleo e que são escopo de estudo desta dissertação.

PERMUTADORES CASCO-TUBOS - São os mais comuns na indústria de petróleo. São constituídos basicamente de um feixe de tubos envolvido por um casco cilíndrico. Um dos fluidos circula através do lado externo do feixe, contido pelo casco e orientado por defletores ou chicanas, e o outro pelo interior dos tubos. Os fluidos são designados como fluido do casco e fluido dos tubos, respectivamente. Em função da construção do feixe de tubos, estes equipamentos possuem características diversas. Podem ser divididos em 3 (três) grupos: [6]

1 – Permutadores com Espelho Fixo: O feixe de tubos é fixado ao casco por meio de solda (Figura 2).

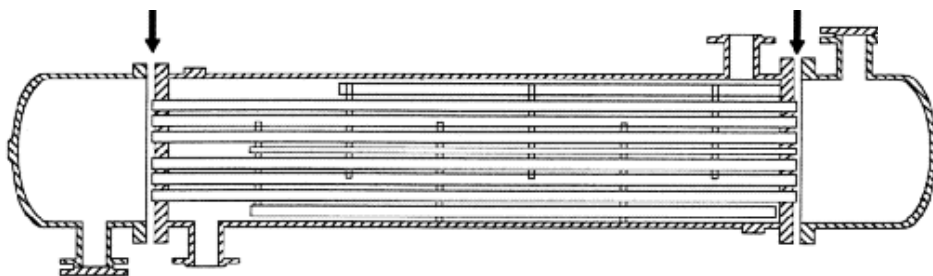


Figura 2 - *Permutador de Espelho Fixo*

2 – Permutadores com Espelho Flutuante: Um dos espelhos é preso ao casco, enquanto que o outro possui liberdade para dilatar na direção longitudinal, independente do costado (Figura 3) [6]. Também possuem como vantagem a possibilidade de limpeza mecânica externa dos tubos. [7]

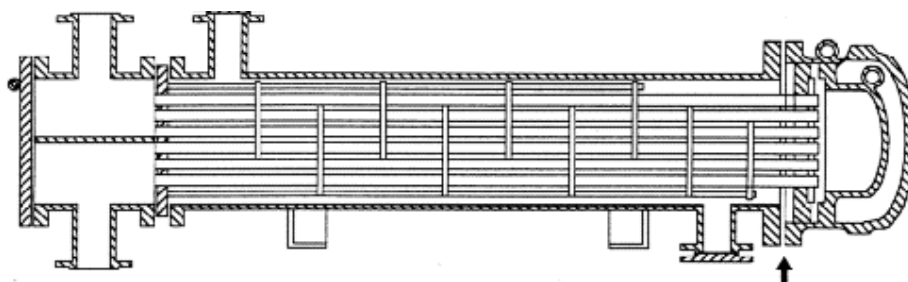


Figura 3 – *Permutador de Espelho Flutuante*

3 - Permutadores com tubos em U: Os tubos são curvados em forma de “U” e presos a um espelho que é fixado ao casco através de um carretel. O feixe possui liberdade para dilatar na direção longitudinal, independente do costado (Figura 4).

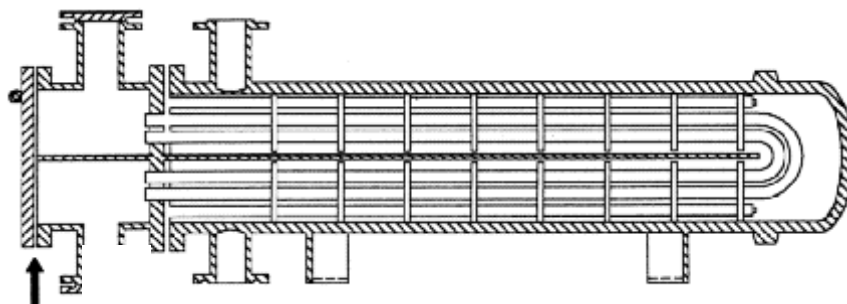


Figura 4 - *Permutador com Tubo em U*

A seguir, é mostrado um arranjo referente ao permutador de calor com espelho flutuante mais utilizado em unidades de refino (Figura 5). A Figura 6 representa o

detalhe A indicado na Figura 5, mostrando o tampo do cabeçote flutuante. Os estojos de fixação do flange deste componente são objetos de estudo do presente trabalho.

TROCADOR DE CALOR TIPO CASCO E TUBOS

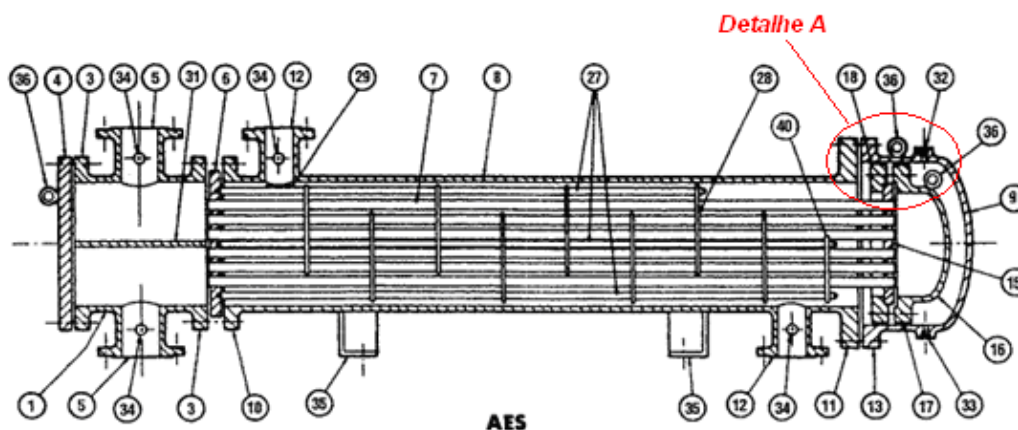


Figura 5 - Permutador de Calor Casco e Tubo com Espelho Flutuante [8]

Trocadores de calor tipo casco e tubo – nomenclatura conforme norma TEMA:

- 1 – Cabeçote Estacionário – Carretel
- 3 – Flange do Cabeçote Estacionário – Carretel ou Boleado
- 4 – Tampa do Carretel
- 5 – Bocal do Cabeçote Estacionário
- 6 – Espelho Fixo
- 7 – Tubos
- 8 – Casco
- 9 – Tampo do Casco
- 10 – Flange do Casco / Cabeçote Estacionário
- 11 – Flange do Casco / Tampo do Casco
- 12 – Bocal do Casco
- 13 – Flange do Tampo do Casco
- 15 – Espelho Flutuante
- 16 – Tampa do Cabeçote Flutuante
- 17 – Flange do Tampo do Cabeçote Flutuante
- 18 – Anel Bi-Partido
- 27 – Tirantes e Espaçadores
- 28 – Chicanas Transversais ou Chapas Suporte

- 29 – Chapa de Impacto
- 31 – Divisor de Passes
- 32 – Conexão Para Respiro
- 33 – Conexão para Dreno
- 34 – Conexão para Instrumentos
- 35 – Suporte
- 36 – Alça de Levantamento

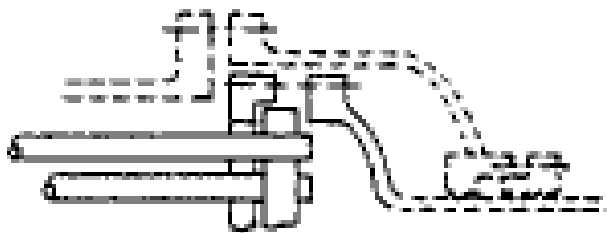


Figura 6 - Detalhe A mostrado na Figura 5 (tampo e espelho flutuante). [8]

Para a fixação do tampo do cabeçote flutuante são utilizados estojos que ficam expostos aos fluidos de processo que passam pelo lado do casco. Em condições onde haja H_2S em solução aquosa no lado do casco, os materiais destes estojos são comumente especificados em ASTM A193 B7M [1], conforme recomendação das normas Petrobras N-1706 [2], NACE MR0175/ISO 15156-3 [3] e NACE MR 0103 [4].

Obs.: Estojos são parafusos sem cabeça com rosca em ambas as extremidades, sendo recomendados nas situações que exigem montagens e desmontagens freqüentes.

2.3.5. Torque de aperto de parafusos e flanges

O Apêndice 2 do código ASME Seção VIII Divisão 1 [9] estabelece um procedimento de cálculo para os flanges dos equipamentos projetados por este código. Este é um dos apêndices obrigatórios do código, devendo portanto ser utilizado para o projeto de flanges dos equipamentos projetados segundo o código ASME.

A metodologia de cálculo deste apêndice, além de dimensionar o flange, também estabelece a área de parafusos requerida. Esta área contempla a condição de assentamento da junta e também a condição de operação do equipamento em que a pressão interna gera uma força de abertura do flange.

Portanto, ao dimensionar o flange, também são determinados o número e dimensões dos parafusos deste.

O código ASME em seu corpo de norma e apêndices obrigatórios não apresenta recomendações para o valor de aperto a ser aplicado nos parafusos do flange.

Tais recomendações aparecem tanto no Apêndice S (não obrigatório) deste mesmo código quanto no ASME PCC-1 [10], que é um “Post Construction Code”, ou seja, é um documento de referência a ser utilizado para equipamentos em serviço. Esse documento aborda aperto de uniões flangeadas.

2.3.5.1. ASME Seção VIII Divisão 1 - Apêndice S

O Apêndice S (“Design Considerations for Bolted Flange Connections”) faz algumas observações importantes a respeito de uniões flangeadas.

A primeira delas é que o valor de tensão a ser aplicada nos parafusos do flange poderá ser maior que a tensão admissível de projeto usada nos parafusos. Segundo este apêndice, um valor superior à tensão admissível de projeto poderá ser necessário, sendo permitido para manter o flange vedado tanto no teste hidrostático quanto durante operação.

Tal apêndice também informa que a tensão de pré-aperto poderá variar, em uma faixa considerável, acima da tensão admissível do material do parafuso. E estas tensões admissíveis dos parafusos foram definidas de forma conservativa para acomodar tal variação.

Outra consideração importante feita é que para aplicações ordinárias, o aperto manual dos parafusos sem controle de torque é suficiente para as necessidades práticas. A prática de controle de aperto inicial, segundo o apêndice S, só deverá ser feita no caso de aplicações especiais, ou por razão importante. Contudo, o apêndice não define claramente quais seriam as situações ordinárias, aplicações especiais ou razões importantes.

Há ainda neste apêndice algumas informações interessantes sobre os diversos motivos da necessidade dos “altos” valores de pré-aperto. Dentre os motivos são citados “creep” do material da junta, parafusos e flanges e ainda manutenção de vedação durante teste hidrostático.

São abordados também, de forma sucinta, os possíveis fatores que podem causar o escoamento de parafusos, juntas e/ou flanges podendo gerar vazamentos.

2.3.5.2. ASME PCC-1 [10]

Em consonância com a filosofia do apêndice S do código ASME Seção VIII Divisão 1 [9], o código ASME PCC-1 [10] fornece regras gerais para desenvolvimento de um procedimento de aperto dos parafusos, tanto de equipamentos, quanto de tubulações da indústria de processo.

Este documento aborda informações sobre qualificação dos montadores de flanges, exame das superfícies de vedação, alinhamento, colocação da junta, lubrificação das superfícies, colocação dos parafusos, aperto dos parafusos (técnica de aperto), sequência de aperto, aperto requerido, teste de estanqueidade, registros e desmontagem do flange.

Baseado em experiência prévia, o PCC-1 afirma que, para parafusos baixa liga em geral (ex: SA - 193 B7 [1]), o valor de tensão requerida ao final do procedimento de aperto para manutenção da estanqueidade do flange é de 50 ksi (344,7 MPa). Valor este que está 100% acima da tensão admissível do parafuso, contudo corresponde a 47,6% do limite de escoamento.

A metodologia da correlação entre torque aplicado e tensão no parafuso é demonstrada no anexo J do PCC-1. Entretanto, é a mesma correlação tradicional que pode ser encontrada nos livros de projeto mecânico clássicos. Esta correlação pode ser facilmente obtida utilizando resistência dos materiais clássica. A Tabela 4 indica o torque a ser aplicado para parafusos de aço baixa liga em unidade no Sistema Internacional. Os valores mostrados são baseados em um pré aperto de 345 MPa (área de raiz).

Tabela 4 - Valor de torque a ser aplicado para parafusos de aço baixa liga

Designação básica da rosca	Torque a ser aplicado (N.m)	
	Parafusos sem revestimento	Parafusos com revestimento
M14-2	110	85
M16-2	160	130
M20-2.5	350	250
M24-3	550	450
M27-3	800	650
M30-3	1150	900
M33-3	1550	1200
M36-3	2050	1600
M39-3	2650	2050
M42-3	3350	2550
M45-3	4200	3200
M48-3	5100	3900
M52-3	6600	5000
M56-3	8200	6300
M64-3	12400	9400
M70-3	16100	12200
M76-3	20900	15800
M82-3	26400	20000
M90-3	35100	26500
M95-3	41600	31500
M100-3	48500	36700

Quanto à seqüência de aperto dos parafusos, o documento sugere numeração em sentido horário dos parafusos e estabelece a seqüência conforme a Tabela 5, que depende do número total de parafusos no flange.

Tabela 5 – Sequência de aperto dos parafusos

Nº de paraf.	Sequência
4	1-3-2-4
8	1-5-3-7 → 2-6-4-8
12	1-7-4-10 → 2-8-5-11 → 3-9-6-12
16	1-9-5-13 → 3-11-7-15 → 2-10-6-14 → 4-12-8-16
20	1-11-6-16 → 3-13-8-18 → 5-15-10-20 → 2-12-7-17 → 4-14-9-19
24	1-13-7-19 → 4-16-10-22 → 2-14-8-20 → 5-17-11-23 → 3-15-9-21 → 6-18-12-24
28	1-15-8-22 → 4-18-11-25 → 6-20-13-27 → 2-16-9-23 → 5-19-12-26 → 7-21-14-28 3-17-10-24
32	1-17-9-25 → 5-21-13-29 → 3-19-11-27 → 7-23-15-31 → 2-18-10-26 → 6-22-14-30 4-20-12-28 → 8-24-16-32
36	1-2-3 → 19-20-21 → 10-11-12 → 28-29-30 → 4-5-6 → 22-23-24 → 13-14-15 31-32-33 → 7-8-9 → 25-26-27 → 16-17-18 → 34-35-36
40	1-2-3-4 → 21-22-23-24 → 13-14-15-16 → 33-34-35-36 → 5-6-7-8 → 25-26-27-28 17-18-19-20 → 37-38-39-40 → 9-10-11-12 → 29-30-31-32
44	1-2-3-4 → 25-26-27-28 → 13-14-15-16 → 37-38-39-40 → 5-6-7-8 → 29-30-31-32 17-18-19-20 → 41-42-43-44 → 9-10-11-12 → 33-34-35-36 → 21-22-23-24
48	1-2-3-4 → 25-26-27-28 → 13-14-15-16 → 37-38-39-40 → 5-6-7-8 → 29-30-31-32 17-18-19-20 → 41-42-43-44 → 9-10-11-12 → 33-34-35-36 → 21-22-23-24 → 45-46-47-48
52	1-2-3-4 → 29-30-31-32 → 13-14-15-16 → 41-42-43-44 → 5-6-7-8 → 33-34-35-36 17-18-19-20 → 45-46-47-48 → 21-22-23-24 → 49-50-51-52 → 25-26-27-29 9-10-11-12 → 37-38-39-40
56	1-2-3-4 → 29-30-31-32 → 13-14-15-16 → 41-42-43-44 → 21-22-23-24 → 49-50-51-52 9-10-11-12 → 37-38-39-40 → 25-26-27-28 → 53-54-55-56 → 17-18-19-20 45-46-47-48 → 5-6-7-8 → 33-34-35-36
60	1-2-3-4 → 29-30-31-32 → 45-46-47-48 → 13-14-15-16 → 5-6-7-8 → 37-38-39-40 21-22-23-24 → 53-54-55-56 → 9-10-11-12 → 33-34-35-36 → 49-50-51-52 → 17-18-19-20 41-42-43-44 → 57-58-59-60 → 25-26-27-28
64	1-2-3-4 → 33-34-35-36 → 17-18-19-20 → 49-50-51-52 → 9-10-11-12 → 41-42-43-44 25-26-27-28 → 57-58-59-60 → 5-6-7-8 → 37-38-39-40 → 21-22-23-24 → 53-54-55-56 13-14-15-16 → 45-50-51-52 → 29-30-31-32 → 61-62-63-64
68	1-2-3-4 → 37-38-39-40 → 21-22-23-24 → 53-54-55-56 → 9-10-11-12 → 45-46-47-49 29-30-31-32 → 61-62-63-64 → 17-18-19-20 → 57-58-59-60 → 33-34-35-36 → 5-6-7-8 42-43-44 → 13-14-15-16 → 49-50-51-52 → 25-26-27-28 → 65-66-67-68

As Figuras 7 e 8 exemplificam a sequência anteriormente descrita para 12 parafusos e 12 grupos de parafusos, respectivamente.

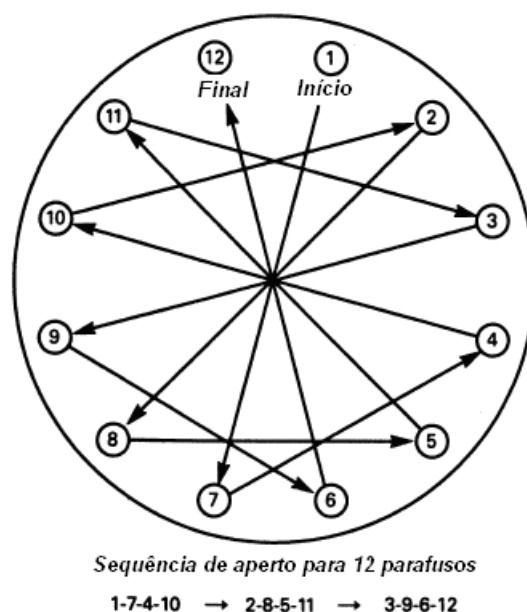


Figura 7 – Sequência de aperto em parafusos de flange com 12 parafusos.

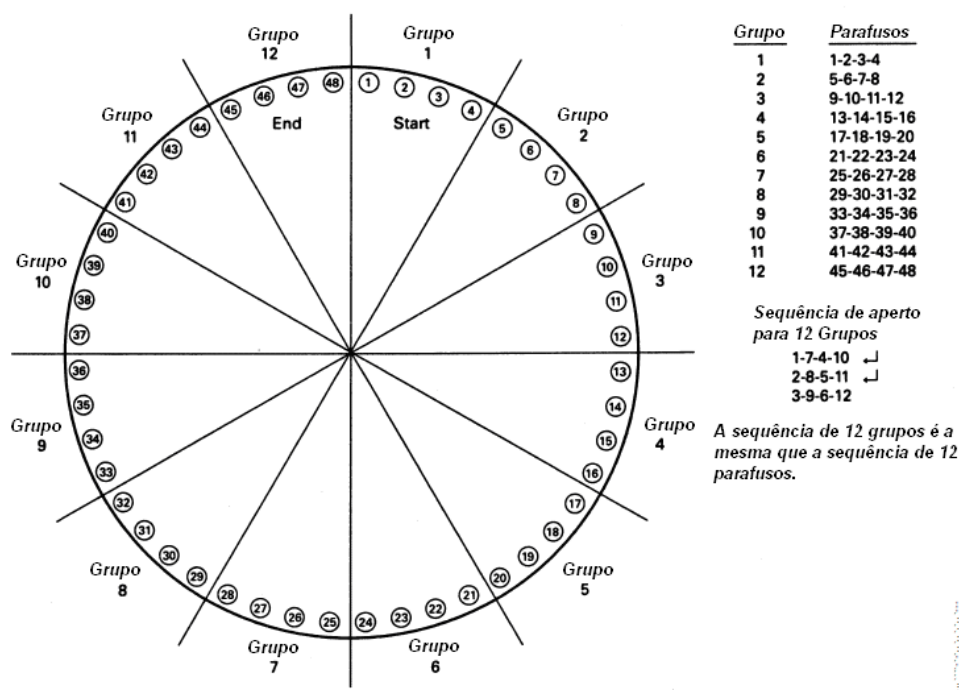


Figura 8 - Sequência de aperto em parafusos de flange com 12 grupos de parafusos.

O aperto dos parafusos deve ser feito de forma gradual, apenas atingindo o torque requerido ao fim do procedimento. A metodologia de aperto consiste de fixação dos parafusos, três rodadas de aperto incremental, verificação de aperto e ajuste e

rodada final para evitar relaxação. A finalidade desta metodologia é promover o aperto de forma uniforme para garantia de distribuição equalizada de esforços e garantia de estanqueidade. Na Tabela 6 é reproduzido o procedimento.

Tabela 6 – Incremento de torque

Passo	Carregamento
Instalação	Aperto manual entre 15 N.m e 30 N.m (não superior a 30% do torque a ser aplicado). Verificar a folga do flange em torno da circunferência para uniformidade. Se a folga em torno da circunferência não for completamente uniforme, realizar os ajustes apropriados através de apertos seletivos.
Rodada 1	Aperto de 20% a 30% do torque a ser aplicado. Checar folga no flange em torno da circunferência para uniformidade. Se a folga em torno da circunferência não for completamente uniforme, realizar os ajustes apropriados através de apertos seletivos.
Rodada 2	Aperto de 50% a 70% do torque a ser aplicado. Checar folga no flange em torno da circunferência para uniformidade. Se a folga em torno da circunferência não for completamente uniforme, realizar os ajustes apropriados através de apertos seletivos.
Rodada 3	Aperto de 100% do torque a ser aplicado. Checar folga no flange em torno da circunferência para uniformidade. Se a folga em torno da circunferência não for completamente uniforme, realizar os ajustes apropriados através de apertos seletivos.
Rodada 4	Aplicar o torque final em todas as porcas sequencialmente, no sentido horário até que não haja mais rotação das porcas no valor de torque especificado.
Rodada 5	Se o tempo permitir, esperar um mínimo de 4 horas e repetir rodada 4. Isto irá restaurar o relaxamento de fluência de curto período. Se o flange for submetido a uma pressão de teste subsequente superior à sua classe, pode ser desejável repetir esta rodada após o teste ser concluído.

2.3.6. Comportamento de ligação flangeada

Observando componentes estruturais tensionados, onde há surgimento de trinca, é possível classificar duas situações bem distintas quanto ao comportamento da carga com a propagação da trinca. Estas duas situações são denominadas carga fixa e garra fixa.

2.3.6.1. Carga fixa ou carga constante

Um componente tensionado, onde a força (carga) aplicada é insensível ao surgimento e propagação trinca, será considerado em condição de carga fixa.

Ou seja, a presença da trinca, ou perda de rigidez, no componente não provoca variação na força aplicada neste componente. Um exemplo prático de tal situação é uma barra engastada em uma das extremidades e com uma carga externa aplicada na outra extremidade, conforme mostrado na Figura 9.

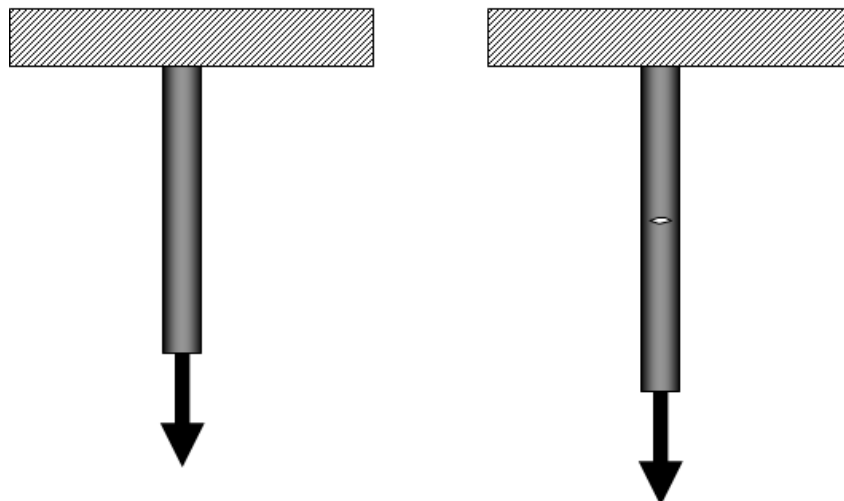


Figura 9 – Esquema indicando condição de carga fixa

Com o aparecimento e propagação da trinca, ocorrerá um alongamento maior da barra, contudo não haverá variação da força (carga) aplicada.

2.3.6.2. Garra Fixa ou deslocamento constante

Quando o alongamento global do componente é insensível à presença da trinca, temos a condição de garra fixa. Ou seja, o surgimento e posterior propagação de trinca no interior deste componente não modificará seu alongamento. Consequentemente é de fácil percepção que a carga aplicada neste componente sofrerá decréscimo.

Um exemplo prático de tal situação consiste de uma barra pré-tracionada e posteriormente engastada em ambas extremidades, conforme mostrado na Figura 10.

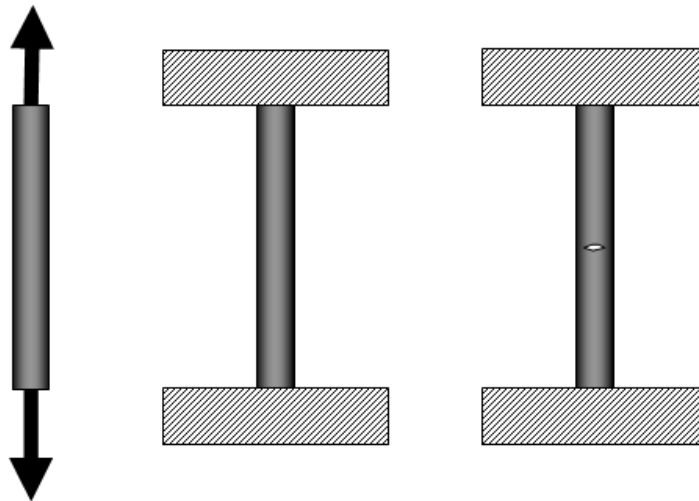


Figura 10 – Esquema indicando condição de garra fixa

Pelo fenômeno anteriormente descrito (carga fixa) podemos concluir que se a força aplicada não se alterasse teríamos conseqüentemente um aumento do alongamento do componente. Contudo, como a barra está engastada em ambas as extremidades, não há tal alongamento. Portanto podemos concluir que haverá decréscimo da força aplicada na barra pelos engastes. Ou seja, diminuindo a tração aplicada na barra.

Supondo que as barras sejam idênticas e que as trincas também sejam idênticas, pode-se concluir que a trinca da barra em condição de carga fixa possuirá maior tendência ao crescimento que a trinca na barra em garra fixa. Já que a tensão remota na barra em carga fixa é superior e todas as outras características relevantes são idênticas. Conclui-se que a condição de carga fixa é mais crítica.

2.3.6.3. Análise do comportamento de uma ligação flangeada

Em uma análise preliminar de uma ligação flangeada sem pressão interna, apenas com pré-aperto dos parafusos, estes poderão estar próximos à condição de garra fixa se a rigidez do flange for muito superior à rigidez dos parafusos.

Ou seja, se ao apertarmos os parafusos e estes se deformarem muito mais que os flanges, o conjunto porca/flange poderá ser considerado como o engaste do exemplo da garra fixa.

Contudo, se a rigidez do flange não for muito superior à rigidez dos parafusos, a princípio, nada se pode afirmar. Para afirmar algo é necessário um estudo mais detalhado do comportamento de uma ligação flangeada.

Suponhamos um parafuso e um conjunto flange e junta a serem apertados, conforme Figura 11. O conjunto flange e junta neste texto será chamado de peça.

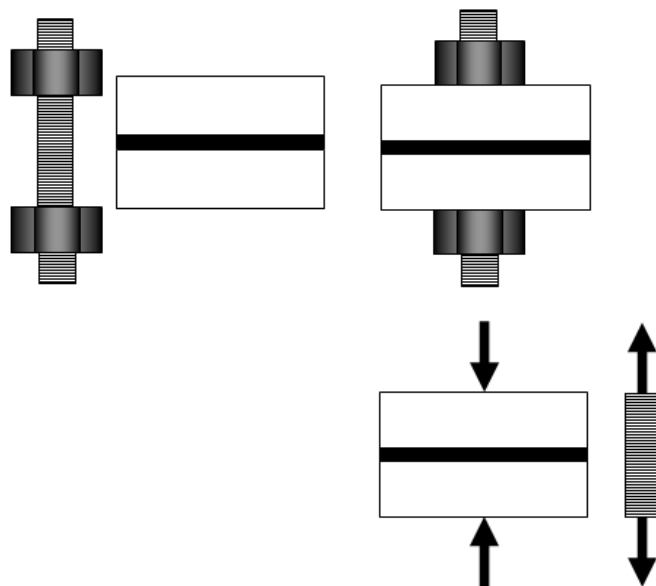


Figura 11 – Esquema de um parafuso e uma peça a ser apertada.

Construindo diagramas de corpo livre simples, pode-se concluir por equilíbrio que a força de compressão inicial na peça F_{im} é idêntica a força de pré-aperto dos parafusos F_{ip} . Portanto, daqui em diante a força de pré-aperto será chamada de F_i . Modelando a região tensionada do parafuso e a região tensionada da peça como molas, é visto que:

$$F_{im} = F_i = k_m \delta_m$$

$$F_{ip} = F_i = k_p \delta_p$$

Por consequência:

$$\frac{k_m}{k_p} = \frac{\delta_p}{\delta_m}$$

Onde K_m é a constante elástica da peça, K_p é a constante elástica do parafuso, δ_m é o deslocamento da peça e δ_p é o deslocamento do parafuso.

Ao se aplicar uma carga externa no conjunto, haverá um “relaxamento” da peça comprimida e o parafuso ficará mais tracionado, conforme indicado na Figura 12.

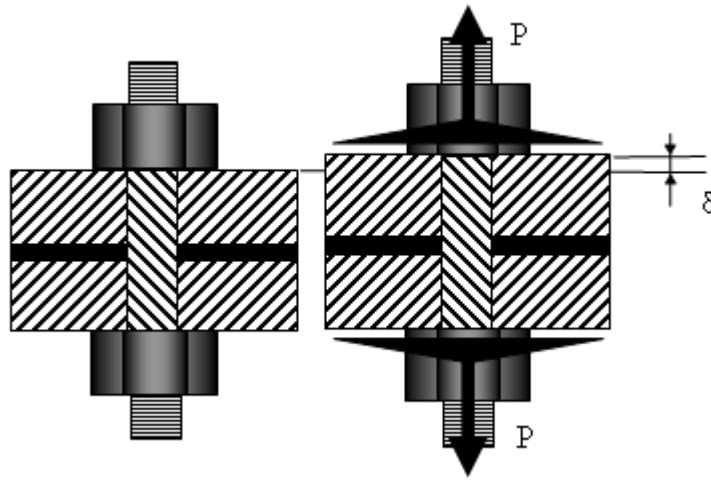


Figura 12 – Esquema mostrando aplicação de uma carga externa no conjunto

Com o auxílio do esboço acima se pode concluir, por compatibilidade geométrica que, na situação de aplicação de esforço externo P , o alongamento da parte tracionada do parafuso deverá ser idêntico ao alongamento da peça. Como ambos componentes são modelados como molas, pode-se afirmar que:

$$P_m = k_m \delta$$

$$P_p = k_p \delta$$

$$\delta = \frac{P_m}{k_m} = \frac{P_p}{k_p} \quad \rightarrow \quad P_m = \frac{k_m P_p}{k_p} \quad (1a)$$

$$\rightarrow \quad P_p = \frac{k_p P_m}{k_m} \quad (1b)$$

Onde P_m é a parcela de carga externa suportada pela peça e P_p é a parcela de carga externa suportada pelo parafuso.

Considerando uma situação sem pré-aperto inicial podemos fazer o seguinte diagrama de corpo livre em uma parte qualquer do conjunto peça parafuso.

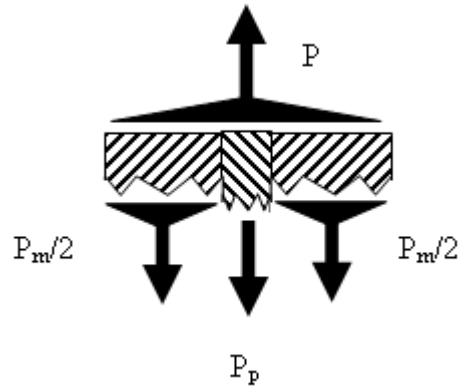


Figura 13 – Diagrama de corpo livre, considerando uma situação sem pré-aperto inicial.

Por equilíbrio de forças chega-se ao resultado $P = P_m + P_p$, onde P_m é a parcela da carga externa suportada pela peça e P_p é a parcela da carga externa suportada pelo parafuso.

Substituindo as relações (1a) e (1b) na equação acima temos:

$$P = \frac{(k_m + k_p)}{k_p} P_p \quad \rightarrow \quad P_p = \frac{k_p}{k_m + k_p} P \quad (2a)$$

$$P = \frac{(k_m + k_p)}{k_m} P_m \quad \rightarrow \quad P_m = \frac{k_m}{k_m + k_p} P \quad (2b)$$

Em uma situação onde houver pré-aperto inicial e aplicação de carga externa os efeitos serão superpostos. Portanto no parafuso teremos uma força total trativa de módulo:

$$F_p = P_p + F_i$$

Contudo substituindo a relação (2a) na igualdade acima, encontramos uma relação da força total atuante no parafuso com a carga externa e a carga de pré-aperto.

$$F_p = \frac{k_p}{k_m + k_p} P + F_i \quad (3a)$$

Como a peça é relaxada pela ação da força externa o módulo da força compressiva total atuante na peça será dado por:

$$F_m = F_i - \frac{k_m}{k_m + k_p} P \quad (3b)$$

Note que todo estudo feito até então é válido enquanto o conjunto peça parafuso estiver unido, portanto o comportamento é válido enquanto a equação (3b) possuir resultado positivo, ou seja, $F_m \geq 0$.

Subtraindo a equação (3b) da equação (3a), chega-se ao seguinte resultado.

$$F_p = P + F_m \quad (4)$$

A equação (4) mostra um dado importante. A carga total no parafuso é dada por toda a carga externa P , acrescida da carga total compressiva na peça, F_m . Esta última aumentará com a força de pré-aperto F_i e diminuirá para grandes valores de carga externa.

Observando a equação (4) de forma mais rigorosa percebe-se que esta é composta de duas partes com comportamentos distintos, o primeiro termo que é independente da rigidez do parafuso e o segundo termo que é dependente da rigidez do parafuso. Portanto F_m é função de K_p e, conseqüentemente, F_p é função de K_p , conforme indicado na relação (5).

$$F_p(k_p) = P + F_m(k_p) \quad (5)$$

Ainda observando a equação 4, nota-se que o segundo termo é sempre positivo e decresce quando o parafuso perde parte de sua rigidez.

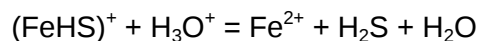
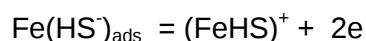
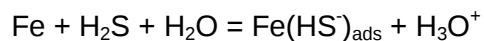
Portanto uma ligação flangeada terá um comportamento intermediário ao comportamento de garra fixa e carga fixa, já que o primeiro termo da relação (5) corresponde a um comportamento de carga fixa e o segundo termo corresponde a um comportamento similar à garra fixa.

Desta forma, para representar em laboratório uma ligação flangeada de forma conservativa, deve-se optar pelo caso mais crítico, ou seja, carga fixa (carga constante).

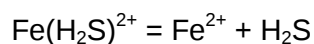
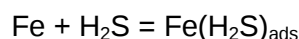
2.4. Danos causados pelo hidrogênio nos aços

2.4.1. Geração de hidrogênio [11]

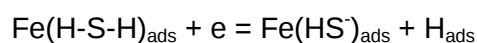
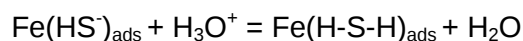
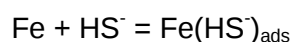
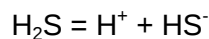
O mecanismo de oxidação do ferro em presença de H_2S tem sido descrito através das reações indicadas a seguir:



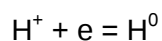
Ou através da formação de um complexo intermediário do tipo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{S})_{\text{ads}}$, como mostrado abaixo:



Observa-se que o H_2S é regenerado ao final da reação, exercendo um efeito acelerador no processo corrosivo. As reações do mecanismo são as seguintes:



O íon H^+ , por sua vez, se reduzirá sobre a superfície do ferro, adquirindo um elétron e tornando-se um átomo neutro:



2.4.2. Mecanismos de danos causados pelo hidrogênio [12]

Diferentes mecanismos de danos causados pelo hidrogênio podem ser distinguidos, embora haja certa confusão na literatura quanto à terminologia mais adequada para classificá-los. Aqui serão descritos resumidamente 4 fenômenos mais comumente encontrados:

- 1) Trincamento sob tensão por sulfeto (TTS) – “Sulfide stress cracking – SSC”
- 2) Empolamento por hidrogênio – (“Hydrogen Blistering”)
- 3) Trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) – “Hydrogen induced cracking – HIC”)
- 4) Trincamento induzido pelo hidrogênio orientado por tensões (THOT) – “Stress oriented hydrogen induced cracking – SOHIC”

Na Tabela 7 encontram-se resumidamente descritos, os mecanismos, as características e as principais ocorrências de cada um dos tipos de danos por hidrogênio.

Tabela 7 - Mecanismos de danos causados pelo hidrogênio [12], [13]

Mecanismo	Descrição	Características	Ocorrência predominante
Trincamento sob tensão por sulfeto	O H ₂ concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	- trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície - em aços de baixa resistência: trincas transgranulares - em aços de alta resistência: trincas intergranulares	- em aços de maior resistência e soldas com ZTA's de alta dureza.
Empolamento por hidrogênio	O H ₂ difundido no metal encontra espaços vazios no aço, onde se recombina para formar H ₂ (gás). O aumento de pressão local provoca empolamentos no metal.	- Empolamentos na superfície metálica.	- em ligas de baixa resistência; - locais prováveis para acúmulo de H ₂ : grandes inclusões não - metálicas, duplas laminações ou outras armadilhas.
Trincamento induzido por hidrogênio	Como no empolamento, este tipo de trinca ocorre pela evolução de H ₂ (gás) em inclusões e outras armadilhas no aço.	- Trincamento normalmente no sentido de laminação da chapa. - Em estágio mais avançado, causa trincamento em degraus (“stepwise cracking”)	- Normalmente em aços não ou semi-acalmados e com maior quantidade de inclusões.
Trincamento induzido por hidrogênio e orientada por tensões	É uma forma especial de trincamento induzido por hidrogênio que também depende de tensões externas.	- Trincas perigosas, porque podem propagar-se ao longo da espessura do aço. - Não tão fáceis de detectar por análise de superfície.	- Presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas). - Comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda.

No presente trabalho, o mecanismo a ser estudado é o trincamento sob tensão por sulfeto que será descrito no item 2.5.

2.5. Trincamento sob tensão por sulfeto

2.5.1. Definição

O trincamento sob tensão por sulfeto é definido como o trincamento de um metal sob a ação combinada de tensão e corrosão na presença de água e H_2S [13].

O trincamento sob tensão por sulfeto é um dos fenômenos de fragilização pelo hidrogênio. O hidrogênio é gerado e absorvido durante o serviço devido à corrosão. Hidrogênio suficiente pode ser absorvido neste processo e levar à fragilização. [14]

O trincamento sob tensão por sulfeto (TTS), “sulfide stress cracking” em inglês, ocorre principalmente em cordões de solda circunferenciais e bocais. [15]

Quando sulfeto está presente, este tipo de fratura frágil é conhecido como trincamento sob tensão por sulfeto. [16]

A tenacidade à fratura ou a resistência à fratura dos aços é altamente influenciada pelo efeito da fragilização pelo hidrogênio. É bastante conhecido que aços martensíticos de alta resistência são bastante susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio, podendo causar falhas catastróficas em componentes estruturais. A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos aços também pode ser relacionada à mudança no modo de fratura. Por exemplo, trincamento sob tensão por sulfeto de aços de baixa resistência é caracterizado por fratura transgranular, em contraste à fratura intergranular de aços de alta resistência. Além disso, a extensão da fratura intergranular é também ampliada com o aumento do limite de escoamento e/ou do tamanho de grão. [17]

2.5.2. Fatores que influenciam o trincamento sob tensão por sulfeto

O trincamento sob tensão por sulfeto é influenciado por três fatores: meio, metalurgia e tensão. Uma mudança em cada um desses fatores pode causar grandes alterações na ocorrência do TTS. Fatores referentes ao meio que têm sido estudados incluem pH, presença de ácidos e sais, concentração de H_2S , temperatura e inibidores. Variáveis metalúrgicas incluem dureza, resistência, ductilidade, microestrutura, composição química, difusividade do hidrogênio e trabalho a frio. Várias formas de tensionamento de corpos de prova em ensaios têm sido consideradas: tensão uniaxial, biaxial, peças entalhadas, deformação plana e tensões residuais [18].

Um fator crítico aplicado a maioria destes estudos é que o fator a ser examinado é normalmente assistido e relatado com grandes detalhes, enquanto que

outras variáveis que podem ser significantes não são controladas ou relatadas com a mesma precisão [18].

2.5.2.1. Fatores metalúrgicos

a) Resistência e Dureza

O efeito da resistência (dureza) no trincamento sob tensão por sulfeto foi talvez a primeira variável notada em falhas no campo e ainda permanece como parâmetro principal para prevenção da ocorrência do mecanismo. As Figuras 14 e 20 mostram a relação da resistência e dureza para a ocorrência mecanismo de TTS.[18]

Em geral, aços baixa liga com elevadas durezas são os mais susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio comparados ao mesmos aços com valores menores de dureza. Revenimento em altas temperaturas pode melhorar significativamente a resistência do material ao trincamento sob tensão por sulfeto. [19]

De acordo com o trabalho de Hudgins [20], parece haver um valor mínimo de dureza, abaixo do qual o trincamento não ocorre para uma dada condição de tensão. Esta dureza aumenta com a diminuição da concentração de H_2S . Porém resultados indicaram não haver dureza abaixo da qual trincamento não ocorre sob várias condições severas de tensão, trabalho a frio e alta concentração de H_2S . Em baixas durezas e/ou baixas concentrações de H_2S , o trincamento ocorre apenas em carregamentos aplicados próximos ou acima da tensão limite de escoamento do material. [20]

De acordo com o documento API 571[13], aços carbono de baixa resistência usados em aplicações de refinarias devem ser controlados para que dureza na zona soldada seja inferior a 200 HB, conforme norma NACE RP0472[21]. Estes aços, geralmente não são susceptíveis ao TTS a menos que existam zonas localizadas com dureza acima de 237 HB.

b) Microestrutura

Evidências mostram superioridade das microestruturas de martensita temperada e revenida em relação à normalizada ou normalizada e revenida. Uma série de estudos de TTS foi realizada por Fraser [22], incluindo 104 diferentes ligas das quais 79 foram comercialmente produzidas conforme norma API graus J-55, N-80 e P-110. Os resultados foram examinados estatisticamente em função da composição química, propriedades mecânicas e tratamento térmico. Aços temperados e revenidos apresentaram melhor desempenho do que os aços normalizados e revenidos ou

normalizados [18]. Beirne [23] analisou os dados de Fraser e deu maior ênfase à microestrutura do que à composição química em sua análise (Figura 14).

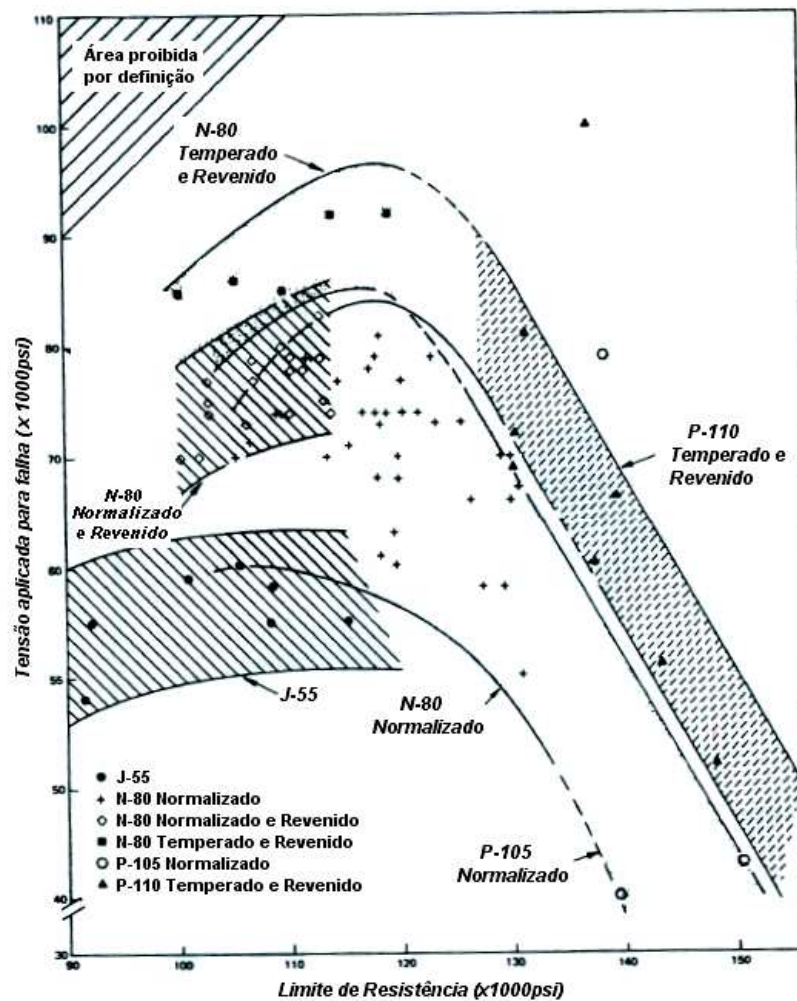


Figura 14 – Efeito do tratamento térmico e resistência em tubos de aço em meio contendo 0,5% de ácido acético e H_2S saturado.

Cain e Troiano [24] verificaram que a estrutura normalizada é inferior a estruturas bainíticas e martensíticas (Figura 15) e concluiu que a microestrutura exerce uma influência maior do que o nível de resistência na susceptibilidade à fratura frágil retardada.

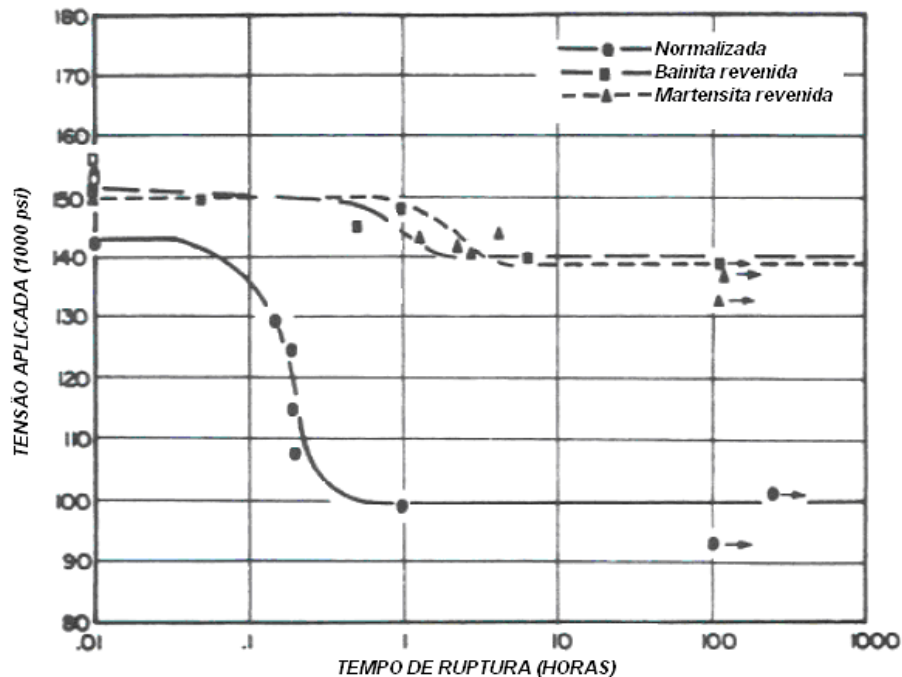


Figura 15 – Curvas com aplicação de carga constante para três microestruturas do aço 4620 com nível de resistência nominal de 100000 psi, após polarização catódica.

Hill, et al,[25] chegou a conclusões similares: (1) apenas especificação de uma determinada dureza não irá assegurar boa performance em meios contendo H_2S , (2) microestrutura é um parâmetro importante, (3) martensita revenida com carbeto distribuídos foi a melhor microestrutura para resistir ao TTS.

c) Composição química do aço [26]

A influência dos elementos de liga é bastante complexa e não é facilmente distinguível dos efeitos do tratamento térmico, microestrutura e nível de tensões. Dependendo da microestrutura e nível de tensões, um elemento de liga específico pode ou não contribuir na resistência à fragilização pelo hidrogênio de uma liga ou pode até mesmo aumentar a susceptibilidade ao trincamento. A concentração do elemento de liga é também um fator a ser considerado. Molibidênio, por exemplo, é benéfico na redução à susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto em aços AISI 4130 em teores de até 0,75%. Entretanto, teores maiores, propiciam a precipitação da fase Mo_2C na liga após revenimento acima de 500 °C, reduzindo significativamente a resistência ao trincamento sob tensão por sulfeto.

Em geral, elementos como carbono, fósforo, enxofre, manganês e cromo aumentam a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em aços baixa liga. Entretanto, grandes aumentos de elementos como cromo, níquel e molibidênio para

produção de aços inoxidáveis, alteram a estrutura cristalina do metal, microestrutura e os requisitos de tratamento térmico e, portanto, mudam o comportamento à fragilização por hidrogênio deste grupo de ligas ferrosas.

2.5.2.2. Fatores referentes ao meio

a) pH

Hudgins [27] realizou testes em aço com dureza de 33 HRC em dois meios: um contendo H_2S e outro livre de H_2S . Foi verificado que as soluções contendo H_2S eram muito mais severas para a ocorrência do trincamento sob tensão por sulfeto do que aquelas contendo HCl ou HCl + CO_2 . Fixando-se um valor de pH, foi observado que o tempo para a falha do aço na solução contendo H_2S era menor do que na solução livre de H_2S . O tempo para falha não aumentou significativamente no teste com meio contendo H_2S em valores de pH abaixo de 6, conforme Figura 16.

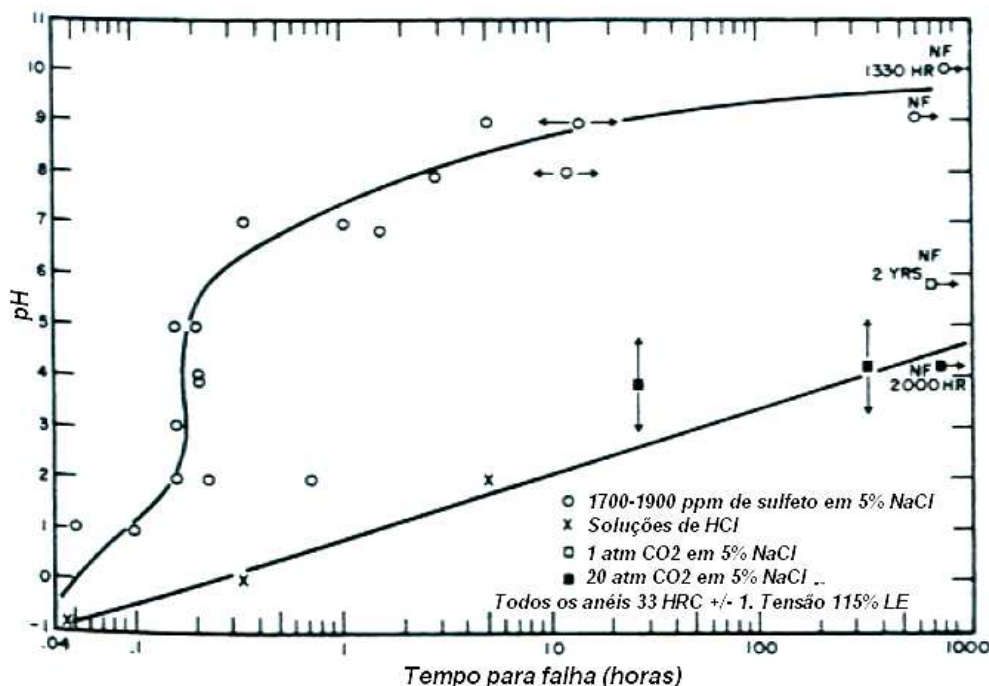


Figura 16 – Tempo para falha em função do pH. Soluções com e sem H_2S .

Tresder [28] estudou o efeito do pH em um fator experimental chamado “tensão crítica, S_c ”, com amostras de aço API P110, conforme Figura 17. Tensão crítica é definida neste trabalho como sendo o valor de tensão (psi x 10^4) correspondente a 50% de probabilidade de falhas a partir de resultados obtidos em amostras com vários graus de deflexão. Verificou-se que o aumento de pH acima de 3 foi benéfico.

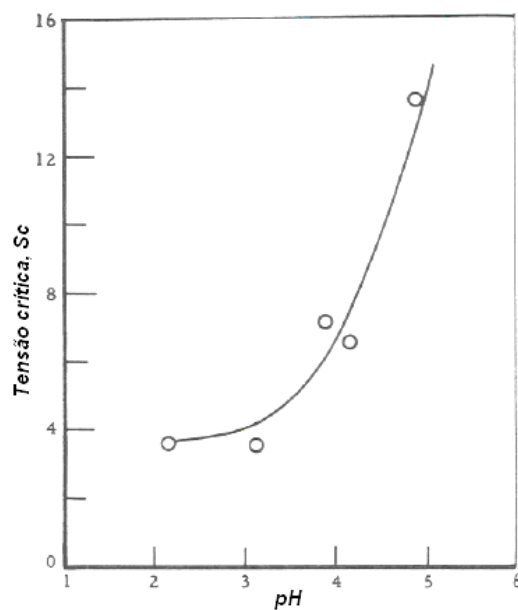


Figura 17 - Efeito do pH no TTS para amostras do aço P-110. Solução de acetato de sódio e ácido acético.

Dvoracek [29] utilizou amostras com pré trincas de fadiga de um aço API P-110 para estudar os efeitos do pH e concentração de H_2S (Figura 18) e verificou o aumento na resistência ao carregamento com aumento do pH até cerca de 8.

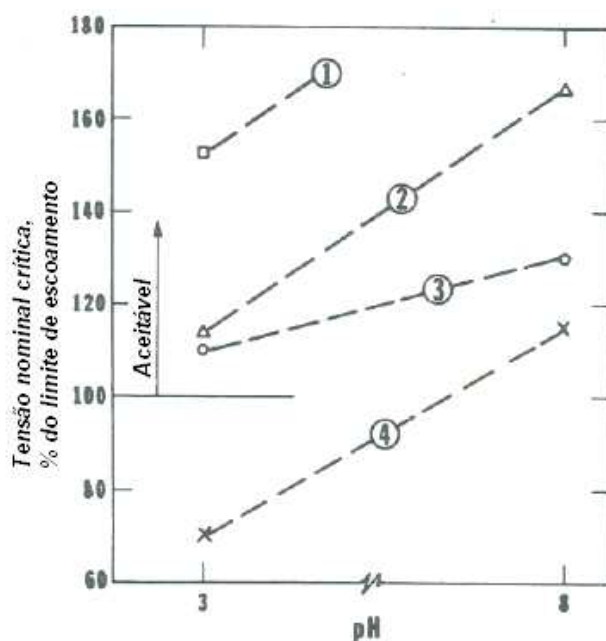
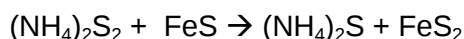
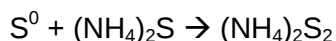
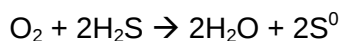


Figura 18 – Efeito do H_2S e pH no TTS de aços P-110. (1) 25 ppm H_2S , (2) 150 ppm H_2S , (3) 300 ppm H_2S , (4) 2800 ppm H_2S

De acordo com Bonner [30], existem três condições que podem causar danos por hidrogênio na presença de H_2S em equipamentos de refinarias: baixo pH, alto pH

sem oxigênio e alto pH na presença de cianetos. A permeação mínima ocorre em pHs em torno de 7,5 (Figura 19). [30], [15]

Quando o H_2S reage com o aço em soluções com pH entre 7,8 e 9,0 e na presença de traços de oxigênio, o produto de corrosão de sulfeto de ferro é fino, duro e impermeável e provavelmente ocorre conforme as reações abaixo:



Portanto, o filme que provavelmente é sulfeto de ferro – polissulfeto de ferro (FeS) x (FeS_2) cessa a reação de corrosão e, conseqüentemente, a permeação de hidrogênio não ocorre mais. Cianetos atacam o filme formado na superfície do metal, tornando-o poroso, aumentando assim a permeação de hidrogênio, conforme observado na Figura 19. [30].

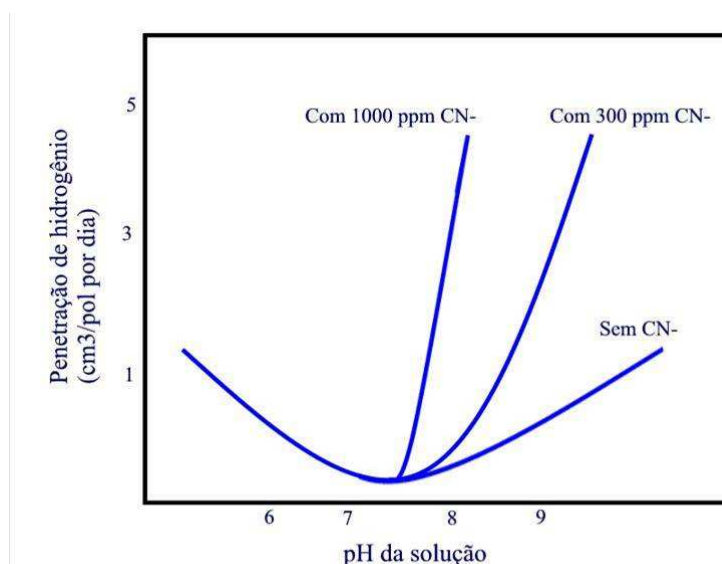


Figura 19 – Permeação do hidrogênio em função do pH. [15]

De acordo com o API 571 [13], a permeação ou difusão de hidrogênio é mínima em pH 7 e aumenta em valores mais altos e mais baixos de pH e a presença de cianeto (HCN) na fase aquosa aumenta significativamente a permeação em água ácida alcalina. [13]

b) Efeito da concentração de H_2S

Soluções menos concentradas demoram mais tempo para promover o trincamento. Os estudos de Hudgins [27] (Figura 20) mostraram trincamento de um aço com dureza de 21 HRC em um meio com apenas 1 ppm de H_2S + 5% de NaCl

com uma tensão correspondente a 130% do limite de escoamento. O trincamento foi produzido em aço API J-55 com dureza de 13 HRC em uma solução com 60000 ppm (mg/L) para o mesmo nível de tensão.

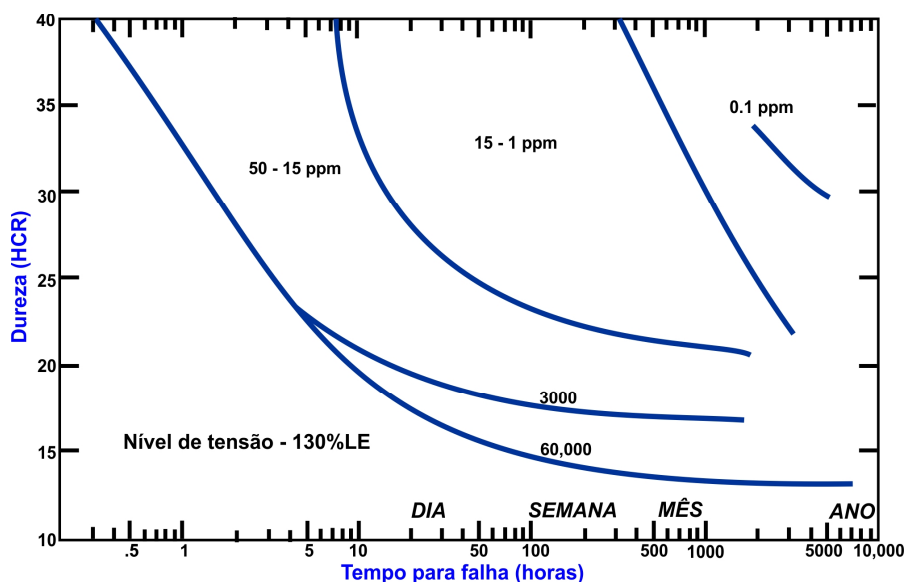


Figura 20 – Correlação aproximada entre tempo para falha e dureza em solução contendo 5% NaCl em várias concentrações de H₂S.

Greco [31] estudou a taxa de permeação de hidrogênio em aços AISI 1020 em função da concentração de H₂S e também verificou que o aumento da concentração de H₂S eleva permeação de hidrogênio no aço.

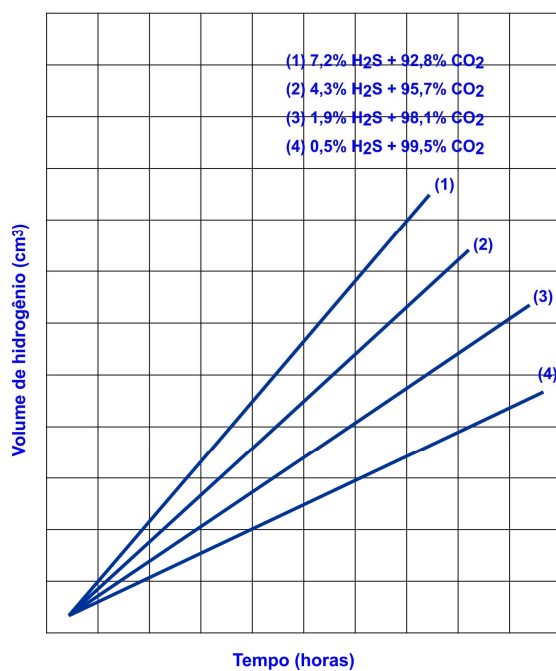


Figura 21 – Permeação de hidrogênio em aço AISI 1020 em função da concentração de H₂S.

Existem divergências na literatura sobre se a concentração mínima ou pressão parcial de H_2S são os parâmetros mais significativos para definir se um ambiente é potencial para causar trincamento sob tensão por sulfeto ou não. [18]

Um valor arbitrário de 50 ppm de H_2S na fase aquosa é usado frequentemente como a concentração na qual dano por H_2S em meio aquoso se torna um problema. Entretanto, foram relatados casos em que o trincamento ocorreu em meios com concentrações menores. A presença de valores baixos como 1 ppm de H_2S na água tem sido considerado suficiente para causar carregamento de hidrogênio no aço. [13]

Susceptibilidade ao TTS aumenta com a elevação da pressão parcial de H_2S acima de cerca de 0,05 psi (0,0003 MPa) em aços com limite de resistência acima de 90 Ksi ou em aços com dureza acima de 237 HB em zonas localizadas do metal de solda ou zonas termicamente afetadas. [13]

c) Temperatura

De acordo com o trabalho de ELBOUJDAINI [32], o trincamento sob tensão por sulfeto está diretamente relacionado à quantidade de hidrogênio atômico dissolvido no reticulado cristalino e geralmente ocorre em temperaturas abaixo de 90 °C.

De acordo com o documento API 571[13], TTS geralmente ocorre em temperaturas abaixo de cerca de 82 °C. [13]

2.5.2.3. Fatores relativos à tensão

Trincamento sob tensão por sulfeto depende do nível de tensão total (tensão residual e tensão aplicada) no aço. [32]

O transporte de hidrogênio depende da concentração de hidrogênio e também de regiões tensionadas. Um aumento da concentração de tensões torna maior o efeito fragilizante do hidrogênio.[19]

Razzini, et al. [33] verificou através de visualização fotoeletroquímica em tempo real que o hidrogênio difundido no aço se concentra em regiões onde o campo de tensões é maior como na ponta de uma trinca ou em uma área que sofreu dobramento.

As tensões necessárias para causar trincamento podem ser pequenas, abaixo da tensão limite macroscópica em muitos casos, mas devem ser tensões de tração essencialmente. Podem ser aplicadas externamente, mas na prática são normalmente residuais. Os átomos de hidrogênio que permeiam uma estrutura tensionada tendem a acumular-se nestas regiões de alta energia, recombina-se para formar H_2 ou criando hidretos, dependendo do tipo de liga e das condições ambientais. Estruturas que contêm tensões de tração tendem a apresentar maiores taxas de permeação. Este efeito pode ser explicado pela elongação de tração que aumenta a concentração

de hidrogênio absorvido em virtude da dilatação dos locais intersticiais da rede, onde se aloja o hidrogênio. [12]

2.5.3. Prevenção de ocorrência de trincamento sob tensão por sulfeto [13]

Barreiras efetivas como “cladding” e revestimentos que protegem a superfície do aço contra H_2S em meio aquoso podem prevenir o dano.

Mudanças de processo que afetam o pH da fase aquosa e/ou a concentração de cianeto ou amônia podem ajudar a reduzir o dano.

TTS pode geralmente ser prevenido pela limitação de dureza das soldas e zonas termicamente afetadas em 200 HB máxima através de pré-aquecimento, tratamento térmico de alívio de tensões pós-soldagem, procedimentos de soldagem e controle de carbono equivalente.

Dependendo das condições de processo, regiões no material com dureza de até 237 HB (22 HRC) deverão ser resistentes ao TTS. A NACE RP0472 [21] cita mais detalhes.

2.5.4. Trincamento sob tensão por sulfeto na indústria do petróleo

Danos pelo hidrogênio, incluindo trincamento sob tensão por sulfeto, ocorrem em algumas unidades de refino de petróleo, principalmente no craqueamento catalítico fluido. Em regiões específicas desta unidade, existe a presença de H_2S , oriundo do petróleo ou gerado durante o processo, e água. A presença de água é, obviamente, um fator importante, posto que o trincamento sob tensão por sulfeto é precedido por reações eletroquímicas no meio aquoso. [34]

Este dano pode ocorrer em outros processos de refino, como hidrotratamento e tratamento de águas ácidas. [34]

Trincamento sob tensão por sulfeto também é uma preocupação em poços produtores que contêm H_2S . O gás sulfídrico nestes campos pode ser oriundo da própria condição de geração do petróleo, mas também pode ter origem no resultado da ação de bactérias anaeróbicas, redutoras de sulfato, presentes no reservatório subterrâneo. [11]

2.5.5. Recomendações gerais para parafusos em serviços com fluido contendo H₂S

A Norma Petrobras N-1706 [2] referente a Projeto de Vaso de Pressão para Serviço com H₂S estabelece que os parafusos devem ter dureza inferior a 235 HB e devem atender à especificação ASTM A193 B7M [1].

A normas NACE MR0175/ISO 15156-3 [3] e NACE MR0103 [4] também indicam o ASTM A 193 B7M com sendo um material aceitável para parafusos que operam em meios contendo H₂S.

2.6. Estudos de casos de falhas

2.6.1. Histórico de falhas na indústria do petróleo

Falhas por TTS de estojos ASTM A 193 B7 têm ocorrido em várias plantas. Estas falhas foram associadas com vazamento de flanges em linhas contendo produto com H₂S. A maioria das falhas ocorreu em flanges enterrados ou isolados; esta situação propiciou o confinamento do H₂S nas vizinhanças dos estojos. Falhas similares de estojos B7 têm ocorrido em trocadores de calor de refinaria que operaram com correntes contendo H₂S. [28]

Diversas falhas são reportadas e analisadas em estojos de tampos flutuantes de trocadores de calor causadas por trincamento sob tensão por sulfeto em unidades de refino, principalmente em unidades de craqueamento catalítico fluido e hidrotratamento. [34]

2.6.2. Principais variáveis e características envolvidas

A Tabela 8 mostra as principais variáveis envolvidas e a morfologia de fratura de algumas falhas reportadas em uma unidade de refino entre os anos de 2003 e 2010 que ocorreram em estojos de trocadores de calor submetidos a fluidos contendo H₂S. O carregamento em todos os casos é tração uniaxial. TTS refere-se ao trincamento sob tensão por sulfeto, TIH refere-se ao trincamento induzido pelo hidrogênio e THOT refere-se ao trincamento pelo hidrogênio orientado por tensões. A temperatura informada é referente à operação do equipamento, sendo que em eventuais paradas esta temperatura pode chegar ao valor da ambiente. [35]

Tabela 8 – Histórico de falhas em estojos de trocadores de calor submetidos a fluidos com H₂S [35]

Caso	Temp. de operação (°C)	Pressão de operação (Kgf/cm ²)	Material	Dureza (HB)	Microestrutura	Mecanismo	Morfologia da fratura
1	180	21,0	A193 B7	300	Martensita revenida	TTS	Frágil
2	180	21,0	A193 B7	310	Martensita revenida	TTS	Frágil
3	180	21,0	A193 B7M	222	Ferrita e perlita	TTS	Frágil
4	246	11,0	A193 B7M	250	Martensita revenida	TTS	Frágil
5	343	5,2	A193 B6	240	Martensita revenida	TTS	Frágil
6	343	5,2	A193 B6	245	Martensita revenida	TTS	Frágil
7	260	40,0	A193 B7M	294	Martensita revenida	TIH	Frágil
8	260	40,0	A193 B7M	301	Martensita revenida	TTS	Frágil
9	100	3,5	A193 B7M	300	Martensita revenida	TTS	Frágil
10	220	40,0	A193 B6	245	Martensita revenida	THOT	Frágil
11	200	0,5	A193 B6	244	Martensita revenida	TTS	Frágil
12	150	5,3	A193 B7	330	Martensita revenida	TTS	Frágil

2.6.3. Caso prático [35]

As fotos abaixo são referentes a falhas em estojos de fixação de tampo flutuante de um trocador de calor (caso 9 da Tabela 8) devido ao mecanismo de TTS. Após a abertura do equipamento para realização de inspeção, verificou-se que 12 estojos estavam rompidos, sendo 4 enviados para análise de falha (Figura 22). A superfície de fratura de todos os estojos apresentava aspecto frágil, ou seja, não apresentavam deformação plástica aparente (Figura 23). Em alguns estojos foram verificadas trincas no fundo do filete de rosca, que é uma região de maior concentração de tensões e, conseqüentemente, mais propícia para ocorrência do mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto (Figura 24). Após preparação

metalográfica observou-se trincamento ramificado a partir do fundo do filete de rosca (Figura 25). Após ataque com nital 2%, evidenciou-se microestrutura de martensita revenida, característica do A 193 B7/B7M (Figura 26). [35]



Figura 22 – Estojos que romperam.



Figura 23 - Superfície de fratura, evidenciando fratura de aspecto frágil



Figura 24 - Trinca localizada no fundo do filete de rosca do estojo. Ampliação através de lupa estereoscópica.

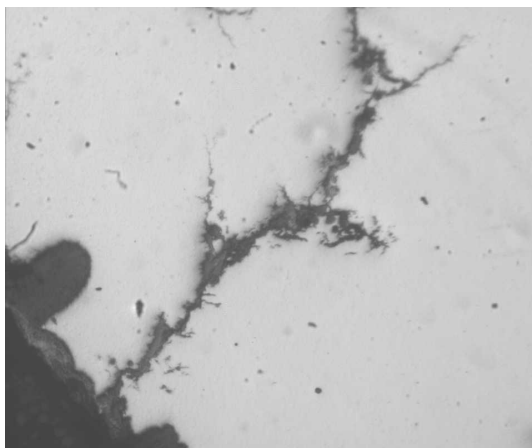


Figura 25 - Trinca localizada no fundo do filete de rosca do estojo. Sem ataque 170X



Figura 26 - Microestrutura constituída de martensita revenida. Ataque: Nital 2%. 680X

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para confecção dos corpos de prova para os ensaios de permeação foram utilizados estojos de 1½ polegadas de diâmetro (M39) e para os ensaios de tração com baixa taxa de deformação e carga constante estojos de ¾ polegadas de diâmetro (M20) de material ASTM A193 B7M, conforme Figura 27.



Figura 27 – Estojos utilizados para confecção de corpos de prova

3.1.1. Composição química

A análise de composição química dos materiais dos estojos foi realizada através de espectrometria de raios x, utilizando o aparelho Niton XLi 818 (Figura 28).

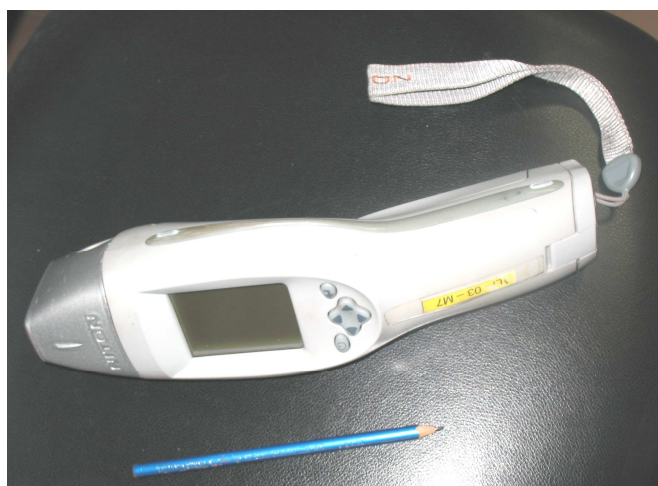


Figura 28 – Aparelho de espectrometria de raios x utilizado para análise de composição química

Também foi realizada ensaio através de espectrometria de emissão ótica, utilizando o equipamento BELEC Tipo BCPO 49124.

As composições químicas e propriedades mecânicas atestadas nos certificados de qualidades dos estojos da empresa Forjafix de número 56430 e 56431 são compatíveis com o material ASTM A193 B7M. As Tabelas 9, 10, 11 e 12 indicam a composição química e propriedades mecânicas dos estojos de $\frac{3}{4}$ polegadas e $1\frac{1}{2}$ polegadas, respectivamente.

Tabela 9 – Composição química do estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas

Procedência	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	P	S	Al	Cu	V	N
Gerdau	0,39	0,25	0,87	0,16	0,96	0,03	0,023	0,012	0,022	0,013	-	-

Tabela 10 – Propriedades mecânicas do estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas

Limite de resistência	Limite de escoamento	Alongamento	Estricção	Dureza
820,5 MPa	717,0 MPa	19,6%	63,0%	218-221 HB

Tabela 11 – Composição química do estojo de $1\frac{1}{2}$ polegadas

Procedência	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	P	S	Al	Cu	N	Ti	Nb	V
Gerdau	0,41	0,28	0,80	0,18	0,96	0,10	0,029	0,022	0,015	0,12	0,0109	0,02	0,04	0,03

Tabela 12 – Propriedades mecânicas do estojo de $1\frac{1}{2}$ polegadas

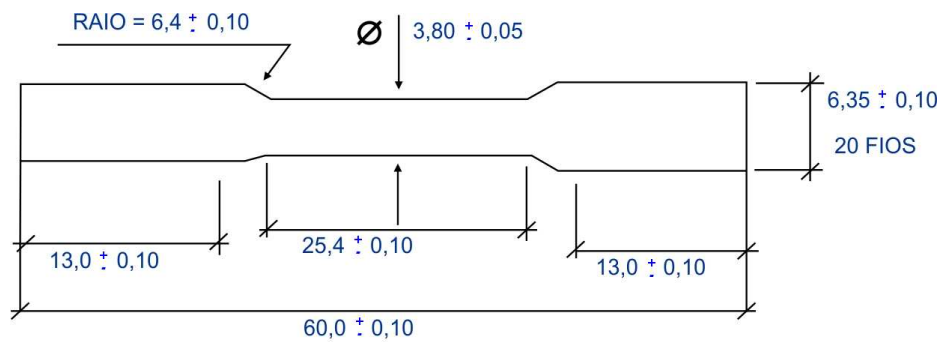
Limite de resistência	Limite de escoamento	Alongamento	Estricção	Dureza
841,2 MPa	737,7 MPa	19,0 %	58,8 %	225-228 HB

3.1.2. Propriedades mecânicas

3.1.2.1. Ensaios de tração

Para os ensaios de tração, foram usinados corpos de prova a partir do estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas, na direção longitudinal. As dimensões são mostradas na Figura 29 [36].

Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios, servo controlada, MTS, capacidade de 100 KN com taxa de deslocamento de 1 mm/min, (Figura 30), conforme ASTM E8 [37].



USINAR VAGAROSAMENTE PARA EVITAR SUPERAQUECIMENTO
 ACABAMENTO FINAL DE LIXA #600
 ÁREA ÚTIL CENTRADA NO CP - trecho reto 25,4 mm
 DIMENSÕES EM mm

Figura 29 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração



Figura 30 - Máquina servo controlada utilizada para realização dos ensaios de tração.

3.1.2.2. Ensaios de dureza

Foram realizados ensaios de dureza na escala Brinell com o durômetro de bancada tipo Testor HT 1a Sussen - Wolpert (Figura 31) e microdureza através do método de impedância ultrassônica na escala Vickers com o aparelho modelo MIC 1 fabricado pela Krautkramer® (Figura 32) na seção transversal dos estojos, ao longo do diâmetro.



Figura 31 – Durômetro de bancada tipo testor HT 1a



Figura 32 – Microdurômetro modelo MIC 1

3.1.3. Ensaios metalográficos

Foi realizada análise macrográfica para confirmar se as roscas eram roladas, conforme especificação ASTM A193 B7M e análise micrográfica para verificar microestrutura do aço.

Para análise macrográfica foi realizado lixamento (150#, 220#, 400# e 600#), seguido de ataque por imersão com reagente de iodo e observação em lupa estereoscópica modelo Olympus SZ61 (Figura 33).

Para análise micrográfica foi realizado lixamento (150#, 220#, 400#, 600#, 1200#), polimento (abrasivo de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm) , seguido de ataque por imersão com reagente Nital 2% e observação em microscópio ótico modelo Olympus GX71 (Figura 34).



Figura 33 – Lupa estereoscópica utilizada para caracterização macrográfica.



Figura 34 – Microscópio ótico utilizado para caracterização micrográfica.

3.2. Preparação dos eletrólitos

3.2.1. Solução de tiosulfato de sódio

O estudo do efeito da fragilização pelo hidrogênio associado à presença de gás sulfídrico (H_2S) nos aços exige que se disponha de equipamentos e instalações de laboratório de custo elevado. Esta exigência é decorrente, principalmente, da dificuldade em garantir a completa segurança para o trabalho no laboratório devido às características tóxicas do H_2S .

A solução NACE é especificada na norma TM 0177/2005 [38], a qual prevê a saturação da solução pelo borbulhamento contínuo de H_2S na mesma. [11]

Estudos [39],[40] demonstraram que o método proposto pela NACE teria aplicação limitada, pois ele estabelece o uso de uma solução de teste excessivamente severa para representar todas as condições de serviço possíveis e, conseqüentemente, acarreta a seleção de materiais mais nobres que o necessário e de custos mais elevados. [11]

A solução de tiosulfato, em condições favoráveis de potencial e pH permite a geração e estabilização de H_2S , conforme pode ser observado no diagrama E-pH apresentado na Figura 35 [39]. Neste diagrama, há, portanto, uma região onde predomina a estabilidade do H_2S na solução [11].

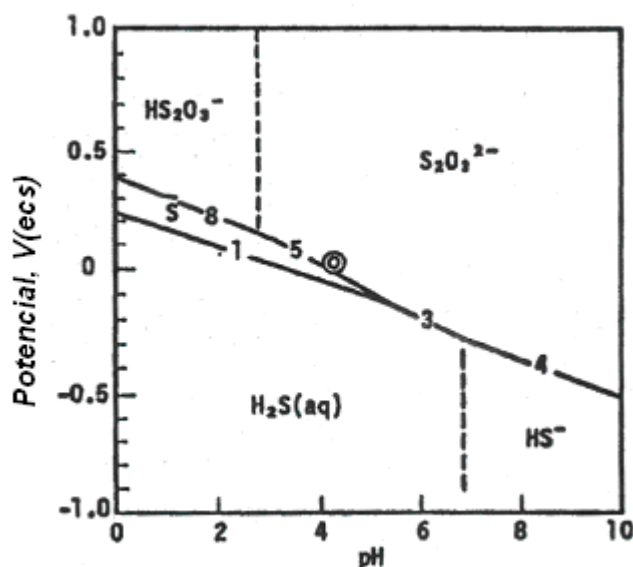
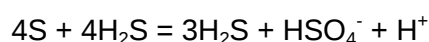
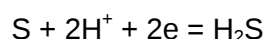
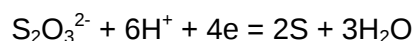
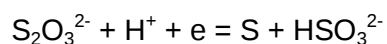


Figura 35 – Diagrama E-pH do sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - H_2O a 353 K (considerando: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S e H_2S ; 10^{-3} mol/l)

3.2.2. Soluções utilizadas no ensaio [41]

Foram preparados dois meios corrosivos baseados em uma solução de tiosulfato de sódio, ajustando o pH para 3,4 através de adições (em pequena quantidade) de ácido acético ou hidróxido de sódio. Este meio é caracterizado pela presença de tiosulfato de sódio, o qual gera indiretamente H₂S, conforme as reações:



A composição química dos meios corrosivos utilizados é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química dos meios utilizados nos ensaios

Componentes	Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	Cloreto de sódio (NaCl)	Ácido acético (CH ₃ COOH)	pH
Solução 1	10 ⁻³ mol/l	5%	0,50%	3,4
Solução 2	10 ⁻² mol/l	5%	0,50%	3,4

3.3. Ensaio eletroquímicos

3.3.1. Curvas de polarização

As curvas de polarização foram obtidas a partir de ensaios de polarização potenciodinâmicos em temperatura ambiente. Este ensaio é realizado por um potenciostato variando-se o potencial do corpo de prova a ser estudado e obtendo-se o valor de densidade de corrente correspondente. A célula de corrosão utilizada no ensaio era composta de eletrodo de trabalho (material estudado), eletrodo de referência (calomelano saturado) e contra eletrodo (eletrodo de platina). A aquisição dos dados e o levantamento das curvas de polarização foram feitas através de um microcomputador.

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmicos com o objetivo de verificar o comportamento do aço A193 B7M nas 2 soluções estudadas e determinar a

partir do potencial de corrosão, o potencial catódico a ser utilizado nos ensaios de permeação, de tração com baixa taxa de deformação e de carga constante.

Foram realizados 3 ensaios de polarização potenciodinâmica para cada solução (descritas na Tabela 13) em temperatura ambiente. O potenciostato utilizado foi o AUTOLAB PGSTAT302N, conforme Figura 36. O estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro foi cortado, em seguida foi realizada brasagem com fio de cobre ao aço e realizado embutimento com resina para expor somente a superfície metálica à solução de ensaio. A superfície foi preparada com lixas 200#, 400# e 600#.



Figura 36 – Célula de corrosão, potenciostato e microcomputador utilizados para levantamento das curvas de polarização.

3.4. Ensaios de permeação de hidrogênio [36],[41]

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de comparar a permeação de hidrogênio do aço A193 B7M nas soluções de ensaio 1 e 2.

Para realização do ensaio foram usinados corpos de prova na seção transversal do estojo de $1\frac{1}{2}$ polegada com espessura de 2,5mm e em seguida realizado lixamento (150#, 220#, 400# e 600#).

Para estabelecer o contato elétrico, foi soldado um fio de cobre num extremo do corpo de prova.

Para este ensaio utilizou-se uma célula eletroquímica de acrílico composta de dois compartimentos, denominada célula de Devanathan. O compartimento esquerdo é denominado lado catódico, onde há geração de hidrogênio atômico a partir da reação da solução em contato com o metal. O outro compartimento, denominado lado

anódico, é onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico. O corpo de prova que separava os dois compartimentos era o metal que estava sendo estudado e possuía uma área ativa (superfície ativa do metal na qual o hidrogênio se difunde) de $0,76 \text{ cm}^2$.

Foram utilizados nos ensaios dois potenciostatos marca Omnimetra, modelo PG-05. Os eletrodos de referência foram calomelano saturado e os contra eletrodos platina em ambos os lados da célula.

O procedimento do ensaio de permeação foi realizado conforme descrição abaixo:

1. Encheu-se o compartimento do lado anódico com 600 ml de solução 1M de NaOH, de modo a cobrir toda a superfície do corpo de prova. Em seguida, mediu-se o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e aguardou-se a estabilização do potencial.

2. Após a estabilização do sistema, foi aplicado um potencial de 100 mV acima do potencial em circuito aberto (lado anódico da célula). Este potencial garante uma concentração nula de hidrogênio na superfície do corpo de prova que fica do lado anódico, através da oxidação do hidrogênio atômico que alcança a superfície. A corrente cai com o tempo até alcançar valores muito baixos, menores que $1 \mu\text{A}$, o que já pode ser considerada como uma corrente residual de passivação.

3. Após a corrente residual do lado anódico ser alcançada foram adicionadas no compartimento catódico as soluções de teste 1 ou 2. A seguir, a corrente era medida no lado anódico. O hidrogênio que chega à parte anódica é oxidado e isto faz com que a corrente aumente a partir de zero, sendo uma medida indireta, através da lei de Faraday, do fluxo de permeação de hidrogênio. O aspecto da curva $i(t)_{x=d}$ está ilustrado teoricamente na Figura 37.

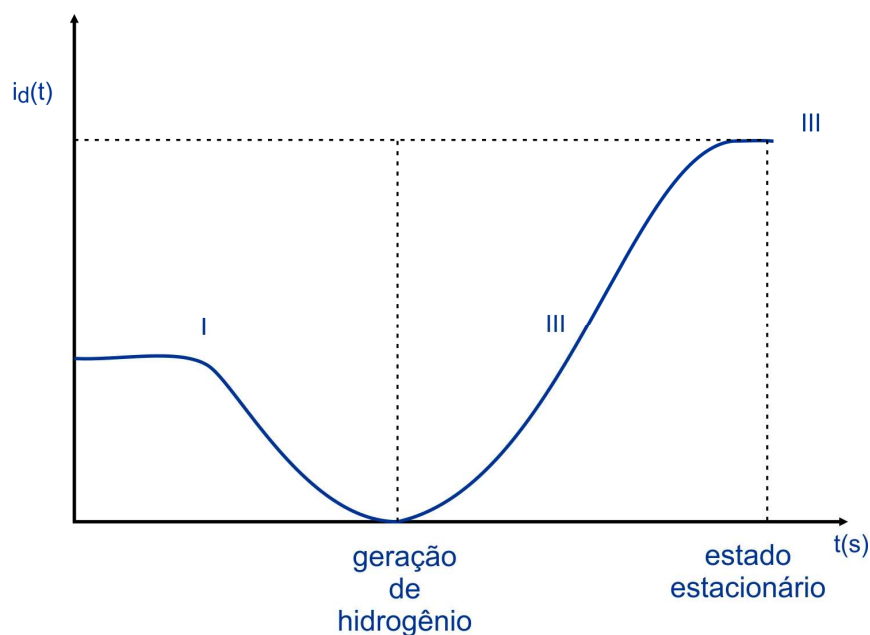


Figura 37 – Permeação de hidrogênio ao longo do ensaio. Fases: (I) obtenção de corrente residual de passivação. (II) curva de permeação (estado transiente), (III) estado estacionário.

Foi utilizado para aquisição de dados um multímetro Agilent, modelo 3440-1A e um microcomputador. Nas Figuras 38 e 39 são mostrados o conjunto de aparelhagem utilizado no ensaio de permeação e um esquema indicando como é realizada a aquisição dos dados, respectivamente.

Foram realizados ensaios no potencial de corrosão e também aplicando potencial catódico de -1300 mV (cerca de 600 mV abaixo do potencial de corrosão para as soluções 1 e 2) para aumentar a geração de hidrogênio.

Foram realizados três ensaios com aplicação de potencial catódico e três ensaios sem aplicação de potencial catódico para cada solução em temperatura ambiente. O fluxo de corrente de permeação foi calculado dividindo-se a corrente pela área do corpo de prova que ficou exposta à permeação e multiplicando-se pela sua espessura.

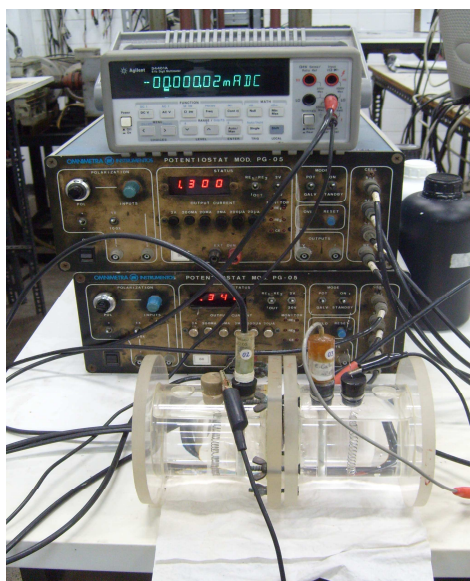


Figura 38 – Montagem utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio

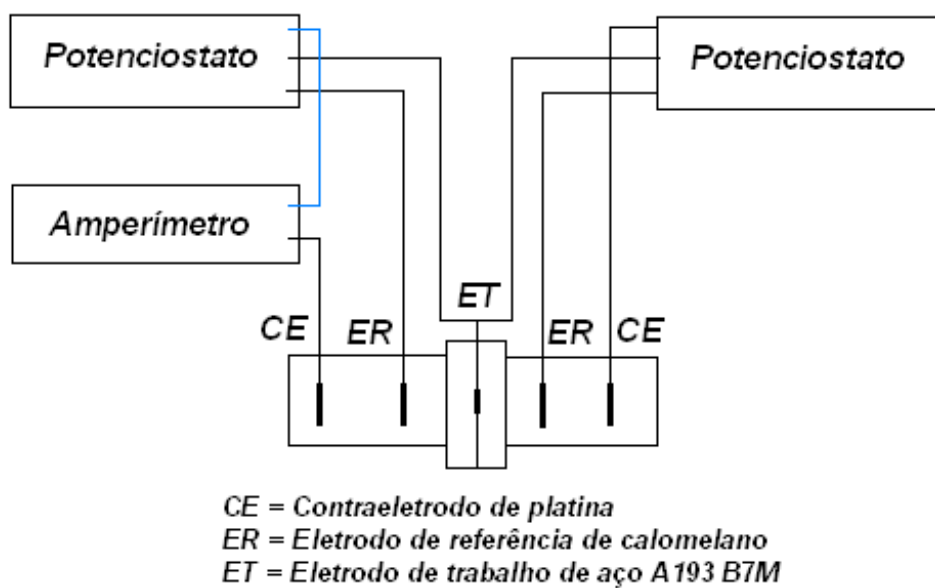


Figura 39 – Esquema de aquisição de dados no ensaio de permeação.

3.5. Métodos para avaliação da resistência ao trincamento sob tensão por sulfeto

3.5.1. Ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD)

O ensaio de tração com baixa taxa de deformação foi inicialmente proposto por Parkins [42] para estudar a corrosão sob tensão pela quebra do filme de passivação formado em aços inoxidáveis em soluções alcalinas e carbonatadas aquecidas. [11]

A técnica BTD é utilizada para determinar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de metais, impondo um teste de tração a uma taxa de deformação constante até a ruptura.

A avaliação da susceptibilidade do material à corrosão sob tensão é realizada através da comparação da ductilidade do material ensaiado ao ar e em meio agressivo. Se a razão entre a ductilidade em meio agressivo e a ductilidade ao ar for igual a 1,0 então não há possibilidade de corrosão sob tensão. Caso a razão seja menor que 1,0, então o material é susceptível.

A taxa de deformação tem uma função decisiva na realização de ensaios de tração BTD, pois se esta for muito alta, a influência do meio será nula, sendo a ruptura do corpo de prova devido apenas a fatores mecânicos. Em contrapartida, uma taxa de deformação muito baixa sujeitará o material apenas à ação do meio, ocorrendo passivação ou dissolução anódica do metal. A grande vantagem dos ensaios de tração BTD é permitir que o efeito sinérgico entre o meio agressivo e as tensões mecânicas se manifeste sobre o material ensaiado, através de uma taxa de deformação adequada. Por este motivo, ampliou-se o campo de abrangência deste ensaio, passando-se a utilizá-lo para avaliação da susceptibilidade de materiais metálicos sujeitos à fragilização pelo hidrogênio. [41]

A avaliação da susceptibilidade do material também pode ser realizada por critérios qualitativos, embasadas na presença ou não de trincas secundárias e da análise da superfície de fratura. Este ensaio apresenta a vantagem de obtenção de resultados em um curto espaço de tempo e sob uma condição de solicitação severa. [41]

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos similares aos utilizados no ensaio de tração, com dimensões indicadas na Figura 29, usinados no sentido longitudinal dos estojos A193 B7M de $\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro.

Os ensaios de tração BTD foram realizados conforme ASTM G129 [43].

A máquina de tração utilizada nos ensaios de tração BTD permite uma grande flexibilidade na escolha da velocidade de tracionamento possibilitando uma variação da taxa de deformação entre os valores da ordem de 10^{-5}s^{-1} até 10^{-10}s^{-1} . A carga

máxima admissível para o equipamento em questão é de 20000 N para cada corpo de prova, sendo possível a realização de três ensaios simultâneos. O sistema de instrumentação incorporado ao equipamento é composto por células de carga, sensores de deslocamento tipo relógio comparador, modelo Mitutoyo ID S112-M Code 543-691, com precisão de 0,01mm e por um sistema de aquisição e registro de dados baseado em computador com placa de alimentação e leitura dos sinais da célula de carga. A Figura 40 mostra a máquina de tração utilizada nos ensaios BTB.

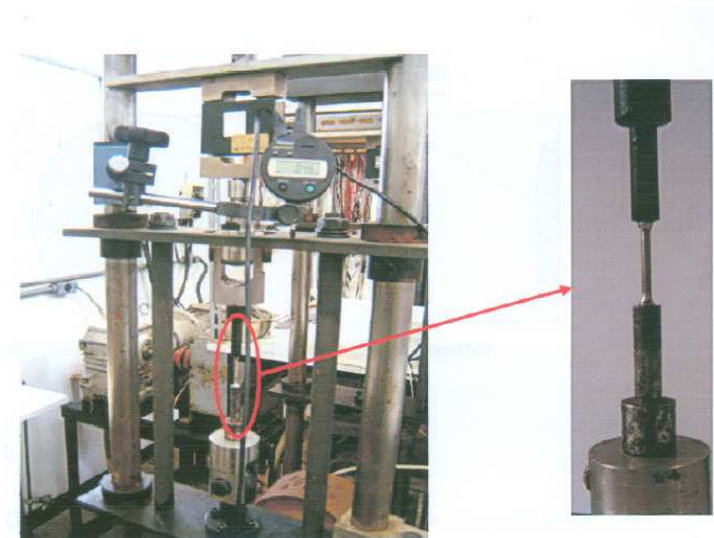


Figura 40 – Máquina de tração utilizada nos ensaios BTB

Os ensaios de tração BTB foram realizados ao ar e com as soluções 1 e 2 com aplicação de potencial catódico de -1300 mV (mesmo utilizado no ensaio de permeação de hidrogênio) em temperatura ambiente. Foi imposta taxa de deformação de $2,85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Esta taxa foi utilizada no trabalho de Ballesteros [41], sendo adequada para estudo de fragilização por hidrogênio em aço API X80.

Os corpos de prova tinham acabamento final de lixa 600# e tiveram seus diâmetros medidos antes e após o ensaio através de um projetor de perfil com precisão de 0,001mm para cálculo da estrição.

Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada solução e calculada a média dos resultados, de modo a fornecer estrição e tempo até a ruptura. As curvas tensão x deformação mais representativas foram plotadas em um gráfico. Todos estes parâmetros, assim como a análise das superfícies de fratura foram importantes para avaliar a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto do aço ASTM A193 B7M nas condições de ensaio definidas.

Após o término do ensaio, os corpos de prova foram guardados em um dessecador.

3.5.2. Ensaios com aplicação de carga constante (“step loading”)

Conforme descrito no item 2.3.6, para representar em laboratório uma ligação flangeada de forma prática e segura, deve-se optar pelo caso mais crítico, ou seja, carga fixa (carga constante).

Portanto, para avaliar o comportamento mecânico do aço ASTM A193 B7M sob condições de carga constante, foi realizado ensaio de “step loading” na mesma máquina de tração utilizada nos ensaios de tração BTM.

Foram executados dois ensaios, sendo um aplicando-se uma carga de cerca de 615 MPa, um pouco abaixo da tensão limite de escoamento ($LE = 662$ MPa) para garantir que ainda estivesse no regime elástico e outro aplicando-se uma carga de cerca de 715 MPa, um pouco abaixo da tensão limite de resistência ($LR = 743$ MPa) do material para garantir que não houvesse estricção. Ao chegar à tensão desejada, a máquina de ensaio era desligada. Caso ocorresse um relaxamento de carga de mais de cerca de 20 MPa, a carga era recuperada até o valor nominal do ensaio. Os testes eram interrompidos quando não havia mais o relaxamento de carga ou quando o relaxamento era menor que 5 MPa durante 12 horas, no mínimo. O tempo máximo de ensaio era cerca de 8 dias (11520 horas).

Os ensaios foram realizados com a solução 2, aplicando-se o potencial catódico de -1300 mV (mesmo utilizado no ensaio de permeação de hidrogênio e tração BTM) em temperatura ambiente. A escolha da utilização deste eletrólito no potencial de -1300 mV foi em função de apresentar maior severidade nos resultados de ensaio de tração BTM.

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos similares aos utilizados no ensaio de tração e BTM, com dimensões indicadas na Figura 29, usinados no sentido longitudinal dos estojos A 193 B7M de $\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro. Os corpos de prova tinham acabamento final de lixa 600#.

Após o término do ensaio, os corpos de prova foram guardados em um dessecador.

3.6. Caracterização fractográfica

As superfícies de fratura dos corpos de prova que foram submetidos aos ensaios de tração com baixa taxa de deformação e os corpos de prova submetidos ao ensaio com carga constante foram analisados em microscópio eletrônico de varredura

(MEV) modelo JEOL JSM-6460LV no laboratório de Metalurgia Física da COPPE, conforme indicado na Figura 41.

Previamente, os corpos de prova foram imersos em um aparelho de limpeza por ultrassom e as amostras foram analisadas no MEV. Em seguida, para remover produtos de formados na superfície, os corpos de prova foram decapados com a solução Clark e analisados novamente no MEV.



Figura 41 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado para caracterização fractográfica.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Caracterização do material

São apresentados, inicialmente, os resultados da caracterização do material do estojo de 1 ½ polegadas de diâmetro (estojo 1) e do estojo de ¾ polegadas de diâmetro (estojo 2) utilizados para confecção dos corpos de prova.



Figura 42 – Estojos analisados que foram utilizados para confecção dos corpos de prova

4.1.1. Composição química

A análise de composição química realizada através de espectrometria de Raios-X dos estojos analisados é mostrada na Tabela 14. São indicados os valores percentuais dos elementos e a faixa de erro associada à leitura.

Na Tabela 15 são mostrados os resultados encontrados através do método de espectrometria por emissão ótica. Este método, além de ser mais preciso, permite quantificar os percentuais de elementos de liga de baixo número atômico, como o carbono. São indicados os valores percentuais dos elementos detectados.

Tabela 14 – Composição química dos estojos analisados através do método de espectrometria de raios-x

<i>Estajo</i>	COMPOSIÇÃO QUÍMICA		
	Elemento	%	Erro(+/-)
1	Mo	0,23	0,05
	Pb	0,08	0,02
	Fe	95,09	0,48
	Mn	1,97	0,20
	Cr	1,04	0,11
	Sb	0,00	0,02
	Sn	0,01	0,03
	Pd	0,04	0,02
	V	0,53	0,13
	Ti	0,21	0,22
	Ni	0,70	0,18
2	Mo	0,18	0,05
	Pb	0,02	0,02
	Fe	95,69	0,50
	Mn	2,37	0,21
	Cr	0,87	0,11
	Sb	0,00	0,02
	Sn	0,05	0,04
	Pd	0,00	0,02
	V	0,24	0,13
	Ti	0,04	0,23
	Ni	0,36	0,18

Tabela 15 - Composição química dos estojos analisados através do método de espectrometria de emissão ótica

<i>Estajo</i>	Elemento	%
1	C	0,412
	Si	0,287
	Mn	0,827
	P	0,020
	S	0,012
	Cu	0,097
	Al	0,002
	Cr	0,922
	Mo	0,183
	Ni	0,066
	V	0,002
	Ti	0,004
	Nb	0,001
	Fe	97,17
2	C	0,414
	Si	0,266
	Mn	0,820
	P	0,010
	S	0,019
	Cu	0,037
	Al	0,000
	Cr	0,927
	Mo	0,186
	Ni	0,026
	V	0,006
	Ti	0,003
	Nb	0,000
	Fe	97,28

4.1.2. Ensaios de tração

Na Figura 43 são mostradas as curvas tensão x deformação de 3 corpos de prova do estojo 2 ($\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro) e na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos referentes às propriedades mecânicas (limite de escoamento, limite de resistência e alongamento).

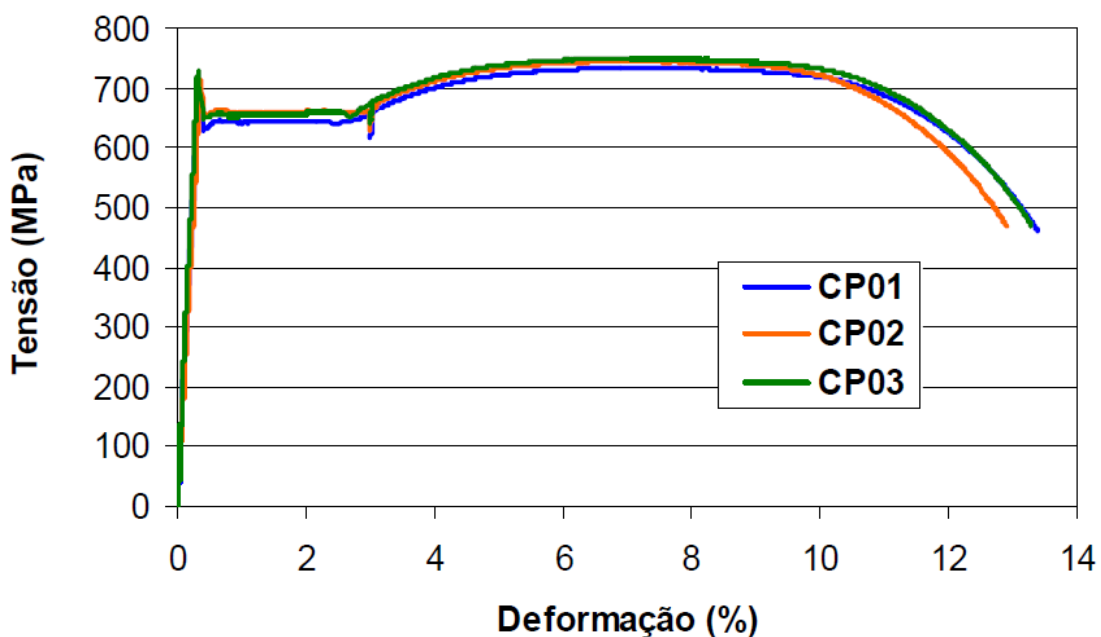


Figura 43 – Curvas tensão deformação do estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas de diâmetro analisado.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas do estojo de $\frac{3}{4}$ polegadas analisado

Corpo de prova	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%)
1	673,8	733,8	33,8
2	659,2	744,8	33,4
3	652,5	749,8	28,8
Média	661,7	742,8	32,0
Desvio padrão	10,9	8,2	2,8

4.1.3. Ensaios de dureza

Nas Tabelas 17 e 18 são mostrados os resultados referentes aos ensaios de dureza Rockwell B e microdureza Vickers, respectivamente.

Tabela 17 – Valores de dureza Rockwell B dos estojos 1 e 2

Dureza Rockwell B						
Amostras	Dureza HRB (Ao longo do diâmetro)			Conversão para Brinell		
	Valores	Média	Desvio Padrão	Valores	Média	Desvio Padrão
1	96, 97, 97, 97, 97, 95	96,5	0,8	216, 222, 222, 222, 222, 222	221	2,4
2	98, 98, 97, 97, 98, 98	97,7	0,5	228, 228, 222, 222, 228, 228	226	3,1

Tabela 18 – Valores de microdureza Vickers dos estojos 1 e 2

Microdureza Vickers						
Amostras	Dureza Vickers (Ao longo do diâmetro)			Conversão para Brinell		
	Valores	Média	Desvio padrão	Valores	Média	Desvio padrão
1	234,230,236,234 ,230,224,228	230,9	4,1	225,215,226,225, 219,215,218	220,4	4,8
2	242,244,238,240, 242,250,246	243,1	4,0	230,232,226,228, 230,238,234	231,1	4,0

4.1.4. Ensaios metalográficos

A Figura 44 mostra as macrografias dos estojos 1 e 2 na região das roscas, evidenciando que as mesmas foram fabricadas por rolamento.

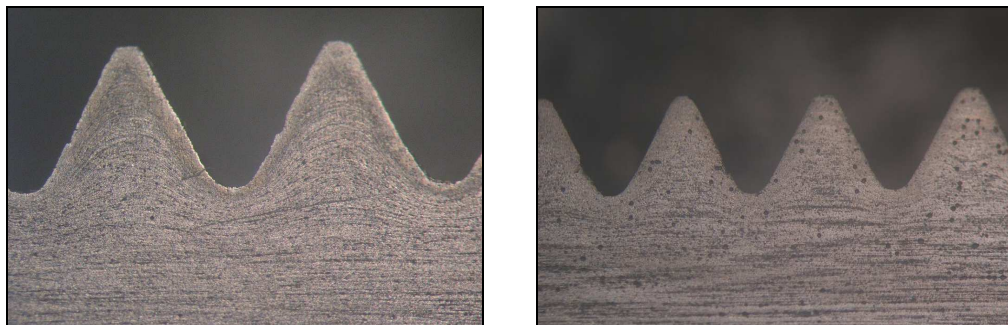


Figura 44 – Macrografia da região das roscas dos estojos 1 e 2.

A Figura 45 mostra as micrografias da seção transversal dos estojos 1 e 2 com ampliação de 525X e 1050X. As microestruturas observadas em ambos os estojos consiste de martensita revenida tipo ripa.

	Estojo 1	Estojo 2
Ampliação: 525X		
Ampliação: 1050X		

Figura 45 – Micrografia dos estojos 1 e 2. Ataque com reagente Nital 2% e ampliação de 525X e 1050X.

4.2. Curvas de polarização

Abaixo são mostradas curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas de 3 corpos de prova fabricados a partir do estojo 2 (3/4 de polegadas de diâmetro). A Figura 46 é referente às curvas levantadas utilizando-se a solução 1 (10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio), a Figura 47 é referente às curvas levantadas utilizando-se a solução 2 (10^{-2} mol/l de tiosulfato de sódio). Para melhor visualização, foi realizada a média dos valores de potencial e densidade de corrente para as 3 curvas anódicas e catódicas da solução de teste 1 e para as 3 curvas anódicas e catódicas da solução 2, conforme Figura 48.

Os valores dos potenciais eletroquímicos de todas as curvas de polarização executadas neste trabalho são em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

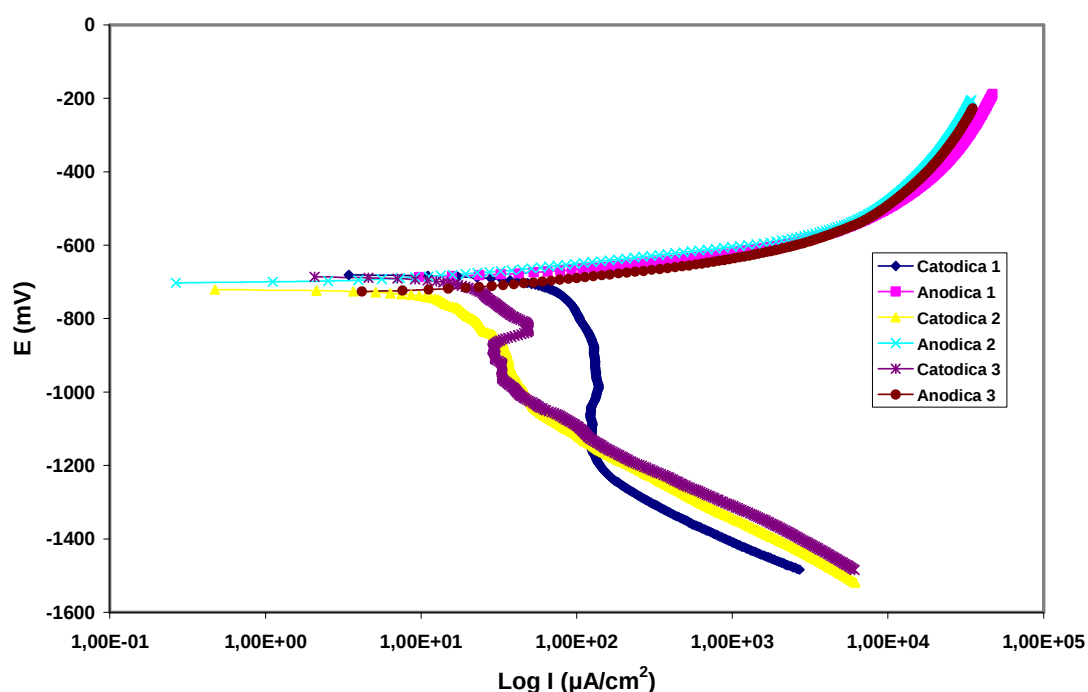


Figura 46 - Curvas de polarização anódica e catódica realizada com a solução 1 em 3 corpos de prova.

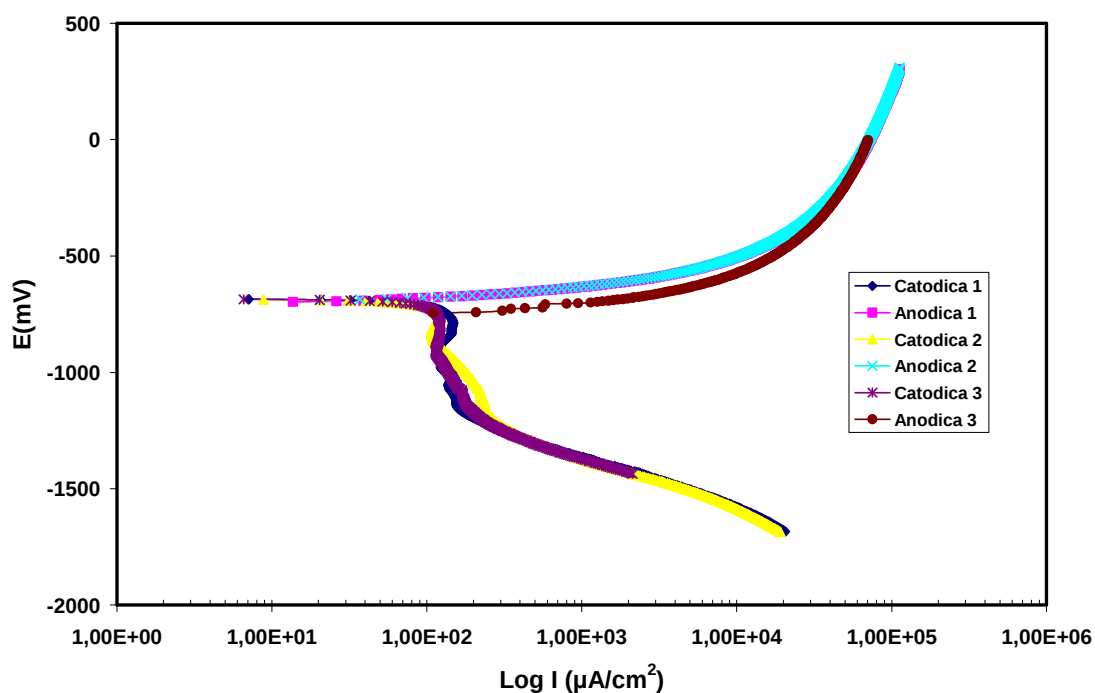


Figura 47 - Curvas de polarização anódica e catódica realizadas com a solução 2 (10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio) em 3 corpos de prova.

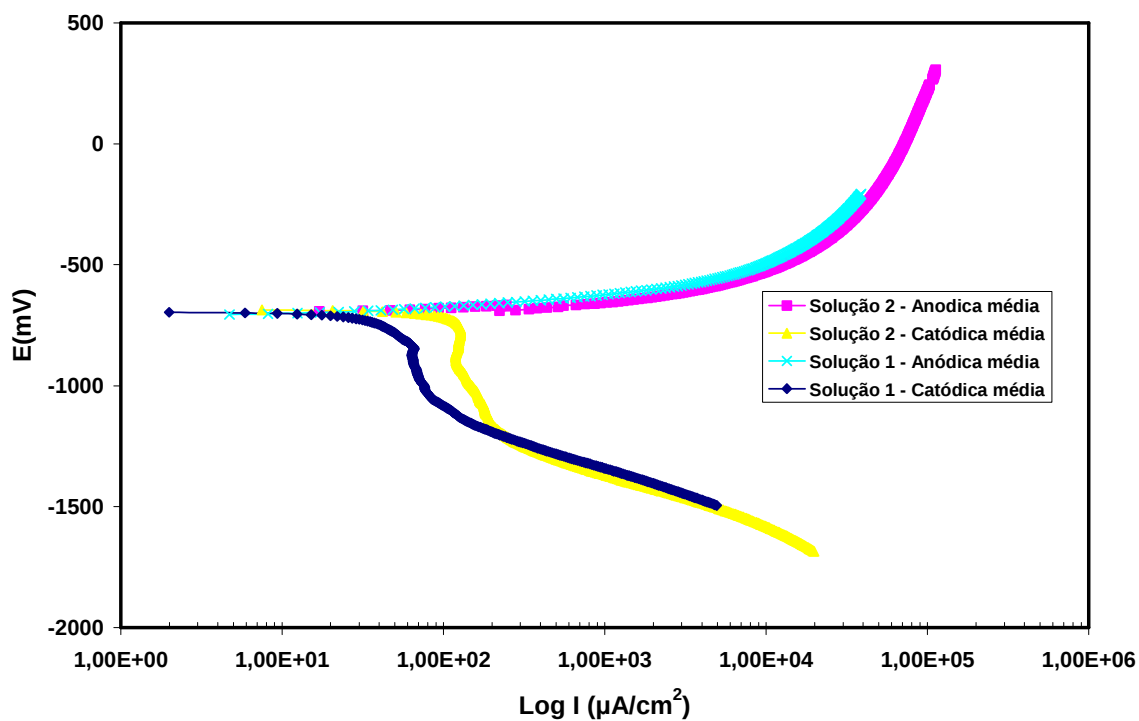


Figura 48 – Curvas de polarização anódica e catódica médias das soluções de teste 1 (10^{-3} mol/L de tiosulfato de sódio) e 2 (10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio).

Os valores dos potenciais de corrosão medidos nas soluções 1 e 2 são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Potenciais de corrosão medidos para as soluções 1 e 2.

	Solução 1	Solução 2
Corpo de prova 1	-685 mV	-690 mV
Corpo de prova 2	-700 mV	-688 mV
Corpo de prova 3	-706 mV	-686 mV
Média	- 697 mV	-688 mV

Verificou-se que os potenciais de corrosão das soluções 1 e 2 foram próximos.

Na Figura 49 é apresentada a superfície do corpo de prova 1 após realização do ensaio eletroquímico de polarização catódica e anódica. Foi verificada camada de produto de cor preta, de fácil remoção nos corpos de prova ensaiados.

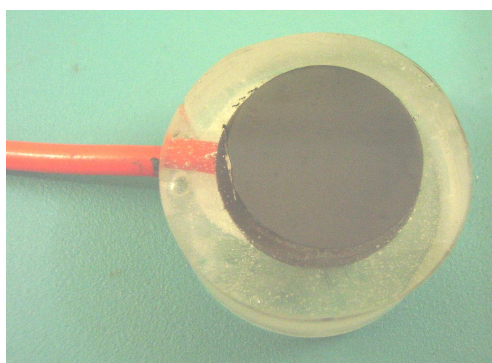


Figura 49 – Corpo de prova após realização de ensaio de polarização, apresentando camada de cor preta de fácil remoção em sua superfície.

As curvas anódicas para as soluções 1 e 2 foram similares e o metal apresentou dissolução ativa.

As curvas catódicas apresentam um desvio (corrente limite) da relação potencial com densidade de corrente; na solução 1 de -0,80 a -1,10 V e na solução 2 de -0,75 a 1,2 V.

4.3. Ensaio de permeação de hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados com as soluções 1 e 2 sem aplicação de potencial e com aplicação de potencial catódico de -1300 mV (cerca de 600 mV abaixo do potencial de corrosão).

As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 50 e 51 e os resultados mostram a evolução do fluxo de permeação com o tempo.

Na condição de ensaio no potencial de corrosão (sem aplicação de potencial catódico) verificou-se maior densidade de corrente de permeação na solução 1 (concentração de 10^{-3} mol/L de tiosulfato) em relação à solução 2 (concentração de 10^{-2} mol/L de tiosulfato) em todas as curvas (Figura 50).

Na condição de ensaio com aplicação de potencial catódico de -1300 mV também verificou-se maior densidade de corrente de permeação na solução 1 (concentração de 10^{-3} mol/L de tiosulfato) em relação à solução 2 (concentração de 10^{-2} mol/L de tiosulfato) em 2 das 3 curvas (Figura 51).

Ou seja, a tendência verificada foi a ocorrência de maior permeação de hidrogênio na solução de tiosulfato de sódio menos concentrada (solução 1).

Nas curvas sem e com aplicação de potencial catódico, verificou-se aumento da densidade de corrente de permeação até um tempo de cerca de 800 a 900 minutos e em seguida, um decréscimo, tendendo a estabilizar em tempos maiores.

Para cada solução foram realizados 3 ensaios sem aplicação e 3 ensaios com aplicação de potencial catódico. Foi selecionada a curva intermediária para cada um dos conjuntos de 3 ensaios para cada solução e plotados em um gráfico (Figura 52), objetivando comparar a permeação de hidrogênio entre as mesmas soluções sem aplicação e com aplicação de potencial catódico. Foi observado que na solução 2 ocorreu maior permeação quando houve aplicação de potencial catódico. Na solução 1, as densidades de corrente de permeação foram similares, sendo ligeiramente maiores sem aplicação de potencial, até cerca de 1300 minutos. A partir deste tempo, verificou-se maiores correntes de permeação sem aplicação de potencial.

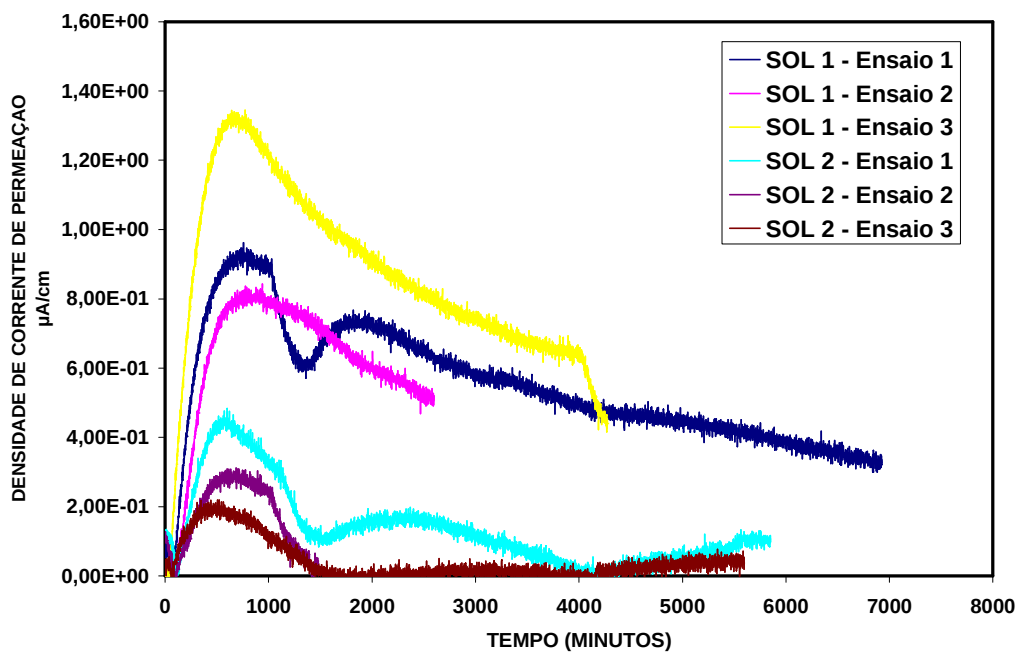


Figura 50 – Curvas de permeação de hidrogênio sem aplicação de potencial catódico de três corpos de prova em solução 1 e três corpos de prova em solução 2.

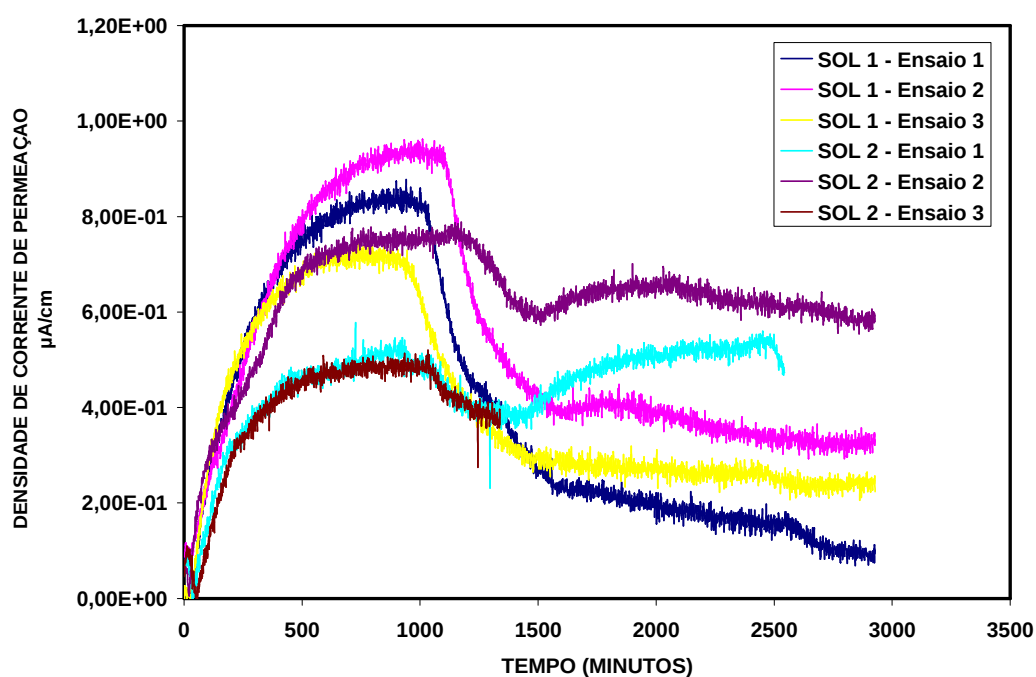


Figura 51 - Curvas de permeação de hidrogênio com aplicação de potencial catódico (-1300 mV) de três corpos de prova em solução 1 e três corpos de prova em solução 2.

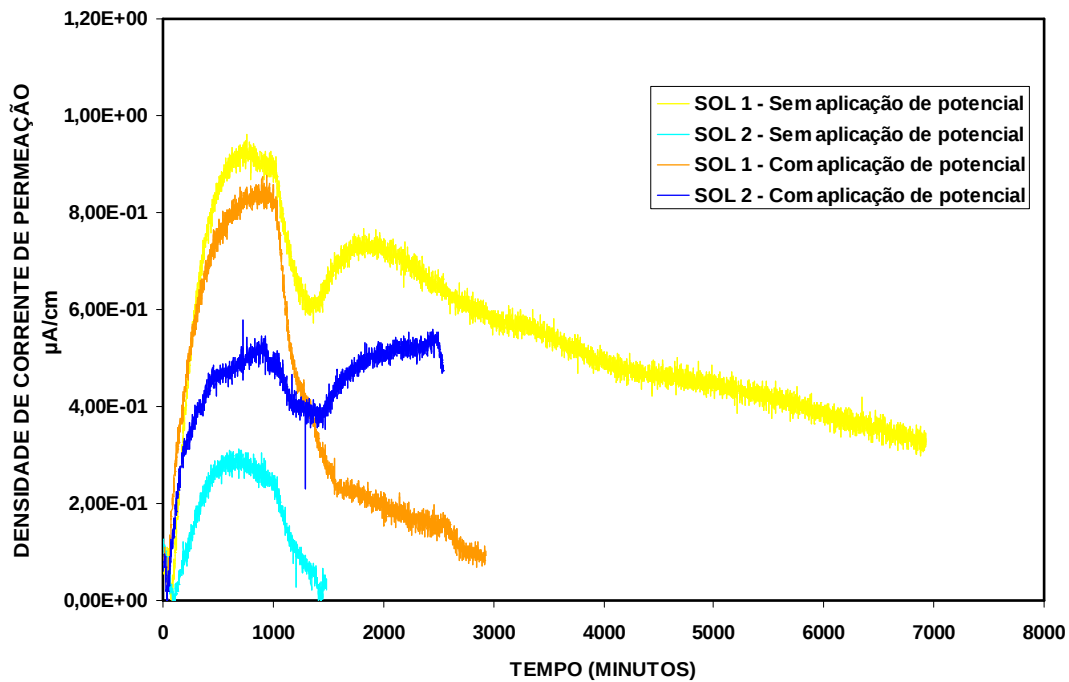


Figura 52 – Comparação entra curva de permeação de hidrogênio com aplicação e sem aplicação de potencial catódico (-1300 mV) nas soluções 1 e 2.

Após realização dos ensaios de permeação de hidrogênio, verificou-se formação de camada de produto de cor preta, de fácil remoção nos corpos de prova ensaiados (Figura 53), similares a observada nos ensaios de polarização.



Figura 53 – Corpo de prova após realização de ensaio de permeação de hidrogênio, apresentando camada de cor preta de fácil remoção em sua superfície.

4.4. Ensaios de tração BTB

Os ensaios de tração BTB foram inicialmente realizados ao ar para que fosse comparado com os ensaios realizados com as soluções 1 e 2 com aplicação de potencial catódico de -1300 mV. Os ensaios apresentaram boa reprodutibilidade. Na Figura 54 são mostradas curvas referentes ao ensaio ao ar e com as soluções 1 e 2.

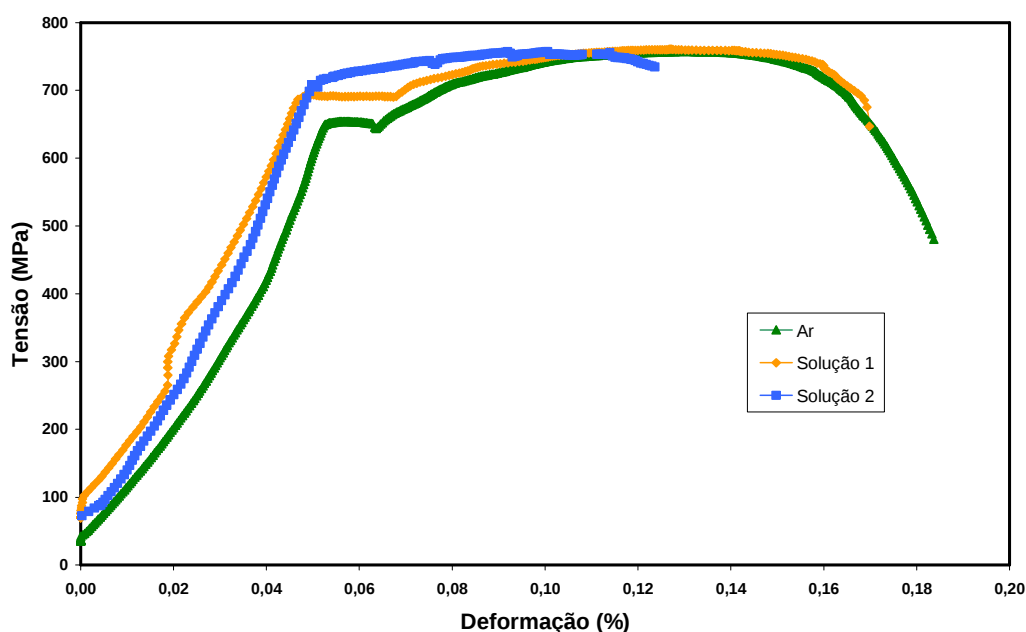


Figura 54 – Curvas tensão x deformação referentes ao ensaio de tração BTB realizados ao ar e nas soluções 1 e 2.

Pode ser observado na Figura 54 que os valores de deformação são crescentes para os ensaios com a solução 2, solução 1 e ao ar, nesta ordem.

Também foi verificado que não houve alteração significativa dos limites de escoamento e limites de resistência nos ensaios realizados ao ar e ensaios realizados nas soluções 1 e 2.

A Tabela 20 mostra os valores de estrição calculados para cada corpo de prova e estrição média, além do tempo até a ruptura de cada corpo de prova e o tempo médio até a ruptura. As Figuras 55 e 56 mostram a estrição média e o tempo médio até a ruptura, respectivamente, para os ensaios ao ar, com solução 1 e ensaio 2.

Verificou-se que os valores de estrição média e do tempo médio até a ruptura são crescentes para os ensaios com a solução 2, solução 1 e ao ar, nesta ordem (Tabela 20, Figuras 55 e 56).

Tabela 20 – Valores de estrição, estrição média, tempo até a ruptura e tempo médio até a ruptura baseados nos ensaios de tração BTB

Meio	Corpo de Prova	Estricção (%)	Estricção média (%)	Tempo até a ruptura (minutos)	Tempo médio até a ruptura (minutos)
Ar	1	65,2	65,8	355	339
	2	66,9		350	
	3	65,3		312	
Solução 1 (10⁻³)	1	32,2	34,4	301	301
	2	38,9		295	
	3	32,1		306	
Solução 2 (10⁻²)	1	14,2	16,3	266	278
	2	18,0		290	
	3	16,6		277	

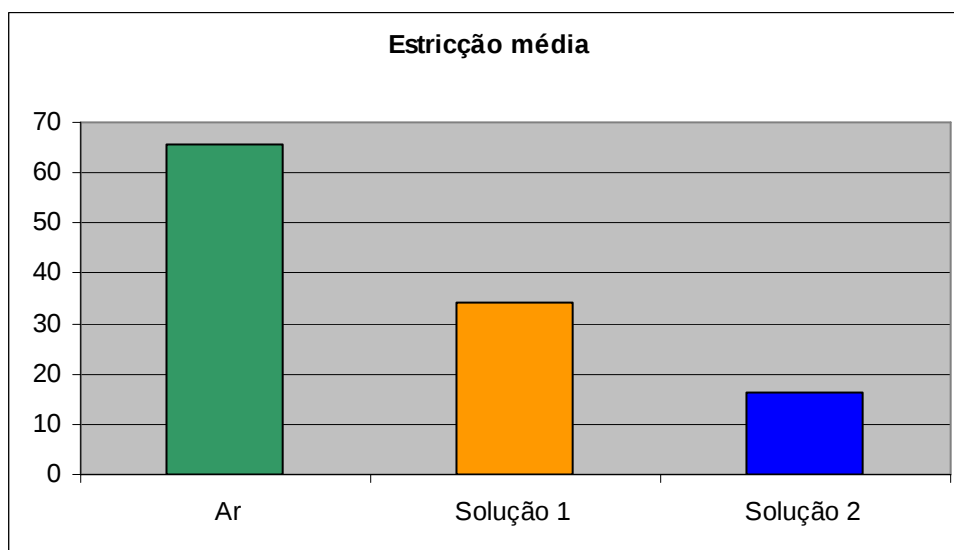


Figura 55 – Estricção média para os ensaios ao ar, com solução 1 e solução 2

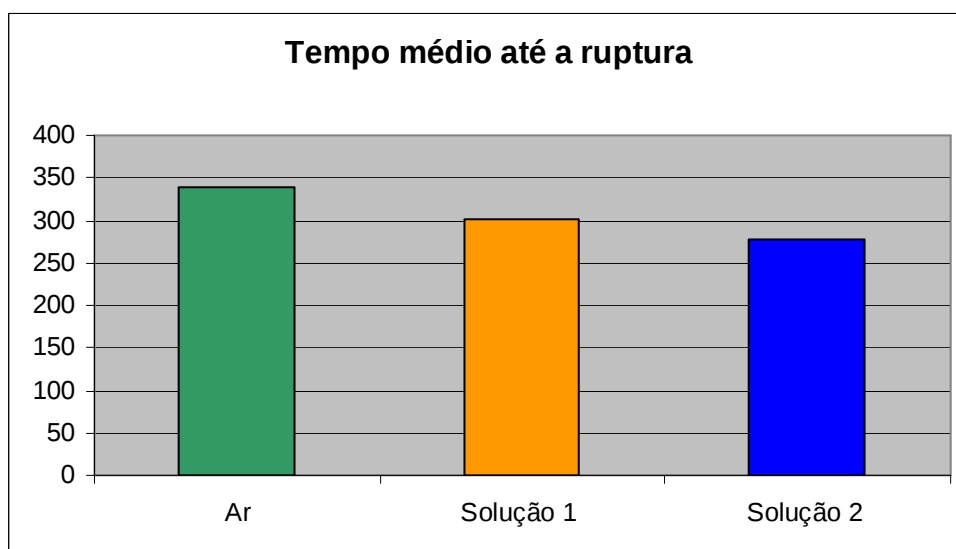


Figura 56 – Tempo médio até a ruptura para os ensaios de tração BTB ao ar, com solução 1 e solução 2.

Os corpos de prova apresentaram camada de produto de cor preta, de fácil remoção, similar a observada nos ensaios de polarização e permeação. A Figura 57 mostra um corpo de prova de ensaio de tração BTB após seu rompimento.



Figura 57 - Corpo de prova após realização de ensaio de tração BTB, apresentando camada de cor preta não uniforme de fácil remoção em sua superfície.

4.5. Ensaios com aplicação de carga constante

No ensaio com a aplicação de carga referente à tensão de 615 MPa (inferior à tensão limite de escoamento) houve pouca ou nenhuma relaxação de carga em ambos os ensaios. Na Figura 58 é mostrado apenas o resultado do primeiro ensaio, em função de ter ocorrido um problema na leitura da célula de carga durante o segundo ensaio.

Com aplicação da tensão de 715 MPa (inferior à tensão limite de resistência) houve maior relaxação de carga, conforme mostrado na Figura 59.

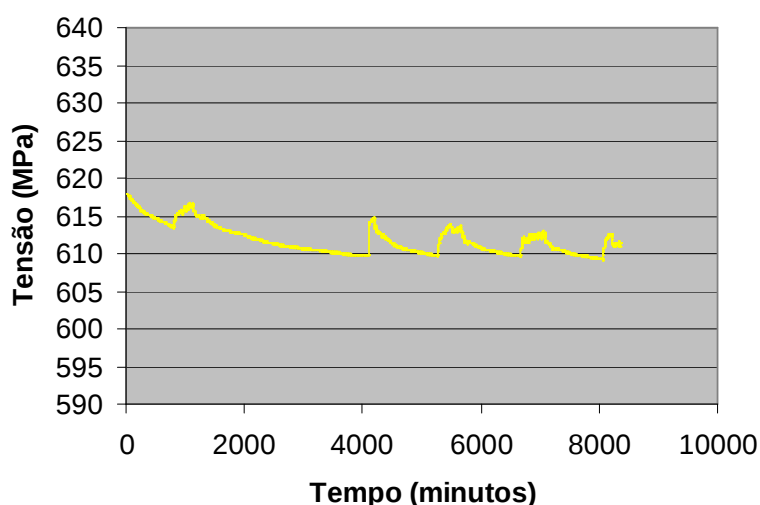


Figura 58 - Ensaio “step loading” com aplicação de carga de 615 MPa, indicando que houve pouca ou nenhuma relaxação de carga.

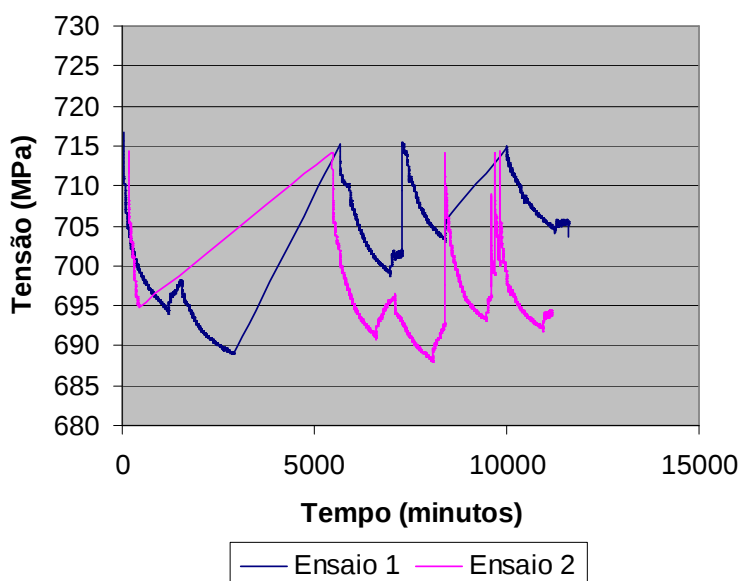


Figura 59– Ensaios “step loading” com aplicação de carga de 715 MPa, indicando que houve relaxação de carga.

Todos os corpos de prova após realização de ensaio com aplicação de carga constante apresentaram de camada de produto de cor preta, de fácil remoção, similar a observada nos ensaios de polarização, permeação e tração BTD.



Figura 60 - Corpo de prova após realização de ensaio com aplicação de carga constante, apresentando camada de cor preta de fácil remoção em sua superfície.

4.6. Caracterização fractográfica

4.6.1. Ensaios de tração BTD

4.6.1.1. Ensaio ao ar

Os três corpos de prova ensaiados ao ar apresentaram superfícies de fratura com zona fibrosa e zona de cisalhamento, características de fratura dúctil. Não foram observadas trincas circunferenciais secundárias na superfície lateral. A Figura 61 mostra a superfície de fratura e a superfície lateral dos corpos de prova 1, 2 e 3, nesta ordem, ensaiados ao ar.

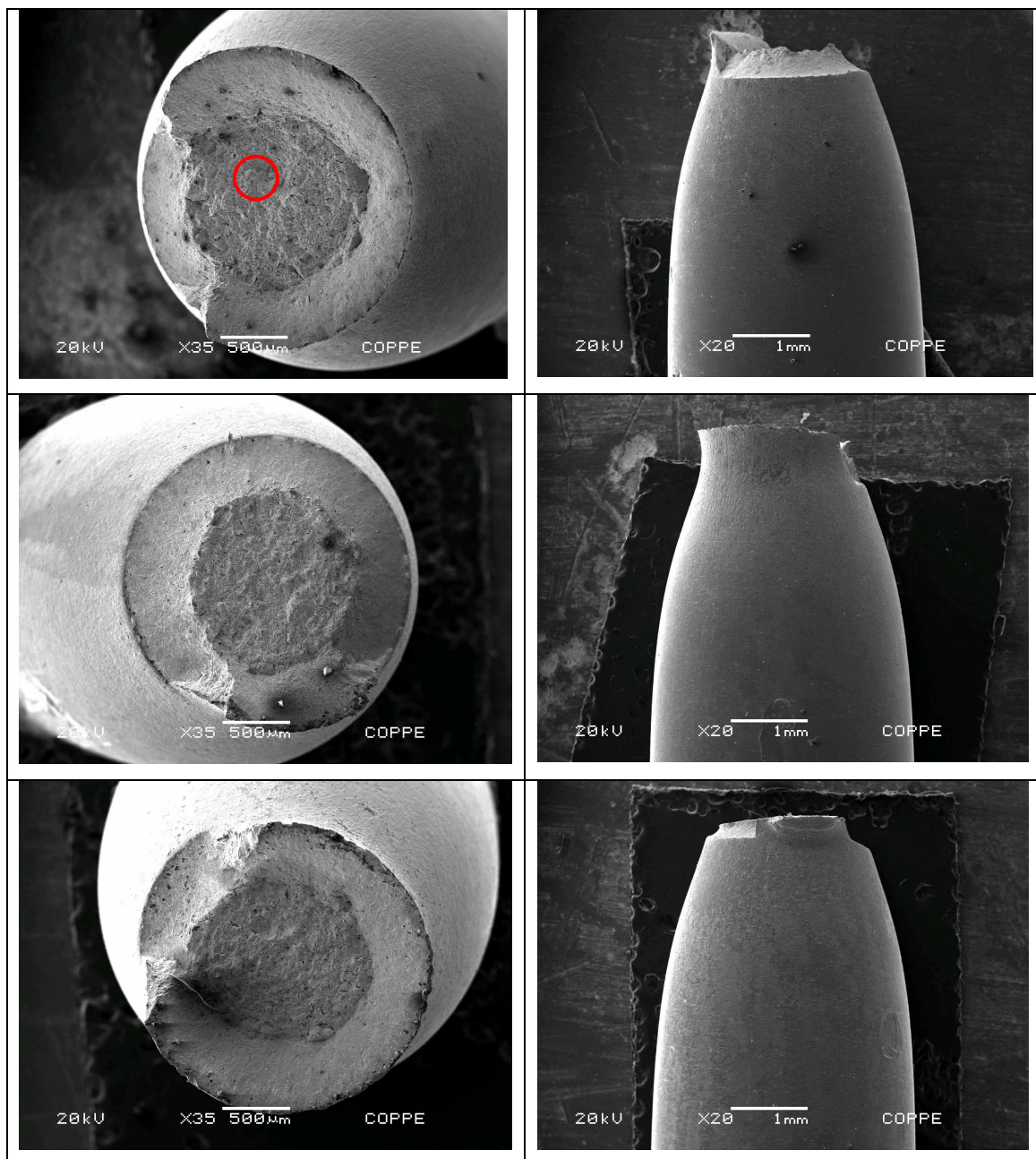


Figura 61 – Superfície de fratura e vista lateral dos 3 corpos ensaiados ao ar, observadas através de microscópio eletrônico de varredura.

As superfícies de fratura dos 3 corpos de prova foram observadas no MEV com ampliação de 500X e 1500X para caracterização do micromecanismo de fratura. Foi verificado que a fratura ocorreu por colaescimento de microcavidades (“dimples”), característica de fratura dúctil nos 3 corpos de prova. As Figuras 62 e 63 mostram as imagens referentes à zona fibrosa da amostra 1, na região indicada com um círculo vermelho na Figura 61.

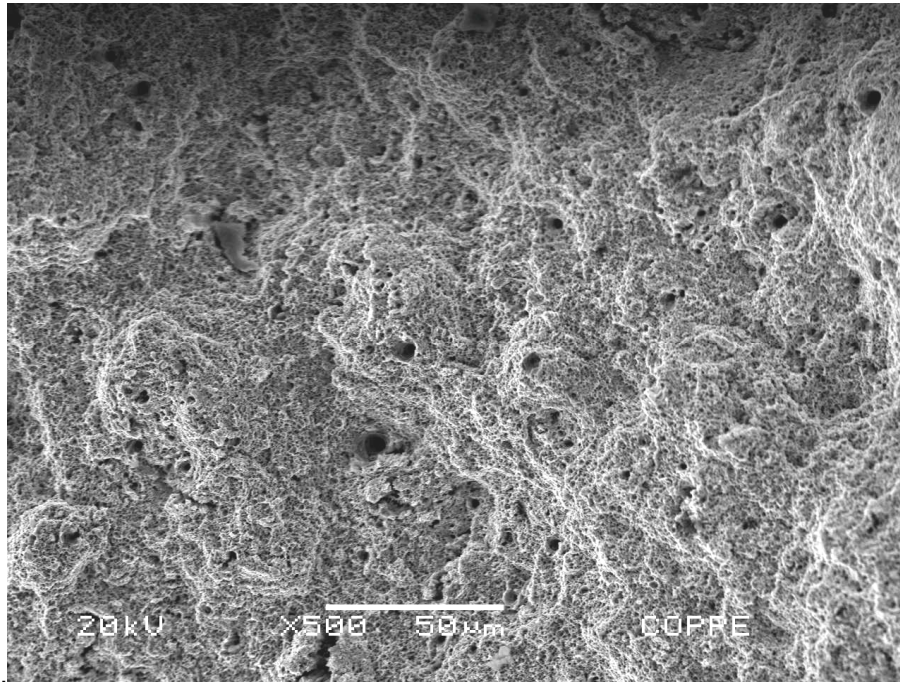


Figura 62 – Superfície de fratura do ensaio de tração BTB realizado ao ar, apresentando “dimples”. Ampliação 500X.

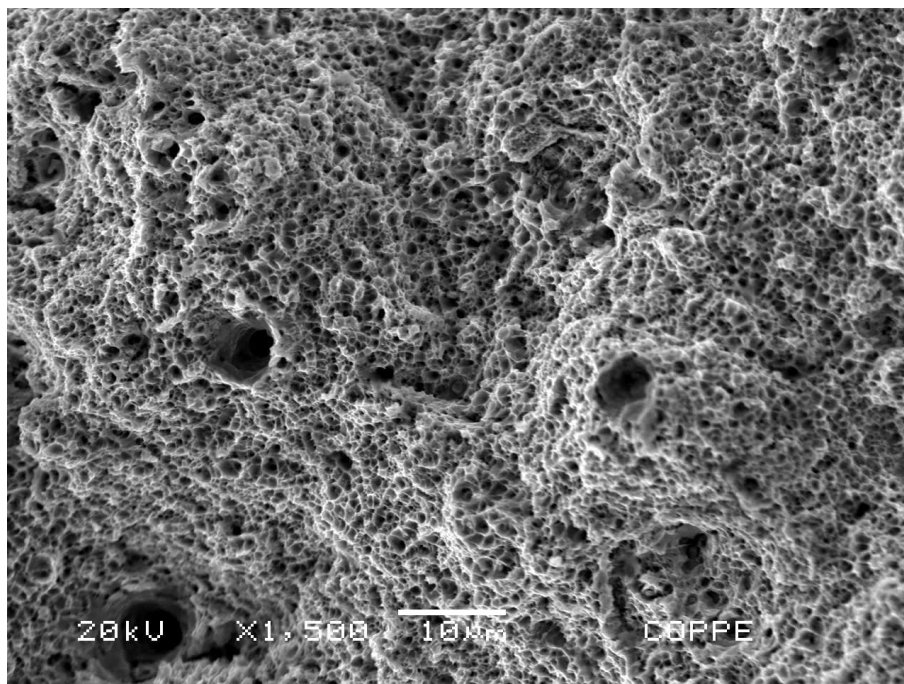


Figura 63 – Superfície de fratura do ensaio de tração BTB realizado ao ar, apresentando “dimples”. Ampliação 1500X.

4.6.1.2. Ensaios realizados com solução 1

Os três corpos de prova ensaiados com a solução 1 (10^{-3} mol/L de tiosulfato) apresentaram menor estricção que os corpos de prova ensaiados ao ar. Foram observadas trincas circunferenciais secundárias na superfície lateral dos três corpos de prova. A Figura 64 mostra a superfície de fratura e a superfície lateral dos corpos de prova 1, 2 e 3, nesta ordem, ensaiados com a solução 1. Observou-se que o corpo de prova 2 apresentou corrosão em sua superfície de fratura, causada por dissolução anódica na solução 1 após rompimento e perda de polarização catódica.

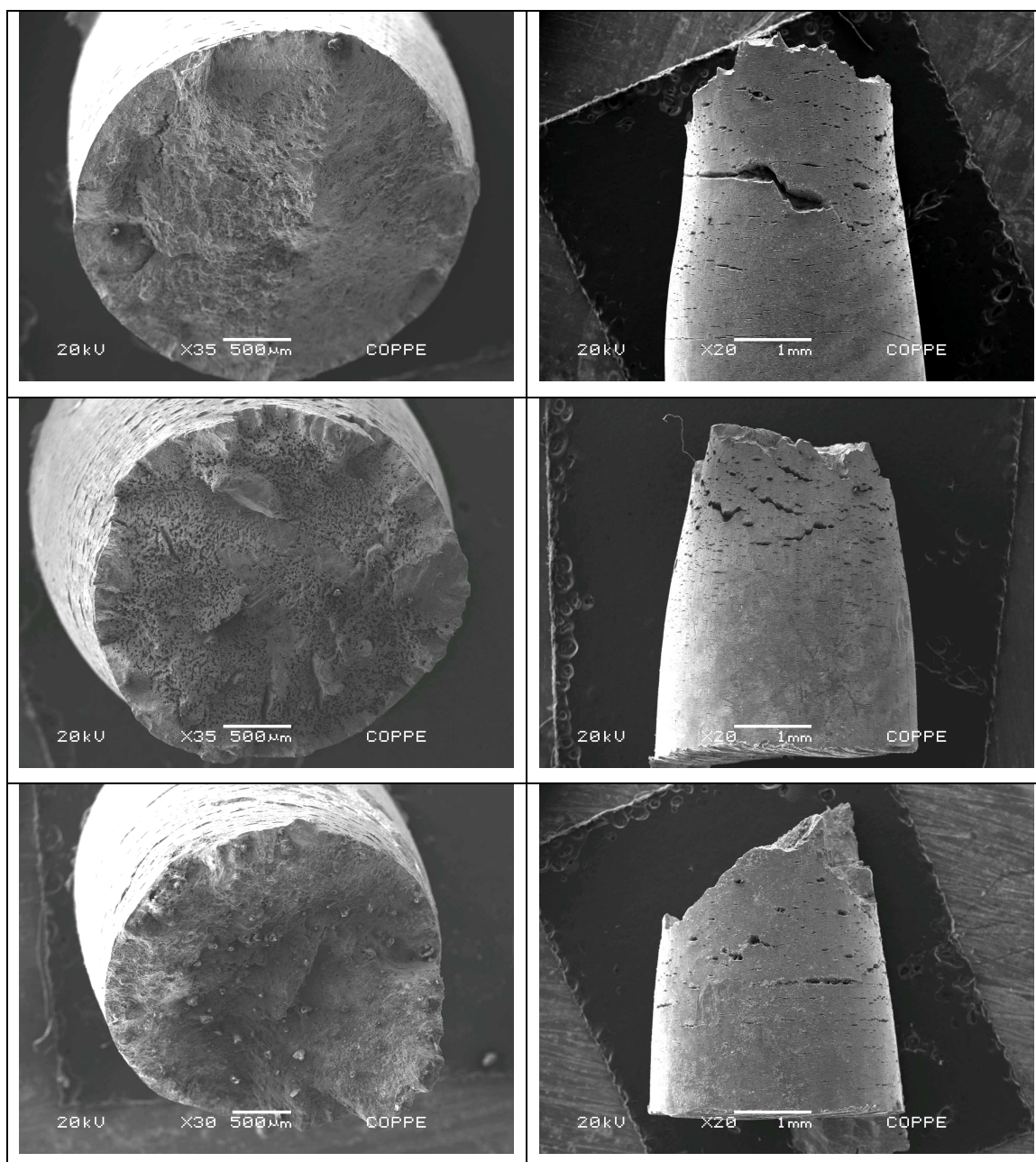


Figura 64 – Superfície de fratura e vista lateral dos 3 corpos ensaiados com a solução 1, observadas através de microscópio eletrônico de varredura.

4.6.1.3. Ensaios realizados com solução 2

Os três corpos de prova ensaiados com a solução 2 (10^{-2} mol/L de tiosulfato) apresentaram menor estricção que os corpos de prova ensaiados com a solução 1. Foram observadas trincas circunferenciais secundárias na superfície lateral dos três corpos de prova. A Figura 65 mostra a superfície de fratura e a superfície lateral dos corpos de prova 1, 2 e 3, nesta ordem, ensaiados com a solução 2.

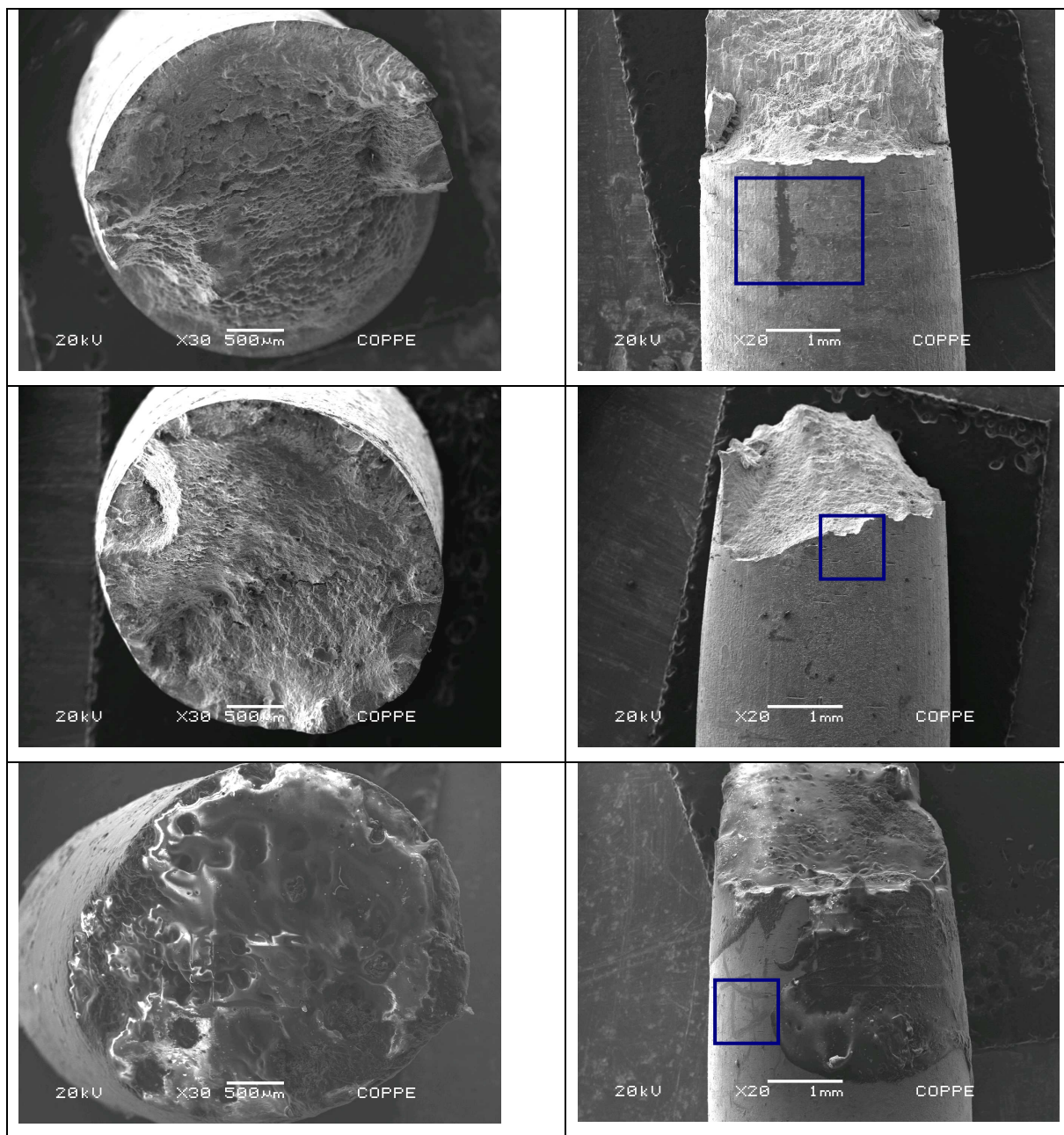


Figura 65 - Superfície de fratura e vista lateral dos 3 corpos ensaiados com a solução 2, observadas através de microscópio eletrônico de varredura.

Observou-se que o corpo de prova 3 apresentou um produto de cor escura em sua superfície de fratura, possivelmente um filme de sulfeto e óxido gerado após o rompimento. Para melhor visualização das trincas na superfície lateral, foi realizada uma ampliação das amostras. A Figura 66 mostra as imagens referentes às regiões indicadas com um quadrado azul na Figura 65.

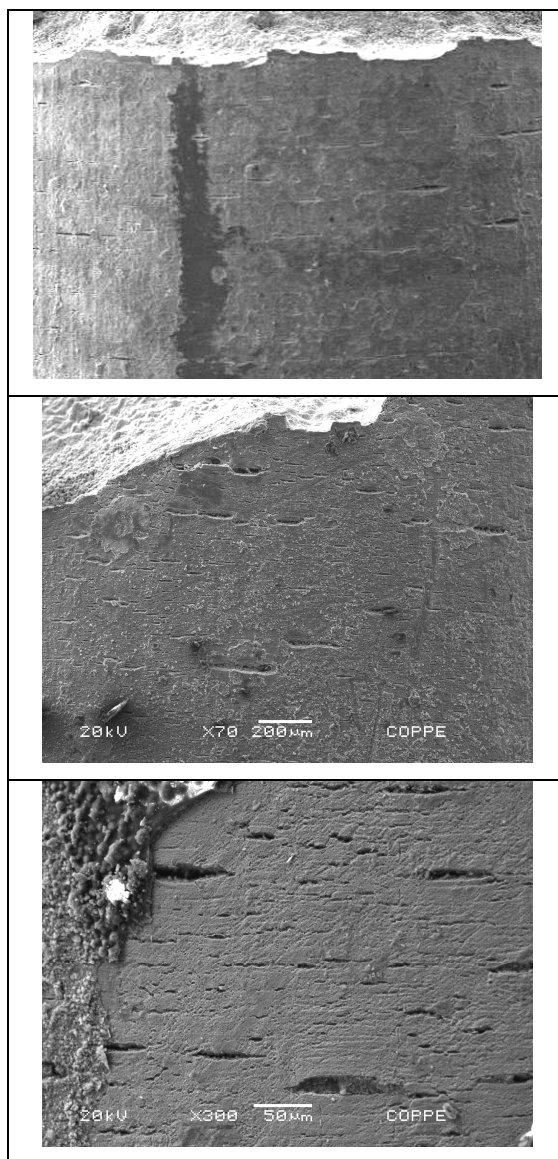


Figura 66 – Ampliação da superfície lateral dos corpos de prova 1, 2 e 3. As fotos correspondem às regiões marcadas em azul na Figura 65.

Ao tentar observar as corpos de prova ensaiados nas soluções 1 e 2, verificou-se nas superfícies de fratura presença de produtos de corrosão e dissolução anódica, devido à perda de polarização catódica após rompimento. Portanto, mesmo após

limpeza com ultrassom e decapagem com solução de Clark das amostras não foi possível observar no MEV as superfícies de fratura.

4.6.2. Ensaios com aplicação de carga constante

Não foram verificadas trincas na superfície dos corpos de prova, tanto para o ensaio com aplicação de tensão de 615 MPa (pouco abaixo do limite de escoamento) quanto para o ensaio com aplicação de tensão de 715 MPa (pouco abaixo do limite de resistência). A Figura 67 mostra um dos corpos de prova ensaiados com maior tensão (715 MPa) sem apresentar trincas em sua superfície.

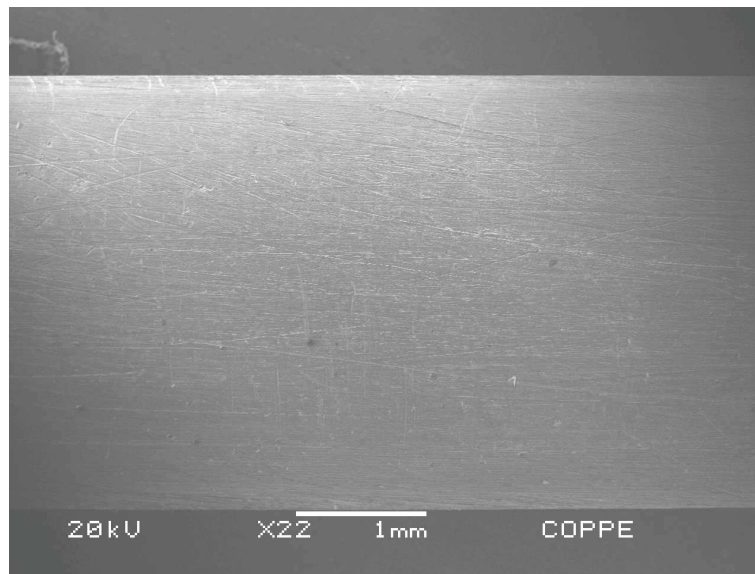


Figura 67 – Superfície do corpo de prova 1 para ensaio de carga constante com tensão de 715 MPa, não apresentando trincas na superfície externa.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Caracterização do material

Os percentuais dos elementos referentes à composição química fornecidos pelo fabricante (Tabelas 9 e 11) são compatíveis com os da especificação ASTM A 193 B7/B7M (Tabela 2) para os estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro.

Os percentuais dos elementos referentes à composição química medidos em laboratório através de espectrometria por raio-x para os estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro (Tabela 14) são compatíveis com os da especificação ASTM A193 B7/B7M (Tabela 2), exceto para os valores de manganês que são menores na especificação ASTM.

Os percentuais dos elementos referentes à composição química medidos em laboratório através de espectrometria de emissão ótica para os estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro (Tabela 15) são compatíveis com os da especificação ASTM A193 B7/B7M (Tabela 2), estando inclusive o teor de manganês enquadrado.

Portanto, o valor diferente para o teor de manganês medido através do método de espectrometria por raios-x pode ser atribuído a erro de leitura do equipamento para este elemento.

Os valores das propriedades mecânicas e dureza (Tabelas 10 e 12) fornecidos no certificado do fabricante e dos medidos em laboratório (Tabelas 16, 17 e 18) são compatíveis com a especificação ASTM A193 B7M (Tabela 3) para os estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro.

Verificou-se através de realização de ensaio macrográfico nos estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas que as roscas foram fabricadas por rolamento (Figura 44), conforme especificação ASTM A193 B7M.

Após realização de ensaio micrográfico nos estojos de $\frac{3}{4}$ e 1 $\frac{1}{2}$ polegadas, observou-se microestrutura de martensita revenida (Figura 45), característica do aço A193 B7M.

Portanto, de acordo com os certificados do fabricante e com os ensaios realizados em laboratório, conclui-se que os estojos utilizados neste trabalho são compatíveis com a especificação ASTM A193 B7M.

5.2. Ensaios de polarização eletroquímica

As curvas de polarização para o aço A193 B7M nas soluções 1 e 2 são similares, ou seja, o comportamento da interface metal-eletrólito não sofreu variações significativas. O valor médio do potencial de corrosão para os ensaios na solução 1 e 2 foi de -697 e -688 mV_{ecs}, respectivamente.

As curvas catódicas das soluções 1 e 2 (pH = 3,4) apresentam uma corrente limite bem marcada num intervalo de potencial médio entre -0,78 e 1,1V_{ecs} (Figura 68). Após este trecho, a curva segue uma inclinação diferente. Este comportamento pode ser atribuído à reação de formação do H₂S no sistema de ensaio, pois essa corrente limite não é observada em curvas de polarização catódica em um meio de salmoura apenas [41].

A Figura 68 mostra as curva de polarização catódica médias das soluções 1 e 2. O círculo vermelho indica a região com maior inclinação no intervalo de potencial mencionado.

Ballesteros [41] e Bueno [44] apresentaram algumas curvas com as mesmas características quando o tiossulfato estava presente como um dos componentes da solução de trabalho. Esta mudança na derivada da curva catódica devido à presença de tiossulfato e a ocorrência de densidades de correntes catódicas maiores para o mesmo potencial é atribuída ao processo de redução do tiossulfato que se converte em H₂S e à redução de hidrogênio.

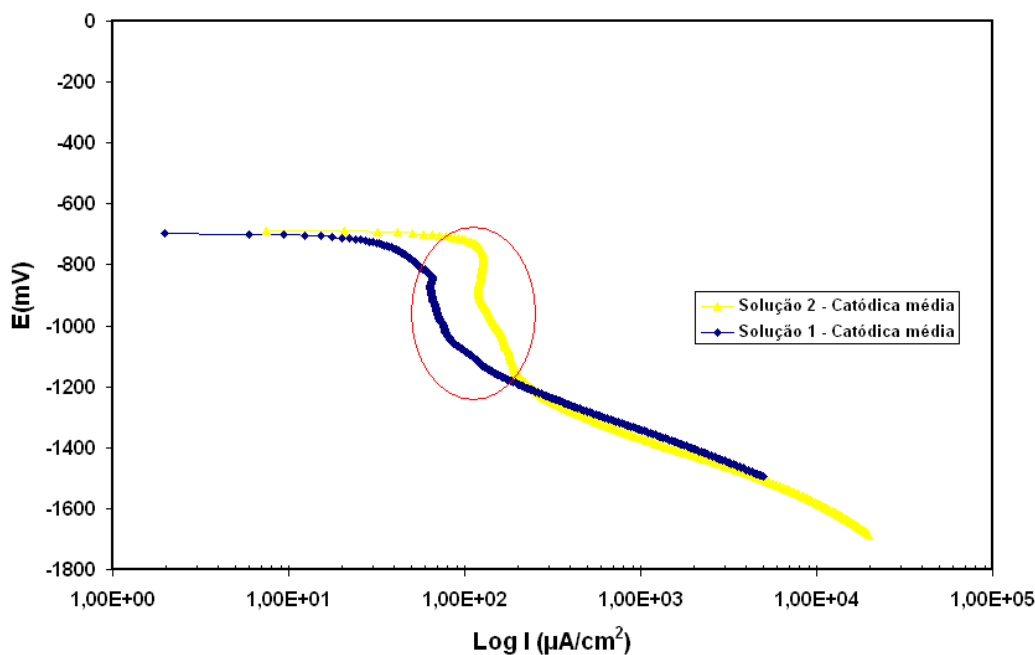


Figura 68 – Curvas de polarização catódicas médias das soluções de teste 1 e

2.

Em relação às curvas anódicas para as soluções de ensaio 1 e 2, os resultados foram similares, indicando que o comportamento do aço A193 B7M nestes meios não apresenta variações significativas, ocorrendo dissolução ativa e não havendo passivação na faixa de polarização utilizada.

5.3. Ensaio de permeação de hidrogênio

Verificou-se tendência de maior permeação de hidrogênio na solução de tiosulfato de sódio menos concentrada (solução 1) quando comparada com a solução mais concentrada (solução 2) com e sem aplicação de potencial catódico.

Era esperado que a permeação fosse maior na solução mais concentrada de tiosulfato de sódio, pois nesta condição haveria maior geração de H_2S .

Uma explicação para este comportamento está relacionada com a formação do filme observado na superfície dos corpos de prova (Figura 53) que possivelmente é composto de óxidos e sulfetos. A solução mais concentrada pode ter favorecido a formação do filme mais protetor na superfície do metal, reduzindo a permeação de hidrogênio.

No trabalho de Ballesteros [41], foi realizado ensaio EDS para identificação da camada escura formada em corpo de prova de uma junta API X-80 testada em solução com concentração de 10^{-4} mol/L de tiosulfato de sódio com pH 3,4 após realização de ensaio de tração BTB. Os resultados indicaram que o produto era composto de óxido e enxofre.

Neste mesmo trabalho foram medidas as concentrações de H_2S para soluções com diferentes concentrações de tiosulfato (10^{-3} e 10^{-4} mol/L) para uma junta soldada e verificou que a solução menos concentrada produziu maior quantidade de H_2S . Foi realizado o mesmo ensaio para o metal base e constatou-se que a solução mais concentrada produziu mais H_2S . Portanto, concluiu-se que a concentração de tiosulfato e material exercem grande influência nos resultados obtidos.

Conforme observado nas Figuras 50, 51 e 52, o aumento da densidade de corrente de permeação até cerca de 800 a 900 minutos e em seguida, o decréscimo, tendendo a estabilizar em tempos maiores sem e com aplicação de potencial catódico pode ser explicado pela formação de filmes porosos e quebradiços ou filmes mais protetores, dependendo das condições do metal e meio.

De acordo com a medição através da técnica colorimétrica descrita no trabalho de Ballesteros [41] ocorre grande variação com o tempo na concentração de H_2S para

as soluções de tiosulfato. Para a junta soldada e metal base de material API X80 verificou-se que a concentração de H_2S aumentou durante as 5 primeiras horas de ensaio, após 10 horas a concentração de H_2S foi reduzida quase uma ordem de magnitude, após 20 horas aumentou, após 30 horas voltou a diminuir e aumentou novamente após 45 horas. Este comportamento pode ser atribuído à disponibilidade da superfície de reação do material para interagir com a solução. O H_2S é produzido na superfície do metal e vai se formando um filme que pode converter-se em uma camada protetora. Porém, esta camada de filme pode ser porosa, quebradiça e se diluir no meio ácido. Portanto, algumas zonas, onde a camada se apresenta quebrada ou enfraquecida, tornam-se locais disponíveis para reagir com o meio e aumentar novamente a produção de H_2S no sistema.

Foi observado que na solução 2 ocorreu maior permeação quando houve aplicação de potencial catódico. Na solução 1, as densidades de corrente de permeação foram similares, sendo ligeiramente maiores sem aplicação de potencial, até cerca de 1300 minutos. A partir deste tempo, verificaram-se maiores correntes de permeação sem aplicação de potencial.

A aplicação de um potencial catódico aumenta a taxa de redução de hidrogênio e, conseqüentemente, a permeação, conforme observado na solução 2. Na solução 1 isto não ocorreu, indicando que também existe a influência da estabilidade do filme formado na superfície metálica em condições de aplicação e não aplicação de potencial catódico.

5.4. Ensaio de tração BTB

Os corpos de prova ensaiados em solução 1 apresentaram maiores valores de deformação, estrição e tempo de ruptura e, conseqüentemente, maior ductilidade, do que os ensaiados em solução 2. Portanto, a solução 2 (maior concentração de tiosulfato) se mostrou mais agressiva.

Estes resultados divergem, em uma primeira aproximação, do resultado de permeação, pois a solução mais agressiva foi a menos concentrada, em função da formação de um filme na superfície metálica.

O ensaio de tração BTB é um ensaio de carregamento dinâmico, fazendo com que ocorra uma competição entre formação e quebra do filme na superfície devido ao efeito da taxa de deformação do corpo de prova. Portanto, pelos resultados observados, verificou-se que nas condições de ensaio deste trabalho (taxa de

deformação, metal e meios), o efeito de quebra do filme foi significativo em relação à sua formação. Em função disto, houve um aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície metálica para reação de geração de H_2S e redução do hidrogênio, aumentando assim a difusão de hidrogênio no interior do metal. Então, neste caso, a cinética das reações fica favorecida para a solução mais concentrada, devido à maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do aço.

Além disto, há um segundo mecanismo de transporte de hidrogênio que é devido à deformação plástica. Moraes [45] observou a influência da deformação plástica no transporte de hidrogênio no aço UNS-G41300. Foram realizados ensaios de tração BTB onde a solução de tiosulfato permaneceu em contato com o corpo de prova somente durante o período de tracionamento no regime elástico. Os valores de alongamento foram praticamente iguais aos dos ensaios realizados ao ar. Também foram realizados ensaios de tração onde a solução de tiosulfato permaneceu em contato com o corpo de prova somente durante o período de tracionamento no regime de deformação plástica. Neste caso, os corpos de prova apresentaram menor alongamento. O aprisionamento e transporte de hidrogênio promovido pela movimentação de discordâncias parece ser uma condição básica para a redução da ductilidade do aço. De acordo com Tien [46] o transporte de hidrogênio promovido pela movimentação de discordâncias pode ser quatro vezes maior que o fluxo de hidrogênio devido somente à difusão.

A avaliação da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura não evidenciou trincas secundárias próximas à fratura para os corpos de prova ensaiados ao ar. A superfície de fratura apresentava dimples, caracterizando fratura dúctil.

Para os ensaios em solução, foi observada presença de trincas secundárias, indicando o efeito da fragilização pelo hidrogênio no material. Os corpos de prova ensaiados na solução 1 apresentaram maior densidade de trincas secundárias do que os ensaiados na solução 2.

5.5. Ensaio com aplicação de carga constante

Foi verificada pouca ou nenhuma relaxação de carga nos ensaios com tensão de 615 MPa (pouco abaixo que o ao limite de escoamento).

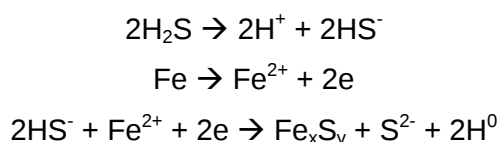
Com aplicação de tensão de 715 MPa (pouco abaixo do limite de resistência), verificou-se uma maior relaxação de carga quando comparado com o ensaio com aplicação de tensão de 615 MPa.

A relaxação de carga evidencia ocorrência de trincamento, porém não foram encontradas trincas na superfície externa em análise realizada no MEV. Portanto, o trincamento pode estar ocorrendo internamente no material. Isto pode ser explicado pela difusão de hidrogênio para regiões com maior campo tensões [33]. Num corpo de prova de ensaio de tração sem a presença de entalhes, o maior campo de tensões é internamente no material e não em sua superfície.

5.6. Análise do filme formado

Foi verificado nos ensaios de polarização, permeação, tração BTD e “step loading” (carga constante) que os corpos de prova apresentaram uma camada de cor preta de fácil remoção em suas superfícies. Isto ocorreu para os ensaios sem e com aplicação de potencial catódico.

Em meios contendo H_2S podem ser formados filmes de sulfetos de ferro na superfície metálica durante o processo corrosivo do aço através das reações:



A estrutura do filme de sulfeto formada pode ser avaliada a partir de um diagrama E x pH, conforme Figura 69, onde a natureza da camada dependerá principalmente do pH do meio e potencial eletroquímico do aço. [41]

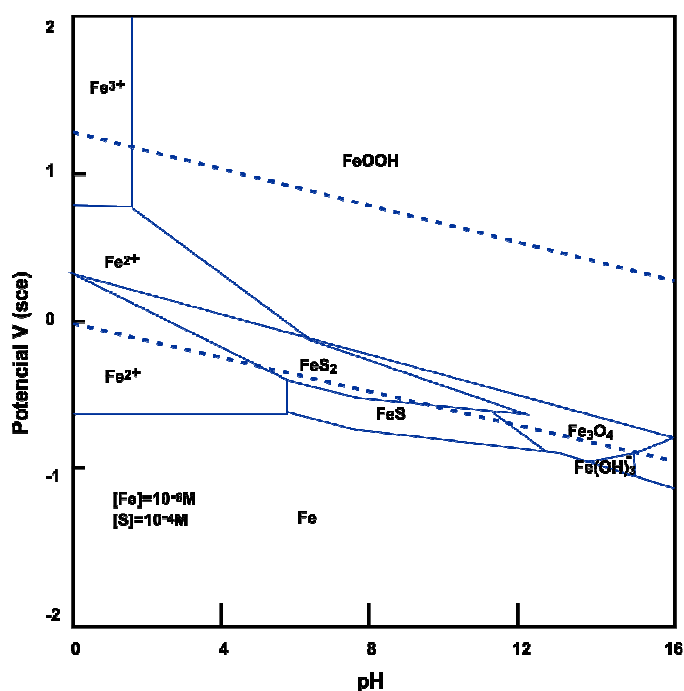


Figura 69 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-S-H₂O a 25 °C.

Ballesteros [41] realizou medição de pH ao final dos ensaios utilizando soluções de tiossulfato e verificou o seu aumento. Isto ocorre devido ao consumo dos íons de hidrogênio na reação de evolução de H_2 . Portanto, considerando que houve um aumento de pH próximo à superfície metálica, seria possível a formação de filmes FeS e FeS_2 .

Neste trabalho, nas condições de $pH = 3,4$ e $E = -0,690$ Vecs verificou-se que o metal ficaria situado na região de corrosão do Fe . Considerando um possível aumento de pH, conforme observado nos ensaios de Ballesteros [41], poderia ocorrer a formação de um filme de sulfeto.

Entretanto, também foi verificada a formação de um produto de cor preta de fácil remoção nos ensaios realizados com aplicação de potencial catódico de $-1,3$ Vecs, o que teoricamente não deveria ocorrer, uma vez que o aço estaria na região de imunidade do ferro, como pode ser observado no diagrama da Figura 69. Assim, possivelmente nesta condição alguma espécie de enxofre presente na solução, e não prevista no diagrama de equilíbrio, deve estar reagindo com o ferro justificando a formação do filme observado.

6. CONCLUSOES

Este trabalho tem o objetivo de estudar o mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto em material ASTM A 193 B7M, de microestrutura martensita revenida. Em função dos testes realizados, as principais conclusões são:

1 – Baseado nos resultados dos ensaios de permeação e tração BTd, constatou-se que as soluções 1 e 2 de tiosulfato com concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} mol/L, respectivamente, se mostraram adequadas para estudos relacionados à danos por hidrogênio em aço A193 B7M.

2 – Nos ensaios de polarização, permeação, tração BTd e de aplicação de carga constante, verificou-se a formação de um filme, possivelmente composto por óxidos e sulfetos na superfície metálica em condições de ensaio com aplicação e sem aplicação de potencial catódico.

3 – A tendência à maior permeação de hidrogênio na solução de tiosulfato de sódio menos concentrada evidenciou o efeito da formação do filme na superfície metálica, já que soluções mais concentradas tenderiam a gerar mais H_2S . Dependendo da concentração do meio para um determinado metal, pode haver formação de um filme na superfície metálica mais ou menos protetor. Um filme mais protetor causa um aumento na queda ôhmica e, conseqüentemente, menor geração de H_2S e menor taxa de redução de hidrogênio na superfície, diminuindo assim a permeação de hidrogênio no metal.

4 – A susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto do aço A193 B7M foi evidenciado pela redução na ductilidade nos ensaios de tração BTd e relaxamento de carga no ensaio com aplicação de carga constante (“step loading”).

5 - Para o ensaio de tração BTd, a solução mais severa foi a com maior concentração de tiosulfato (10^{-2} mol/L), sendo diferente da solução mais severa para o ensaio de permeação (10^{-3} mol/L). Isto foi atribuído ao efeito da taxa de deformação que causou uma competição entre formação e quebra do filme. Para as condições de ensaios realizadas, o efeito de quebra do filme foi mais significativo do que de sua formação. Em função disto, houve um aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície metálica para reação de geração de H_2S e redução do hidrogênio,

aumentando assim a difusão de hidrogênio no interior do metal. Então, neste caso, a cinética das reações ficou favorecida para a solução mais concentrada, devido à maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do aço.

6 – Houve relaxação de carga nos corpos de prova em que foram realizados ensaios com carga constante em tensões próximas ao limite de resistência, porém não foram observadas trincas na superfície externa, indicando que o trincamento pode estar ocorrendo internamente no material, onde o campo de tensões é maior para um corpo de prova sem entalhe submetido a tensões de tração.

7 – Em função de um maior relaxamento de carga observado no ensaio “step loading” (carga constante) com aplicação de tensão no regime plástico (715 MPa) quando comparado com aplicação de tensão no limite elástico (615 MPa) , verificou-se que efeito da fragilização pelo hidrogênio foi mais acentuado no regime plástico, embora sem levar ao estágio de formação de trincas superficiais no tempo de ensaio adotado.

6.1. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

As conclusões aqui apresentadas tornam interessante a continuidade do estudo, com a inclusão de novas variáveis a serem estudadas e verificação de seus efeitos no mecanismo de trincamento sob tensão por sulfeto, como:

- Realizar ensaios de trincamento sob tensão por sulfeto nos próprios estojos.
- Estudar o efeito de concentração de tensões, objetivando comparar com entalhes de filete de roscas dos parafusos A193 B7M.
- Estudar o efeito da taxa de deformação no mecanismo de competição de formação e quebra de filmes.
- Verificar a relação de densidade de trincamento secundário nos ensaios de tração BTM com demais parâmetros do ensaio.
- Estudar o efeito de tensões residuais compressivas, objetivando comparar com influência do rolamento de roscas dos parafusos A193 B7M.

- Verificar e estudar a influência do volume de material na severidade do mecanismo de fragilização por hidrogênio, através da realização de ensaios com corpos de provas de diferentes dimensões.

- Estudar e analisar o filme formado em potenciais catódicos aplicados, objetivando explicar o seu mecanismo de formação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASTM A 193-08 – “Standard Specification for Alloy-Steel and Stainless Steel Bolting Materials for High Temperature Service or Other Special Purpose Application.
- [2] N-1706 – Projeto de Vasos de Pressão para Serviço com H₂S. Norma Petrobras.
- [3] NACE MR-0175/ISO 15156-1:2001 – “Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for Use in H₂S – Containing Environments in Oil and Gas Production”.
- [4] NACE MR0103 - 2007 – “Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments”
- [5] Chiaverini, V., 2005, In: Aços e Ferros Fundidos, 7 ed.
- [6] DONATO, G.V.P, 2007, In: “Permutadores de Calor”. Material de Apoio Petrobras, pp.1-35.
- [7] HERKENHOFF, R.G., In: “Descrição Geral de Permutadores. Material de Apoio Petrobras, pp. 2-7.
- [8] STANDARDS OF THE TUBULAR EXCHANGER MANUFACTURERS ASSOCIATION – TEMA, 8TH EDITION, 1999.
- [9] AN INTERNATIONAL CODE ASME BOILER & PRESSURE VESSEL CODE – SECTION VIII DIVISION 1 – Rules for Construction of Pressure Vessels, 2007.
- [10] ASME PCC1 - GUIDELINES FOR PRESSURE BOUNDARY BOLTED FLANGE JOINT ASSEMBLY, 2000.
- [11] MORAES, F.D., 1994 “Estudo dos Efeitos da Fragilização pelo Hidrogênio nos Aços UNS-G41300 e UNS-S31803 Através de Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação em Soluções de Tiosulfato de Sódio”, dissertação de MSc, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [12] SILVA, P.R., 2002, “Estudo de técnica de aplicação Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido”, tese de DSc, UFPR, Paraná, Brasil.
- [13] API 571 – 2003 – “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry”
- [14] GOJIC, M., KOSEC, L., MATKOVIC, P., 2003, “Embrittlement damage of low alloy Mn-V steel”, Engineering Failure Analysis 10 (2003) 93-102.

- [15] JAMBO, H.C.M, FOFANO, S., 2008, In: Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle, 1 ed.
- [16] RAMIREZ, E., GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J.G., TORRES-ISLAS, A., SERNA, S., CAMPILLO, B., DOMINGUEZ-PATINO, G., JUÁREZ-ISLAS, J.A., 2008, “Effect of microstructure on the sulfide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel”, Corrosion Science 50 (2008) 3534-3541.
- [17] TSAY, L.W., LIN, Z.W., SHIUE, R.K., CHEN, C., 2000, “Hydrogen embrittlement susceptibility of laser-hardened 4140 steel”, Materials Science and Engineering A290 (2000) 46-54.
- [18] GREER, J.B, 1975, “Factors Affecting the Sulfide Stress Cracking Performance of High Strength Steels”. In: H₂S Corrosion in Oil and Gas Production ~ A compilation of classic papers, pp. 181-192.
- [19] TSAY, L.W., CHU, M.Y., WU, Y.F., WU, J.K., LIN, D.Y., 2006, “Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels”, Corrosion Science 48 (2006) 1926-1938.
- [20] HUDGINS, C.M., MCGLASSON, R.L., MEHDIZADEH, P., ROSBOROUGH, W.M., 1966, “Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and alloy Steels”. In: H₂S Corrosion in Oil and Gas Production ~ A compilation of classic papers, pp.76-89.
- [21] NACE RP-0472-2010 – “Methods and Controls to Preventing In-Service Environmental Cracking of Carbon Steel Weldments in Corrosive Petroleum Refining Environments”, Item No 21006.
- [22] FRASER, J.P., ELDREDGE, G.G., TRESDER, R.S., 1958, "Corrosion", Vol.14, pp. 517-530
- [23] BEIRNE, W.J., 1963, “Investigation of the Effects of Stress Corrosion on High Strength Tubular Goods, Humble Oil & Refining Company Proprietary Report”.
- [24] CAIN, W.M., TROIANO, A.R., 1965, Petroleum Engineer, pp. 78-72.
- [25] HILL, M., KAWASAKI, E.P., KRONBACH, G.E., 1972, Materials Protection and Performance, Vol. 11, p. 19-22
- [26] ASM HANDBOOK Vol. 13, In: Corrosion, 9th Edition.
- [27] HUDGINS, C.M., MCGLASSON, R.L., MEHDIZADEH, P., ROSBOROUGH, W.M., 1966, Corrosion, vol. 22, p. 238-251.
- [28] TRESDER, R.S. and SWANSON, T.M., 1968, “Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels”, Corrosion, pp. 31-37.

- [29] DVORACEK, L.M., 1970, Corrosion, Vol. 26, p. 177-178.
- [30] BONNER, W.A., 1958, "You Can Stop Hydrogen Attack", Petroleum Refiner – Shell Oil Company, Wood River.
- [31] GRECO, E.C., BRICKELL, W.F., 1966, Materials Protection, Vol. 5, pp. 29-33.
- [32] ELBOUJDAINI, M., 2000, "Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking". In: Uhlig's Corrosion Handbook, 2 ed, pp.205-220.
- [33] Razzini, G., Carbini, M., Maffi, S., Mussati, G., Bicelli, L.P., 1999, "Photoelectrochemical visualization in real-time of hydrogen distribution in plastic regions of low-carbon steel", Corrosion Science 41, p.203-208.
- [34] PELLICCIONE, A.S., In: "Corrosão – Fundamentos", Material de Apoio Petrobras, Rio de Janeiro, 2010.
- [35] Relatório Interno Petrobras.
- [36] BUENO, A. H. S., 2007, "Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos – tese de DSc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [37] ASTM E8-09 – "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials".
- [38] NACE TM0177-2005 – "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking H₂S Environments"
- [39] TSUJIKAWA, S., MIYASAKA, A., UEDA, M., ANDO, S., SHIBATA, T., HARUMA, T., KATAHIRA, M., YAMANE, Y., OKIT, T., YAMADA, T., 1992 "An Alternative Test Method for Evaluating The Sour Gás Resistance of Low-Alloy Steels and CRAs", Corrosion (92), Paper 45, NACE.
- [40] SAENS DE SANTA MARIA, M., TURNBULL, A., 1989, "The Effect of H₂S Concentration and pH on the Cracking Resistance of AISI 410 SS in 5% Brine. Corrosion Science, Vol. 29, No 1, pp 69-88.
- [41] BALLESTEROS, A. F., 2009, "Avaliação da Resistência à Corrosão sob Tensão e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API X-80", tese de DSc, PUC, Rio de Janeiro, Brasil
- [42] PARKINS, R.N., 1979, "Development of Strain-Rate Testing And Its Implications", Stress Corrosion Cracking – The Slow Rate Technique, ASTM STP 665, G. Ugianski and J.H. Payer, Eds., ASTM.

- [43] ASTM G129-00 – “Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking”.
- [44] BUENO, A.H.S., 2004, “Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão sob Tensão em Contato com o Solo dos aços da classe API X46, X60 e X80. Tese de Mestrado. COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [45] Moraes, F.D, Bastian, F.L, Ponciano, J.A., 2005, “Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low concentration environment, Corrosion Science 47, 1325-1335.
- [46] Tien, J.K., Thompson, I.M., 1976, “Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, AIME, NV, p. 309.