

# 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  $300^{\circ}\text{C}$
- 2 Em uma etapa  $\rightarrow$  substituição de carbonetos  $\epsilon$ , 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  $475^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  causada pela precipitação da fase  $\alpha'$  (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.

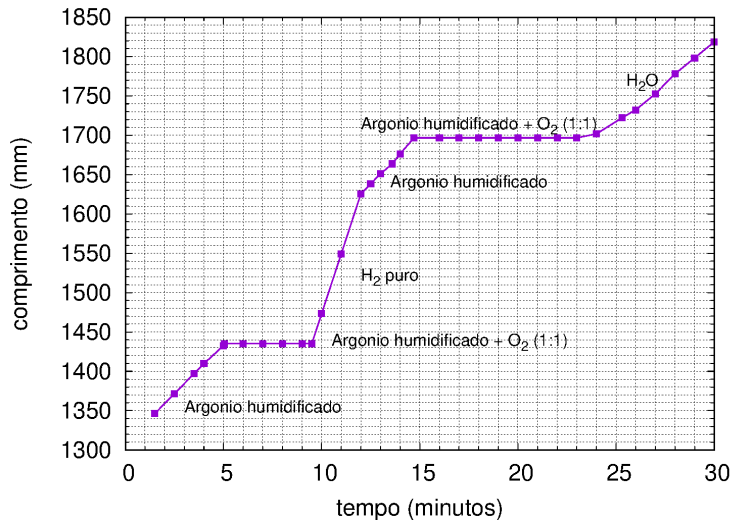
1. Fragilização por hidrogênio
  - a. Fratura retardada (*delayed fracture*)
  - b. Fragilização por hidrogênio (*hydrogen embrittlement*)
  - c. Fadiga assistida por hidrogênio (*hydrogen assisted fatigue*)
2. Corrosão sob tensão (CST, *stress corrosion cracking, SCC*)
  - a. Em metais e ligas
  - b. 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	$\sigma$ 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

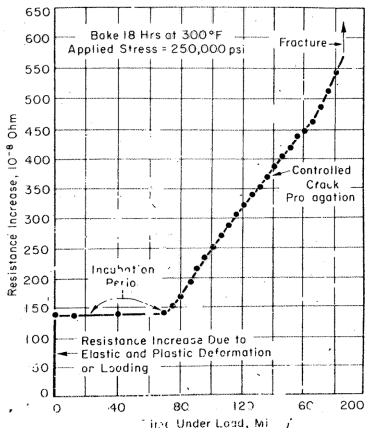


Fig. 1. Typical resistance increase curve for sharply notched specimens.<sup>13</sup>

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

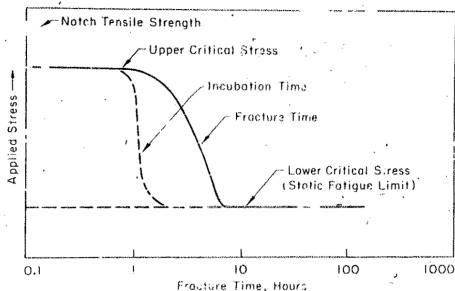


Fig. 2. Schematic representation of delayed failure characteristics of a hydrogenated high strength steel.<sup>13,14</sup>

# Fenomenologia

## Crescimento sub-crítico de trinca

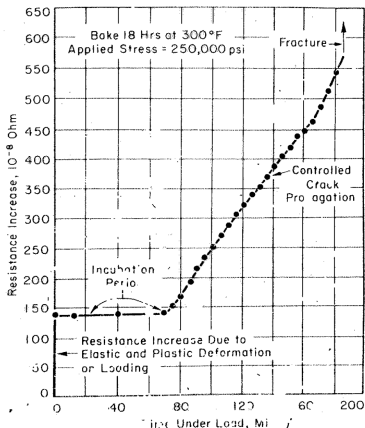
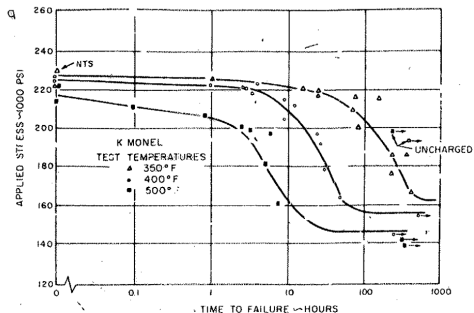


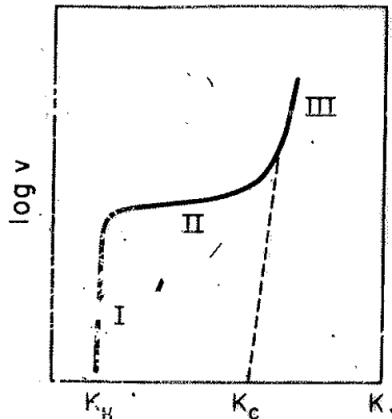
Fig. 1. Typical resistance increase curve for sharply notched specimens.

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

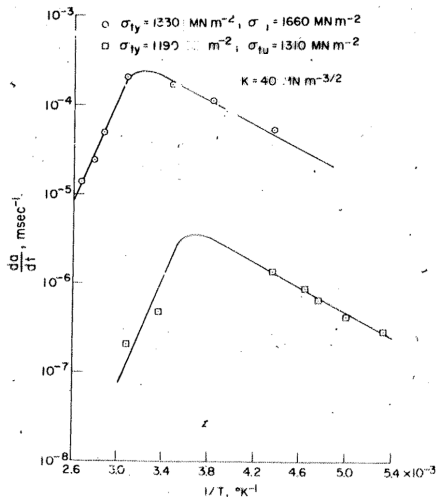
## Regimes de propagação



- 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)

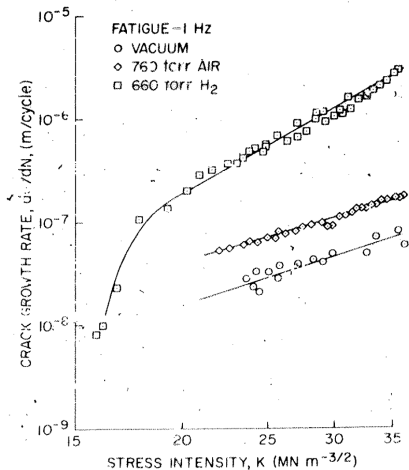
# Fenomenologia

## 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  $\tau_{CRSS}$ , 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  $\tau_{CRSS}$ , 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.).

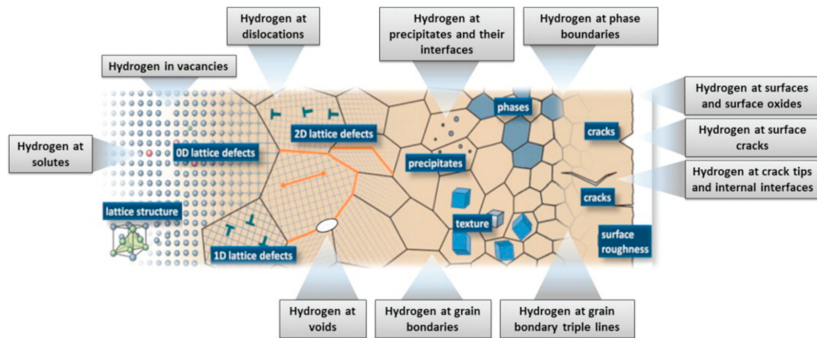
# Modelos de fragilização por hidrogênio

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

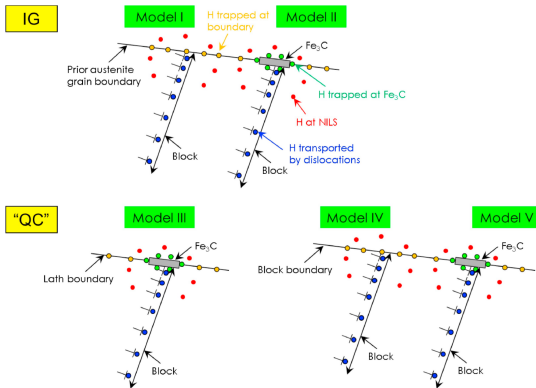
HELP - hydrogen-enhanced local plasticity; AIDE - adsorption-induced dislocation emission; HEDE - hydrogen-enhanced decohesion; HESIV - hydrogen-enhanced strain-induced vacancy; HIPT - hydrogen-induced phase transformation.

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*

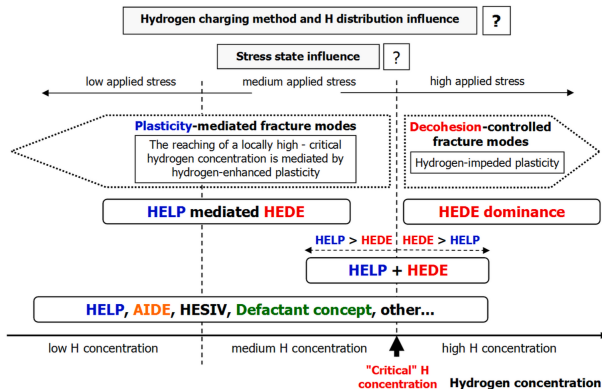


IG - interganular, QC - quase-clivagem

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. Rajicic, "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 <sub>2</sub> 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 <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , and I <sup>-</sup> solutions
Titanium alloys.....	Aqueous Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , and I <sup>-</sup> solutions; organic liquids; N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Magnesium alloys .....	Aqueous Cl <sup>-</sup> solutions
Zirconium alloys .....	Aqueous Cl <sup>-</sup> solutions; organic liquids; I <sub>2</sub> at 350 °C (660 °F)

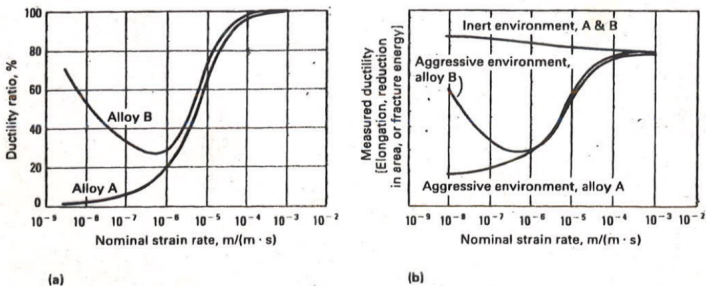
**Table 2 Alloy-environment combinations and the resulting films that form at the crack tip**

Metal or alloy	Environment	Initiating layer
α-brass, copper-aluminum.....	Ammonia	Dealloyed layer (Cu)
Gold-copper .....	FeCl <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Carbide
	CS <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Carbide
Titanium alloys.....	Chloride	Hydride
Aluminum alloys, steels.....	Various media	Near-surface hydrogen

# Ensaio de CST

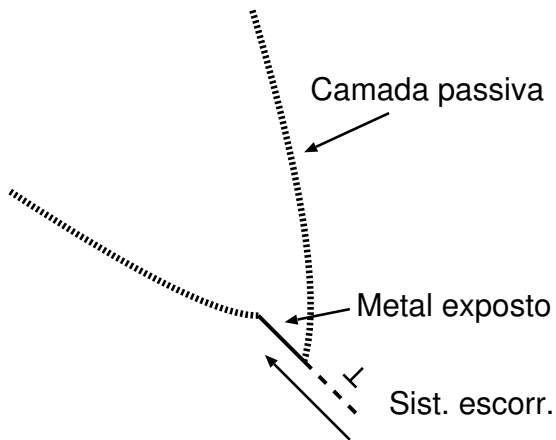
Metals Handbook ed. 9

Simplem 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.

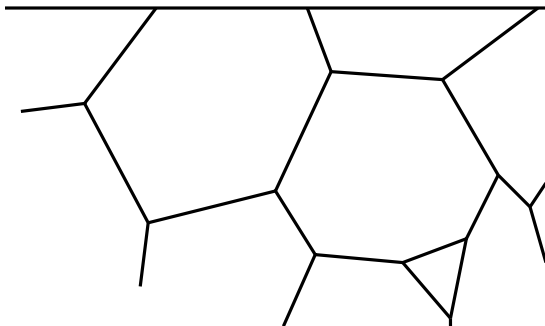
# Mecanismos de CST





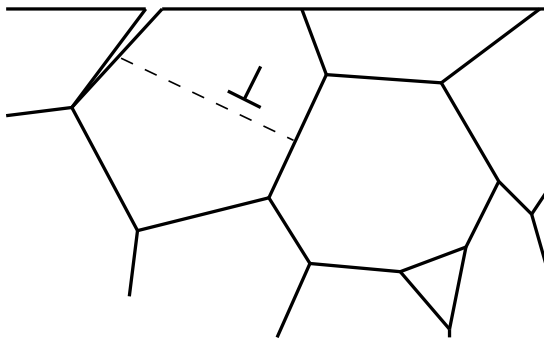
# Mecanismos de CST

## Interação com fratura intergranular



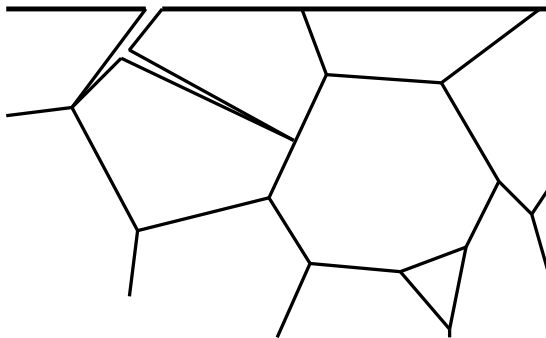
# Mecanismos de CST

## Interação com fratura intergranular



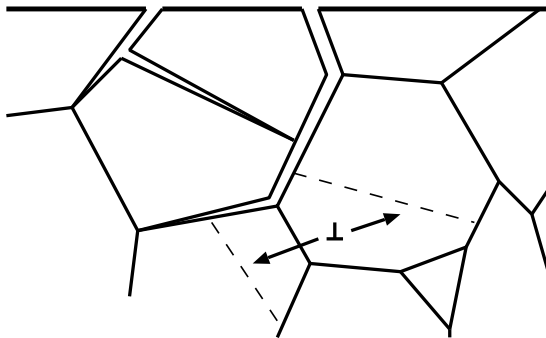
# Mecanismos de CST

Interação com fratura intergranular



# Mecanismos de CST

## Interação com fratura intergranular



# Superfícies/Modos de fratura em CST



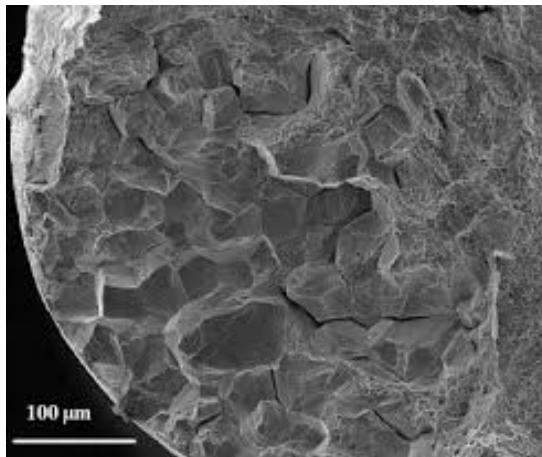
# Superfícies/Modos de fratura em CST



# Superfícies/Modos de fratura em CST



# Superfícies/Modos de fratura em CST



Au 18 quilates



# Superfícies/Modos de fratura em CST

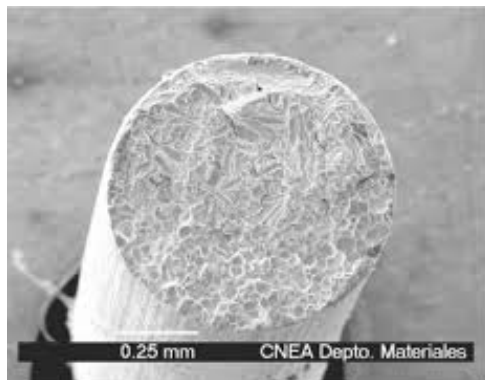
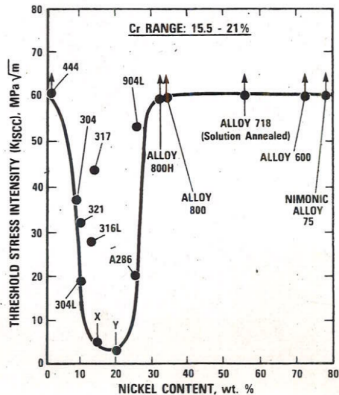


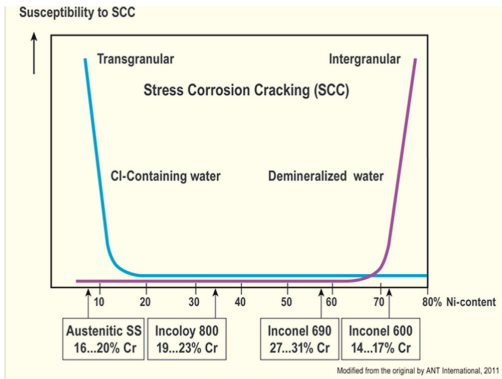
Figure 3. A typical fracture surface of Zr-4 wire strained at room temperature in a 1 M KBr solution at  $0.62 V_{\text{max}}$ . Strain rate:  $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

# CST em aços inoxidáveis

## Cloretos concentrados



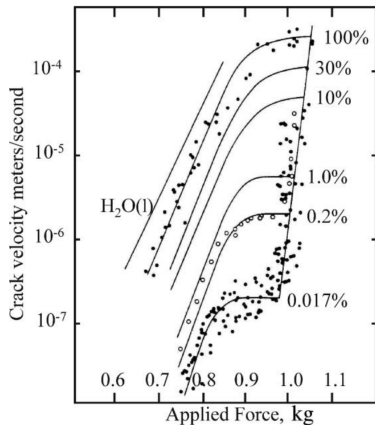
## Ambientes típicos de reatores do tipo LWR



Modified from the original by ANT International, 2011

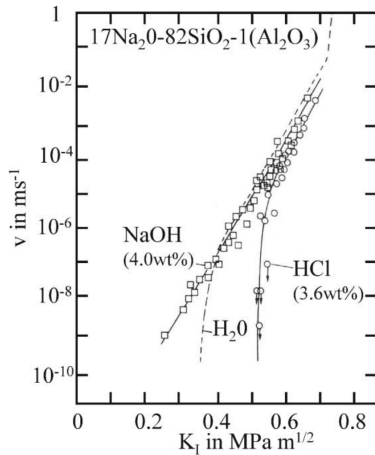
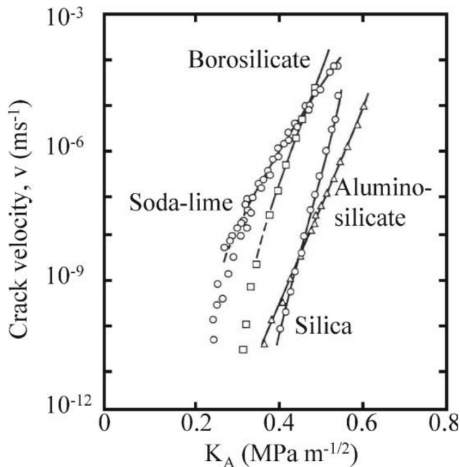
# CST em vidros de sílica

## Fadiga estática



# CST em vidros de sílica

## Fadiga estática

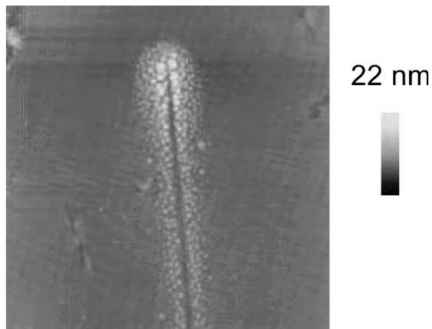


R. Gy "Stress corrosion of silicate glass: a review" *J. Non-cryst. Solids* **316** (2003) 1–11.

# CST em vidros de sílica

## Fadiga estática

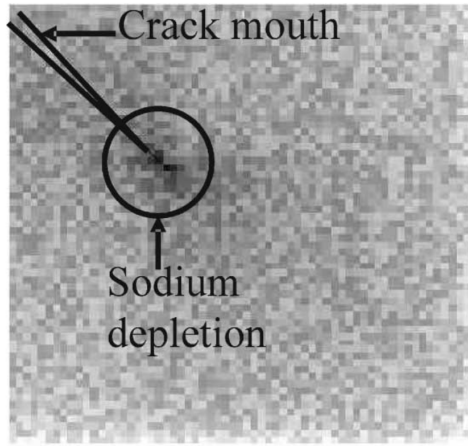
Envelhecimento: cristalização na ponta da trinca (AFM).



# CST em vidros de sílica

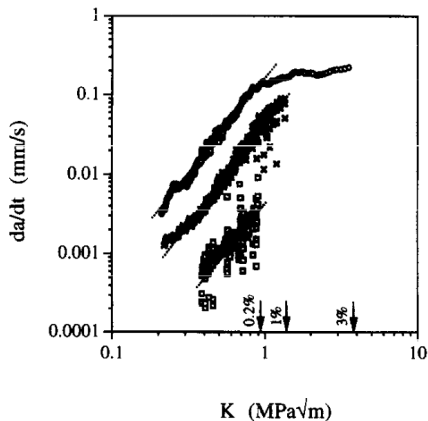
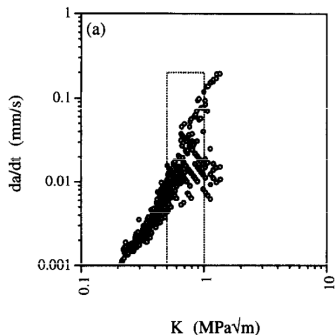
## Fadiga estática

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



# CST em polímeros

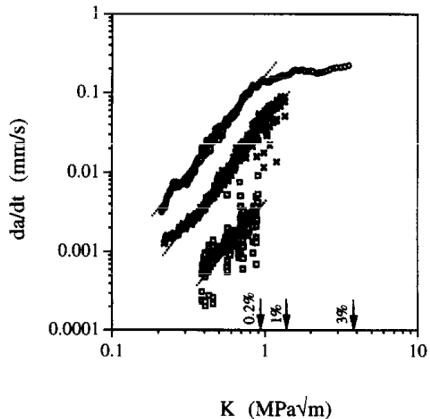
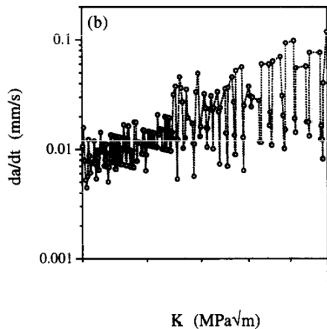
Propagação sub-crítica interrompida de trinca em PET em meios cáusticos



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

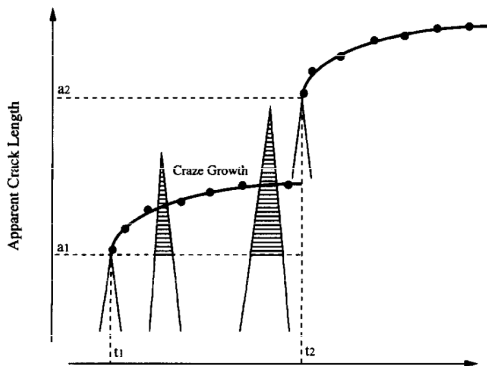


E. J. Moskala "A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalae)" *Polymer* **39** (1998) 675–680.



# 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

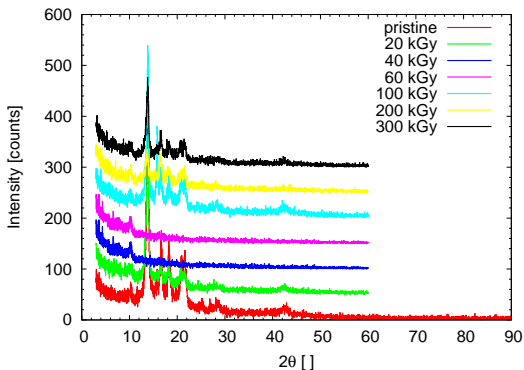
## Radiação:

- 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.



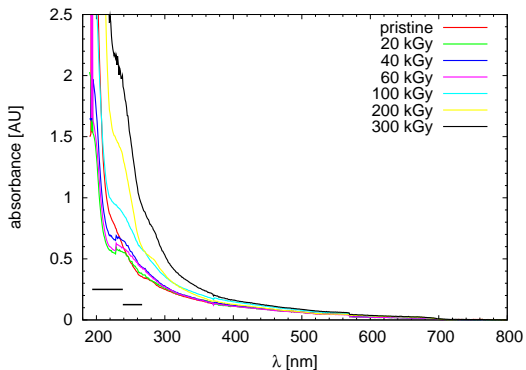
Gray (Gy) =  $1 \text{ J kg}^{-1}$ .

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) =  $1 \text{ J kg}^{-1}$ .

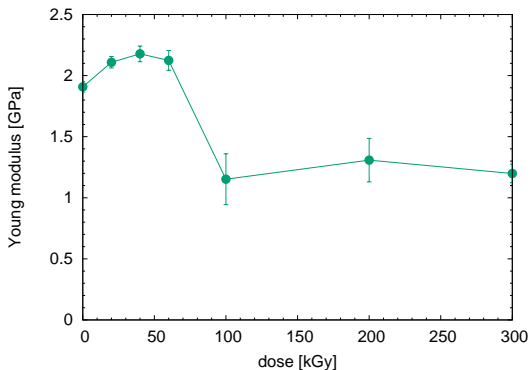
Fonte: E. A. Maeda, A. F. Santos, L. G. A. Silva, C. G. Schön, *Mater. Chem. Phys.* **169** (2016) 55–61.



# Irradiação de PP por feixe de elétrons

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

Também: Alteração das propriedades, esterilização.

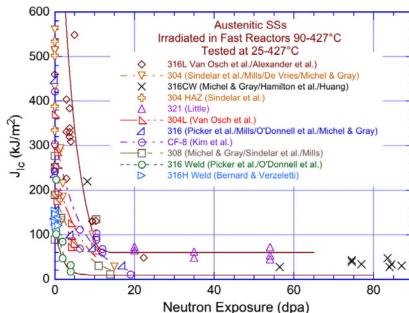


Gray (Gy) =  $1 \text{ J kg}^{-1}$ .

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.