



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICOS EM ÁCIDO SULFÚRICO

T. Berthier<sup>1</sup>, N. K. Kuromoto<sup>2</sup>, R. S. C. Paredes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>LaMaTS- Laboratório de Materiais e Tratamento de Superfícies- UFPR-  
thiana@demec.ufpr.br

<sup>2</sup>Laboratório de Nanopropriedades Mecânicas – UFPR

<sup>3</sup>Instituto de Tecnologia e Desenvolvimento – LACTEC  
Rua Francisco H. dos Santos, Curitiba/ Pr, CEP 81531-990

### Resumo

O efeito deletério do hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos é conhecido há mais de quatro décadas. Pesquisas realizadas sobre o comportamento de estruturas homogêneas hidrogenadas, via carregamento catódico, à temperatura ambiente, mostraram que o hidrogênio induz transformações de fase martensíticas e nucleação de trincas superficiais retardadas durante a desgaseificação, logo após a interrupção do processo de hidrogenação. Poucos são os resultados obtidos sobre aços inoxidáveis austeníticos e principalmente nos superausteníticos, considerando efeito do H nas regiões da junta soldada. Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas superficiais e sua relação com a nucleação das trincas de juntas soldadas de aços superausteníticos tipo AISI 904L soldados submetidos a meios hidrogenados. As amostras foram soldadas pelo processo MIG/MAG. A hidrogenação foi realizada catodicamente em uma solução de ácido sulfúrico 1N, com duração variável de 1 até 4 horas à temperatura ambiente. Usou-se um anodo de platina e densidade de corrente de 1000A/m<sup>2</sup>. A desgaseificação ocorreu à temperatura ambiente. Foram observadas numerosas trincas superficiais retardadas em todo o material com diferentes densidades e morfologias. Com relação as medidas de dureza pode-se dizer que não foram observadas alterações significativas nas diferentes regiões da junta soldada.

Palavras-Chaves: Aços inoxidáveis superausteníticos, Hidrogênio, Fragilização

### Abstract

The embrittlement of the austenitic stainless steel by hydrogen has been known for more than four decades. Researches done into the behavior of the hydrogenated homogeneous structures, under cathodic charging at room temperature, have shown that the hydrogen induces phase transformations and nucleation of retarded superficial cracks during the outgassing which is followed by the end of the hydrogenation. The results obtained upon austenitic and superaustenitic stainless steels are few considering the changes produced in welded unions. The aim of this work is to evaluate mechanical properties of material and its relation to the nucleation of the cracks in the austenitic steels welds type AISI 904L submitted to hydrogenated solutions. The samples have been welded through the process MIG/MAG; the hydrogenation has been made cathodically in a sulfuric acid solution of 1N, with variable time of 1 to 4 hours at the room temperature. An anode of platinum in and density of current 1000A/m<sup>2</sup> has been used. The outgassing has occurred at the room temperature. Many retarded superficial cracks with different morphologies have been observed. Regarding the hardness measure, major alterations in all the regions of the sample have not been noticed.

Key words: Austenitic stainless steel, hydrogen, and embrittlement

## 1. Introdução

Os aços inoxidáveis superausteníticos são considerados resistentes a meios altamente corrosivos. Estes aços também são altamente resistentes ao calor, mantendo a boa tenacidade a baixas temperaturas e a fluência a temperaturas elevadas. Podem ser produzidos com bom aspecto superficial, são não magnéticos e podem ser endurecidos por deformação a frio, alcançando valores altos nos limites de tração e fluência<sup>(1)</sup>.

A diferença entre os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos é basicamente a composição química, assim os aços inoxidáveis superausteníticos de série AISI 904 possuem características mecânicas, físicas e químicas muito particulares graças ao baixo teor de carbono, combinado com o alto teor de Níquel e Cromo (25% Ni e 20% Cr). Esta relação é melhorada com a adição de Molibdênio e Cobre, tornando estes aços resistentes a meios corrosivos muito agressivos, sendo especialmente empregado em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrocloreiros, na indústria de fertilizantes, instalações “offshore”, indústria química e petroquímica, assim como na produção de papel e celulose<sup>(2)</sup>. Estes aços possuem um alto grau de soldabilidade, conservando suas boas propriedades. Podem ser utilizados como revestimentos em aços mais baratos utilizados na fabricação de vasos de pressão de reatores em uma refinaria e diversas aplicações que envolvem elevadas pressões de hidrogênio, que podem estar na forma gasosa a alta pressão ou em ambientes líquidos (soluções aquosas contendo cloretos, soluções contendo ácido sulfúrico)<sup>(3)</sup>.

Na presença de hidrogênio, as trincas ocorrem mesmo em concentrações de hidrogênio difusível da ordem de 1ppm na presença de tensões trativas inferiores ao limite de escoamento, nos aços austeníticos causa mudanças microestruturais e fraturas retardadas, sob a forma de um intenso trincamento superficial, que ocorrem durante a desgaseificação a temperatura ambiente<sup>(4)</sup>, mesmo sem qualquer tensionamento mecânico. Sabe-se que o H é muito solúvel e tem pouca mobilidade na austenita, concentrando-se numa camada muito fina seguida do aprisionamento em sítios preferenciais<sup>(5)</sup>, desenvolvendo regiões localizadas com elevada pressão de hidrogênio molecular, dando origem a processos de trincamento, fragilizando o material de forma a alterar suas propriedades mecânicas. Durante a desgaseificação, o tensionamento superficial ocorre no sentido da saída do H revelando o fato de que o H é instável na rede atômica destes aços, provocando fraturas localizadas<sup>(3)</sup>. *Miranda*<sup>(9)</sup> mostrou que além de trincas superficiais retardadas podem ocorrer transformações de fases martensíticas em aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304, 310 e 316<sup>(6,7)</sup>. Os resultados obtidos por *Katz*<sup>(8)</sup> com testes mecânicos macroscópicos mostraram que o H reduz drasticamente a ductilidade do material.

Pouca atenção tem sido dada às estruturas dissimilares como juntas soldadas. Isto é preocupante pois toda aplicação estrutural (tubulações, trocadores de calor, vasos de pressão) para geração e armazenamento de hidrogênio e seus compostos é constituída de partes cujo processo de montagem requer juntas soldadas. Em comparação com os metais de solda que contém ferrita, o aço 904L possui tendência de trincas a quente durante a solidificação do cordão de solda por solidificação primária da austenita que é estável à temperatura ambiente graças ao elevado teor de níquel. Esse fenômeno, associado à segregação de elementos tais como o molibdênio que promovem a formação de constituintes de baixo ponto de fusão, é acentuado pelo maior coeficiente de dilatação térmica, o que facilita trincas de liquação na ZTA<sup>(2)</sup>, as quais afetam a integridade das uniões soldadas.

Com relação aos aços inoxidáveis superausteníticos, não se tem referências sobre o comportamento em meios corrosivos hidrogenados dos aços tipo 904L e recentemente na Petrobrás este aço tem sido utilizado, sendo esta a motivação da realização deste estudo.

## 2. Materiais e Métodos

Foram utilizadas chapas de aço inoxidável superaustenítico tipo AISI 904L com 12mm de espessura, e com metal de adição o arame de aço austenítico AISI 904L, soldadas pelo processo MIG (Metal Inert Gas), semi-automatizado, com chanfro em “V” e três passes.

A hidrogenação foi realizada catodicamente, em solução de ácido sulfúrico 1N com adições de 100mg/l de trióxido de arsênio, com tempo variável de uma até quatro horas a temperatura ambiente. O arsênio é usado para não haver perda de hidrogênio para a atmosfera. Utilizou-se um ânodo de platina e uma densidade de corrente de 1000 A/m<sup>2</sup>. A desgaseificação ocorreu à temperatura ambiente.

As trincas superficiais foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. As observações foram feitas após 1 semana de desgaseificação com o intuito de analisar os danos superficiais induzidos pelo H na junta soldada. As alterações superficiais induzidas pelo Hidrogênio, como

trincas superficiais foram observadas em níveis microscópicos, que evidenciam variações locais relevantes que não são observadas macroscopicamente.

Os teste de nanoidentação foram realizados, após uma semana de degaseificação utilizando um *Nanoindenter XP* com uma ponta de diamante do tipo *Berkovich*. Foram utilizadas cargas variáveis de 0,4mN até 40mN, completando 8 ciclos de carregamento e descarregamento. A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada para verificar quais as fases presentes no material.

### 3. Resultados e Discussão

As micrografias da figura 1 (a) e (b) mostram respectivamente a microestrutura do metal de base e solda do aço 904L atacadas eletroquimicamente. Pode-se visualizar na Figura 1 (a) os contornos de grãos na estrutura austenítica com inclusões não-metálicas. A Figura 1 (b) mostra a microestrutura do metal de solda do aço 904L onde foi observado a morfologia colunar dendrítica na região central do cordão de solda.

Os procedimentos adotados permitiram evitar trincas de solidificação durante a soldagem nos cordões de solda. Entretanto, foram detectadas trincas de liquação alongando-se intergranularmente entre a zona de ligação e a zona termicamente afetada (ZTA).

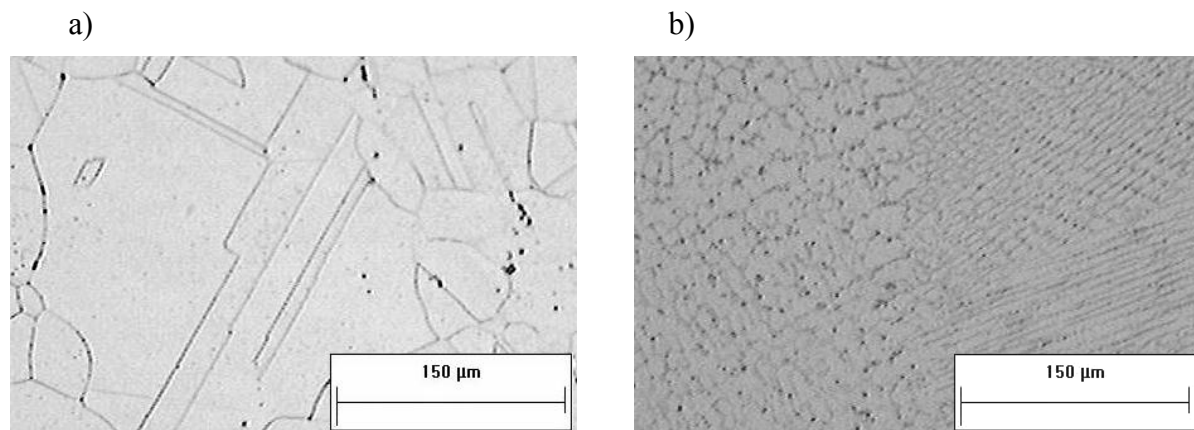


Figura 1. Micrografias ópticas evidenciando a estrutura do material de base (a) e solda (b) do aço 904L antes da hidrogenação.

As micrografias da figura 2 (a) e 2(b) e 2 (c) e (d) mostram as trincas superficiais induzidas por hidrogênio no metal de base, metal de solda e na zona termicamente afetada (ZTA) para amostras hidrogenadas por 4h. Observou-se que no metal de base estas trincas nuclearam-se nos contornos de grãos e maclas e dentro dos grãos enquanto que no metal de solda, estas acompanham as formas das dendritas. Comparando-se essa figuras observou-se que as trincas no metal de base são mais alongadas e mais numerosas do que as nucleadas no metal de solda. As micrografias evidenciam que as trincas no metal de base são retilíneas e, em algumas regiões são paralelas seguindo a orientação preferencial de cada grão.

Podem ser observadas também pequenas linhas brancas paralelas e equidistantes perpendiculares às trincas como indicadas na figura 2 (a). Acredita-se que estas pequenas linhas possam ser bandas de deformação causadas após o aprisionamento, seguido da saída do hidrogênio da rede cristalina, formando os conhecidos “*pile-ups*”. Isto ocorre porque o plano preferencial de trincamento pelo H não é o plano de escorregamento da rede cristalina. Podem ser observadas regiões com muitas trincas e regiões quase sem nenhuma trinca, evidenciado o fato de que a quantidade localizada de H é mais importante do que a quantidades global de H na amostra. Observa-se que no metal de base estas trincas são mais compridas e numerosas do que no metal de solda (fig 2b).

A Figura 2c mostra as trincas superficiais induzidas na região da ZTA. Observou-se que nesta região as trincas são nucleadas mais rapidamente do que nas outras regiões, independentemente do tempo de hidrogenação. Com o aumento deste tempo, observou-se o crescimento destas e a nucleação de novas trincas. Pode ser observado que as trincas nesta região (c) e (d) apresentam morfologias retilíneas e sinuosas. Estas são numerosas em toda a extensão da ZTA.

A figura 3 (a) e (b) mostra trincas em um grão da região do MB. Com o auxílio do microscópio de força atômica observou-se que o perfil de profundidade médio destas trincas é da ordem de 200nm. As áreas mais

claras destas figuras mostram regiões em que ocorreu o descolamento de algumas camadas superficiais, evidenciando desta forma o efeito da saída do H do material. Esses resultados mostram que a região afetada pelo H é pequena, sendo menor que alguns microns. Medidas realizadas em diferentes amostras mostraram que a distância média entre as trincas no metal de base é de 12  $\mu\text{m}$  e no metal de solda é de 16  $\mu\text{m}$ .

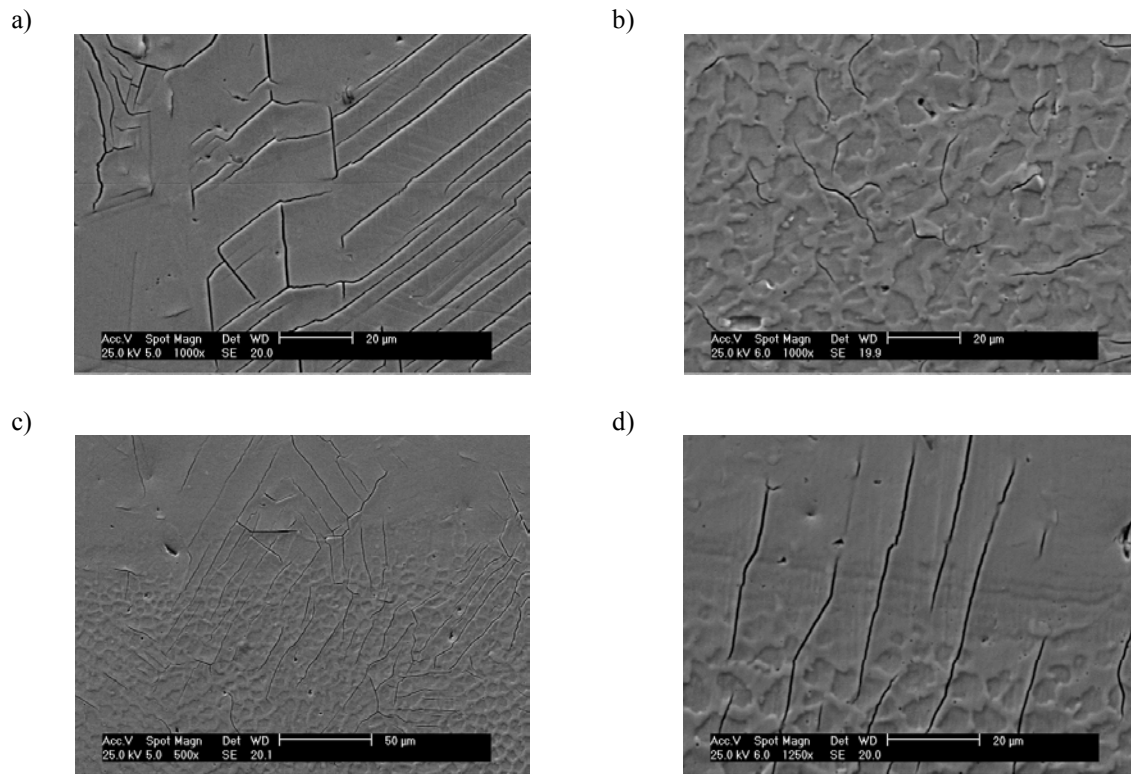


Figura 2. Micrografias eletrônicas evidenciando as trincas superficiais induzidas na microestrutura da junta soldada do aço 904L. a) Região do metal de base, b) Região do metal de solda, c) Zona termicamente afetada (ZTA), d) Zona termicamente afetada (ZTA)

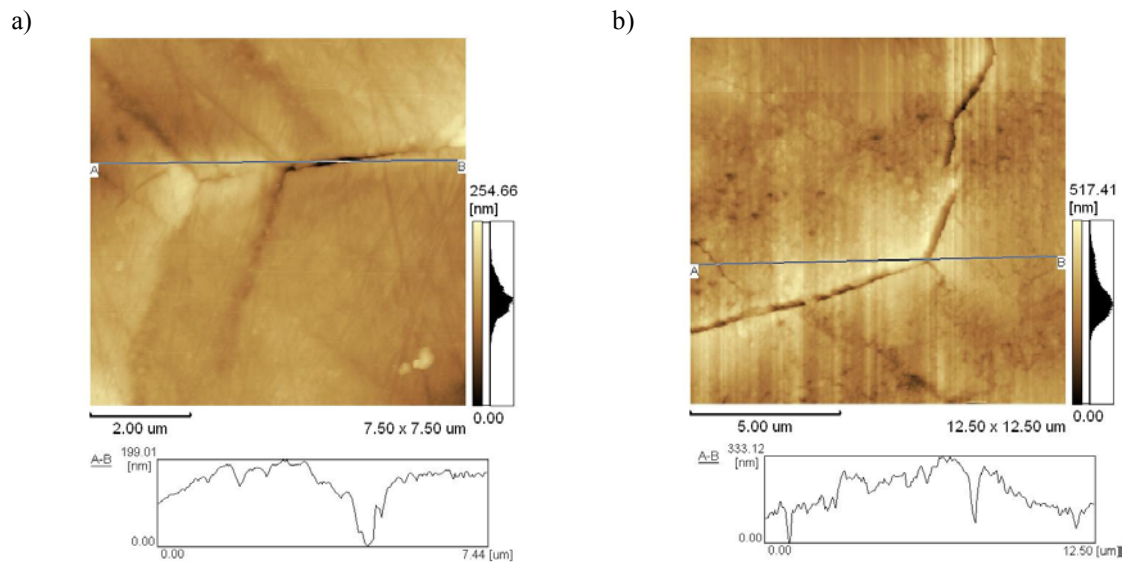
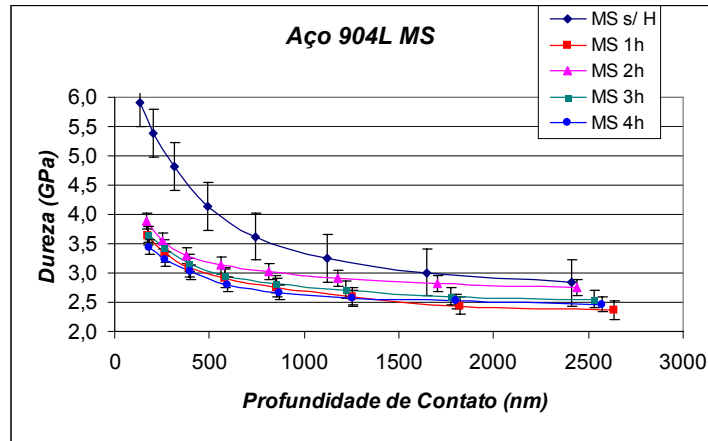


Figura 3. Micrografias de força atômica evidenciando as trincas superficiais induzidas na microestrutura da região do metal de base do aço 904L. a) Perfil de profundidade de trincas metal de base, b) Perfil de profundidade de trincas metal de solda.

Os resultados obtidos através dos testes de nanoindentação para as juntas soldadas do aço superaustenítico AISI 904L estão representados na Figura 4. As medidas foram feitas em duas regiões distintas da junta soldada, no metal de solda (a) e ZTA (b) hidrogenadas para os diferentes tempos de desgaseificação, após uma semana do término da hidrogenação.

Comparando-se as durezas médias (fig.4) destas regiões observa-se nas camadas mais superficiais um valor elevado de dureza. Este efeito pode estar associado ao polimento, que gera muitas tensões ou à alta dureza da camada passiva. Os resultados de nanoindentação indicam um valor maior de dureza para os materiais sem a presença de hidrogênio nas camadas mais superficiais. Provavelmente, isto se deve ao fato do aço 904L possuir elevado número de trincas em todas as regiões analisadas. Sabe-se que a profundidade média das trincas variou entre 300nm e 550nm. Assim considerando a profundidade de contato, observa-se que estas trincas funcionariam como um efeito “facilitador” da penetração da ponta, explicando parte desta diminuição no valor da dureza.

a)



b)

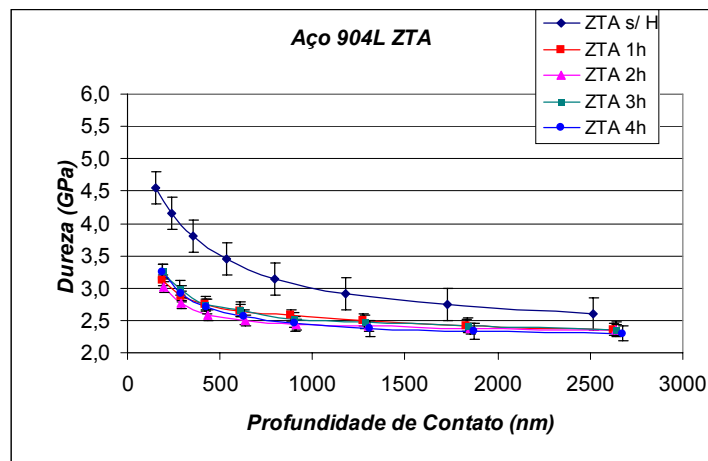


Figura 4. Resultados obtidos através dos testes de nanoindentação para as juntas soldadas do aço superaustenítico AISI 904L. a) metal de solda b) ZTA, hidrogenadas para os diferentes tempos de degaseificação, após uma semana do término da hidrogenação.

A Figura 5 mostra os difratogramas de Raios-X do aço 904L hidrogenado e degaseificado e não hidrogenado das regiões do metal de solda e do metal de base. Praticamente não há diferença entre as fases presentes no material original e hidrogenado. Os picos encontrados correspondem à estrutura austenítica, evidenciando que o aço 904L não sofre transformações de fases martensíticas por deformação a frio da rede cristalina produzida pela difusão do hidrogênio. Estas fases foram identificadas comparando-se estes difratogramas com o de outro autor<sup>(9)</sup>. Este resultado está coerente com a literatura que atribui às transformações de fase um efeito fragilizante do material. No caso específico do aço inoxidável AISI 904L onde a fase austenita é muito estável, devido principalmente à grande quantidade de níquel presente em sua composição.

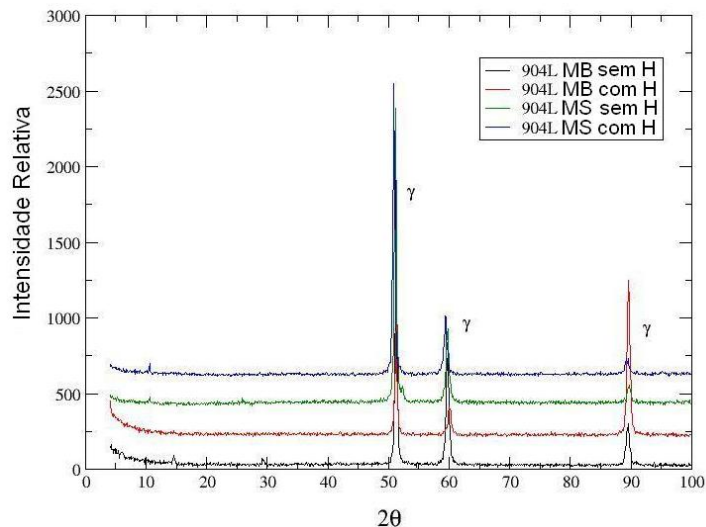


Figura 5. Fases presentes na junta soldada hidrogenada e degaseificada do aço AISI 904L.

### 3. Conclusões

- O ciclo de hidrogenação e degaseificação induzem a nucleação de trincas superficiais no metal de base e solda do aço inoxidável superaustenítico AISI 904L. Estas trincas aumentam de tamanho com o tempo de hidrogenação.
- A dureza do metal de solda é superior ao da zona termicamente afetada antes da hidrogenação.
- Após a hidrogenação os valores de dureza ficaram menores que os valores de dureza antes da hidrogenação em ambas as regiões para os diferentes tempos de hidrogenação.
- Não foram observadas transformações de fase no aço 904L devido ao processo de hidrogenação e degaseificação.
- Estes aços podem ser considerados resistentes em meios corrosivos onde existe a liberação de hidrogênio, principalmente no processo de refino do petróleo, pois apesar de causar trincamento intenso, não sofre transformações de fases, o que é considerado um efeito fragilizante no material.

### 4. Agradecimentos

Agradecimentos são feitos à Capes pelo apoio financeiro com a bolsa de estudos, ao laboratório de Nanopropriedades e ao Laboratório de Força Atômica e todos os participantes do LaMaTS pelo apoio.

### 5. Referências Bibliográficas

- (1) WHITEMAN, M B. AND TROIANO, A R., Corrosion, v.21, p.53-56, 1965
- (2) MARTIN, M. E. R., AND ZARATE, E. M. R., “Estudio de Soldabilidad del Acero Inoxidable AISI 904L”, Proyecto Titulación Eng. Mecánico, Universidad de Tarapaca, 1992
- (3) BERTHIER, T., STRAPASSON, J. L., LEPIENSKI, C. M. E KUROMOTO, N. K., Anais do 13º CBECIMAT, p.5316-5324, Curitiba, Dezembro/ 1998
- (4) CARTER, T. J., AND CORNISH, L. A , Engineering Failure Analysis, v.8 (2001), p.113-121
- (5) KUMAR, P. AND BALASUBRAMANIAM, R., Journal alloys and Compounds v.255 (1997) 130-134.
- (6) BUGAEV, V.N., GAVRILJUK, V.G., PETROV, YU. N. AND TARASENKO, A V., Int. J. Hydrogen Energy, vol.22 , pp.213-218, (1997)
- (7) GAVRILJUK, V. G., TARASENKO, A V. AND TERESHCHENKO, A S., Int. J. Hydrogen Energy, vol.22 , pp.269-277, (1997)
- (8) KATZ, Y., TYMIK, N., GERBERICH, W.W., Engineering Fracture Mechanics 68 (2001) 619-646.
- (9) MIRANDA, P.E.V., “Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânico-Metalúrgicas de Aço Inoxidável Austenítico”, Tese de Doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ,225p., 1987.