

PMT3306 - Degradação dos Materiais

Cláudio Geraldo Schön

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

25 de novembro de 2019

Definições

Degradação \Rightarrow alteração **irreversível** das propriedades (resistência e/ou ductilidade) em função de um **fator ambiental** e do **tempo**.

Fatores ambientais:

- temperatura/calor
- químicos/eletroquímicos
- radiação (não ionizante e ionizante)
- esforços mecânicos
- combinações destes

Comportamento mecânico do sistema \rightarrow resistência mecânica depende do sistema todo e não apenas do material

Degradação térmica

- Mudanças de composição → oxidação, evaporação (por exemplo, dezincificação de latões), absorção de elementos (por exemplo, *metal dusting*), segregação para contornos de grão
- Mudanças estruturais → ruptura de cadeias poliméricas, de ligações cruzadas
- Mudanças microestruturais → crescimento de grão, coalescimento de precipitados
- Transformações de fases → precipitação em soluções sólidas supersaturadas, substituição de precipitados metaestáveis por outros mais estáveis

Fragilidade do revenido

Em aços martensíticos (temperados e revenidos), $\approx 350^{\circ}\text{C}$

- 1 Fragilidade em duas etapas \rightarrow segregação de P e Sn para contorno de grão, aumenta a NDT em até 300°C
- 2 Em uma etapa \rightarrow substituição de carbonetos ϵ , com morfologia de partículas isoladas, por cementita, que tem morfologia de plaquetas interconectadas. Reduz ductilidade e tenacidade do aço.

Em aços inoxidáveis ferríticos com alto cromo

- Fragilização de 475°C \rightarrow causada pela precipitação da fase α' (ferrita rica em cromo produzida por decomposição espinodal) \rightarrow elevado aumento de resistência, porém acompanhado de intensa queda na ductilidade.

Em todos os casos, evitar exposição por longos períodos nessas faixas de temperatura.

Degradação térmica de polímeros

Alterações estruturais nas cadeias poliméricas ativadas termicamente, eventualmente com auxílio de meio químico externo (por exemplo, oxigênio)

- 1 Reações de despolimerização (PMMA \rightarrow metacrilato de metila)
- 2 Reações de eliminação (eliminação de HCl em PVC)
- 3 Reações de substituição (ciclização da poliacrilonitrila, PAN)

Afeta as propriedades mecânicas por redução da massa molecular ou pela eliminação de grupos laterais que são responsáveis por aumentar a intensidade das ligações secundárias (essa eliminação leva à redução do módulo, por exemplo).

Degradação química

environmentally assisted cracking, EAC

Interação do material com substâncias químicas presentes no ambiente e com tensões mecânicas.

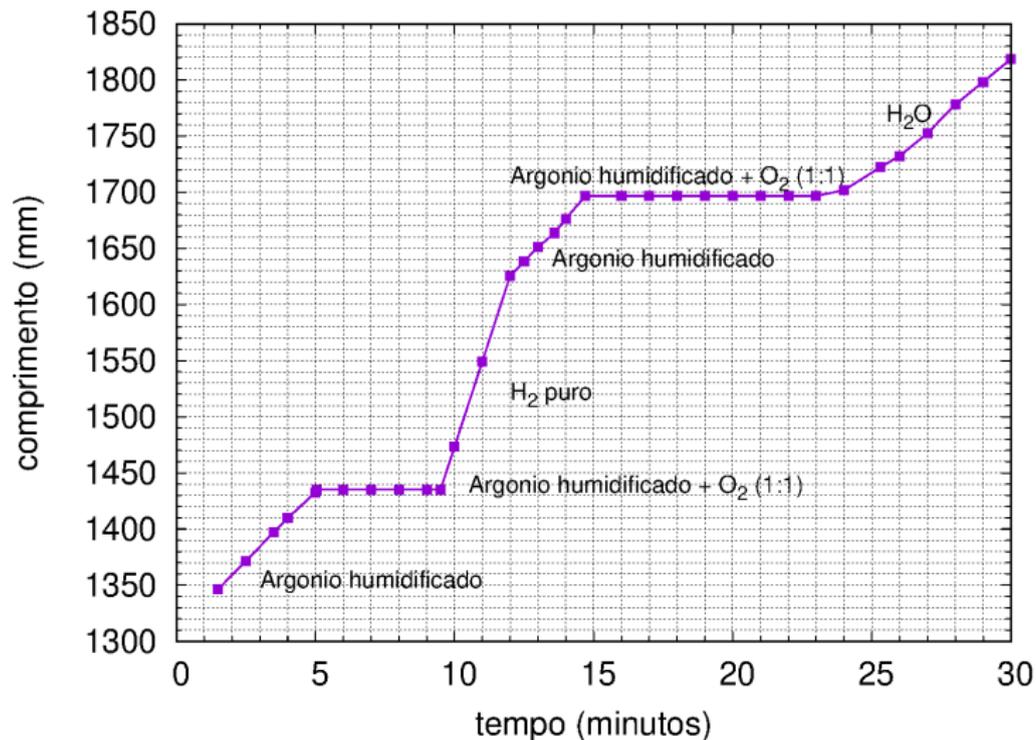
1. Fragilização por hidrogênio
 - a. Fratura retardada (*delayed fracture*)
 - b. Fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*)
 - c. Fadiga assistida por hidrogênio (*hydrogen assisted fatigue*)
2. Corrosão sob tensão (CST, *stress corrosion cracking, SCC*)
 - a. Em metais e ligas
 - b. Em polímeros
 - c. em cerâmicas (fadiga estática, *static fatigue*)
3. Corrosão-fadiga

Diferentes nomes

Fragilização por hidrogênio → redução do limite de resistência e alteração do modo de falha de dúctil (*dimples*) para frágil (clivagem) por absorção de hidrogênio ← fontes (umidade, processos eletroquímicos)

carregamento	manifestação	termo	fator	detalhes
Alta temperatura	Alta temperatura	<i>H attack</i> <i>Blistering</i>	H H	σ acelera inclusões
Alta temperatura	Temperatura ambiente	H Lascas (<i>Flakes</i>) <i>hydr. induced cracking</i> <i>Cold cracking</i>	Poros H $\sigma > 0$ $\sigma > 0$	
Temperatura ambiente		<i>Delayed fracture</i> <i>sulphide stress cracking</i>	conc. tensões $\sigma > 0$	inclusões

Fenomenologia



Fenomenologia

Crescimento sub-crítico de trinca

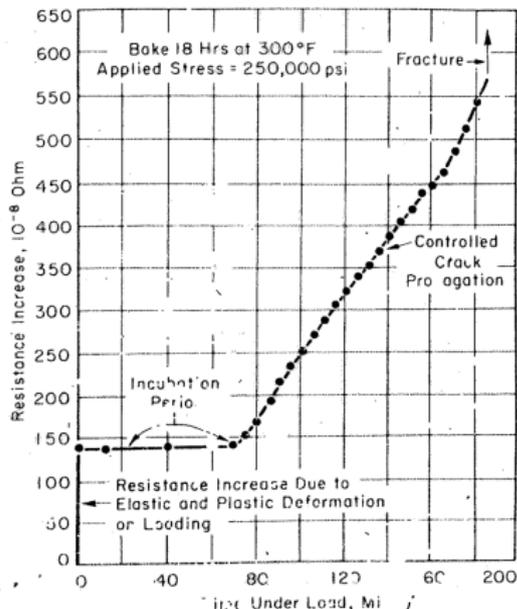


Fig. 1. Typical resistance increase curve for sharply notched specimens.

Fragilização por hidrogênio e fratura retardada são manifestações do mesmo fenômeno.

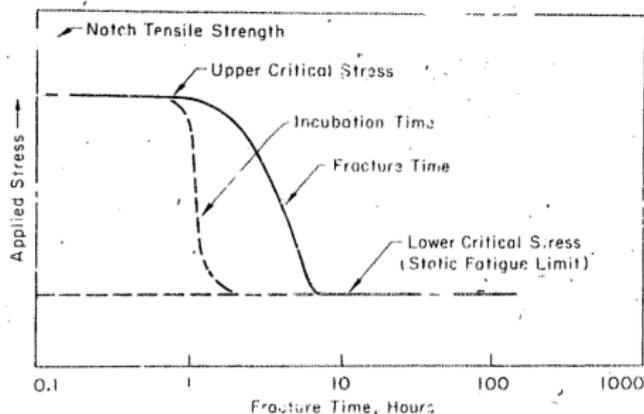


Fig. 2. Schematic representation of delayed failure characteristics of a hydrogenated high strength steel.⁽⁹⁴⁾

Fenomenologia

Crescimento sub-crítico de trinca

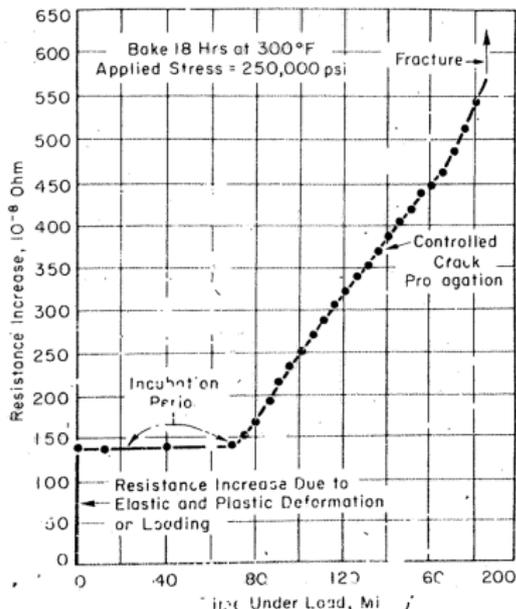
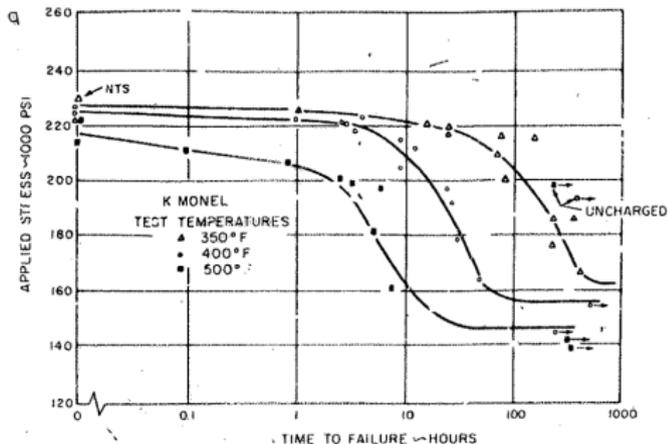


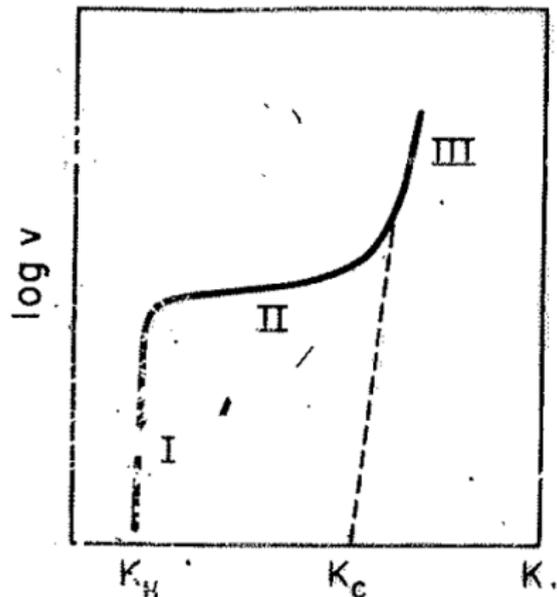
Fig. 1. Typical resistance increase curve for sharply notched specimen.

Monel K-500: Ni (+Co) - 63% min., C - 0,25% max, Mn - 1,5% max, Fe - 2,0% max, Si - 0,5% max, Cu - 27,0 a 33,0 %, Al - 2,3 a 3,15%, Ti - 0,35 a 0,85%.



Fenomenologia

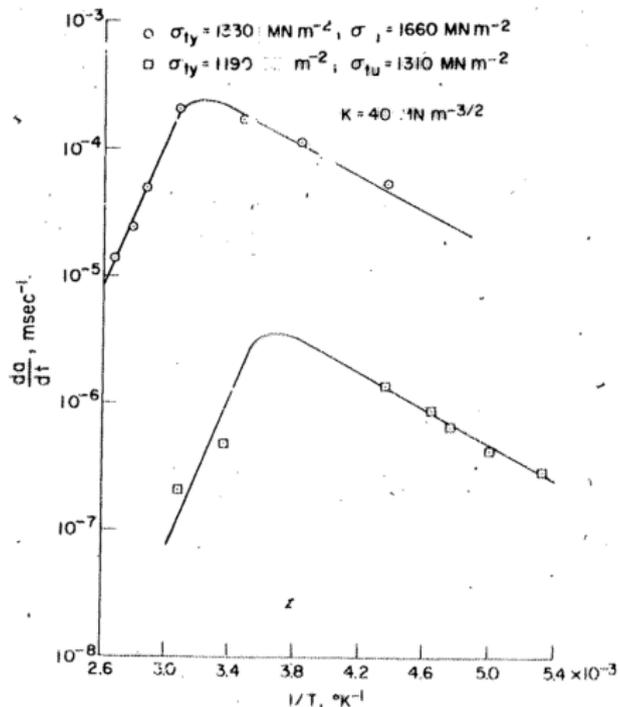
Regimes de propagação



- I. Propagação controlada por tensão, fornecimento de hidrogênio infinito
- II. Propagação controlada pelo suprimento de hidrogênio
- III. Regime da mecânica da fratura (hidrogênio não afeta mais)

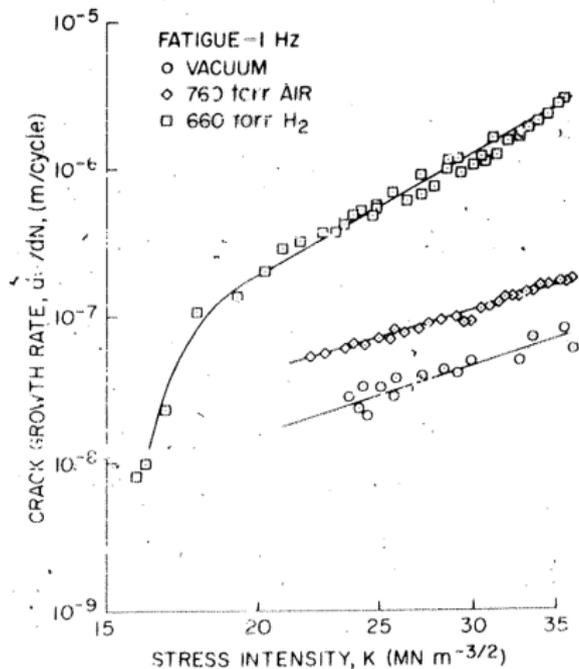
Fenomenologia

Sensibilidade à resistência mecânica (Aço AISI4130)



Fadiga assistida por hidrogênio

Aço AISI1020



Modelos de fragilização por hidrogênio

- **Pressão hidrostática** – o hidrogênio molecular se acumula nas cavidades internas aumentando a componente de tração na ponta da trinca.
- **Energia de superfície** – o hidrogênio adsorve na superfície de fratura, reduzindo a tensão superficial (o que diminui a tenacidade à fratura, conforme o modelo de Griffith).
- **Coesão** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca, reduzindo a coesão do metal → HEDE (*Hydrogen-enhanced decohesion*).
- **Atividade de discordâncias** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca reduzindo τ_{CRSS} , o que provoca o surgimento de uma instabilidade de deformação que diminui a tenacidade por reduzir o volume total do material que sofrerá deformação plástica → HELP (*Hydrogen-enhanced localized plasticity*).
- **Hidretos** – o hidrogênio se concentra na região da ponta da trinca e provoca a precipitação de hidretos frágeis (importante em Ti, Zr, Hf, Nb etc.).

Modelos de fragilização por hidrogênio

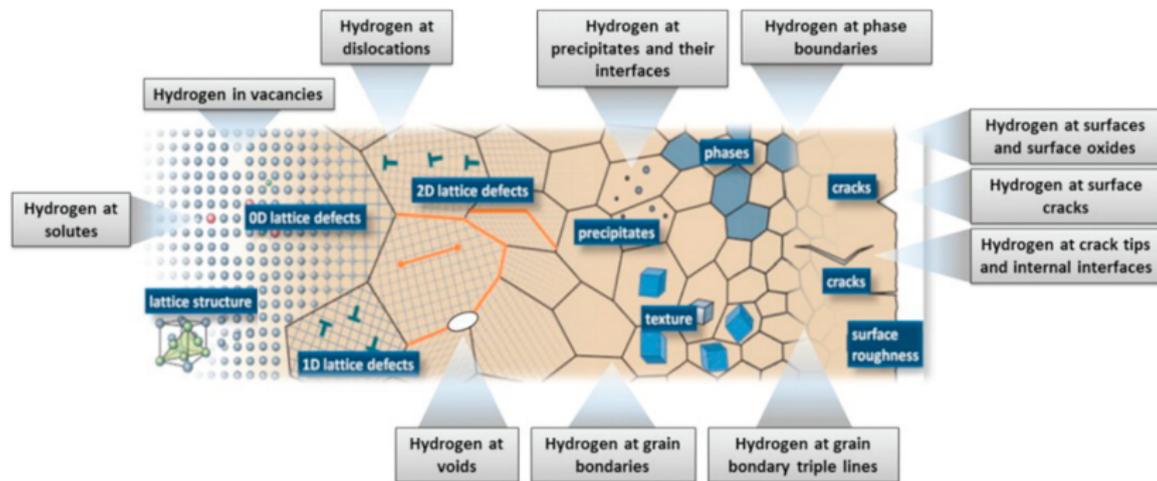
- **Pressão hidrostática** – o hidrogênio molecular se acumula nas cavidades internas aumentando a componente de tração na ponta da trinca.
- **Energia de superfície** – o hidrogênio adsorve na superfície de fratura, reduzindo a tensão superficial (o que diminui a tenacidade à fratura, conforme o modelo de Griffith).
- **Coesão** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca, reduzindo a coesão do metal → HEDE (*Hydrogen-enhanced decohesion*).
- **Atividade de discordâncias** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca reduzindo τ_{CRSS} , o que provoca o surgimento de uma instabilidade de deformação que diminui a tenacidade por reduzir o volume total do material que sofrerá deformação plástica → HELP (*Hydrogen-enhanced localized plasticity*).
- **Hidretos** – o hidrogênio se concentra na região da ponta da trinca e provoca a precipitação de hidretos frágeis (importante em Ti, Zr, Hf, Nb etc.).

Modelos de fragilização por hidrogênio

- **Pressão hidrostática** – o hidrogênio molecular se acumula nas cavidades internas aumentando a componente de tração na ponta da trinca.
- **Energia de superfície** – o hidrogênio adsorve na superfície de fratura, reduzindo a tensão superficial (o que diminui a tenacidade à fratura, conforme o modelo de Griffith).
- **Coesão** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca, reduzindo a coesão do metal → **HEDE** (*Hydrogen-enhanced decohesion*).
- **Atividade de discordâncias** – o hidrogênio se acumula na ponta da trinca reduzindo τ_{CRSS} , o que provoca o surgimento de uma instabilidade de deformação que diminui a tenacidade por reduzir o volume total do material que sofrerá deformação plástica → **HELP** (*Hydrogen-enhanced localized plasticity*).
- **Hidretos** – o hidrogênio se concentra na região da ponta da trinca e provoca a precipitação de hidretos frágeis (importante em Ti, Zr, Hf, Nb etc.).

Resultados de Djukic *et al.*

Sítios de aprisionamento



M.B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcik, A. Sedmak, B. Rajcic, "The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion" *Eng. Frac. Mech.* **216** (2019) 106528.

Resultados de Djukic *et al.*

Coexistência de mecanismos

HE models, the coexistence of models and hydrogen-deformation interactions in steels.

HE model	Operating HE mechanisms	Hydrogen-deformation interactions and processes	Source
1. Hydrogen-enhance plasticity	(a) HELP ^a (b) AIDE ^b (c) HESIV ^c (d) Defactant concept ^d	<ul style="list-style-type: none"> - Enhanced dislocation mobility and velocity, material softening, promotion of planar slip and localization of a plastic flow (HELP) - Nucleation and dislocation emission from the crack tip due to H adsorption (AIDE) - Enhanced of the density and clustering of vacancies (HESIV) - Lower energy barrier for the generation of dislocation loops (Defactant concept) - Enhanced local plasticity (HELP, AIDE, and HESIV) 	<ul style="list-style-type: none"> ^a[15,23,24] ^b[9,17] ^c[8,28] ^d[22,78,132]
2. Hydrogen-enhanced decohesion	(e) HEDE ^e	<ul style="list-style-type: none"> - A weakening of the interatomic bonds - Local reduce of the cohesive strength - Ductile to brittle fracture transition at the critical H concentration - Enhanced brittleness and hardening 	^e [81,129-131]
3. Hydrogen- enhance plasticity mediated decohesion	(f) HELP mediated HEDE ^f	<ul style="list-style-type: none"> - Dislocation motion and locally increased dislocation density and H concentration - Plasticity (HELP) mediated "brittle" (intergranular and quasi-cleavage) fracture - Plasticity (HELP) mediated decohesion 	^f [7,15,23,24]
4. The synergistic action of hydrogen- enhance plasticity and decohesion	(g) HELP + HEDE ^g (h) AIDE + (HELP/HEDE) ^h	<ul style="list-style-type: none"> - Simultaneous action of hydrogen-enhanced plasticity and decohesion (HELP + HEDE) - Ductile to brittle fracture transition at the critical H concentration (HELP → HEDE) - The dominance of one of the mechanisms (HELP or HEDE) depending on the H concentration and the material-stress state-environmental factors 	<ul style="list-style-type: none"> ^g[10,13,34,36] ^h[9,17]
5. Hydrogen-induced phase transfor-mation	(i) HIPT ⁱ	<ul style="list-style-type: none"> - AIDE initiated HELP or HEDE - Hydrogen-induced martensitic transformationⁱ - Hydride formation (not applicable in steels) 	ⁱ [139,140]

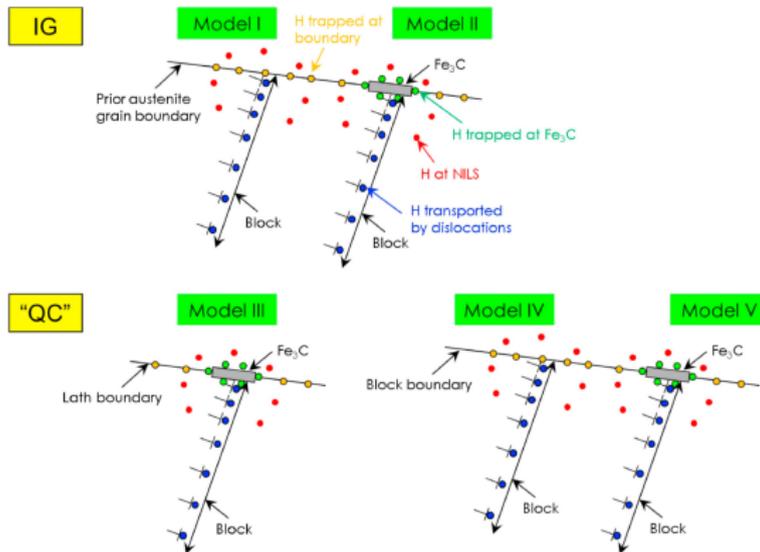
HELP - hydrogen-enhanced local plasticity; AIDE - adsorption-induced dislocation emission; HEDE - hydrogen-enhanced decohesion; HESIV - hydrogen-enhanced strain-induced vacancy; HIPT - hydrogen-induced phase transformation.

Para a fonte original consulte o artigo

M.B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcik, A. Sedmak, B. Rajcic, "The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion" *Eng. Frac. Mech.* **216** (2019) 106528.

Resultados de Djukic *et al.*

Exemplo de interação HELP - HEDE em aço com martensita *lath*

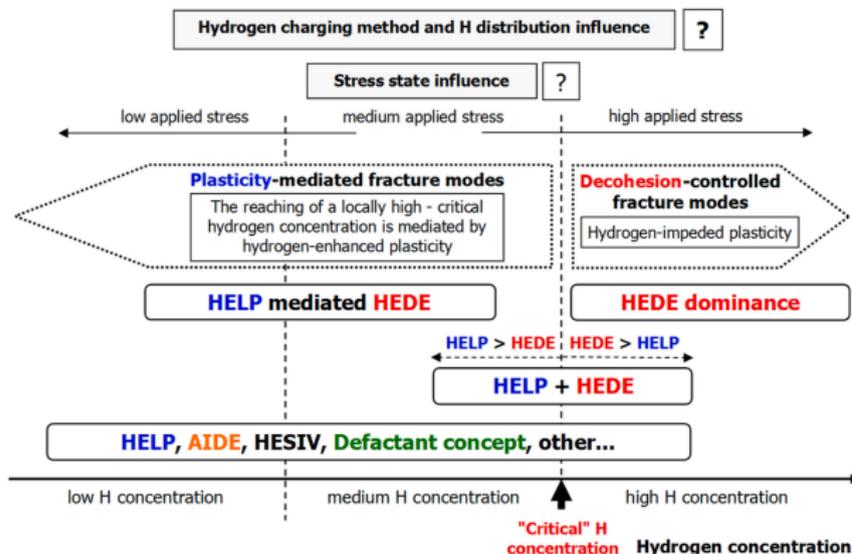


IG - intergranular, QC - quase-clivagem

M.B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcik, A. Sedmak, B. Rajcic, "The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion" *Eng. Frac. Mech.* **216** (2019) 106528.

Resultados de Djukic *et al.*

Modelo unificado de Djukic *et al.*



M.B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcik, A. Sedmak, B. Rajcic, "The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion" *Eng. Frac. Mech.* **216** (2019), 106528.

Corrosão sob tensão

Definições

Processo de crescimento estável de trincas induzido pela presença de um ambiente específico e um estado de tensão em que prevaleçam tensões hidrostáticas positivas (tração).

- O ambiente é específico (por exemplo, cloretos concentrados em aços inoxidáveis), mas não se conhece todas as possíveis combinações de material e ambiente que levam à CST
- CST geralmente afeta materiais que são resistentes à corrosão generalizada.
- CST não é simplesmente a aceleração da taxa de corrosão devido à deformação plástica. É um efeito sinérgico da aplicação de tensões (geralmente residuais), da ativação de sistemas de escorregamento e de processos eletroquímicos na ponta da trinca.

Combinações material/meio

Metals Handbook ed. 9

Table 1 Alloy-environment systems exhibiting SCC

Alloy	Environment
Carbon steel	Hot nitrate, hydroxide, and carbonate/bicarbonate solutions
High-strength steels...	Aqueous electrolytes, particularly when containing H ₂ S
Austenitic stainless steels.....	Hot, concentrated chloride solutions; chloride-contaminated steam
High-nickel alloys	High-purity steam
α-brass	Ammoniacal solutions
Aluminum alloys	Aqueous Cl ⁻ , Br ⁻ , and I ⁻ solutions
Titanium alloys.....	Aqueous Cl ⁻ , Br ⁻ , and I ⁻ solutions; organic liquids; N ₂ O ₄
Magnesium alloys	Aqueous Cl ⁻ solutions
Zirconium alloys	Aqueous Cl ⁻ solutions; organic liquids; I ₂ at 350 °C (660 °F)

Table 2 Alloy-environment combinations and the resulting films that form at the crack tip

Metal or alloy	Environment	Initiating layer
α-brass, copper-aluminum.....	Ammonia	Dealloyed layer (Cu)
Gold-copper	FeCl ₃	Dealloyed layer (Au)
	Acid sulphate	Dealloyed layer (Au)
Iron-chromium-nickel	Chloride	Dealloyed layer (Ni)
	Hydroxide	Dealloyed layer or oxide
	High-temperature water	Dealloyed layer or oxide
α-brass	Nitrite	Oxide
Copper.....	Nitrite	Oxide
	Ammonia (cupric)	Porous dissolution zone
Ferritic steel	High-temperature water	Oxide
	Phosphate	Oxide (?)
	Anhydrous ammonia	Nitride
	CO/CO ₂ /H ₂ O	Carbide
	CS ₂ /H ₂ O	Carbide
Titanium alloys.....	Chloride	Hydride
Aluminum alloys, steels.....	Various media	Near-surface hydrogen

Ensaio de CST

Metals Handbook ed. 9

Simple ou mais elaborados.

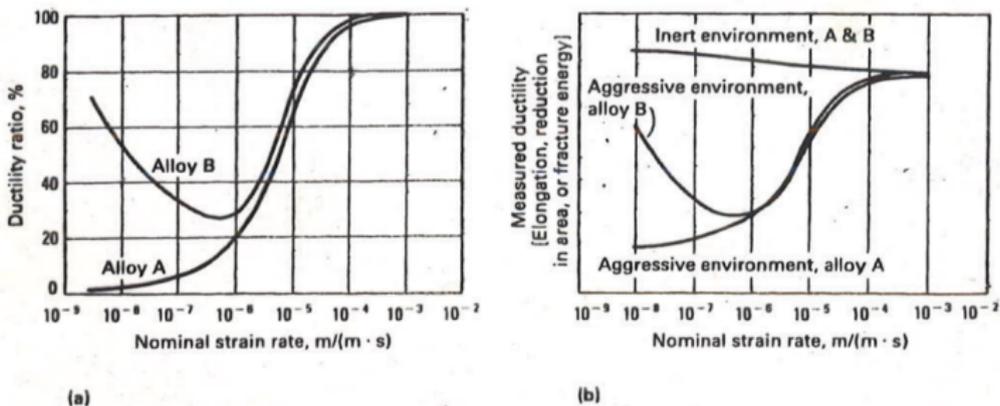
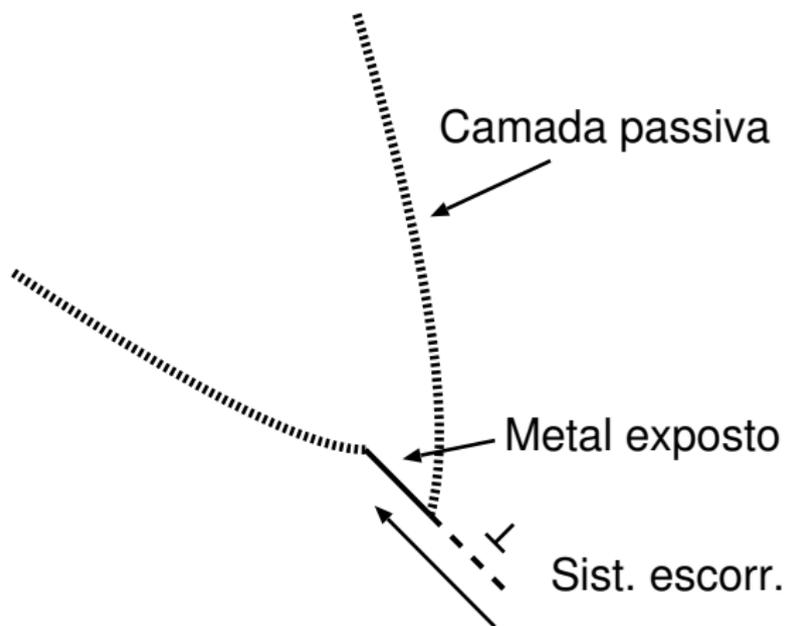


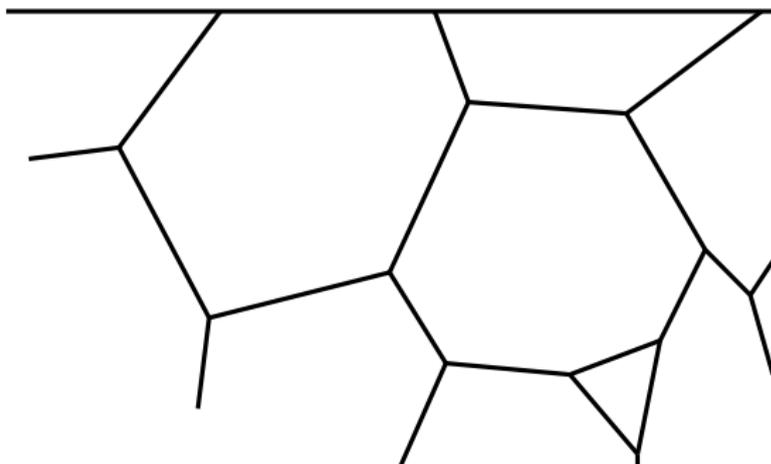
Fig. 3 Strain to failure plots resulting from slow strain rate testing. (a) Schematic of typical ductility versus strain rate behavior of two different types of alloys tested by the slow strain rate technique. (b) The ductility ratio is the ratio of a ductility measurement such as elongation, reduction in area, and fracture energy measured in the aggressive environment to that obtained in the inert reference environment.

Mecanismos de CST



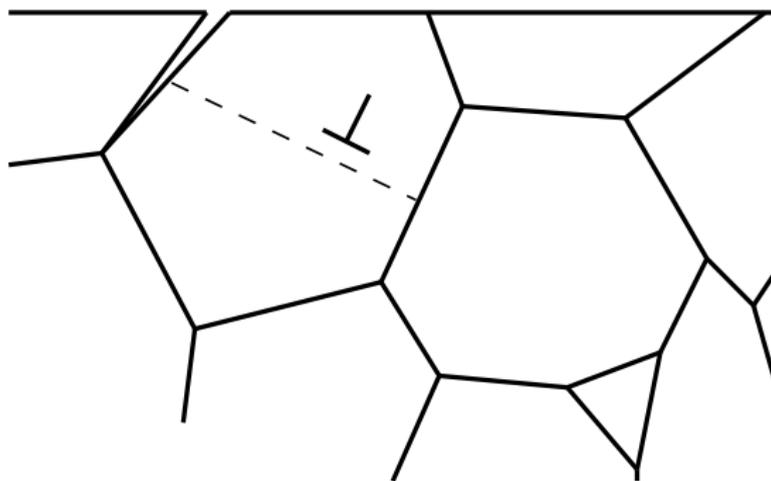
Mecanismos de CST

Interação com fratura intergranular



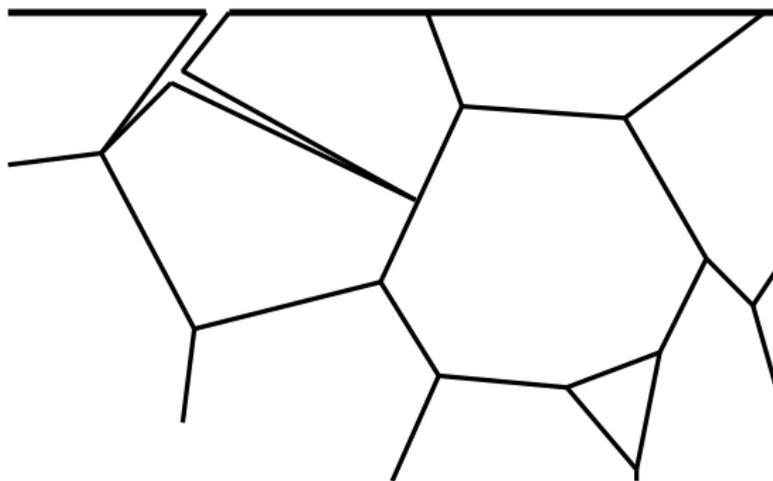
Mecanismos de CST

Interação com fratura intergranular



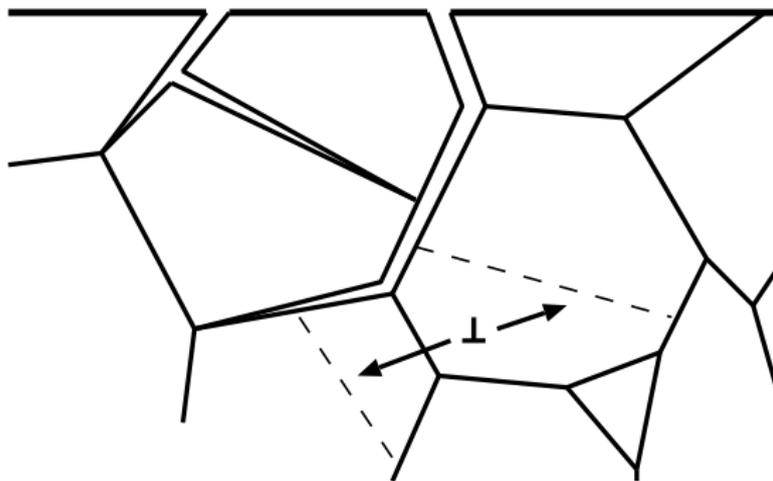
Mecanismos de CST

Interação com fratura intergranular



Mecanismos de CST

Interação com fratura intergranular



Superfícies/Modos de fratura em CST



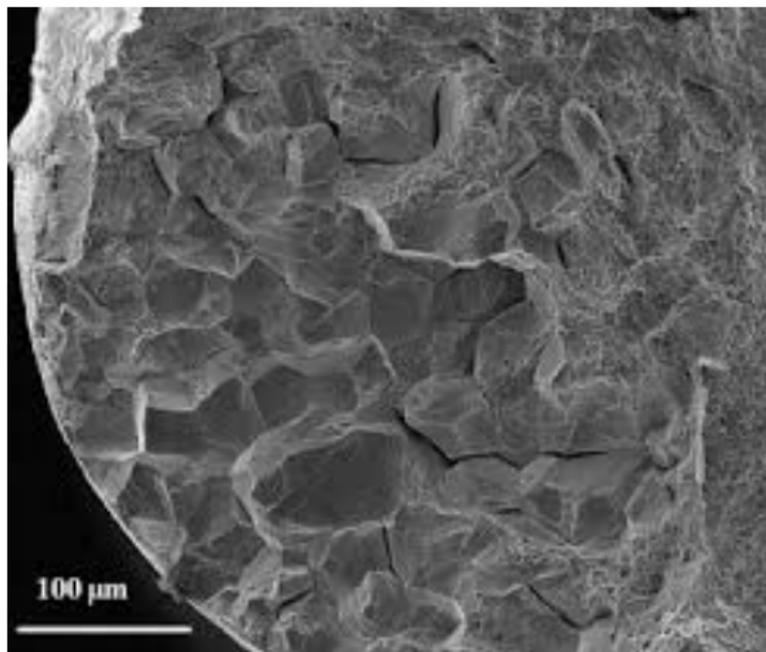
Superfícies/Modos de fratura em CST



Superfícies/Modos de fratura em CST



Superfícies/Modos de fratura em CST



Au 18 quilates

Superfícies/Modos de fratura em CST

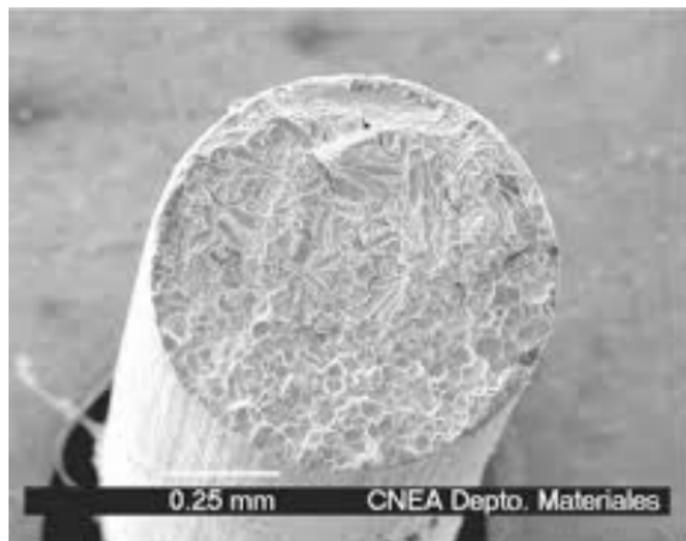
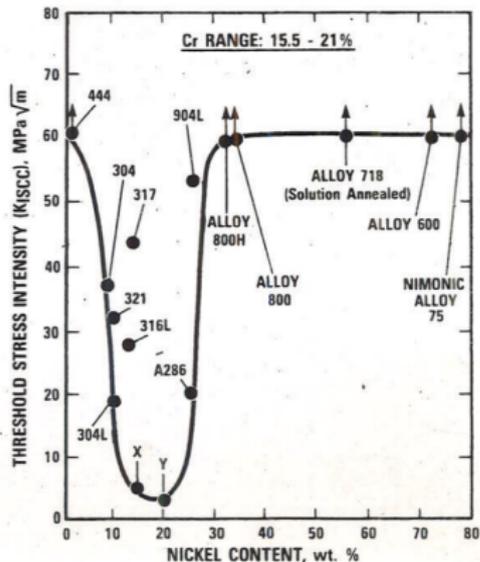


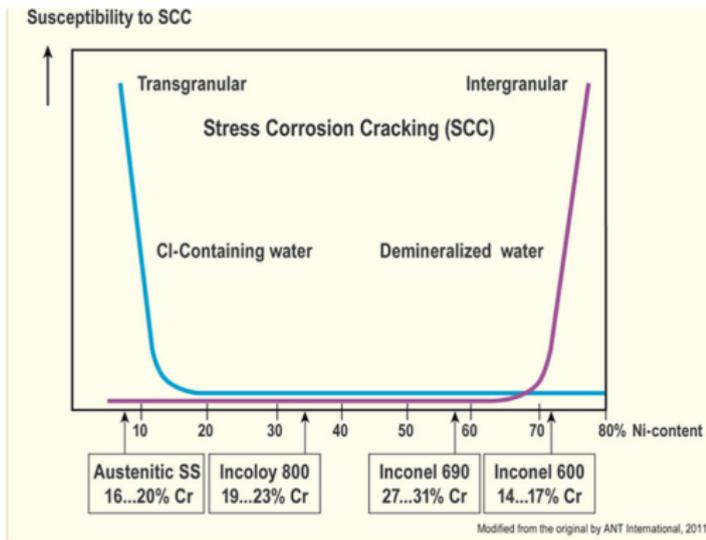
Figure 3. A typical fracture surface of Zr-4 wire strained at room temperature in a 1 M KBr solution at $0.62 V_{\text{max}}$. Strain rate: $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

CST em aços inoxidáveis

Cloretos concentrados



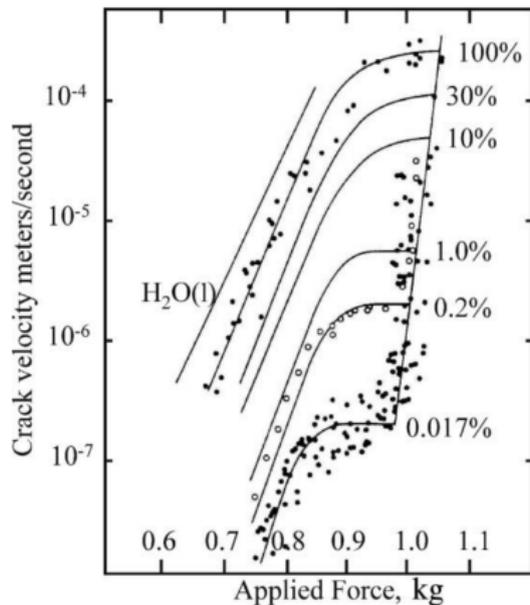
Ambientes típicos de reatores do tipo LWR



Modified from the original by ANT International, 2011

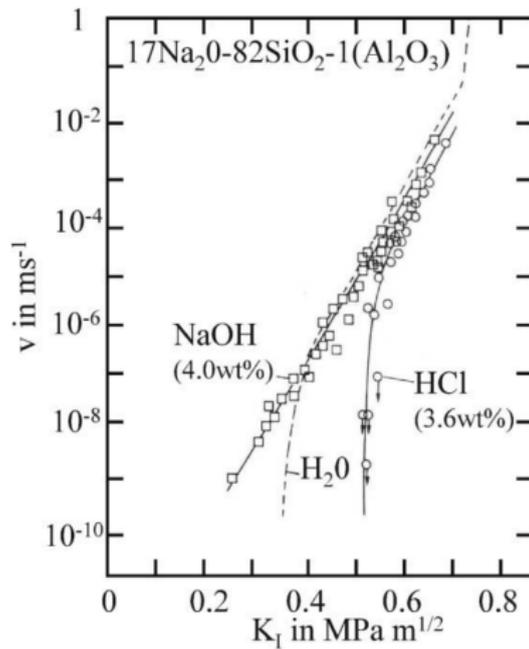
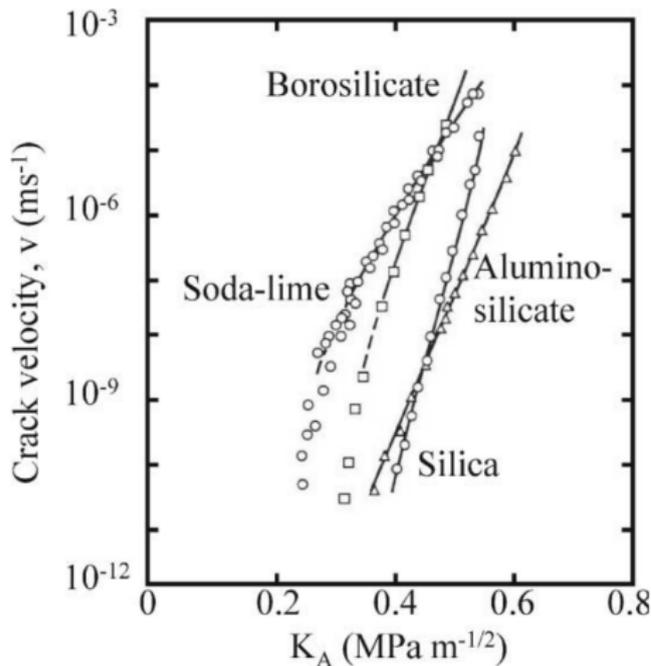
CST em vidros de sílica

Fadiga estática



CST em vidros de sílica

Fadiga estática

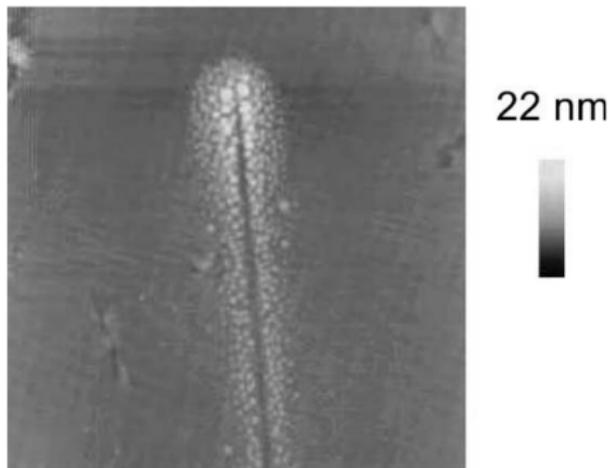


R. Gy "Stress corrosion of silicate glass: a review" *J. Non-cryst. Solids* **316** (2003) 1–11.

CST em vidros de sílica

Fadiga estática

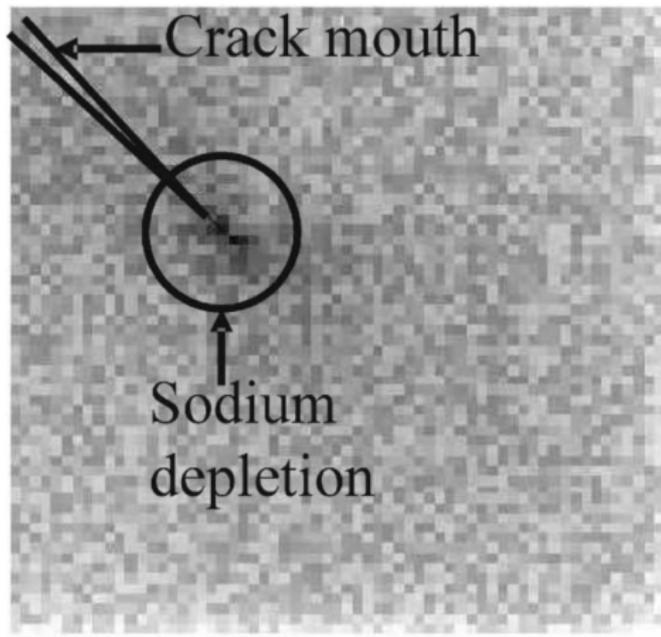
Envelhecimento: cristalização na ponta da trinca (AFM).



CST em vidros de sílica

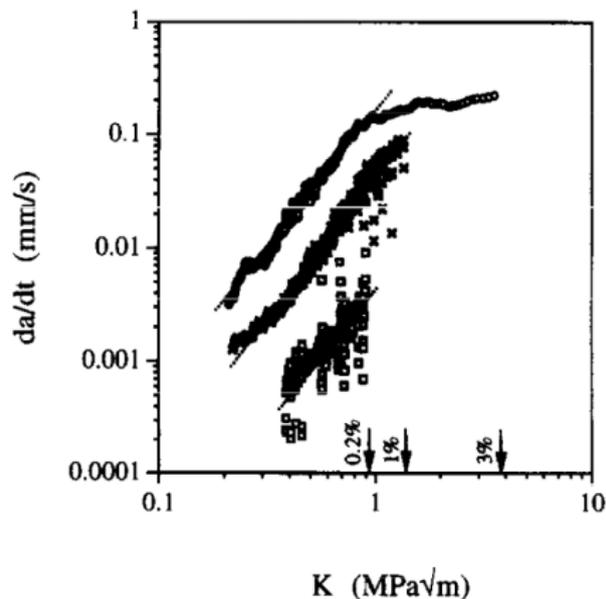
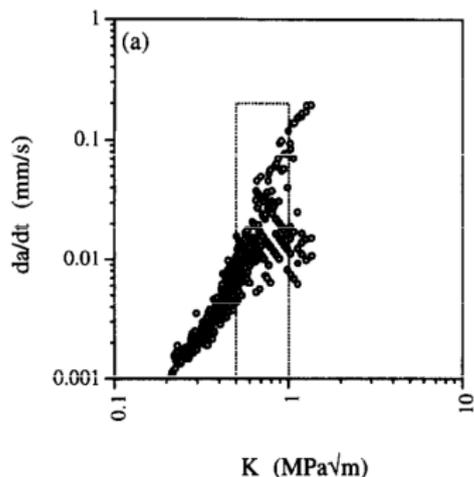
Fadiga estática

Envelhecimento: depleção de sódio na ponta da trinca (Mapa de EDS).



CST em polímeros

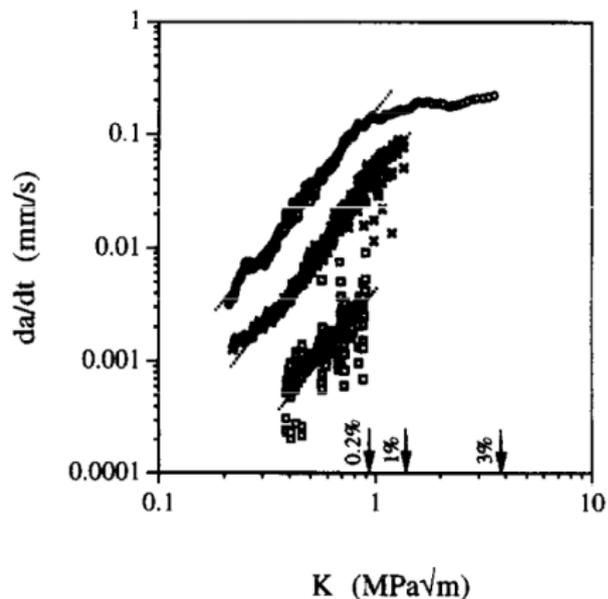
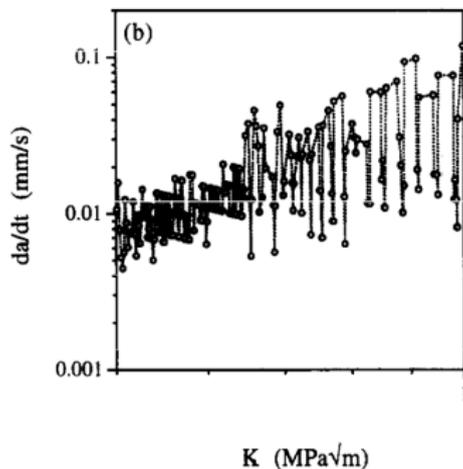
Propagação sub-crítica interrompida de trinca em PET em meios cáusticos



E. J. Moskala "A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalae)" *Polymer* **39** (1998) 675–680.

CST em polímeros

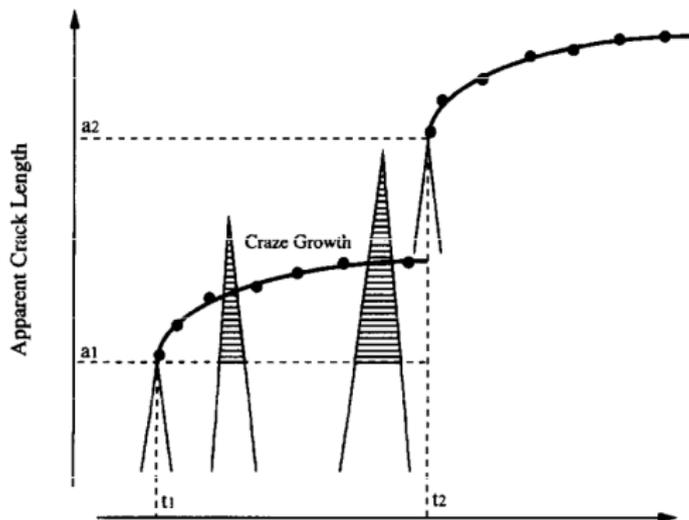
Propagação sub-crítica interrompida de trinca em PET em meios cáusticos



E. J. Moskala "A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalae)" *Polymer* **39** (1998) 675–680.

CST em PET

Modelo de propagação sub-crítica interrompida de trinca



E. J. Moskala "A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalae)" *Polymer* **39** (1998) 675–680.

Interação da radiação com a matéria

Radiação:

- Colisão elástica → deslocamento de átomos, aquecimento

Interação da radiação com a matéria

Radiação:

- Colisão elástica → deslocamento de átomos, aquecimento
- Colisão inelástica

Interação da radiação com a matéria

Radiação:

- Colisão elástica → deslocamento de átomos, aquecimento
- Colisão inelástica
 - Absorção pelo núcleo ou pela eletrosfera (produção de estados excitados)

Interação da radiação com a matéria

Radiação:

- Colisão elástica → deslocamento de átomos, aquecimento
- Colisão inelástica
 - Absorção pelo núcleo ou pela eletrosfera (produção de estados excitados)
 - Alteração da estrutura de moléculas (produção de radicais livres, ligações cruzadas, foto-oxidação . . .)

Interação da radiação com a matéria

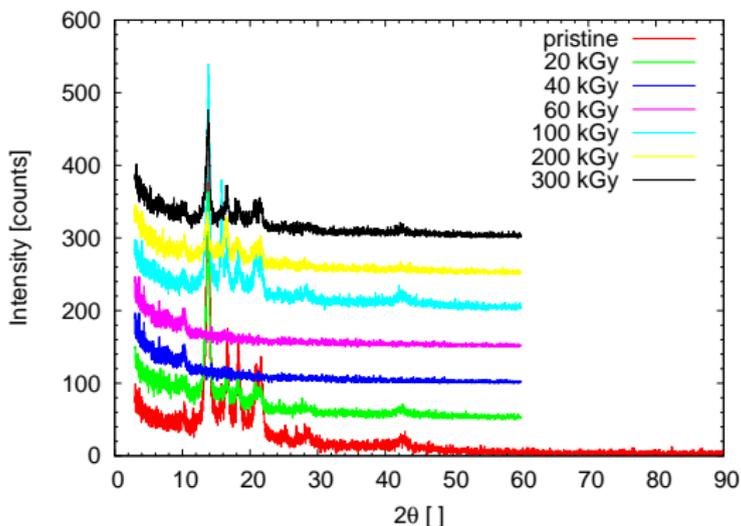
Radiação:

- Colisão elástica → deslocamento de átomos, aquecimento
- Colisão inelástica
 - Absorção pelo núcleo ou pela eletrosfera (produção de estados excitados)
 - Alteração da estrutura de moléculas (produção de radicais livres, ligações cruzadas, foto-oxidação . . .)
 - Produção de reações nucleares

Irradiação de PP por feixe de elétrons

$\langle E_{e^-} \rangle = 150 \text{ keV}$.

Também: Alteração das propriedades, esterilização.



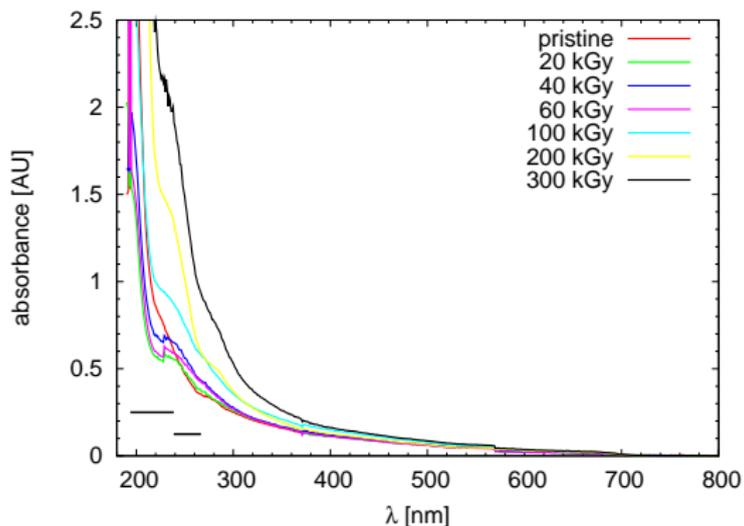
Gray (Gy) = 1 J kg^{-1} .

Fonte: E. A. Maeda, A. F. Santos, L. G. A. Silva, C. G. Schön, *Mater. Chem. Phys.* **169** (2016) 55–61.

Irradiação de PP por feixe de elétrons

$\langle E_{e^-} \rangle = 150 \text{ keV}$.

Também: Alteração das propriedades, esterilização.



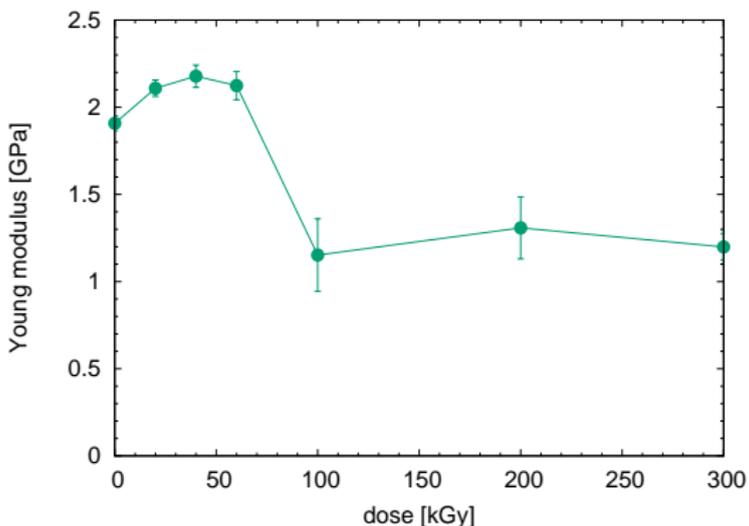
Gray (Gy) = 1 J kg^{-1} .

Fonte: E. A. Maeda, A. F. Santos, L. G. A. Silva, C. G. Schön, *Mater. Chem. Phys.* **169** (2016) 55–61.

Irradiação de PP por feixe de elétrons

$\langle E_{e^-} \rangle = 150 \text{ keV}$.

Também: Alteração das propriedades, esterilização.

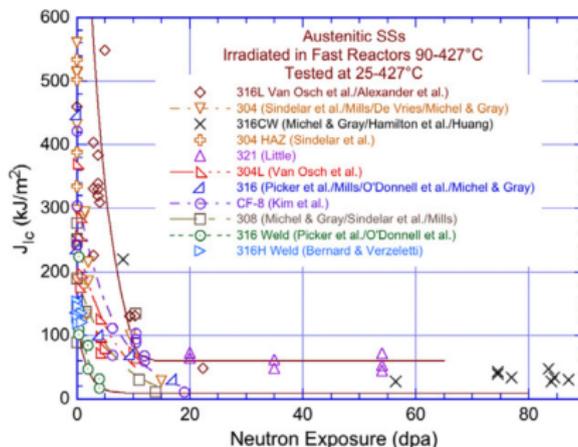


Gray (Gy) = 1 J kg^{-1} .

Fonte: E. A. Maeda, A. F. Santos, L. G. A. Silva, C. G. Schön, *Mater. Chem. Phys.* **169** (2016) 55–61.

Fragilização de aços inoxidáveis austeníticos em reatores rápidos

$$\langle E_n \rangle \approx 0,1 \text{ MeV}$$



d.p.a. = deslocamentos por átomo

O. K. Chopra, A. S. Rao "A review of irradiation effects on LWR core internal materials –neutron embrittlement" *J. Nuclear Mater.*

412 (2011) 195 – 208.