



Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

Interação do Hidrogênio com a Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austenítico P550 e Duplex S31803

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientadora: Ivani de Souza Bott / PUC - Rio

Coorientador: Carlos Augusto Silva de Oliveira / UFSC

Rio de Janeiro,
junho de 2021



Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

**Interação do Hidrogênio com a Microestrutura dos Aços
Inoxidáveis Austenítico P550 e Duplex S31803**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Prof^a. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira

Coorientador

Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC

Annelise Zeemann

Tecmetal Consultoria em Materiais

Javier Alejandro Carreno Velasco

Instituto Nacional de Tecnologia

Sérgio Souto Maior Tavares

Universidade Federal Fluminense

Luis Felipe Guimarães de Souza

CEFET-RJ

Rio de Janeiro, 10 junho de 2021

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Vanessa Feliciano Martins de Queiroz

Graduou-se em Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina em 2011 e concluiu o mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2016.

Iniciou seu Doutorado na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2016, no Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Ficha Catalográfica

Queiroz, Vanessa Feliciano Martins de

Interação do hidrogênio com a microestrutura dos aços inoxidáveis austenítico P550 e duplex S31803 / Vanessa Feliciano Martins de Queiroz ; orientadora: Ivani de Souza Bott ; coorientador: Carlos Augusto Silva de Oliveira. – 2021.

108 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Aços inoxidáveis austeníticos. 3. Aços inoxidáveis duplex. 4. Fragilização pelo hidrogênio. 5. BTD. 6. MET. I. Bott, Ivani de Souza. II. Oliveira, Carlos Augusto Silva de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus filhos.

Agradecimentos

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001."

Depois de mais de quatro anos, eu não poderia finalizar o doutorado sem agradecer às pessoas que me ajudaram e permitiram que eu fizesse a tese acontecer.

À minha família, agradeço por me inspirar e incentivar cada um à sua maneira. Meus pais, Francisco e Vanir, me trouxeram ao mundo e me ensinaram a importância de estudar e ir atrás dos meus objetivos sempre. Meu marido, Eduardo, do meu lado há tanto tempo, sempre me fazendo acreditar ainda mais em mim e sendo um exemplo de comprometimento e dedicação. Tenho muita sorte de tê-lo junto comigo. Meus filhos Lucas, ainda tão pequeno, e Lídia, aqui dentro de mim, transformam minha vida todos os dias com todo este amor.

Meus irmãos queridos, Vívian e Franco, minha admiração por vocês é tão grande que me emociono só de pensar. Obrigada por torcerem por mim e por trazerem junto com vocês esse time tão especial: Júnior, Ana Carolina, Gabriella, Lara, Luísa e Gabriel.

Neara e Osvaldo, meus sogros amados, seu apoio e acolhimento nos momentos bons e nos não tão bons foram fundamentais para que eu conseguisse seguir o planejamento na medida do possível.

Paula, Fabiano, Thales, Danyella, Matheus, Julia e Ana Luiza, obrigada por estarem sempre presentes apesar da distância.

Minha orientadora, Professora Ivani, obrigada por aceitar me orientar e confiar nas minhas escolhas. Seu suporte constante foi imprescindível para que eu pudesse conciliar as atividades do doutorado com os acontecimentos da minha vida pessoal.

Professor Carlos Augusto, obrigada por me receber no LabConf na UFSC e aceitar me coorientar já no meio do caminho. Suas contribuições e amizade me permitiram entender e realizar etapas importantes deste trabalho.

Agradeço aos Professores da banca por disponibilizarem seu tempo e conhecimento para contribuírem com este trabalho.

Annelise, minha amiga, obrigada por me coorientar no início do doutorado e estar presente em todas as etapas profissionais pelas quais já passei. Sei que você acredita em mim mais do que eu mesma, procuro lembrar disso e me espelhar em você.

Ao amigo Leandro, agradeço pelas discussões e ideias. Suas contribuições estão presentes ao longo de todo esse trabalho.

Ao Laboratório LMTT da PUC e principalmente ao Asafe e ao Julio, agradeço por todo o auxílio prestado na preparação das amostras para análise no MET.

Agradeço aos colegas do LabConf Ricardo, Nathalia, Matheus e Diogo, pelo auxílio na realização de ensaios quando necessário e também pela amizade e momentos de descontração que tivemos juntos.

Annelise, Paulo, Henrique, Rechelle, Guilherme, José Luís e Leandro, obrigada por me receberem na Tecmetal e ajudarem na execução de boa parte dos experimentos de caracterização e preparação de amostras.

Obrigada ao Javier, Rodrigo e Camila, do Laboratório de Ensaios H₂S, CO₂ e Corrosividade (LAH₂S) do Instituto Nacional de Tecnologia, pelo apoio na realização dos ensaios de BTd.

Ao Professor Fredel e ao Douglas, agradeço pelo fácil acesso e suporte na utilização do MEV no CERMAT/UFSC.

Igualmente, agradeço ao Eduardo Isoppo pelo auxílio na preparação de amostras e análise ao MET no LCME/UFSC.

Ao Rodrigo Blodorn, da UNIFEBE, agradeço pela análise de composição química.

Obrigada à PUC e aos funcionários e professores do DEQM, principalmente à Carmem Façanha, que sempre foi muito atenciosa e paciente.

Um agradecimento especial e carinhoso aos amigos que estiveram comigo neste período acreditando, incentivando, torcendo e tornando a vida mais leve.

Resumo

Feliciano Martins de Queiroz, Vanessa; Bott de Souza, Ivani (Orientadora); Augusto Silva de Oliveira, Carlos (Coorientador). **Interação do Hidrogênio com a Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austenítico P550 e Duplex S31803**. Rio de Janeiro, 2021. 108p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A exposição de aços a condições de geração de hidrogênio, como em ambientes que contenham H_2S ou sob proteção catódica, pode provocar o aumento do teor de hidrogênio na sua superfície, fragilizando o material.

Foi desenvolvido um estudo com o objetivo de comparar o comportamento das microestruturas de dois diferentes aços inoxidáveis, um austenítico de classe P550 e um duplex S31803, com relação à permeação e consequente fragilização pelo hidrogênio.

Os aços foram testados nas condições com e sem solda autógena utilizando os mesmos parâmetros de soldagem. Foram realizadas análise microestrutural por MO, MEV e MET, ensaios de tração, ensaios de BTB com os corpos de prova imersos em solução de água do mar sintética e sob aplicação de potencial catódico de -1200 mV SCE, com o objetivo de simular condições de serviço e fractografia por MEV dos corpos de prova ensaiados por BTB.

Observou-se que ambas as classes de aços sofreram alguma fragilização, no entanto, com relação à perda de ductilidade em função da redução de área dos corpos de prova, esta ocorreu de forma mais pronunciada para o aço inoxidável duplex.

Foi observado que o aço austenítico no metal de base continha maior densidade de maclas do que o metal de solda, resultando em maior fragilização. Além disto, no metal de base, observou-se mais alta densidade de discordâncias e de precipitados.

O aço duplex, por outro lado, apresentou fragilização muito maior do que o austenítico em ambas as condições quando permeado pelo hidrogênio. No entanto, esta fragilização foi mais pronunciada na condição de como soldado.

Atribuiu-se este comportamento à ferritização parcial da estrutura e à formação de austenita *Widmanstätten*.

As análises fractográficas sugerem a alteração do mecanismo de fratura dos corpos de prova de dúctil, quando ensaiados ao ar, para frágil, na condição de ensaio com geração de hidrogênio. Esta observação fundamenta-se no fato de que as superfícies de fratura de todos os corpos de prova ensaiados ao ar são formadas predominantemente por *dimples* (dúctil), enquanto no ensaio com geração de hidrogênio, as superfícies de fratura se apresentam com aspecto frágil de diferentes formas para cada aço.

Palavras-chave

Aços inoxidáveis austeníticos; aços inoxidáveis duplex; fragilização pelo hidrogênio; BTD; MET.

Abstract

Feliciano Martins de Queiroz, Vanessa; Bott de Souza, Ivani (Advisor); Augusto Silva de Oliveira, Carlos (Coadvisor). **Hydrogen Interaction with the Microstructure of the Welded Joint of Duplex and Austenitic Stainless Steel**. Rio de Janeiro, 2021. 108p. Doctoral Thesis - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Steel exposure to hydrogen generation conditions, such as in environments containing H_2S or under cathodic protection, can cause an increase in the hydrogen content on the surface which leads to the material embrittlement.

A comparative study was carried out on the structure behavior of two different stainless steels, an austenitic class P550 and a duplex S31803, concerning permeation and consequent hydrogen embrittlement.

The steels were tested in conditions with and without autogenous welding using the same welding parameters. It was performed microstructural analysis by OM, SEM and TEM, tensile tests, BTD tests with the specimens immersed in a synthetic seawater solution and under application of a cathodic potential of -1200 mV SCE, in order to simulate service conditions, and surface fractography of these specimens by SEM.

It was observed that both grades of steel suffered some fragility. However, the loss of ductility due to the reduction of the area of the specimens occurred in a more pronounced way for the duplex stainless steel.

It was also observed that the austenitic steel in the base metal contained a higher density of twinings than the weld metal, resulting in greater embrittlement. In addition, a higher density of dislocations and precipitates was observed in the base metal.

On the other hand, duplex steel showed much more significant embrittlement than austenitic in both conditions when permeated by hydrogen. However, this weakness was more pronounced in the as welded condition. This behavior was attributed to the partial ferritization of the structure and the formation of *Widmanstätten* austenite.

Fractographic analyzes suggest that the fracture mechanism morphology changed from ductile to brittle when the specimens were tested in the air and hydrogen condition respectively. This observation is based on the fact that the fracture surfaces of all samples tested in the air consisted predominantly of dimples (ductile). In contrast, in the test with hydrogen generation, the fracture surfaces appear with different brittle morphologies for each steel.

Keywords

Austenitic stainless steels; duplex stainless steels; hydrogen embrittlement; SSRT; TEM.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos	21
2.1.1. Martensita e Austenita	23
2.1.2. Propriedades Mecânicas	25
2.1.3. Precipitação de Carbonetos	27
2.1.4. Aço Inoxidável Austenítico P550	28
2.2. Aços Inoxidáveis Duplex	30
2.2.1. Precipitação de Fases Intermetálicas	30
2.3. Resistência à Corrosão	31
2.4. O Hidrogênio nos Aços	33
2.4.1. Interação Metal-Hidrogênio Gasoso	35
2.4.2. Interação Metal-Hidrogênio em Meio Aquoso	37
2.4.3. Interação do Hidrogênio com a Microestrutura	38
2.4.4. Efeito do Hidrogênio nos Aços	43
2.4.5. Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1. Materiais	51
3.2. Soldagem	51
3.3. Caracterização Microestrutural	54
3.3.1. Microscopia Óptica	54
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	54
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
3.4. Ensaio de Tração	55
3.5. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)	56
4. RESULTADOS	59
4.1. Caracterização Microestrutural	59

4.2.	Ensaio de Tração	70
4.3.	Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)	73
5.	DISCUSSÃO	86
5.1.	Caracterização Microestrutural	86
5.2.	Ensaio de Tração	89
5.3.	Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)	90
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
7.	CONCLUSÕES	96
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de <i>Schaeffler-Delong</i> . (Adaptado de [6])	22
Figura 2: Padrões de difração de amostras de um aço inoxidável austenítico metaestável após sucessivas etapas de laminação a frio e recozimento. (Adaptado de [9])	23
Figura 3: Variação da resistência ao impacto com a temperatura para aços inoxidáveis (a) austeníticos, (b) duplex e (c) ferríticos. (Adaptado de [6])	27
Figura 5: Diagrama TTT esquemático para precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex. (Adaptado de [21])	31
Figura 6: Mecanismo de corrosão por pites no aço inoxidável duplex S31803 em meio contendo (a) 0,1 mol/L HCl e (b) 0,137 mol/L HCl. (Adaptado de [24])	32
Figura 7: Sítios octaédricos ocupados pelo carbono e o nitrogênio na rede CFC. (Adaptado de [5])	33
Figura 8: Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) das redes cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). (Adaptado de [25])	34
Figura 9: Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura. (Adaptado de [28])	35
Figura 10: Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir da fase gasosa. (Adaptado de [31])	36
Figura 11: Etapas de entrada do hidrogênio nos aços em um processo corrosivo. (Adaptado de [32])	37
Figura 12: Etapas de entrada do hidrogênio nos aços na proteção catódica. (Adaptado de [33])	38
Figura 13: Hidrogênio nos aços. (1) adsorvido; (2) absorvido; (3) em uma discordância; (4) na interface de um precipitado; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) recombina em um vazio; (7) no contorno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano em um vazio. (Adaptado de [31])	39
Figura 14: Fluxo de hidrogênio em função do tempo para um aço API P-110. (Adaptado de [30])	40
Figura 15: Dependência da permeabilidade, Φ , com o inverso da temperatura para o aço inoxidável austenítico 21Cr-6Ni-9Mn nas condições encruado e recozido. (Adaptado de [38])	42

Figura 16: Dependência da difusividade aparente, $Deff$, com o inverso da temperatura para o aço inoxidável austenítico 304L na condição encruado. (Adaptado de [39])	42
Figura 17: Micrografia por MEV do aço inoxidável austenítico 316L fabricado por (a) LF e (b) FSL. (Adaptado de [41])	43
Figura 18: Curvas de Nelson para diversos aços. (Adaptado de [43])	45
Figura 19: Imagem do equipamento de soldagem TIG, mostrando o posicionamento dos tubos a 2G dos aços inoxidáveis a) austenítico P550 e b) duplex S31803.	53
Figura 20: Corpo de prova para ensaio de tração segundo ASTM A 370 [54].	56
Figura 21: Corpo de prova para ensaio de BTB segundo [56].	58
Figura 22: Aspecto macrográfico da região da solda (a) do aço inoxidável austenítico P550, com extensão de 2,6 mm, e (b) do aço inoxidável duplex S31803, com extensão de 2,8 mm.	60
Figura 23: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 no metal de base em (a) MO e (b) MEV. Grãos equiaxiais com tamanho médio de 41 μ m e maclas de recozimento.	61
Figura 24: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 no metal de base em (a) MO e (b) MEV. Estrutura bifásica, com os grãos alongados na direção de laminação e percentual de austenita de 46%.	62
Figura 25: Imagens de MET em campo claro do aço inoxidável austenítico P550 no metal de base evidenciando a formação de maclas e precipitados.	63
Figura 26: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 na região da zona de ligação em (a) MO e (b) MEV, com uma linha de fusão nítida.	64
Figura 27: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 na zona fundida em (a) MO e (b) MEV: grãos colunares, resultado da dissipação rápida do calor na interface matriz-solda e da solidificação direcional.	65
Figura 28: Imagens do aço inoxidável austenítico P550 (a) no metal de base e (b) na zona fundida, evidenciando a presença de maclas apenas no metal de base. Na zona fundida, observa-se o surgimento de trincas após a soldagem.	66
Figura 29: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 na região da zona de ligação em (a) MO e (b) MEV, com uma linha de fusão nítida.	67
Figura 30: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 na zona fundida em (a) MO e (b) MEV: diminuição do percentual de austenita para 23% após a soldagem, ferritização parcial e precipitação de austenita <i>Widmanstätten</i> .	68

Figura 31: Imagens de MET em campo claro do aço inoxidável duplex S31803 no metal de base: alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas e precipitados. 69

Figura 32: Imagens de MET em campo claro e escuro do aço inoxidável duplex S31803 na solda: presença de discordâncias em torno dos precipitados indicando um aumento da tensão na região. 69

Figura 33: Curva tensão vs deformação dos aços nas condições estudadas. 70

Figura 34: Aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após ensaios de tração indicando que a fratura ocorreu na ZTA do aço austenítico P550 e na solda do duplex S31803. 71

Figura 35: Aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após ensaios de BTB indicando que a fratura ocorreu na ZTA do aço austenítico P550 quando ensaiado ao ar e na solda quando ensaiado em solução sintética de água do mar. No duplex S31803, a fratura ocorreu na ZTA nas duas condições de ensaio. 74

Figura 36: Curvas do ensaio de BTB do aço inoxidável austenítico P550 mostrando a perda de ductilidade dos corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética. 76

Figura 38: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – aspecto geral. Menor redução de área nos corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar. 78

Figura 39: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – borda do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica. 79

Figura 40: Detalhe da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 MB (em cima) e MS (embaixo) na borda de corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética e temperatura ambiente, evidenciando a fragilização (morfologia trasgranular) nesta região. 80

Figura 41: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – centro do corpo de prova. Em todas as condições, o mecanismo de fratura é dúctil, indicando que o hidrogênio não chegou até o centro dos corpos de prova. 81

Figura 42: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – aspecto geral. Menor redução de área nos corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar. 82

Figura 43: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – borda do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (clivagem e quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica. 83

Figura 44: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – centro do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (clivagem e quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica. O hidrogênio chegou ao centro do corpo de prova. 84

Figura 45: Detalhe da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 MB (em cima) e MS (embaixo) no centro de corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética e temperatura ambiente. Observa-se que, mesmo no centro, ocorreu alguma fragilização (clivagem fina) em ambas as condições. 85

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de PREN para diferentes classes de aços inoxidáveis.	28
Tabela 2: Parâmetros de permeação do hidrogênio - difusividade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade - para um aço API P-110 em função do grau de deformação e da temperatura. (Adaptado de [30])	40
Tabela 3: Modelos de fragilização pelo H, mecanismos envolvidos e interações hidrogênio-deformação que ocorrem nos aços. (Adaptado de [47])	50
Tabela 4: Composição química do aço austenítico P550 estudado.	52
Tabela 5: Composição química do aço duplex S31803 estudado.	52
Tabela 6: Parâmetros de soldagem por TIG.	53
Tabela 7: Medidas do chanfro para os dois aços.	53
Tabela 8: Parâmetros utilizados.	55
Tabela 9: Identificação e descrição da região de posicionamento da base de medida dos corpos de prova para ensaios de tração.	56
Tabela 10: Composição de água do mar sintética conforme ASMT D1141 [55].	57
Tabela 11: Identificação dos corpos de prova para ensaios de BTB.	57
Tabela 12: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nas diferentes regiões dos aços.	59
Tabela 13: Resultados dos ensaios de tração.	71
Tabela 14: Resultados relativos dos ensaios de tração entre metal de base e junta soldada.	71
Tabela 15: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nos corpos de prova de tração do aço inoxidável austenítico P550 seccionados na longitudinal.	72
Tabela 16: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nos corpos de prova de tração do aço inoxidável duplex S31803 seccionados na longitudinal.	73
Tabela 17: Quantidade de corpos de prova ensaiados por BTB.	74
Tabela 18: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) paralelas à fratura nos corpos de prova de BTB do aço inoxidável austenítico P550 seccionados na longitudinal.	75
Tabela 19: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) paralelas à fratura nos corpos de prova de BTB do aço inoxidável duplex S31803 seccionados na longitudinal.	75
Tabela 20: Resultado dos ensaios de BTB.	77
Tabela 21: Valores de RRA médio para os aços ensaiados por BTB.	93

Por vezes, quando reflito sobre as tremendas
consequências que resultam das pequenas coisas,
fico tentado a pensar que não há pequenas coisas.

BRUCE BARTON

1. INTRODUÇÃO

A exposição de aços a condições de geração de hidrogênio, como em ambientes que contenham H_2S ou sob proteção catódica, pode provocar o aumento do teor de hidrogênio na sua superfície, que pode ser absorvido e permear pela rede cristalina do material, causando uma fragilização.

O efeito nocivo do hidrogênio nos aços, conhecido como fragilização pelo hidrogênio, tem sido bastante estudado [1-4]. Um exemplo da fragilização pelo hidrogênio em aços inoxidáveis ocorre quando, expostos a ambientes agressivos, são submetidos à proteção catódica como uma forma de garantir a integridade da estrutura em serviço, ficando, portanto, suscetíveis ao fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio [4].

Um exemplo deste tipo de ambiente é no desenvolvimento de poços de petróleo, que consiste em diferentes processos, tais como, exploração e extração do óleo, adoçamento do gás (*sweetening*), reinjeção e armazenamento. A perfuração é essencial no processo de exploração e extração e, nesta etapa, o colar de perfuração é um dos componentes mais importantes e essenciais da coluna de perfuração [5].

Aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de níquel e reforçados com nitrogênio, como o P550, têm sido usados para fabricação de colares de perfuração, que têm a função de promover peso à broca de perfuração. Estes aço são não magnéticos e contêm alto teor de manganês.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aplicados como opção na fabricação de colares magnéticos, e são também utilizados em aplicações *off shore* e *subsea*, como alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos [1].

A fragilização por hidrogênio pode ocorrer pela entrada no aço, seja por meio de fontes externas ou internas, reduzindo a tenacidade. A solubilidade do H é diferente em diferentes microestruturas e, considerando que o aço sofre transformações microestruturais durante a soldagem, é, portanto, de extrema importância compreender e caracterizar a interação do hidrogênio nas diferentes regiões da junta soldada.

Na fragilização de um aço pelo hidrogênio, diferentes mecanismos podem estar envolvidos. Sendo assim, a avaliação do comportamento da estrutura austenítica do aço P550 e do aço duplex S31803 (soldadas ou não) com relação à permeação do hidrogênio permite avaliar o papel e a sinergia das diferentes fases na fragilização pelo H. Este trabalho apresenta um estudo comparativo e qualitativo da fragilização pelo hidrogênio do aço austenítico P550 e do aço duplex S31803.

Observou-se que ambos os materiais sofreram alguma fragilização, no entanto, com relação à perda de ductilidade em função da redução de área dos corpos de prova, esta ocorreu de forma mais pronunciada para o aço inoxidável duplex. Este comportamento foi verificado e explicado a partir de análises fractográficas de corpos de prova ensaiados em tração e da microestrutura dos aços estudados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Aços inoxidáveis austeníticos são não magnéticos, facilmente conformáveis e apresentam boa soldabilidade, podendo ser utilizados com sucesso em temperaturas criogênicas e elevadas, como em altos fornos e motores a jato. Contêm entre 16% e 25% de cromo e também podem conter nitrogênio em solução, ambos contribuindo para sua alta resistência à corrosão. Se não fosse pelo custo do níquel, que ajuda a estabilizar sua estrutura austenítica, essas ligas seriam utilizadas ainda mais amplamente [6].

Do ponto de vista metalúrgico, estes aços apresentam muitas vantagens, caracterizando-se por apresentarem boas propriedades de resistência à corrosão, excelente ductilidade e tenacidade a fratura. Podem ser extremamente dúcteis, com tensão de escoamento em torno de 200 MPa (29 ksi) e endurecidos por encruamento, atingindo resistências superiores a 2000 MPa (290 ksi). A forma mais eficaz para o aumento da resistência de aços inoxidáveis austeníticos é a redução do tamanho de grão por meio de vários métodos de deformação plástica e tratamentos termomecânicos. O endurecimento por precipitação é limitado, pois tende a degradar a resistência à corrosão. Por solução sólida substitucional, o efeito de endurecimento não é significativo, sendo efetivo apenas no caso de solutos intersticiais [6- 8].

Devido à sua estrutura (CFC, cúbica de face centrada), são muito resistentes e dúcteis até o zero absoluto, sem perder resistência em temperaturas elevadas tão rapidamente quanto os aços ferríticos (estrutura CCC, cúbica de corpo centrado) [6].

O diagrama *Schaeffler-Delong* é uma importante ferramenta para prever a estrutura de aços inoxidáveis soldados com diferentes composições. Sendo assim, as ligas austeníticas podem ter composições em qualquer região deste diagrama no campo denominado “austenita” (Figura 1) [6].

Uma característica importante das ligas austeníticas é que, à medida que o cromo e o molibdênio têm seus teores elevados para aumentar propriedades

específicas, geralmente a resistência à corrosão, outros estabilizadores de austenita, como o níquel ou o manganês, devem ser adicionados para que a estrutura austenítica seja preservada.

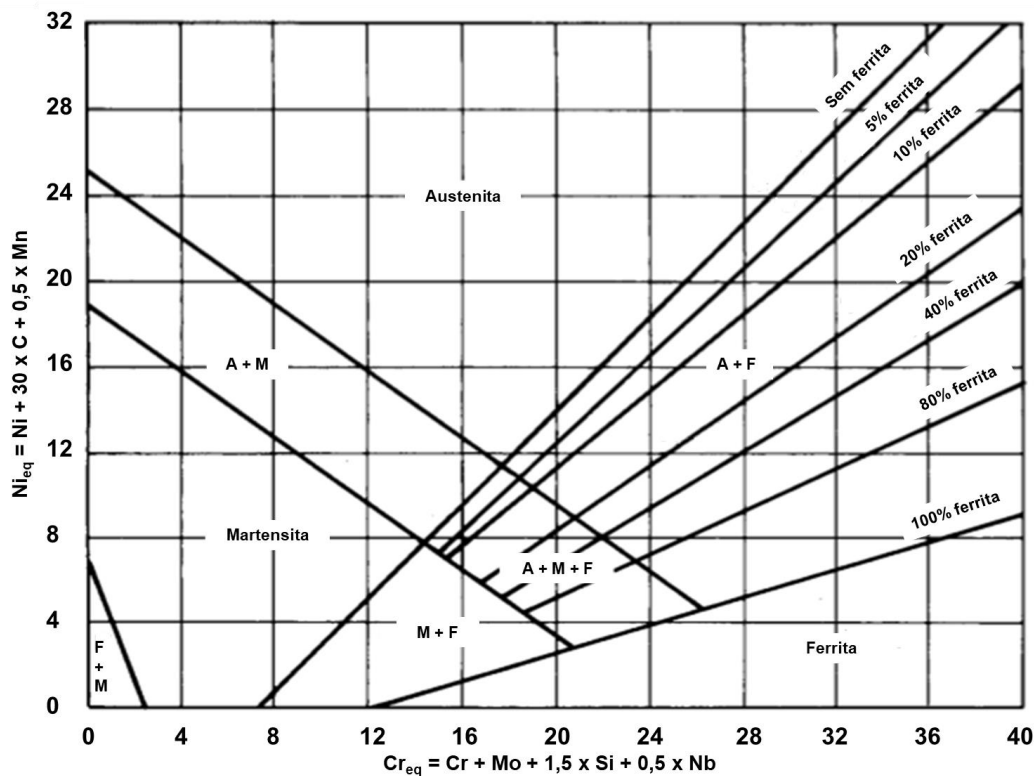


Figura 1: Diagrama de Schaeffler-Delong. (Adaptado de [6])

A adição de cromo aumenta a resistência à oxidação e à corrosão. Elementos que aumentam o níquel equivalente (manganês, nitrogênio, carbono, etc.) também são adicionados em quantidades correspondentes, mantendo a estabilidade da austenita. A adição de molibdênio, que aumenta o cromo equivalente, contribui para melhorar a resistência à corrosão. Se o nitrogênio, que é estabilizante da austenita, for adicionado, aumenta-se o cromo ou o molibdênio, então a resistência à corrosão também é aumentada. Com pequenas exceções, essa é a lógica do projeto de um aço inoxidável de grau austenítico. O silício é usado para promover a resistência à oxidação e a resistência à corrosão em meios ácidos. O cobre, para promover resistência ao ácido sulfúrico. As terras raras formam uma película mais resistente à oxidação. O nióbio aumenta a resistência à fluência. Enxofre e selênio melhoram a usinabilidade [6].

De forma geral, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma boa combinação de elevadas propriedades mecânicas com resistência à corrosão. No entanto, quando expostos a ambientes contendo hidrogênio, podem sofrer fragilização devido à interação deste com a sua microestrutura.

2.1.1. Martensita e Austenita

A formação de martensita à temperatura ambiente é, termodinamicamente, possível, mas a força motriz para sua formação pode ser insuficiente para que ela se forme espontaneamente. Entretanto, como a martensita se forma a partir da austenita instável por um mecanismo de cisalhamento, sem difusão, ela pode ocorrer se o cisalhamento for promovido mecanicamente por forças externas [6].

A Figura 2 apresenta os padrões de difração por raios X de amostras de um aço inoxidável austenítico metaestável após passar por sucessivas etapas de laminação a frio (LF) e de recozimento. Em solução sólida (amostra A), apenas a fase austenita (γ) está presente. No entanto, após a primeira etapa de laminação a frio (amostra B), vários picos de difração correspondentes à martensita α' podem ser observados, sugerindo que a deformação a frio da austenita induziu a formação de martensita α' . Este comportamento se repete nas etapas subsequentes de deformação a frio e recozimento [9].

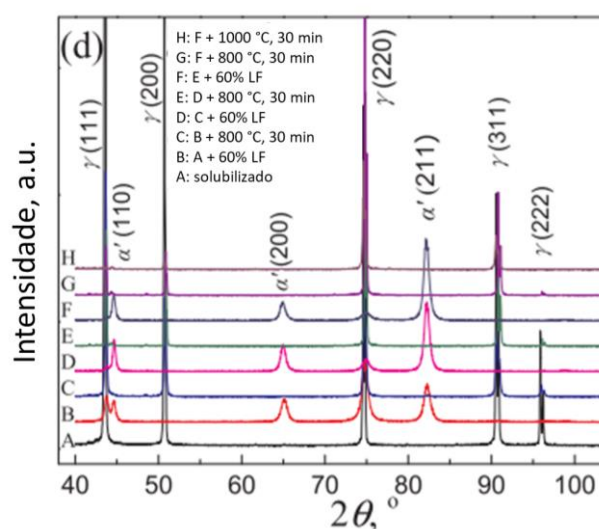


Figura 2: Padrões de difração de amostras de um aço inoxidável austenítico metaestável após sucessivas etapas de laminação a frio e recozimento. (Adaptado de [9])

Em [10], observou-se que, para o aço 304LN solubilizado e recozido, a formação da martensita induzida pela deformação estaria ainda relacionada à taxa de deformação. Onde, quanto menor a taxa de deformação mais martensita α' é formada.

Apesar do refino do tamanho de grão e a formação de defeitos induzidos pela deformação, a razão física para o aumento da resistência de aços inoxidáveis austeníticos deformados plasticamente é a formação de martensita induzida pela deformação, resultando em uma redução significativa da ductilidade [8].

A estabilidade da austenita pode ser avaliada pela temperatura M_{d30} , cujo cálculo é mostrado na Equação (1) [6].

$$\begin{aligned} M_{d30}(^{\circ}C) = & 551 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) \\ & - 13,7(\%Cr) - 29(\%Ni + Cu) - 18,5(\%Mo) \\ & - 68(\%Nb) - 1,42(GS - 8) \end{aligned} \quad (1)$$

Esta é a temperatura na qual 50% da austenita é transformada em martensita com 30% de deformação verdadeira. Nota-se que mesmo elementos que são equivalentes de cromo na formação da ferrita são estabilizadores da austenita, pois impedem a formação de martensita. No entanto, esta análise refere-se a ligas homogêneas. Para ligas heterogêneas, como quando são sensibilizadas ou quando ocorre segregação de soluto a partir da soldagem, a equação se aplica em uma escala microscópica. As zonas sensibilizadas (isto é, as regiões próximas dos contornos de grãos onde há precipitação de carbonetos de cromo) terão uma tendência muito maior para se transformar em martensita [6].

Em [11], observou-se no aço austenítico 304L que, em regiões onde há empobrecimento de Ni devido à não homogeneidade da liga, a austenita se apresentou menos estável, formando martensita α' . Após tratamento térmico, com a liga homogênea, a estabilidade da austenita foi recuperada.

A martensita pode estar presente com duas morfologias diferentes, a α' (CCC, ferromagnética) e a ε (HC, paramagnética). A formação da martensita ε e/ou α' está relacionada com a energia de falha de empilhamento da liga [6]. Em ligas com baixa energia de falha de empilhamento, a formação da martensita ε é favorecida. A estrutura CFC, da austenita, deforma por escorregamento entre os

planos (111). Sendo assim, o escorregamento causa uma mudança no arranjo dos átomos de ABCABC para ABCA/CAB, resultando na estrutura HC. Com menores energias de falha de empilhamento, isto ocorre mais rápido, predominando ε .

A formação da martensita α' (CCC) pode ocorrer a partir da martensita ε (HC):



Ou nuclear a partir de maclas de deformação [11]:



A estabilidade da austenita é afetada também pela presença de hidrogênio em solução. Observou-se, no aço inoxidável austenítico 304, a transformação da austenita (CFC) para martensita ε promovida por alta concentração de hidrogênio, tanto produzida por carregamento catódico quanto por H_2 gasoso. Durante a desgaseificação, a martensita ε transforma-se em α' devido à mudança no estado de tensão. Esta martensita formada (α') é suscetível à fragilização pelo hidrogênio [12].

2.1.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades de tração no estado recozido estão relacionadas com a composição. Os aços inoxidáveis austeníticos não têm limite de escoamento definido, então, usa-se o *off-set* de 0,2. Desta forma, verifica-se que a 40% da tensão de escoamento (0,2%) pode haver deformação. Como regra geral, o comportamento com menos da metade da tensão de escoamento é considerado totalmente elástico e tensões abaixo de dois terços da de escoamento produzem deformação plástica insignificante. Esse comportamento quase elástico é uma

consequência dos muitos sistemas de escorregamento ativos na estrutura CFC [6].

As propriedades de tração dos aços inoxidáveis austeníticos com austenita instável, ou seja, aquelas com temperatura de M_{d30} , Equação (1), próxima à temperatura ambiente, são muito dependentes da taxa de deformação. Isto é devido à influência do aquecimento adiabático durante os testes, aumentando a estabilidade da austenita. Ensaios executados com temperatura constante, seja por uma baixa taxa de deformação ou pelo uso de dissipadores de calor, produzem menores resistências à tração. Kundu *et al.* (2020) avaliaram o efeito da taxa de deformação na evolução da microestrutura do aço inoxidável austenítico 304LN. Eles verificaram que a densidade e a taxa de formação de martensita induzida por deformação (α') diminuem com o aumento da taxa de deformação [10]. Ou seja, os valores de resistência à tração não devem ser considerados como absolutos, mas um resultado que pode ser significativamente alterado por mudanças no procedimento de teste, mesmo com normas e padrões aceitos [6]

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelente tenacidade, sua resistência ao impacto à temperatura ambiente é bastante alta. O que já é esperado considerando o seu elevado alongamento. E, ainda, estes aços não apresentam uma temperatura de transição dúctil-frágil. Novamente, isso se deve aos vários sistemas de deslizamento na estrutura CFC e ao fato de que eles não requerem ativação térmica. Isso faz com que os aços inoxidáveis austeníticos sejam largamente utilizados em aplicações criogênicas [6, 13].

A Figura 3 mostra a resistência ao impacto de diferentes tipos de aços inoxidáveis.

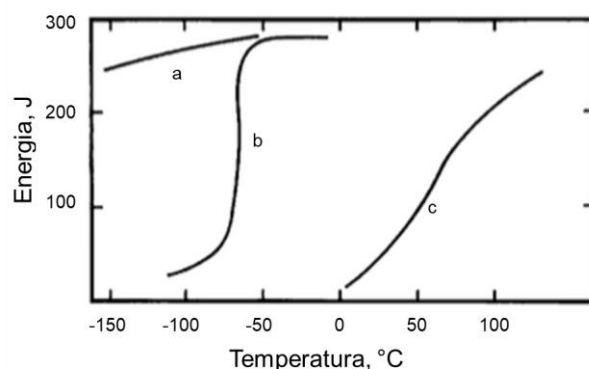


Figura 3: Variação da resistência ao impacto com a temperatura para aços inoxidáveis (a) austeníticos, (b) duplex e (c) ferríticos. (Adaptado de [6])

2.1.3. Precipitação de Carbonetos

O carbono é normalmente considerado como uma impureza indesejada no aço inoxidável austenítico. Enquanto estabiliza a estrutura da austenita, tem uma grande afinidade termodinâmica pelo cromo. Devido a essa afinidade, os carbonetos de cromo, $M_{23}C_6$, formam-se sempre que o carbono atinge níveis de supersaturação na austenita e as taxas de difusão sejam suficientes para que o carbono e o cromo segreguem e formem precipitados [6].

Em baixas temperaturas, a difusão do carbono e do cromo são muito baixas nestes aços, no entanto, em temperaturas elevadas, tal como em processos de soldagem, a difusão aumenta. E, devido à elevada energia associada com os defeitos no contorno de grão, a difusão é muito mais rápida nesta região do que no seu interior, promovendo a precipitação dos carbonetos e, consequentemente, empobrecendo os contornos de grão do cromo em solução [6].

A redução local de cromo é tal que o nível de cromo pode se tornar baixo o suficiente para que o aço deixe de ser inoxidável naquela região e a resistência à corrosão seja muito menor do que na área ao redor. Esta região, por ser pobre em cromo, é composta de uma austenita instável e é bastante propensa à formação de martensita [6, 9].

É importante observar que, em qualquer estado sólido, a formação de precipitados ricos em cromo necessariamente causa empobrecimento local de cromo e uma perda de resistência à corrosão.

Para homogeneizar o material e eliminar essas zonas empobrecidas em cromo por difusão, é necessário um tratamento térmico muito mais longo do que o período necessário para sua formação. Isto é evidente não só para os carbonetos, mas também para os óxidos. Abaixo das camadas de óxidos ricas em cromo, há uma camada empobrecida em cromo e com menor resistência à corrosão.

2.1.4. Aço Inoxidável Austenítico P550

Aços inoxidáveis austeníticos, em geral, apresentam ótimas resistência à corrosão, ductilidade e soldabilidade. Mas, em relação à resistência mecânica, são necessárias algumas modificações para atender os requisitos de determinadas aplicações. Além disto, são aços caros devido ao alto teor de elementos de liga, como o níquel [14].

A substituição de níquel pelo manganês e a adição de nitrogênio provoca aumento da resistência mecânica por solução sólida nestes aços sem comprometer a resistência à corrosão [14].

O aço inoxidável austenítico P550 é uma liga cromo-manganês-nitrogênio, com composição aproximada de 18% de cromo, 19,5% de manganês e 0,5% de nitrogênio. Na condição trabalhado a frio, apresenta tensão de escoamento e de resistência de 960 MPa e 1100 MPa respectivamente e dureza Brinnel 340 BHN (37 HCR) [14]. Quanto à corrosão, conforme a Equação (4), este aço pode apresentar um PREN (*pitting resistance equivalent number*) em torno de 27 (com 0,2% de molibdênio).

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (4)$$

A Tabela 1 apresenta os valores de PREN para diferentes classes de aços inoxidáveis.

Tabela 1: Valores de PREN para diferentes classes de aços inoxidáveis.

Aço	PREN
P550	27
UNS S31600	25
UNS 31803	33
UNS 32750	42

O diagrama de fases de equilíbrio do sistema ferro-manganês (

Figura 4) mostra que o aumento do teor de manganês expande significativamente o campo da austenita (até pouco mais de 40% de manganês). Sendo assim, o manganês pode ser adicionado como estabilizador da austenita em substituição ao níquel.

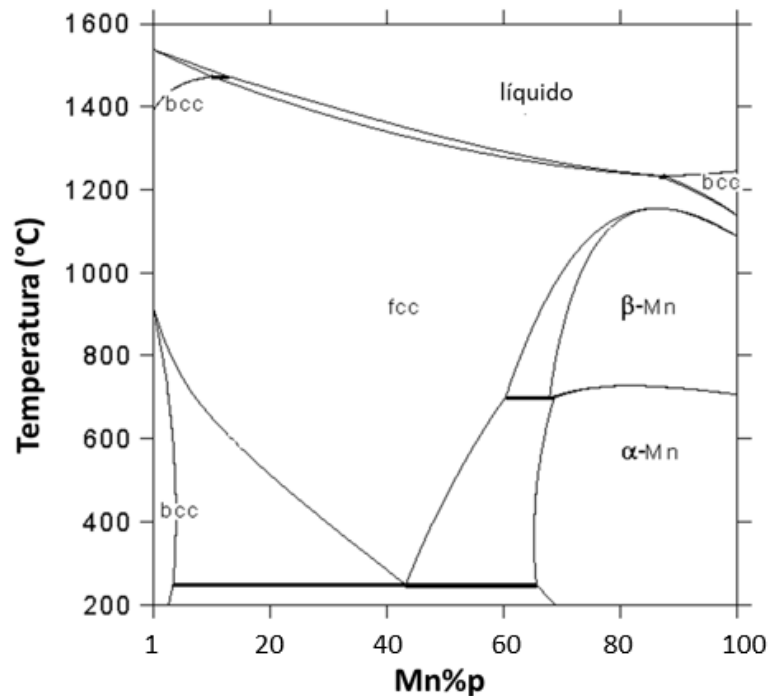


Figura 4: Diagrama de fases Fe-Mn. (Adaptado de [15])

O nitrogênio, nestes aços, além de agir como estabilizador da austenita, aumenta a resistência mecânica, por meio do mecanismo de solução sólida intersticial e também pela redução do tamanho do grão austenítico, o que permite o aumento da tensão de escoamento sem prejuízo da tenacidade [7, 14]. Outro efeito importante é que o nitrogênio contribui para uma distribuição homogênea dos elementos, como o cromo, melhorando a resistência à corrosão [7]. No entanto, a solubilidade do nitrogênio no ferro é bastante limitada, podendo ser aumentada através da adição de elementos tais como cromo e manganês [16].

O aço P550 vem sendo aplicado em serviços de perfuração de poços de petróleo em colares de perfuração (*drill collars*), o que requer um entendimento

do seu comportamento quando permeado pelo hidrogênio e das consequências da interação com a sua microestrutura [17, 18]. Considerando a escassez de bibliografias neste sentido, este trabalho busca preencher parte desta lacuna.

2.2. Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex contêm em torno de 22% de cromo e teores de níquel que variam entre 2% e 8%, e utilizam também o nitrogênio como elemento estabilizador da austenita [19]. São caracterizados pela estrutura ferrítico-austenítica, chamada de duplex, pois se espera que as fases sejam aproximadamente 50% ferrita e 50% austenita.

Quanto à resistência à corrosão localizada, apresentam valores de PREN maiores do que os austeníticos, cujo valor pode ser calculado pela Equação (4).

Seu comportamento mecânico é intimamente relacionado às características das duas fases presentes na sua estrutura, a ferrítica e a austenítica, resultando em elevados valores de alongamento, na ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos, mínimo em torno de 25%. E, ainda, apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente. A tenacidade, no entanto, está limitada pela fração volumétrica e distribuição da ferrita [20].

Devido ao efeito do refino de grão obtido pela estrutura ferrítico-austenítica e ao endurecimento por solução sólida, estes aços apresentam resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos [20]. No entanto, podem estar sujeitos à perda desta resistência quando fragilizados ao serem expostos a ambientes com excesso de hidrogênio.

2.2.1. Precipitação de Fases Intermetálicas

Além das fases ferrítica e austenítica, os aços duplex sofrem influência das segundas fases que, de forma geral, diminuem a resistência mecânica e à corrosão, e podem se formar durante os processos de soldagem, tratamentos térmicos e deformação plástica. A Figura 5 apresenta o diagrama TTT (tempo-

temperatura-transformação) de um aço inoxidável duplex típico, onde é possível observar a faixa de temperatura em que as diversas fases podem se formar [21].

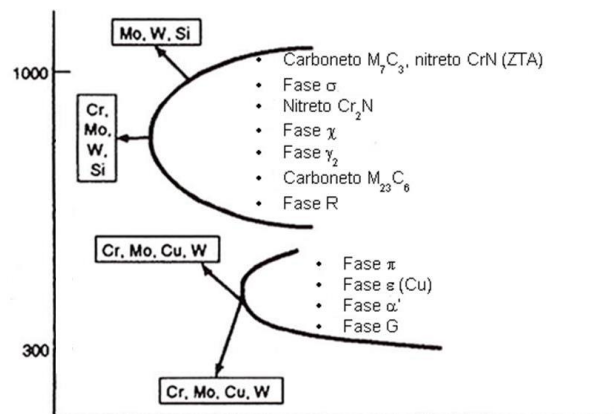


Figura 5: Diagrama TTT esquemático para precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex. (Adaptado de [21])

2.3. Resistência à Corrosão

Corrosão é a degradação eletroquímica de um material, principalmente em ligas metálicas, devido à interação com o meio ambiente e é caracterizada pela remoção de átomos da superfície para formar novos compostos [22].

Aços inoxidáveis apresentam alta resistência à corrosão em diferentes meios. Essa resistência se deve à formação de um filme fino passivo muito estável e resistente de óxido de cromo na sua superfície, atuando como uma barreira física às degradações do meio. A formação deste filme passivo ocorre instantaneamente quando em contato com o oxigênio do ambiente. No entanto, os aços inoxidáveis podem sofrer outros tipos de corrosão em ambientes severos. Uma destas formas de corrosão é por pites, onde ocorre a dissolução localizada da camada passiva, tornando o aço suscetível naquela região, potencializando a sua degradação num meio altamente corrosivo, como em soluções ácidas contendo haletos, brometos ou cloretos [23].

A Figura 6 apresenta o mecanismo de corrosão por pites do aço inoxidável duplex S31803 submetido a diferentes concentrações de HCl. Observa-se que, para a concentração de 0,1 mol/L de HCl, ocorre a dissolução da camada passiva, mas ela se recupera devido à sua excelente habilidade de passivação. No entanto, para uma maior concentração, 0,137 mol/L de HCl, o ataque pelos

íons Cl^- se torna mais severo, reduzindo a estabilidade do filme passivo e iniciando a corrosão por pites [24].

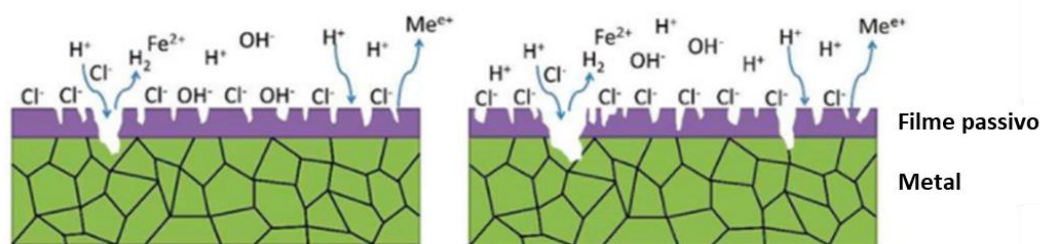


Figura 6: Mecanismo de corrosão por pites no aço inoxidável duplex S31803 em meio contendo (a) 0,1 mol/L HCl e (b) 0,137 mol/L HCl. (Adaptado de [24])

Da mesma forma, em [23], para o aço inoxidável austenítico 304, observou-se que o aumento na concentração de HCl provoca uma instabilidade da camada passiva, resultando na formação e propagação de pites de corrosão.

Quanto aos aços inoxidáveis austeníticos cromo-mangânese-nitrogênio, falhas por corrosão sob tensão foram reportadas em colares de perfuração em ambiente contendo cloretos [14]. Estes aços apresentam menor teor de cromo e nitrogênio do que o aço P550 especificamente, portanto menor PREN.

Em aços que contêm tanto carbono quanto nitrogênio na sua composição, tal como o P550, propõe-se que há uma barreira para a formação de nitretos e carbonetos. Como mostra na Figura 7, ambos os elementos assumem posições em sítios octaédricos da rede, mas em diferentes localizações. O carbono assume a posição a 90° enquanto o nitrogênio se localiza a 180° , o que cria uma estrutura altamente ordenada, intercalando os elementos intersticiais. Esta estrutura ordenada diminui a habilidade do carbono e do nitrogênio de se difundirem a distâncias suficientes para criar embriões de tamanho de raio crítico para nucleação de carbeto ou nitreto. Aglomerados que estão abaixo do tamanho crítico para nucleação, são termodinamicamente instáveis e, portanto, dissolvem-se na matriz sem formar precipitados [5].

- Átomos de nitrogênio na posição Fe_{2-180}
- Átomos de carbono na posição Fe_{2-90}
- Átomos de ferro nas posições da rede CFC
- Átomos de ferro nas posições escondidas da rede CFC

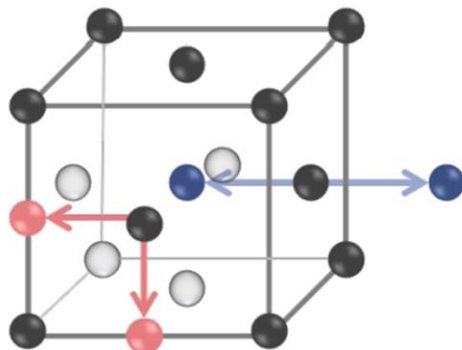


Figura 7: Sítios octaédricos ocupados pelo carbono e o nitrogênio na rede CFC.
(Adaptado de [5])

2.4. O Hidrogênio nos Aços

O hidrogênio é um elemento não metálico que possui elevada mobilidade através da rede cristalina dos materiais metálicos, caracterizado pelo mecanismo de difusão intersticial, devido, em grande parte, ao átomo de hidrogênio apresentar um tamanho significativamente menor do que os átomos metálicos. O coeficiente de difusão do hidrogênio em materiais ferrosos apresenta diferentes valores de acordo com o tamanho, geometria e características de interstícios da rede cristalina. Na rede cúbica de corpo centrado (CCC), por exemplo, a difusão é mais rápida do que na cúbica de face centrada (CFC). A Figura 8 apresenta os sítios octaédricos e tetraédricos encontrados nas células unitárias das estruturas CFC e CCC [25].

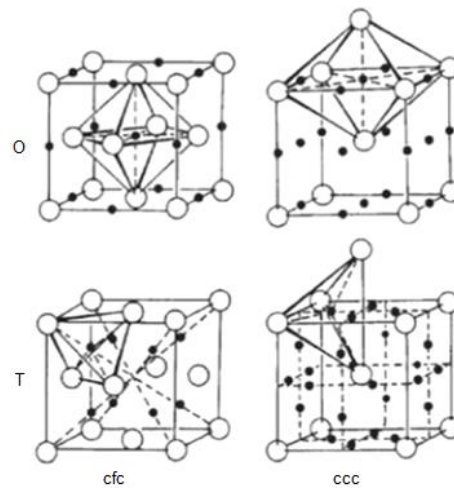


Figura 8: Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) das redes cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). (Adaptado de [25])

Observa-se que o interstício octaédrico da estrutura CCC está no centro da face entre as duas células unitárias, espaço que comporta um átomo de apenas 0,014 nm de diâmetro. Por outro lado, o interstício octaédrico da estrutura CFC comporta um átomo de maior tamanho, que pode apresentar um diâmetro de até 0,052 nm, quase quatro vezes maior do que para a ferrita CCC. O fato do interstício octaédrico da austenita CFC estar no centro da célula unitária explica este aumento do espaço disponível. Sendo assim, o hidrogênio possui elevada solubilidade na austenita, uma vez que a estrutura CFC consegue dissolver átomos maiores em seus interstícios octaédricos, resultando em um menor tensionamento elástico se comparado à estrutura CCC da ferrita [26]. No entanto, a presença do hidrogênio na rede cristalina, cujo raio é da ordem de 1 Å, ou 0,1 nm, gera um tensionamento elástico na rede, em quaisquer que sejam as posições ocupadas [27].

A Figura 9 mostra o gráfico da solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura e alotropia, para uma pressão de 1 atm. Pode ser observado o efeito da estrutura cristalina na solubilidade do hidrogênio no ferro. De modo geral, observa-se que a solubilidade aumenta com a temperatura, o que é esperado devido ao aumento da agitação térmica dos átomos. No entanto, os valores de solubilidade apresentam saltos abruptos, os quais ocorrem associados às transformações de fase: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ ou $\delta \rightarrow$ líquido.

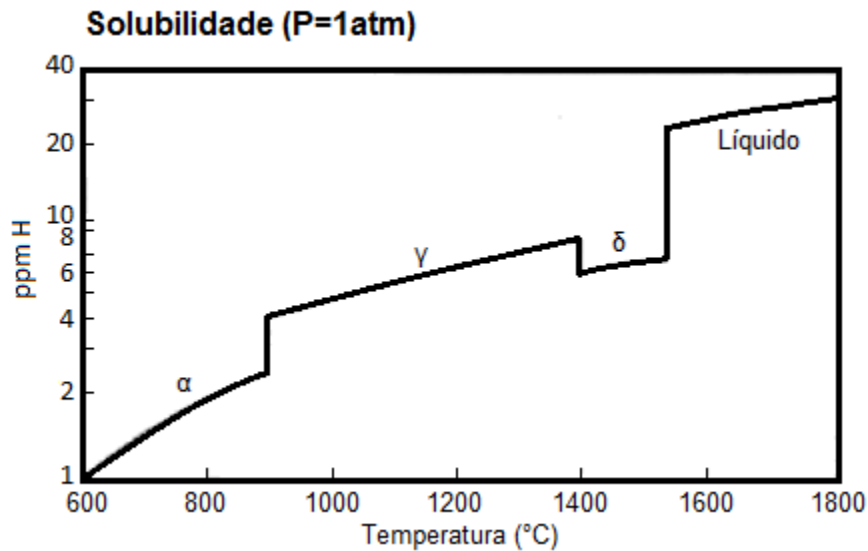


Figura 9: Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura. (Adaptado de [28])

A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ promove um aumento no valor da solubilidade do hidrogênio, o que pode facilmente ser entendido, já que a austenita dispõe de espaços intersticiais maiores, podendo acomodar os átomos com mais facilidade. Por outro lado, a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ implica em uma queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à forma ferrítica, cujos espaços intersticiais são menores, dificultando a acomodação do átomo de hidrogênio na rede cristalina mesmo em temperaturas elevadas [28].

É importante ressaltar que, independentemente da fase, a presença de defeitos (contornos de grãos e subgrãos, discordâncias, novas fases e precipitados – como a martensita α' formada por deformação –, bandas de deformação) pode afetar significativamente a solubilidade do hidrogênio e, consequentemente, a resistência do metal à fragilização [29].

2.4.1. Interação Metal-Hidrogênio Gasoso

As etapas que caracterizam as reações entre o gás hidrogênio e os metais são a adsorção e a dissociação. O gás hidrogênio é adsorvido na superfície e em seguida a dissociação da molécula ocorre. Em sequência, o hidrogênio

atômico é absorvido, difundindo-se para dentro do metal e interagindo com os defeitos da rede cristalina, podendo ser aprisionado ou reagir quimicamente [30]. A Figura 10 apresenta as etapas de dissolução do hidrogênio no metal.

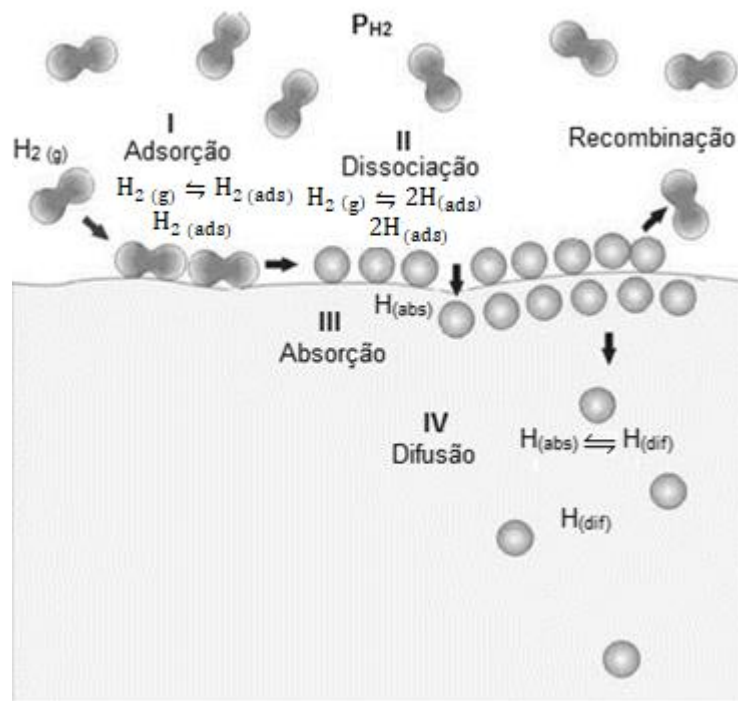


Figura 10: Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir da fase gasosa. (Adaptado de [31])

A lei de Sievert, Equação (5), expressa a concentração de hidrogênio gasoso que está em equilíbrio com o que está dissolvido na rede metálica:

$$\frac{1}{2} H_2 = H_{\text{dissolvido na rede}} \quad (5)$$

2.4.2. Interação Metal-Hidrogênio em Meio Aquoso

Em um processo corrosivo aquoso, a entrada de hidrogênio se inicia na forma iônica H^+ , como mostrado na Figura 11. Por efeito da liberação de elétrons na oxidação do material, o íon H^+ sofre redução na superfície catódica e passa diretamente à forma atômica, adsorvida. As demais etapas de difusão e interação do átomo com a rede são similares às da Figura 10 [32].

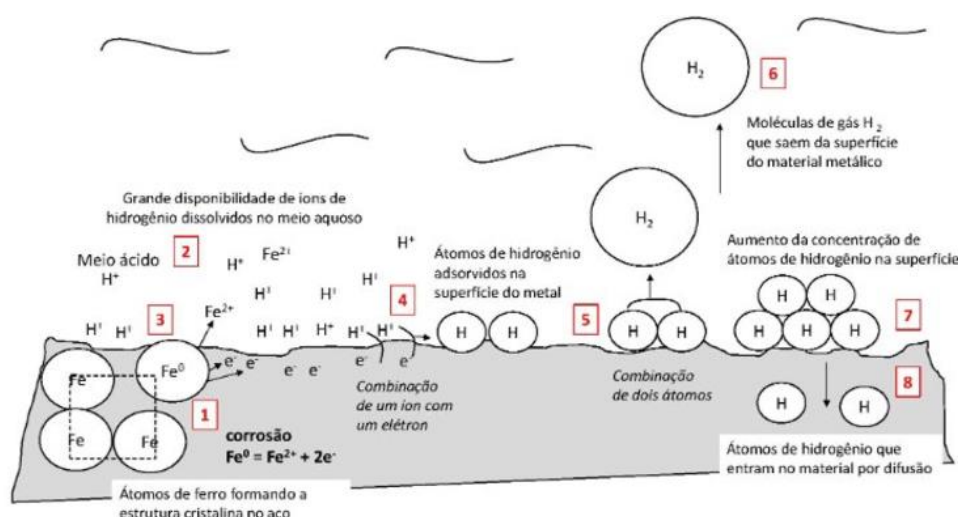


Figura 11: Etapas de entrada do hidrogênio nos aços em um processo corrosivo. (Adaptado de [32])

Em ambientes contendo H_2S (ambientes *sour*), potencialmente fragilizantes, a etapa de recombinação do hidrogênio para formar um gás e evoluir para o meio é inibida pela presença do H_2S e a concentração de hidrogênio na superfície cresce, intensificando a entrada deste na rede cristalina do material por difusão [32].

A proteção catódica, seja por ânodos de sacrifício ou por corrente impressa, também favorece a geração de hidrogênio pela redução do meio. Neste caso, a concentração de hidrogênio na superfície é menor (e a quantidade que difunde para o material também), pois se cria um fluxo contínuo de geração de hidrogênio atômico na superfície e a formação de H_2 após sua recombinação. A Figura 12 apresenta as etapas de entrada do hidrogênio nos aços na proteção catódica [33].

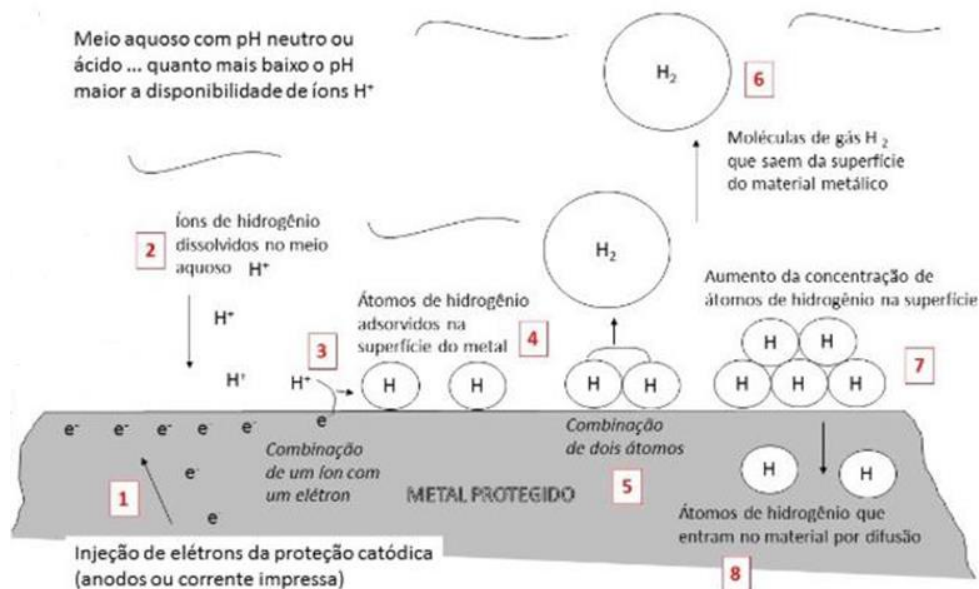


Figura 12: Etapas de entrada do hidrogênio nos aços na proteção catódica. (Adaptado de [33])

2.4.3. Interação do Hidrogênio com a Microestrutura

Quando o H interage com uma microestrutura, seja na forma protônica, atômica ou molecular, este será provavelmente segregado para os defeitos da rede cristalina. Os defeitos do reticulado cristalino de um metal puro compreendem qualquer tipo de descontinuidade, podendo ter características pontuais (lacunas, solutos substitucionais, solutos intersticiais), lineares (discordâncias), superficiais e volumétricas (contornos intergranulares, interfásicos, maclas) [25]. A Figura 13 ilustra de modo esquemático as principais formas de interação do hidrogênio com os defeitos na rede cristalina do aço [31].

Estes defeitos podem reduzir as tensões induzidas pelo hidrogênio na rede, resultando em sua permanência nesses sítios, funcionando assim como sítios aprisionadores do hidrogênio [26, 34].

Os sítios aprisionadores, ou de captura, de H podem ser definidos como reversíveis, quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador ou irreversível no caso contrário [35]. Eles apresentam diferentes graus de ocupação, que é a capacidade de aprisionar uma determinada quantidade de soluto. Sendo assim, o aprisionamento dos

átomos de hidrogênio nos sítios de captura pode alterar sua solubilidade no metal [36].

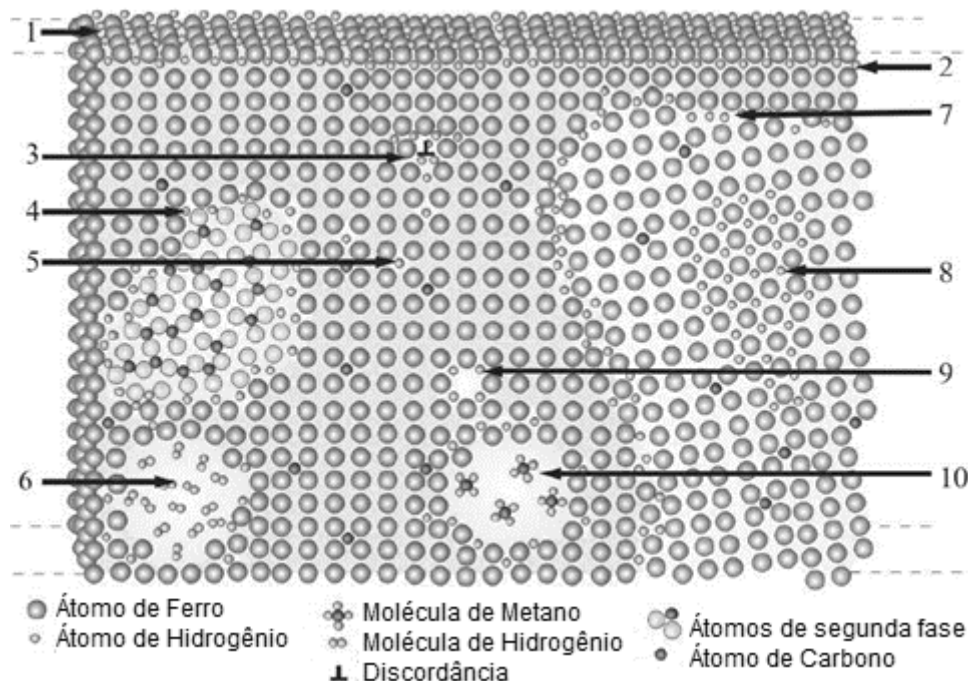


Figura 13: Hidrogênio nos aços. (1) adsorvido; (2) absorvido; (3) em uma discordância; (4) na interface de um precipitado; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) recombinando em um vazio; (7) no contorno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano em um vazio. (Adaptado de [31])

Interação do hidrogênio com lacunas e discordâncias

A deformação a frio influencia diretamente na difusibilidade e solubilidade do H nos metais e ligas, uma vez que gera defeitos como discordâncias e lacunas que funcionam como sítios de aprisionamento. Quanto maior é a deformação no metal, maior é a quantidade de discordâncias e lacunas geradas, aumentando o número de sítios aprisionadores [37], consequentemente, aumentando a suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio.

A Figura 14 apresenta curvas do fluxo de hidrogênio em função do tempo para o aço API P-110 [30] no estado como recebido e com 60% de deformação em 25°C e 35 °C. Trata-se de um aço martensítico, com estrutura e propriedades mecânicas bastante diferentes dos aços estudados neste trabalho.

No entanto, estes resultados são mostrados aqui para ressaltar a importância na observação deste tipo de defeito ao estudar a permeação pelo hidrogênio.

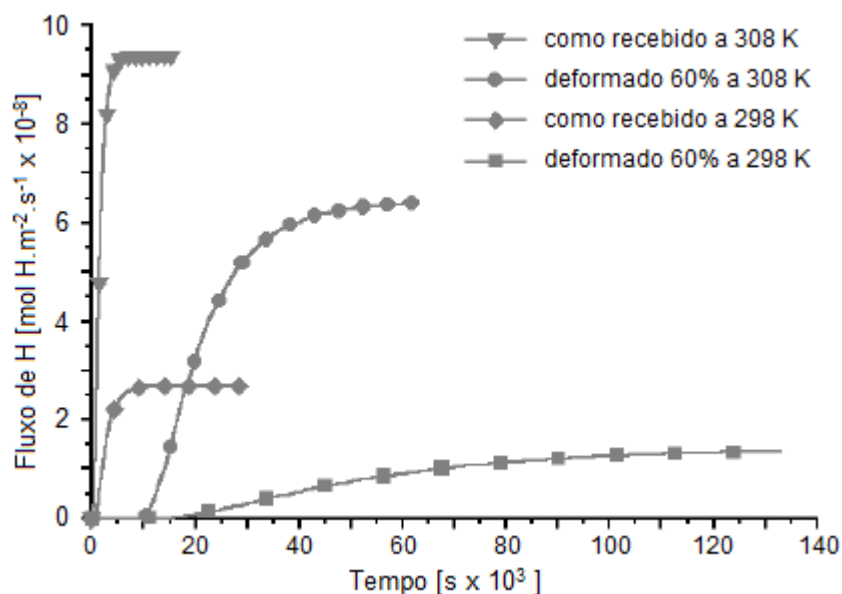


Figura 14: Fluxo de hidrogênio em função do tempo para um aço API P-110. (Adaptado de [30])

Comparando as curvas, nota-se que o fluxo de hidrogênio é maior e a cinética muito maior na amostra como recebida do que naquela deformada 60%. Os parâmetros da permeação do hidrogênio - difusibilidade, solubilidade e permeabilidade - em função da temperatura e do grau de deformação sofrido pelo material estão mostrados na Tabela 2 [30].

Tabela 2: Parâmetros de permeação do hidrogênio - difusividade aparente, solubilidade aparente e permeabilidade - para um aço API P-110 em função do grau de deformação e da temperatura. (Adaptado de [30])

Tipo de Amostra	Temperatura (K)	Difusibilidade ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Solubilidade (ppm)	Permeabilidade ($\text{mol} \cdot \text{H} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Como recebido	298	$4,1 \times 10^{-11}$	$0,7 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-11}$
Como recebido	308	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$9,4 \times 10^{-11}$
Deformado	298	$4,8 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-11}$

60%				
Deformado 60%	308	$6,2 \times 10^{-12}$	$13,2 \times 10^{-1}$	$6,4 \times 10^{-11}$

No entanto, de acordo com [38], para aços inoxidáveis austeníticos, a permeação do hidrogênio não é significativamente afetada pelo trabalho a frio, ou seja, o aprisionamento por discordâncias não é tão evidente, como mostra o gráfico da Figura 15.

Em outro estudo [39], observou-se que a deformação a frio do aço inoxidável austenítico 304L provoca a transformação da fase austenítica instável em martensita α' . A difusividade do hidrogênio é da ordem de quatro vezes maior na martensita em comparação à austenita. Sendo assim, a martensita atua como um caminho preferencial para a difusão do hidrogênio na rede, aumentando a difusividade e mascarando o efeito de aprisionamento das lacunas e discordâncias geradas na deformação, Figura 16.

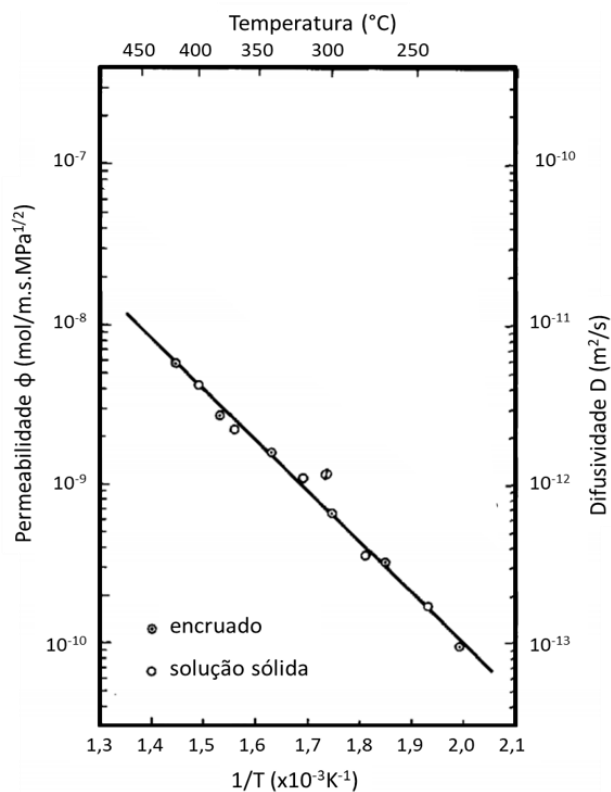


Figura 15: Dependência da permeabilidade, Φ , com o inverso da temperatura para o aço inoxidável austenítico 21Cr-6Ni-9Mn nas condições encruado e recozido. (Adaptado de [38])

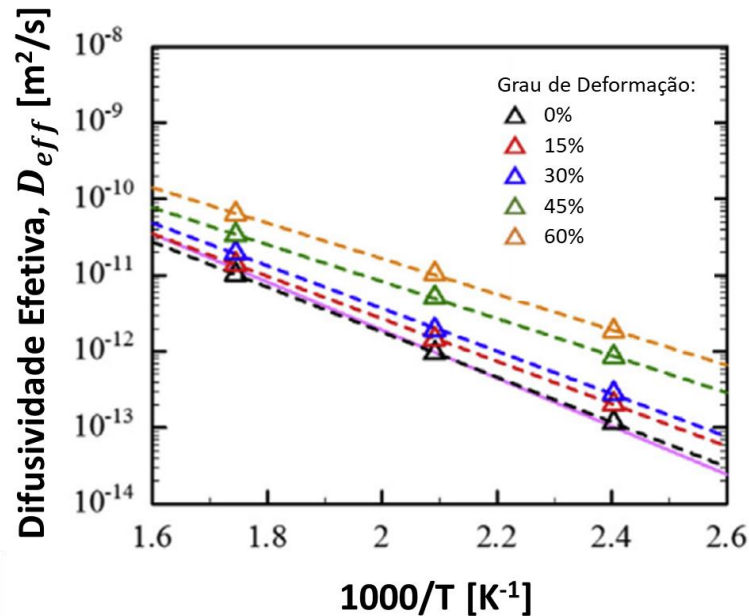


Figura 16: Dependência da difusividade aparente, D_{eff} , com o inverso da temperatura para o aço inoxidável austenítico 304L na condição encruado. (Adaptado de [39])

Interação do hidrogênio com os contornos de grão

A difusibilidade e a permeabilidade do hidrogênio nos materiais metálicos são dependentes do tamanho de grão. Quanto menor o tamanho de grão, maior a difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio. Isso se deve ao fato de que grãos menores representam circuitos mais curtos para a difusão de impurezas do que grãos de tamanho maior [37, 40].

A permeação de hidrogênio foi estudada [41] para um aço inoxidável austenítico 316L fabricado de duas formas diferentes: por fusão seletiva a laser (FSL), resultando em uma microestrutura celular de subgrãos de austenita com tamanho de grão de aproximadamente 480 nm; e por laminação a frio (LF), resultando em uma microestrutura austenítica com formação de martensita e tamanho de grão em torno de 11,28 μm (Figura 17). Os resultados mostraram que o hidrogênio difunde mais rápido no aço fabricado via FSL, ou seja, com menor tamanho de grão.

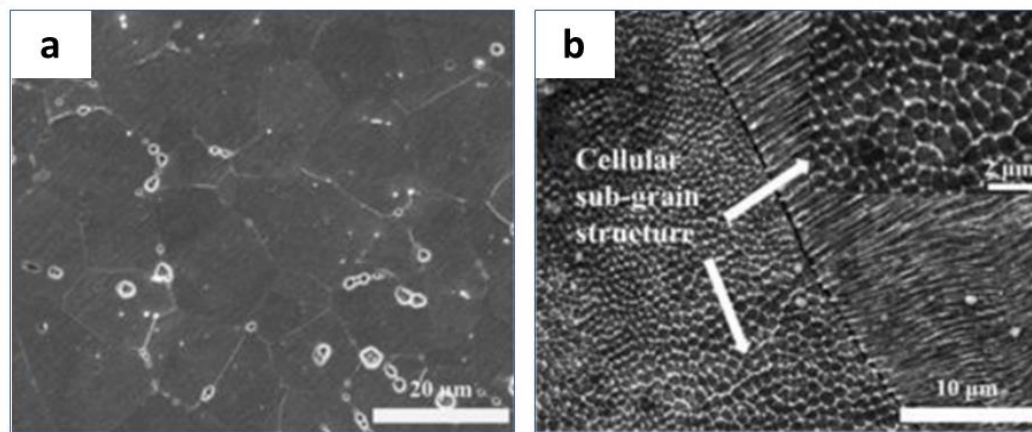


Figura 17: Micrografia por MEV do aço inoxidável austenítico 316L fabricado por (a) LF e (b) FSL. (Adaptado de [41])

Interação do hidrogênio com os elementos de liga

Elementos de liga presentes no material podem estar dispersos na matriz (em solução sólida) e/ou formando segundas fases (como precipitados coerentes ou incoerentes com relação à orientação cristalográfica da matriz), as quais atuam como obstáculos para a difusividade do hidrogênio [42].

Outro fator que influencia também a difusividade do hidrogênio é o raio atômico dos elementos de liga adicionados [42]. Isto porque, quanto maior a diferença entre o raio atômico do elemento soluto e do elemento que compõe a matriz, mais a matriz é distorcida e menor será a difusividade [37].

2.4.4. Efeito do Hidrogênio nos Aços

O hidrogênio pode apresentar diferentes efeitos nos aços dependendo da quantidade de hidrogênio dissolvida (concentração); do tipo de estrutura cristalina, incluindo matriz, inclusões, precipitados, fases; do nível de tensões e da temperatura. Além destes parâmetros, o efeito do H no material pode ser de natureza química como um ataque pelo hidrogênio, ou física (mecânica), como uma fragilização pelo hidrogênio.

Ataque pelo hidrogênio

Em longos períodos de exposição a uma atmosfera rica em hidrogênio, este é adsorvido, absorvido e, então, no interior do aço, pode reagir quimicamente formando metano na interface dos carbeto, o que provoca um forte aumento da pressão interna. O ataque pelo hidrogênio é uma reação que ocorre a temperaturas acima de 220 °C entre o hidrogênio e o carbono, na matriz do aço e em carbeto [43].

Em geral, a reação para formação de metano ocorre devido à decomposição de carbeto pelo hidrogênio. O carbono em solução sólida pode igualmente reagir com os átomos de hidrogênio e também formar metano de acordo com a reação [43]:



O ataque por hidrogênio é resultado de uma série de processos que começa com a difusão do hidrogênio, interação e dissolução de diferentes tipos de carbeto, formando metano e crescimento de vazios nos contornos de grãos.

O consumo de carbono da liga devido à formação de metano empobrece a matriz do aço, consumindo tanto os carbeto responsáveis pelo endurecimento quanto o carbono em solução sólida. É possível evitar o ataque pelo hidrogênio controlando a temperatura e pressão parcial de hidrogênio em serviço. As curvas de Nelson, apresentadas para diversos aços na Figura 18, foram propostas de modo a fornecer o limite de utilização dos aços sob atmosfera de hidrogênio e relacionam pressão parcial de hidrogênio com a temperatura [43].

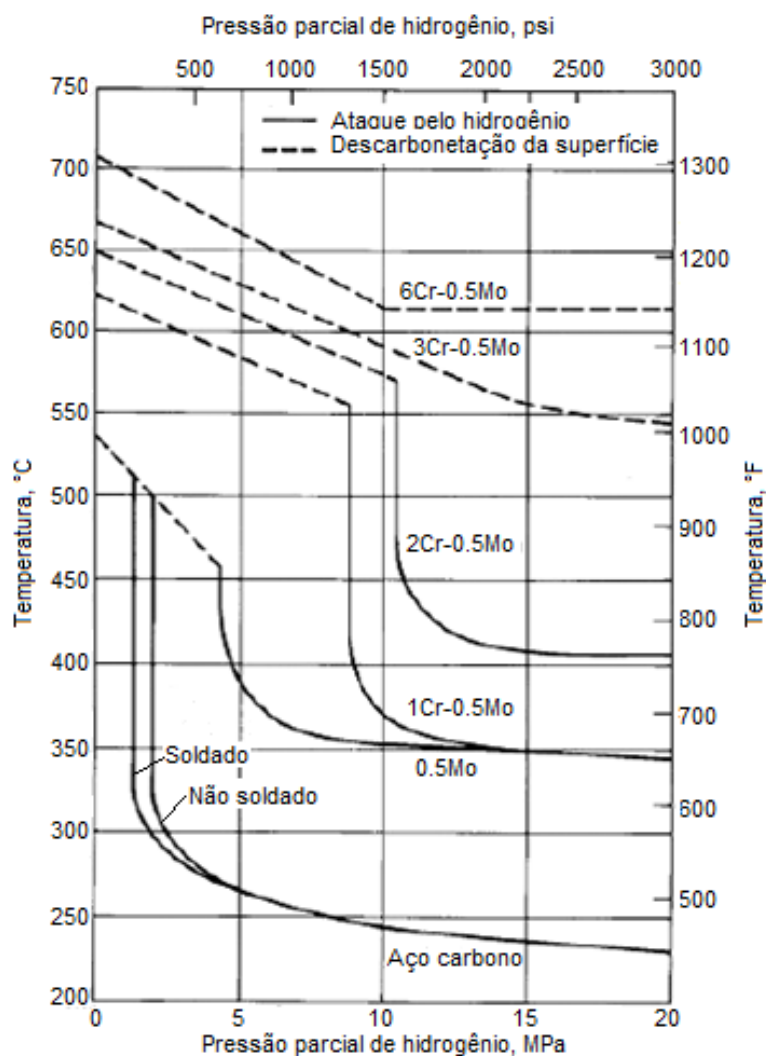


Figura 18: Curvas de Nelson para diversos aços. (Adaptado de [43])

Fragilização pelo hidrogênio

Enquanto o ataque pelo hidrogênio ocorre a altas temperaturas, a fragilização ocorre a temperaturas mais baixas, entre -33 e 150 °C, pressões relativamente baixas, de 0,1 a 16 MPa, e em ambientes onde existe a produção de hidrogênio [34].

A fragilização ocorre dependendo da quantidade e da forma como o hidrogênio entra no metal, podendo ser através do metal líquido fundido (na fundição ou através da soldagem) ou pela superfície, em processos eletroquímicos envolvendo deposição (eletrolítica), corrosão ou proteção catódica.

Quando a entrada ocorre de forma direta pela poça de fusão da solda, o hidrogênio é oriundo da dissociação da água presente como contaminante, provocando assim a trinca a frio caso existam condições de tensão, estrutura suscetível à fragilização e tensionamento, que pode ser residual de soldagem [44].

No entanto, a condição de pré-fragilização é reversível. Por exemplo, um aço martensítico suscetível à fragilização, que foi saturado com hidrogênio durante a soldagem, não sofrerá trincamento se for mantido em uma temperatura alta o suficiente para o hidrogênio sair antes de desenvolver um alto nível de tensões residuais e o provocar a fragilização.

Para que ocorra a absorção de hidrogênio pelo metal através de um processo eletroquímico, é necessário existir um meio aquoso e um determinado potencial químico na superfície do aço que promova a geração de hidrogênio atômico por uma reação catódica. Assim, o hidrogênio é adsorvido, absorvido, se difunde na rede cristalina e é aprisionado e acumulado em defeitos como discordâncias, lacunas, interface de precipitados, contornos de grão, entre outros, causando redução da ductilidade e fragilização [34, 44] caso existam condições onde a concentração de hidrogênio aumenta e o material seja suscetível.

Se houver um grande suprimento de hidrogênio, a sua solubilidade for baixa e a difusividade alta naquela microestrutura, como no caso dos aços ferríticos, o hidrogênio migra e se localiza nos aprisionadores até chegar a altas concentrações e formar as bolhas de gás. Ou então, o hidrogênio pode ser adsorvido na superfície do metal e difundir em pequenas distâncias, formando bolhas e empolamento próximo à superfície. Quando o hidrogênio se encontra no interior do metal, a força de ligação entre os átomos é reduzida, resultando em nucleação de trincas, que tendem a se propagar e provocar a fratura do material [34] caso este seja tensionado.

2.4.5. Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio

Diferentes mecanismos podem atuar para que ocorra a fragilização pelo hidrogênio nos aços e estes vêm sendo tema de muitos estudos [1, 2, 4, 21, 45,

46]. No entanto, a coexistência e a sinergia, bem como os efeitos destes mecanismos nos aços não estão completamente esclarecidos. A Tabela 3 apresenta um resumo dos modelos e mecanismos apresentados, bem como da combinação entre eles e os seus possíveis efeitos nos aços [47].

A ativação de um mecanismo de fragilização em particular e os seus efeitos na degradação das propriedades mecânicas em diferentes classes de aços depende de fatores tais como [47]:

- Microestrutura do material – densidade de defeitos e impurezas;
- Fonte de hidrogênio, absorção (efeitos de superfície), difusão, interação entre o hidrogênio e os diferentes aprisionadores;
- Quantidade de hidrogênio e sua distribuição e concentração no material;
- Fatores locais e globais de carregamento mecânico no ambiente em diferentes escalas.

A seguir, são abordados e discutidos os principais mecanismos de fragilização pelo hidrogênio propostos na literatura.

Teoria da Decoesão – HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion*)

Proposto em 1960 por Troiano [45] e posteriormente desenvolvido por Oriani [46], este mecanismo se baseia na hipótese de que o hidrogênio intersticial diminui a força de atração dos átomos através da dilatação da rede diminuindo a energia necessária para fratura. Ou seja, o hidrogênio diminui a barreira energética para decoesão dos contornos de grão ou dos planos de clivagem. Consequentemente, a fragilização é dependente da concentração de hidrogênio, uma vez que o pré-requisito para que ela ocorra é de que se atinja uma concentração crítica de hidrogênio no metal [47].

Lee *et al.* (2021) observaram a ocorrência do processo de decoesão causado pelo hidrogênio em aço inoxidável austenítico 304. Onde, o hidrogênio, ao atingir a solubilidade máxima na martensita α' , transformada a partir da austenita instável por deformação, difunde e se acumula nos contornos γ - α' . Quando é atingida uma concentração crítica nesta região, o hidrogênio promove a

decoesão da interface γ - α' e, então, inicia-se a nucleação e a propagação de trincas ao longo destes contornos de grão [11].

Teoria da Plasticidade Localizada – HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*)

Neste mecanismo, considera-se que o hidrogênio aumenta a mobilidade das discordâncias próximo à ponta da trinca em planos cristalográficos preferenciais, resultando em uma deformação plástica localizada suficiente para permitir o crescimento de trincas subcríticas, apresentando um aspecto frágil macroscopicamente [48].

Koyama *et al.* (2017), ao estudar o aço austenítico de alto manganês Fe-26Mn-11Al-1,2C, observaram que o aprisionamento do hidrogênio nas bandas de deslizamento promove um aumento do deslizamento ao longo dos contornos de grão, resultando em fratura dúctil nessa região. Mais especificamente, sugere-se que este confinamento do hidrogênio e consequente aumento da plasticidade resultam no aumento da densidade de lacunas, que, em seguida, são estabilizadas quando ocupadas por mais hidrogênio. Estas lacunas podem aglomerar nos contornos de grão e, então, formar nano vazios estáveis que podem coalescer gradualmente [49].

Teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção – AIDE (*Adsorption Induced Dislocation Emission*)

No AIDE, admite-se que o enfraquecimento da força das ligações átomo-metal pelo hidrogênio resulta na emissão de discordâncias na superfície da ponta da trinca, onde o hidrogênio é absorvido. Neste mecanismo, atribui-se o crescimento da trinca predominantemente à emissão de discordâncias, exatamente a partir da frente da trinca até os planos que a interceptam, favorecendo a abertura e o avanço da trinca [48].

Teoria da Formação de Vacâncias Induzida por Deformação Assistida por Hidrogênio – HESIV (*Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy*)

Neste mecanismo, entende-se que a deformação plástica causada pelo hidrogênio na ponta da trinca induz a formação de vacâncias que interagem com o hidrogênio e atuam como o principal componente na fragilização. Esta abordagem apresenta uma falha quando considera apenas a deformação plástica localizada induzida pelo hidrogênio como o mecanismo de fragilização presente e ignora o aumento da mobilidade das discordâncias [48, 50].

Teoria da Transformação de Fase Induzida pelo Hidrogênio – HIPT (*Hydrogen-Induced Phase Transformation*)

Como o próprio nome diz, este mecanismo explica a fragilização como causada por uma transformação de fase induzida pelo hidrogênio. Como em aços austeníticos quando há a formação da martensita α' nos grãos de austenita [51].

Ainda, a transformação pode ser causada pela degradação de uma fase de hidreto formada na austenita ou pela transformação de fase induzida pelo hidrogênio [51].

É importante salientar que, de modo geral, quando ocorre a fragilização pelo hidrogênio, não há apenas um mecanismo atuante, mas sim uma combinação de mecanismos. Este comportamento depende, entre outros fatores, da concentração de hidrogênio, da microestrutura do material e das condições de carregamento.

Tabela 3: Modelos de fragilização pelo H, mecanismos envolvidos e interações hidrogênio-deformação que ocorrem nos aços. (Adaptado de [47])

Modelo de Fragilização	Mecanismos Envolvidos	Interações e Processos Hidrogênio-Deformação
1. Plasticidade assistida pelo hidrogênio	HELP AIDE HESIV	<ul style="list-style-type: none"> – Aumento da mobilidade e velocidade das discordâncias, amolecimento do material, promoção de deslizamento planar e comportamento plástico localizado (HELP) – Nucleação e movimentação de discordâncias a partir da ponta da trinca devido à absorção de hidrogênio (AIDE) – Aumento da densidade e aglomerado de vacâncias (HESIV) – Aumento da plasticidade local (HELP, AIDE e HESIV)
2. Decoção assistida pelo hidrogênio	HEDE	<ul style="list-style-type: none"> – Enfraquecimento das ligações interatômicas – Redução local da força de coesão – Transição dúctil-frágil na concentração crítica de H – Aumento da fragilidade e da dureza
3. Plasticidade assistida pelo hidrogênio mediante decoção	HELP	<ul style="list-style-type: none"> – Movimento das discordâncias e aumento localizado da densidade de discordâncias e da concentração de H – Plasticidade (HELP) mediante fratura “frágil” (intergranular e quasi-clivagem) – Plasticidade (HELP) mediante decoção
4. Sinergia entre plasticidade e decoção assistida pelo hidrogênio	HELP + HEDE AIDE + (HELP/ HEDE)	<ul style="list-style-type: none"> – Ação simultânea de aumento da plasticidade e de decoção promovidos pelo H (HELP+HEDE) – Transição dúctil-frágil na concentração crítica de hidrogênio (HELP→HEDE) – Predominância de um dos mecanismos (HELP ou HEDE) dependendo da concentração de H e do estado de tensão do material – AIDE iniciando HELP ou HEDE
5. Transformação de fase induzida pelo hidrogênio	HIPT	<ul style="list-style-type: none"> – Formação de martensita α' induzida pelo H – Formação de hidretos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Foram utilizados dois tubos de aços inoxidáveis sem costura. Foram estudados os aços austenítico P550 e duplex S31803, cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 4 e na Tabela 5 respectivamente. As análises químicas foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica SpectroMaxx seguindo as recomendações da norma ASTM A 751 [52]. Não foi possível medir o teor total de Mn, pois, em todas as tentativas, o valor ultrapassou o padrão dos espectrômetros utilizados. De acordo com a literatura [5], este aço deve conter em torno de 21% de manganês.

É importante observar que há alguns desvios na composição química dos aços estudados em relação ao padrão comercial e normativo esperado e isto deve ser considerado na análise da microestrutura e das propriedades mecânicas.

3.2. Soldagem

Foram realizadas soldas autógenas na posição 2G pelo processo TIG conforme parâmetros apresentados na Tabela 6 e Figura 19. Foi utilizado um eletrodo de tungstênio com tório de 2,3 mm, garantindo melhor propriedade de ignição, maior estabilidade e condutibilidade de arco e maior condutibilidade elétrica. E, ainda, foram utilizadas lentes de gases com o objetivo de garantir um fluxo laminar do gás. Como gás de proteção, foi utilizado o argônio puro.

Para que a taxa de resfriamento fosse similar, o tubo do aço austenítico P550 foi usinado, resultando em um diâmetro de 8 mm, igual ao do aço duplex S31803. A Tabela 7 apresenta as medidas do chanfro soldado para os dois aços.

O aporte de calor (H) foi calculado de acordo com a Equação (7).

$$H = \frac{Tensão (V) \times Corrente(A)}{Velocidade \left(mm/s^2 \right)} \quad (7)$$

Foram realizadas análises quanto ao comportamento destes aços quando carregados por hidrogênio, com relação à sua microestrutura e resistência mecânica nas regiões do metal de base e da solda.

Tabela 4: Composição química do aço austenítico P550 estudado.

P550	Composição Química Medida %	Composição Química Padrão
Carbono (C)	0,026	< 0,06
Manganês (Mn)	>18,24	20,50 – 31,60
Nitrogênio (N)	0,53	> 0,60
Cromo (Cr)	20,17	18,30 – 20,00
Níquel (Ni)	1,36	> 1,40
Molibdênio (Mo)	0,90	> 0,50

Tabela 5: Composição química do aço duplex S31803 estudado.

S31803	Composição Química Medida %	Composição Química Padrão
Carbono (C)	0,097	< 0,030
Silício (Si)	0,58	1,00
Manganês (Mn)	0,83	2,00
Nitrogênio (N)	0,15	0,08 – 0,20
Cromo (Cr)	21,74	21,0 – 23,0
Níquel (Ni)	5,34	4,50 – 6,50
Molibdênio (Mo)	3,26	2,50 – 3,50

Tabela 6: Parâmetros de soldagem por TIG.

Parâmetro	Valor
Corrente	290 A
Tensão	10,5 V
Velocidade	158 mm/min
Eficiência	0,65
Aporte	0,75 kJ/mm



Figura 19: Imagem do equipamento de soldagem TIG, mostrando o posicionamento dos tubos a 2G dos aços inoxidáveis a) austenítico P550 e b) duplex S31803.

Tabela 7: Medidas do chanfro para os dois aços.

Parâmetro	Valor
Profundidade	2,4 mm
Abertura	6,0 mm
Abertura de fundo	5,0 mm
Espessura do tubo	8,0 mm

3.3. Caracterização Microestrutural

Foram utilizadas microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e eletrônica de transmissão (MET) na identificação das fases presente.

3.3.1. Microscopia Óptica

O microscópio óptico ZEISS AXIOSKOP, do Laboratório de Microscopia da Tecmetal Consultoria em Materiais, foi utilizado para a análise microestrutural. A preparação das amostras seguiu a metalografia tradicional, com uma sequência de lixamento com lixa de água com granulometria de 100, 220, 400, 600 e 1200, seguida de polimento com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm . Para revelar a microestrutura, foi utilizado um ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10% durante 60 segundos seguindo as recomendações da norma ASTM A262 Prática A [53].

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a caracterização metalográfica no MEV, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para o MO. Foram utilizados, nesta etapa, os microscópios JEOL JSM-6510, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio); JEOL JSM-6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); e o MEV de bancada TM3030, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (CERMAT) da UFSC.

As superfícies de fratura dos corpos de prova de BTD também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio Inspect S50 da marca FEI, do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no LCME/UFSC através de um microscópio JEM-1011 TEM. As amostras foram cortadas em discos de 3 mm de diâmetro e 1 μm de espessura. O polimento eletrolítico foi realizado no equipamento TenuPol-5, do Laboratório de Conformação Mecânica da UFSC (LabConf/UFSC), utilizando como eletrólito uma solução de 5% ácido perclórico com 95% ácido acético, denominada A8 conforme a configuração do equipamento. Os melhores parâmetros obtidos para os aços estudados na obtenção de áreas para observação ao MET estão apresentados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8: Parâmetros utilizados.

Parâmetro	Valor
Temperatura	20 °C
Tensão	19 V

3.4. Ensaaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Tecmetal Consultoria em Materiais em uma máquina EMIC DL 20000. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e com uma taxa de deslocamento aproximada de 1 mm/min. Os corpos de prova cilíndricos foram confeccionados seguindo as recomendações da norma ASTM A 370 [54] conforme Figura 20.

A base de medida foi posicionada em duas regiões diferentes, sendo elas: metal de base e região da solda.

A identificação dos corpos de prova ocorreu como indicado na Tabela 9.

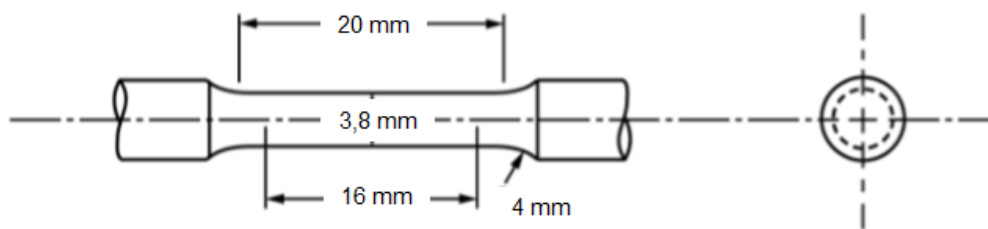


Figura 20: Corpo de prova para ensaio de tração segundo ASTM A 370 [54].

Tabela 9: Identificação e descrição da região de posicionamento da base de medida dos corpos de prova para ensaios de tração.

Aço	Identificação	Região
Austenítico P550	MB	Metal de Base
Austenítico P550	MS	Solda
Duplex S31803	MB	Metal de Base
Duplex S31803	MS	Solda

3.5. Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Ensaios de BTD foram realizados para avaliar as alterações proporcionadas pelas transformações microestruturais na resistência à fragilização dos aços

quando permeados por hidrogênio. Utilizou-se uma máquina de tração da marca Cortest, do Laboratório de Ensaios H_2S , CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ). Os corpos de prova foram testados uniaxialmente e imersos em uma solução sintética de água do mar, conforme Tabela 10 [55], dentro de uma célula de vidro, de forma a criar um ambiente de geração de hidrogênio, mediante aplicação de um potencial catódico, em quantidade suficiente para que houvesse a adsorção na superfície e absorção na estrutura dos aços, e ao ar atmosférico. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e taxa de deformação de $10^{-6} s^{-1}$ para todas as condições estudadas, metal de base (MB) e solda (MS), conforme Tabela 11.

Tabela 10: Composição de água do mar sintética conforme ASMT D1141 [55].

Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
$MgCl_2$	5,20
Na_2SO_4	4,09
$CaCl_2$	1,16
KCl	0,695
$NaHCO_3$	0,201
KBr	0,101
H_3BO_3	0,027
$SrCl_2$	0,025
NaF	0,003

Tabela 11: Identificação dos corpos de prova para ensaios de BTB.

		Aço	
		Austenítico P550	Duplex S31803
Teste	Ar atmosférico	MB	
	Solução	S	

O eletrodo de referência utilizado para a hidrogenação dos corpos de prova durante o ensaio foi o de calomelano saturado e os corpos de prova foram carregados com hidrogênio mediante um potencial de -1200 mV SCE.

Os corpos de prova cilíndricos foram confeccionados seguindo as recomendações da norma NACE TM0198 [56] conforme Figura 21.

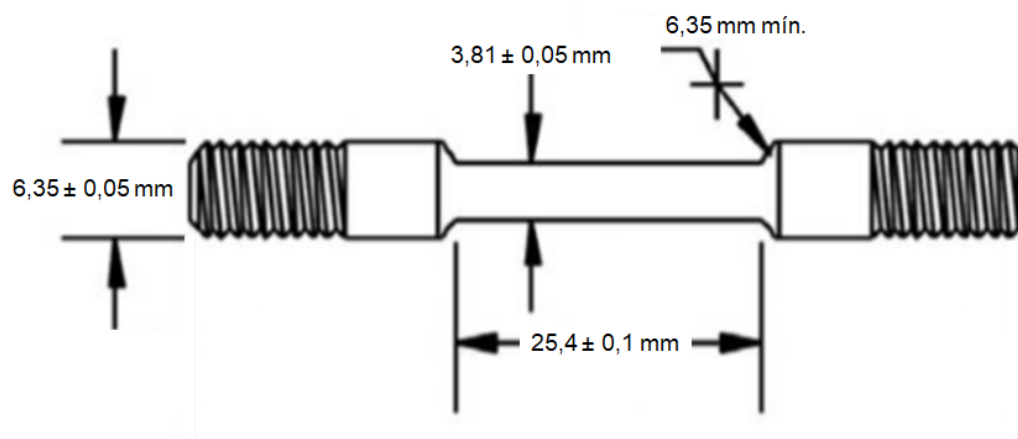


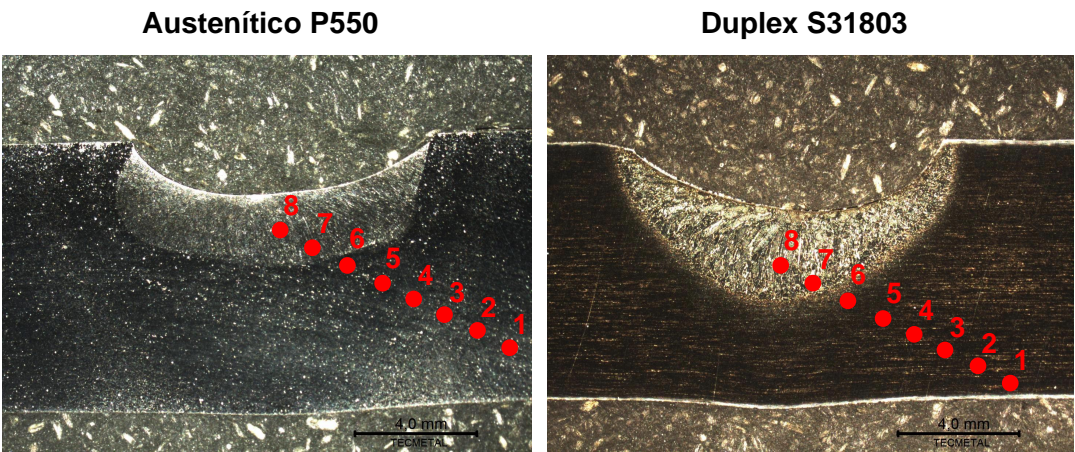
Figura 21: Corpo de prova para ensaio de BTDR segundo [56].

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização Microestrutural

Na Tabela 12, são apresentadas medidas de dureza Vickers (1 kg) que indicam diminuição da dureza na região da ZTA do aço austenítico P550, resultado do crescimento de grãos durante o ciclo térmico de soldagem. No aço duplex S31803, a dureza é maior na ZTA e na zona fundida (ZF), possivelmente devido à formação de precipitados e maior quantidade de ferrita nestas regiões. O aspecto macrográfico das soldas para os dois materiais está mostrado em maior detalhe na Figura 22.

Tabela 12: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nas diferentes regiões dos aços.



Ponto	Dureza	Ponto	Dureza
1 – MB	430	1 – MB	264
2 – MB	431	2 – MB	264
3 – MB	429	3 – MB	258
4 – ZTA	370	4 – ZTA	279
5 – ZTA	350	5 – ZTA	294
6 – ZTA	286	6 – ZTA	272
7 – ZF	265	7 – ZF	293
8 – ZF	265	8 – ZF	293

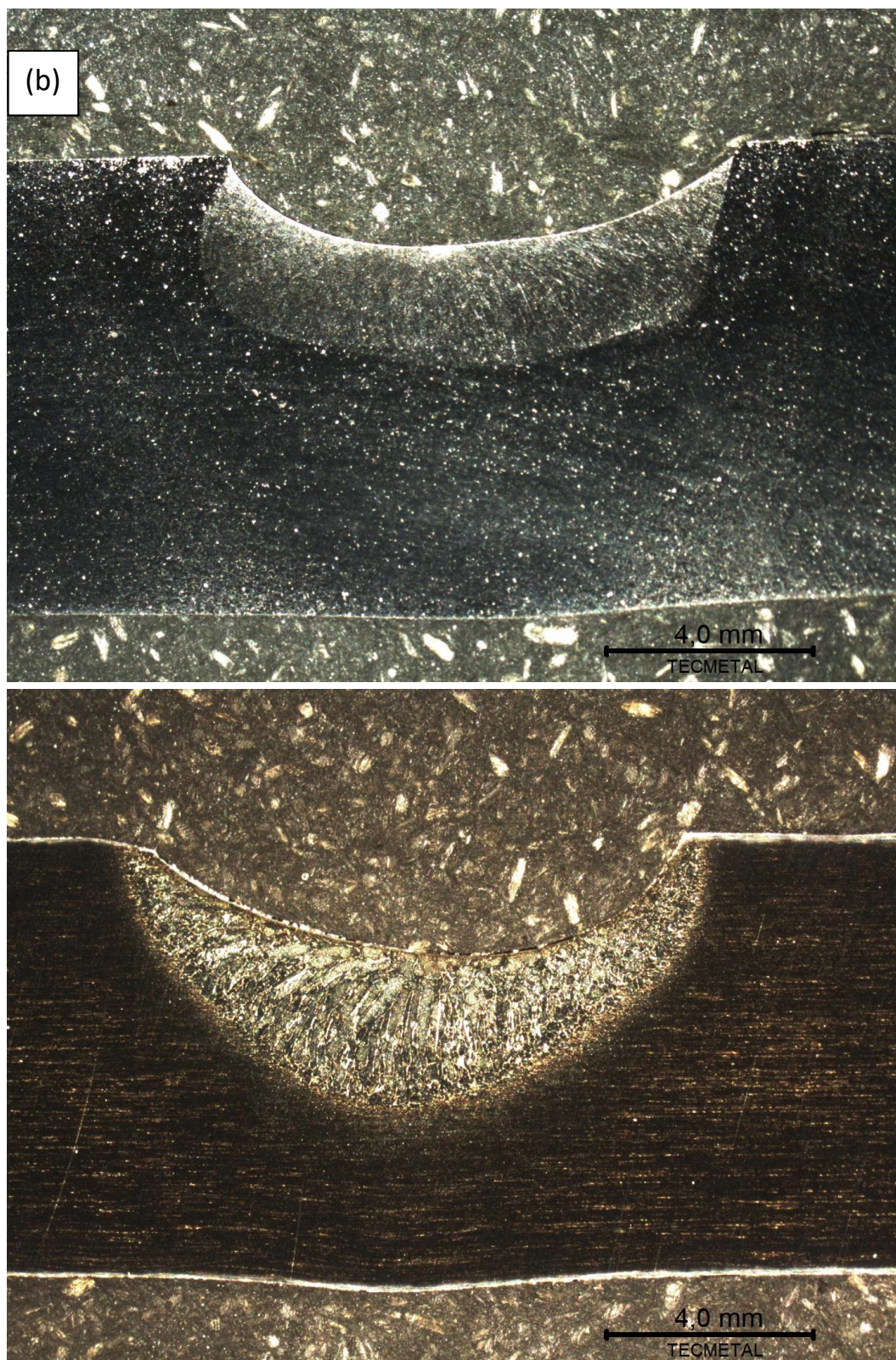


Figura 22: Aspecto macrográfico da região da solda (a) do aço inoxidável austenítico P550, com extensão de 2,6 mm, e (b) do aço inoxidável duplex S31803, com extensão de 2,8 mm.

Nas Figuras a seguir, são apresentadas as micrografias das diferentes regiões dos materiais estudados.

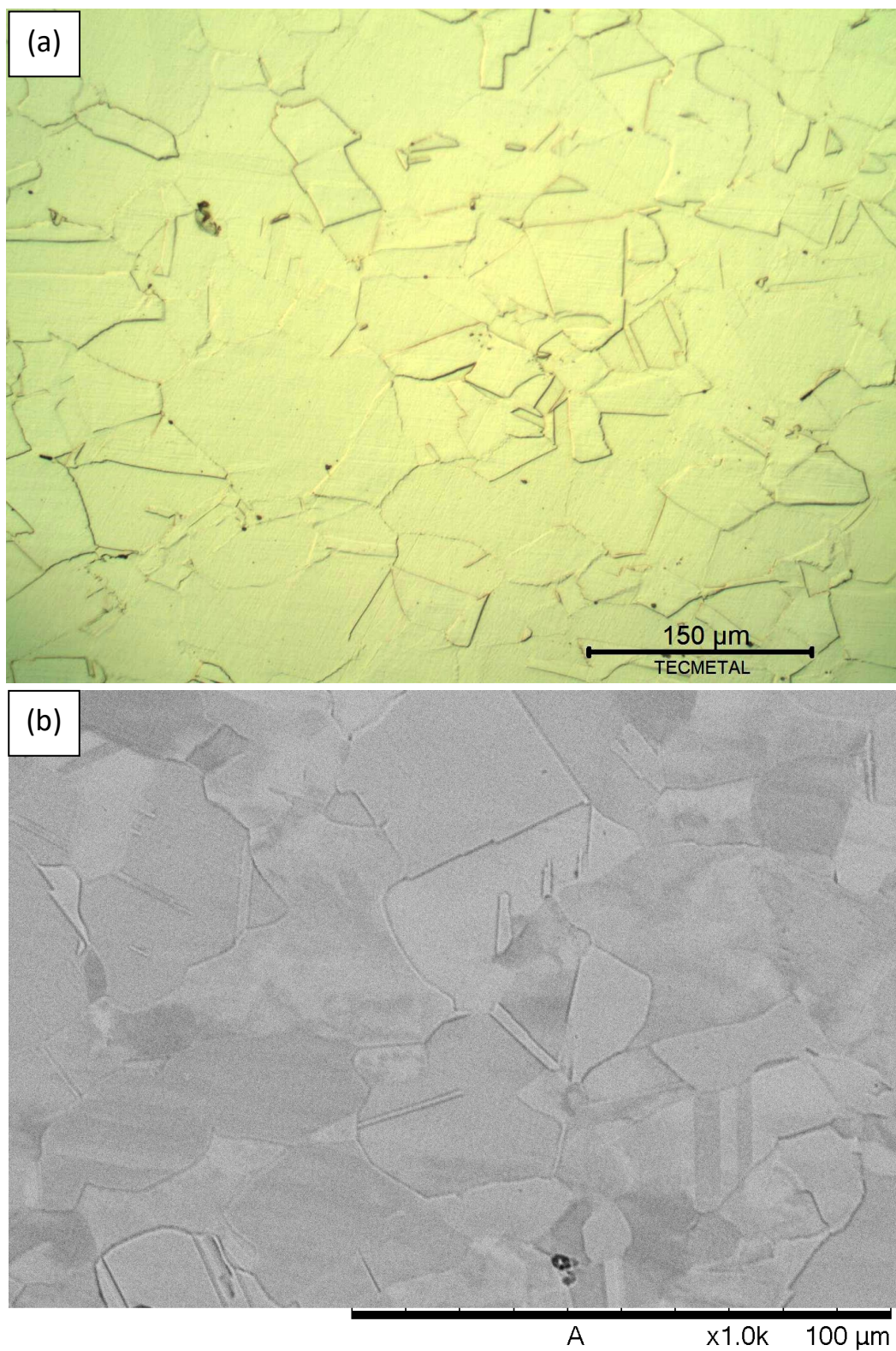


Figura 23: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 no metal de base em (a) MO e (b) MEV. Grãos equiaxiais com tamanho médio de 41 μm e maclas de recozimento.

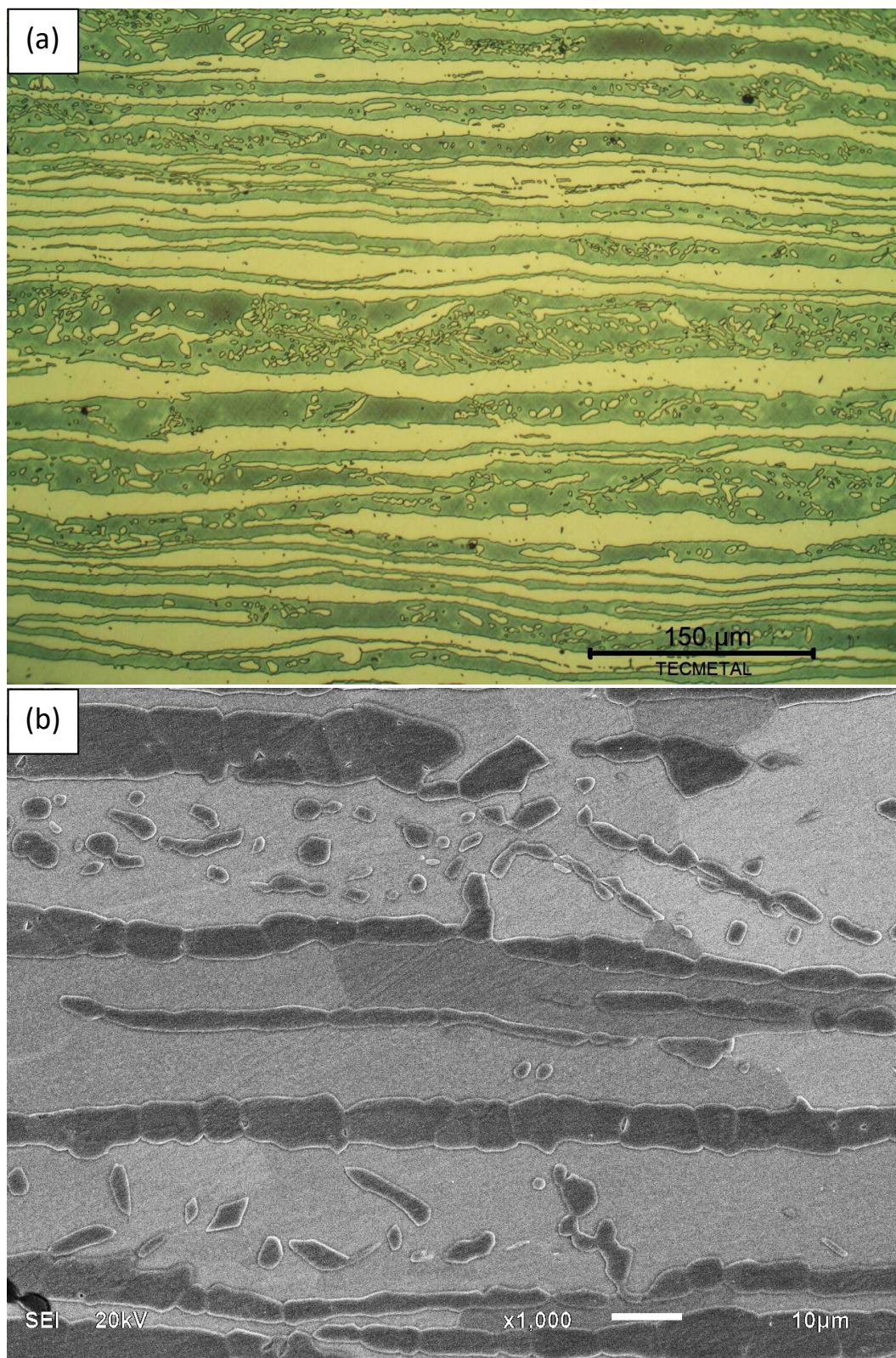


Figura 24: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 no metal de base em (a) MO e (b) MEV. Estrutura bifásica, com os grãos alongados na direção de laminação e percentual de austenita de 46%.

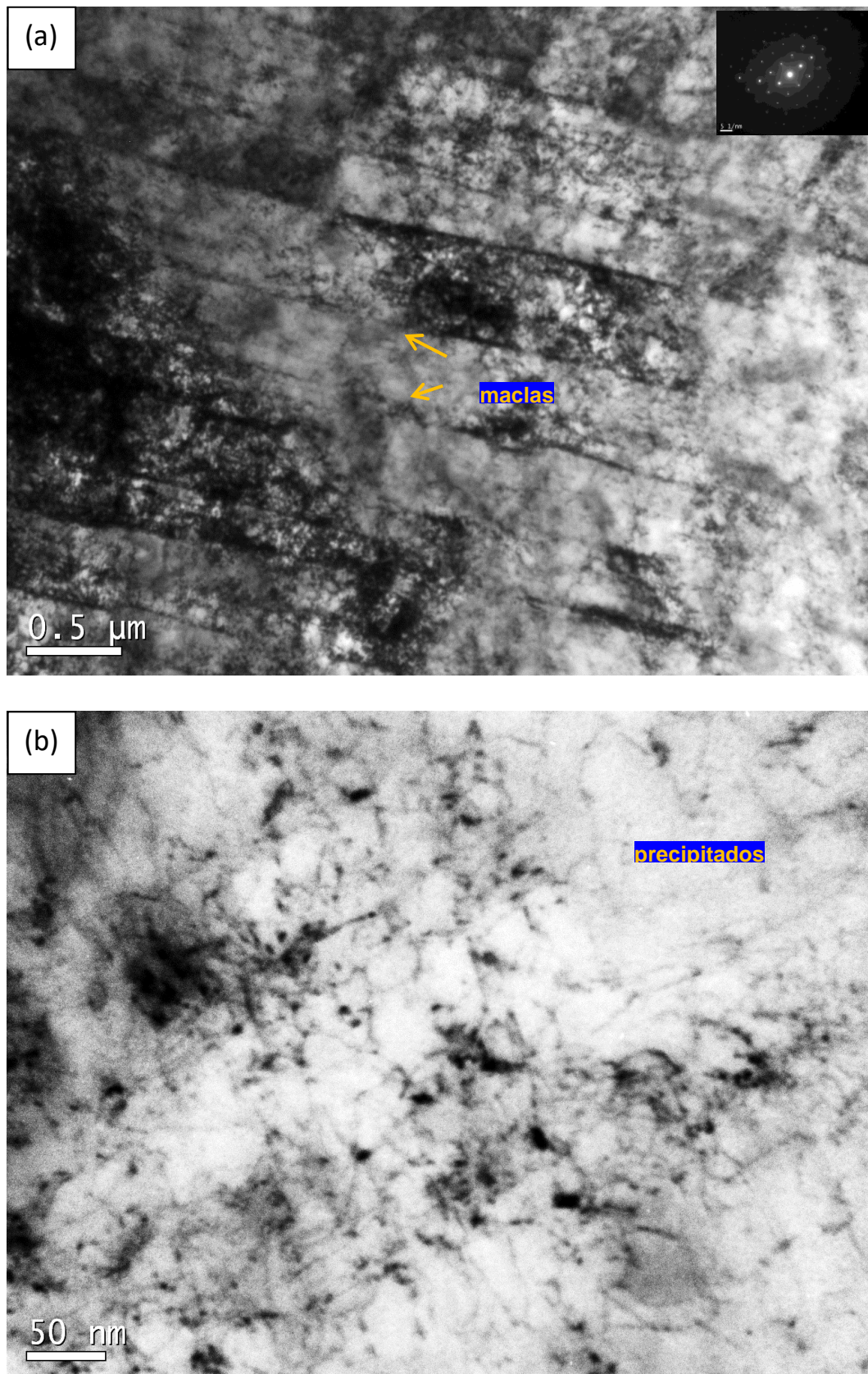


Figura 25: Imagens de MET em campo claro do aço inoxidável austenítico P550 no metal de base evidenciando a formação de maclas e precipitados.

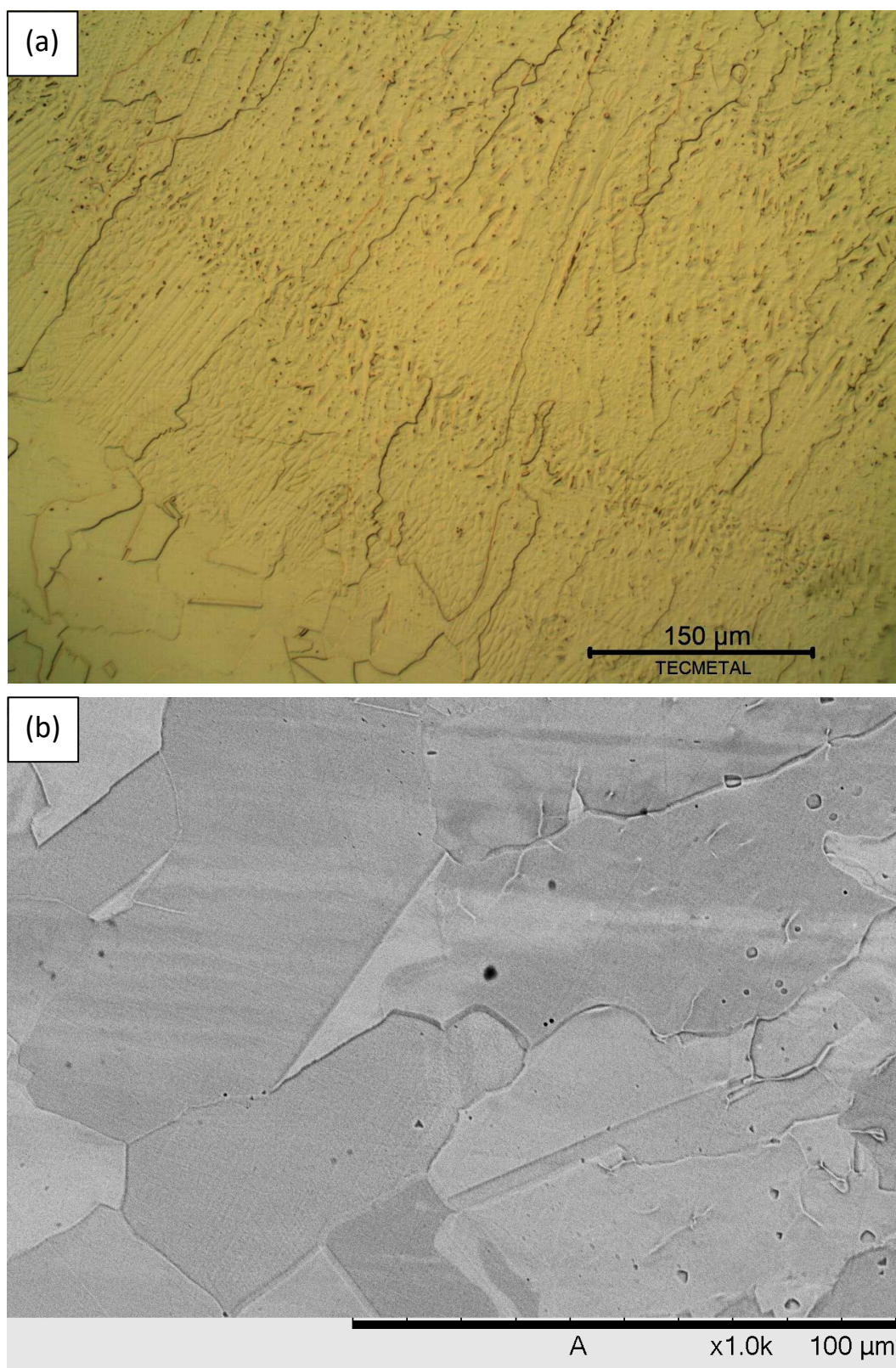


Figura 26: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 na região da zona de ligação em (a) MO e (b) MEV, com uma linha de fusão nítida.

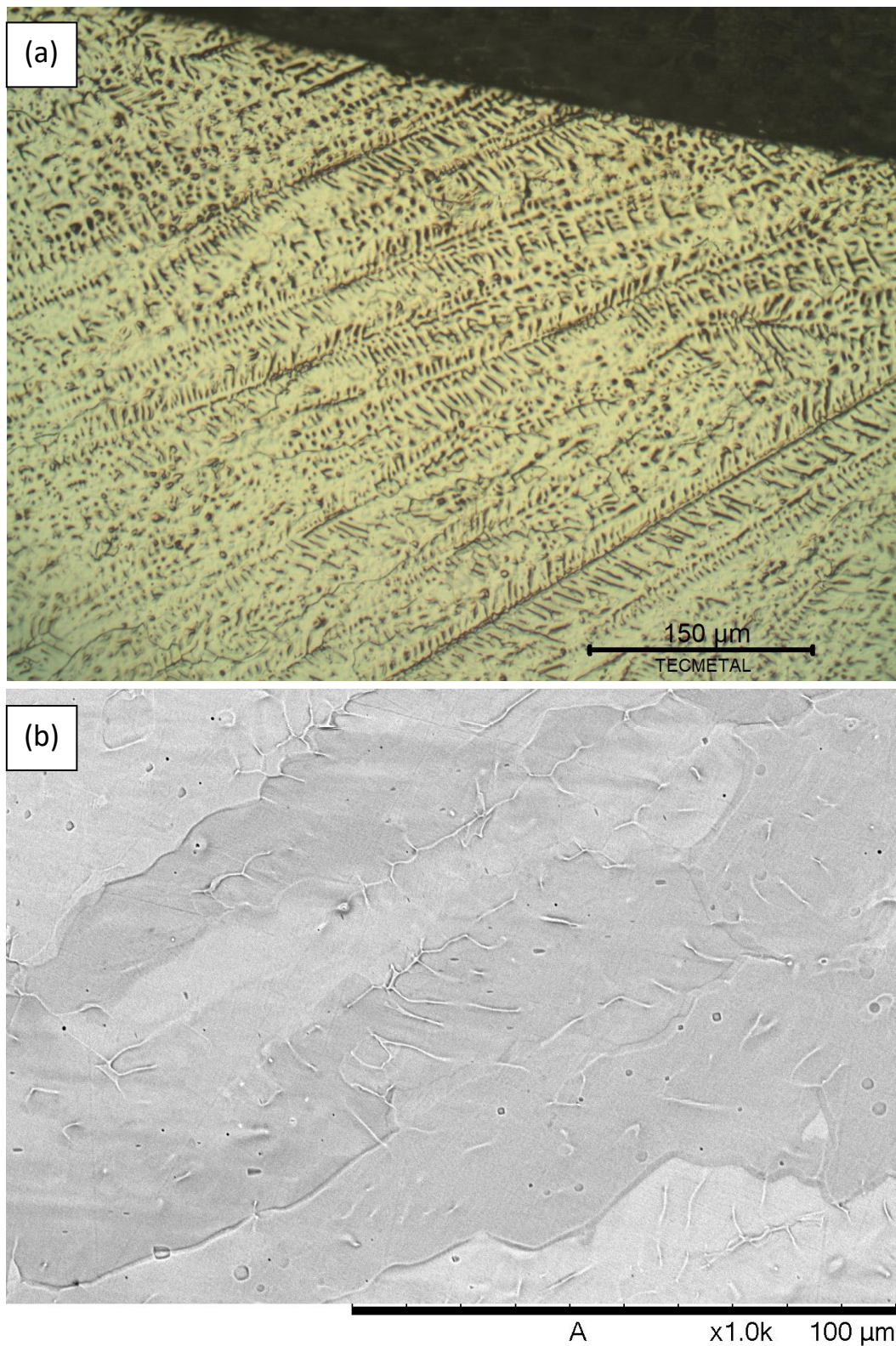


Figura 27: Aspecto micrográfico do aço inoxidável austenítico P550 na zona fundida em (a) MO e (b) MEV: grãos colunares, resultado da dissipação rápida do calor na interface matriz-solda e da solidificação direcional.

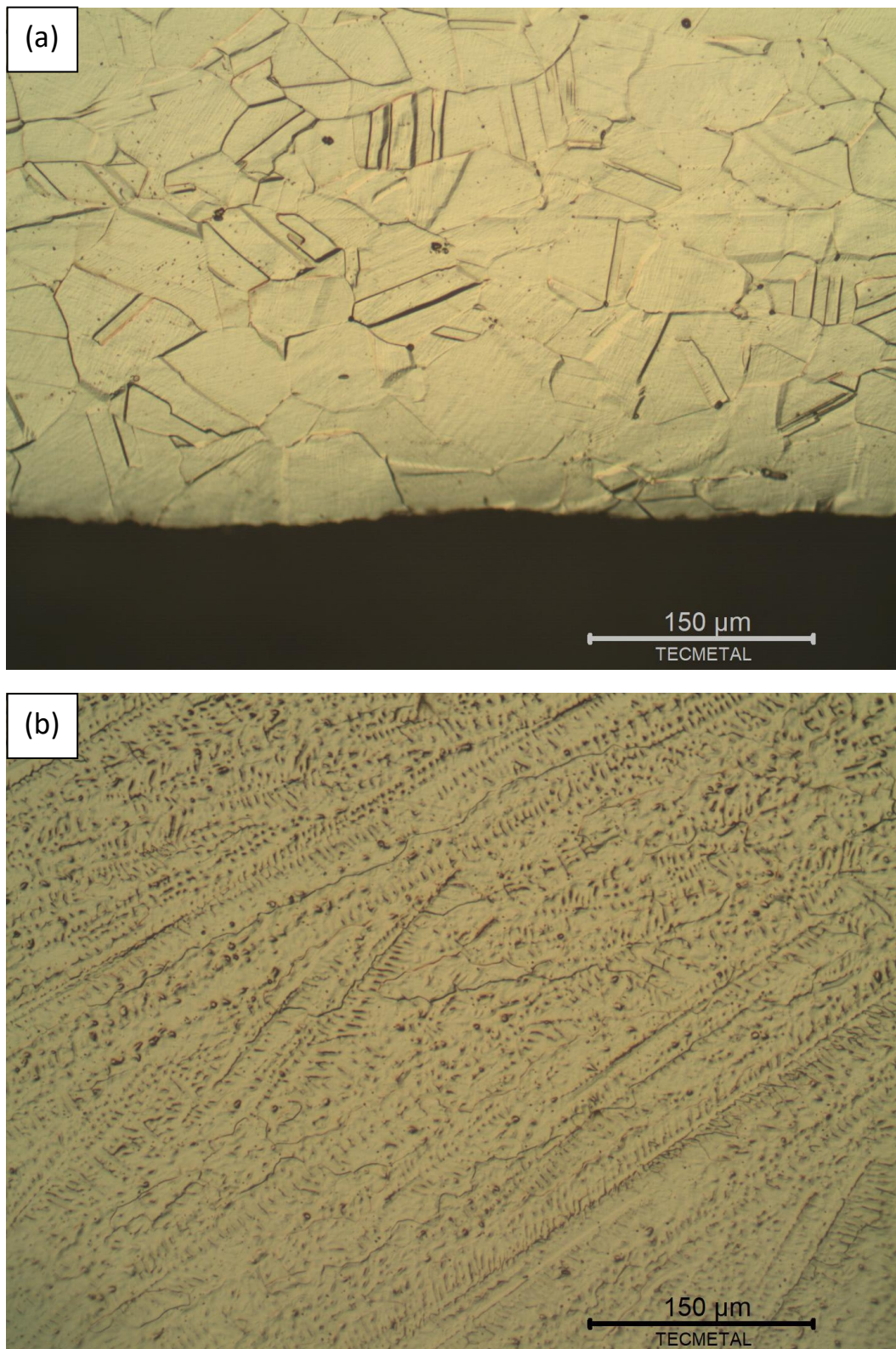


Figura 28: Imagens do aço inoxidável austenítico P550 (a) no metal de base e (b) na zona fundida, evidenciando a presença de maclas apenas no metal de base. Na zona fundida, observa-se o surgimento de trincas após a soldagem.

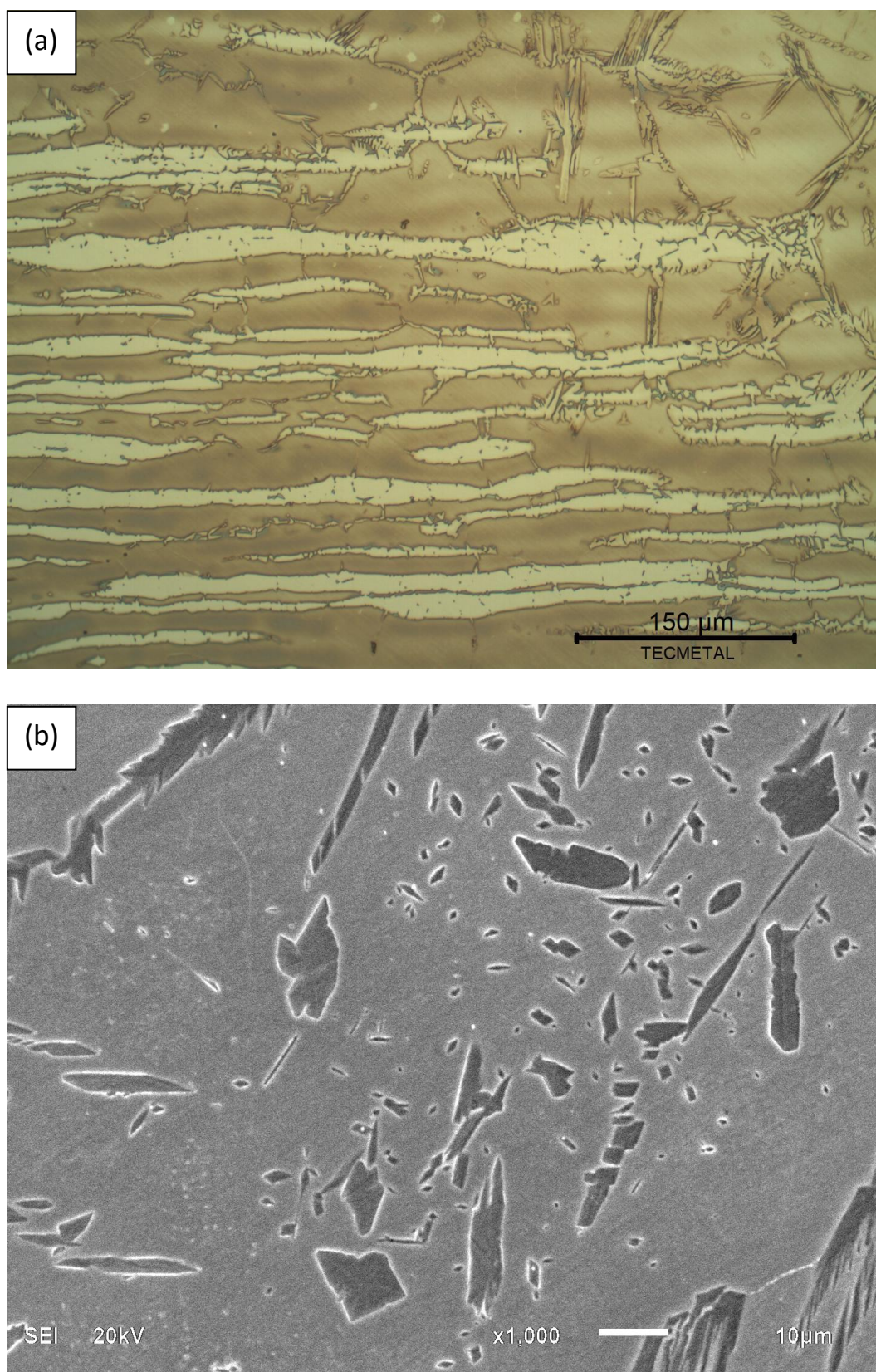


Figura 29: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 na região da zona de ligação em (a) MO e (b) MEV, com uma linha de fusão nítida.

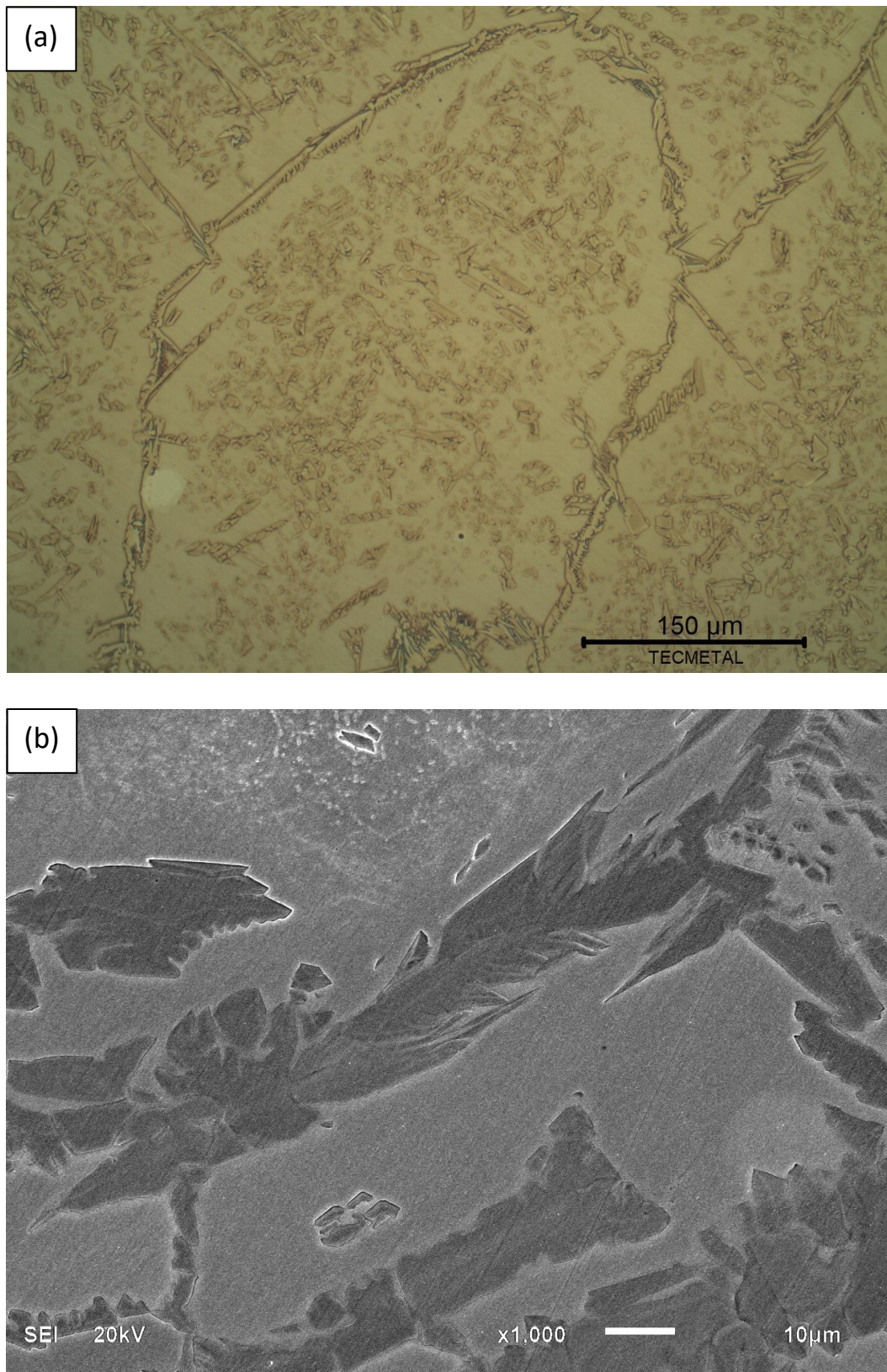


Figura 30: Aspecto micrográfico do aço inoxidável duplex S31803 na zona fundida em (a) MO e (b) MEV: diminuição do percentual de austenita para 23% após a soldagem, ferritização parcial e precipitação de austenita *Widmanstätten*.

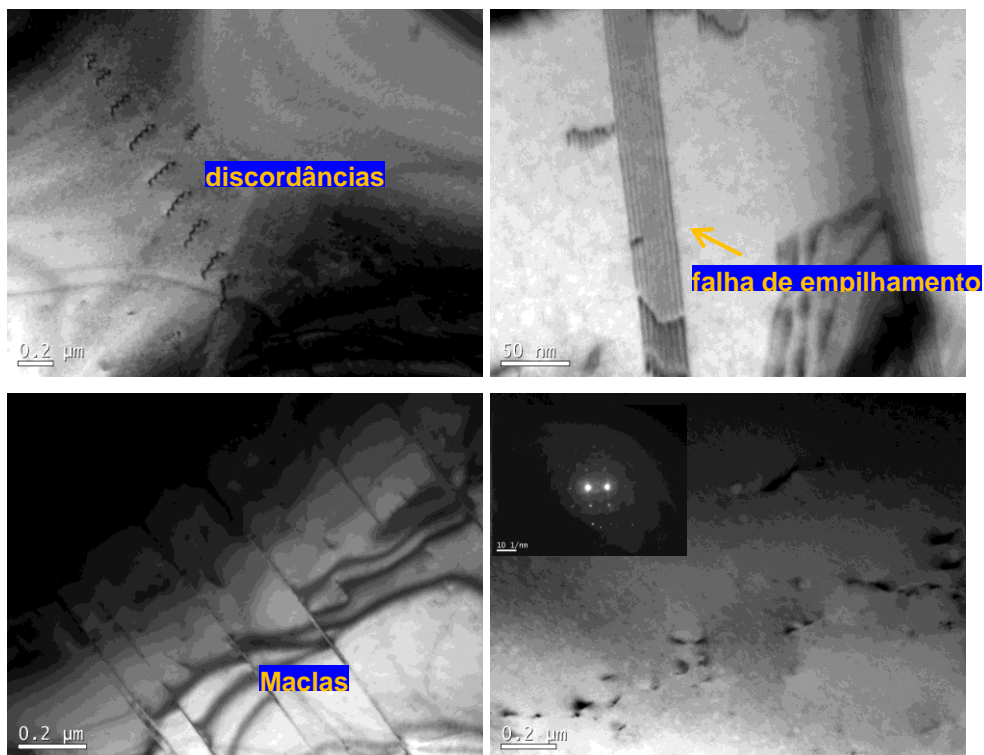


Figura 31: Imagens de MET em campo claro do aço inoxidável duplex S31803 no metal de base: alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas e precipitados.

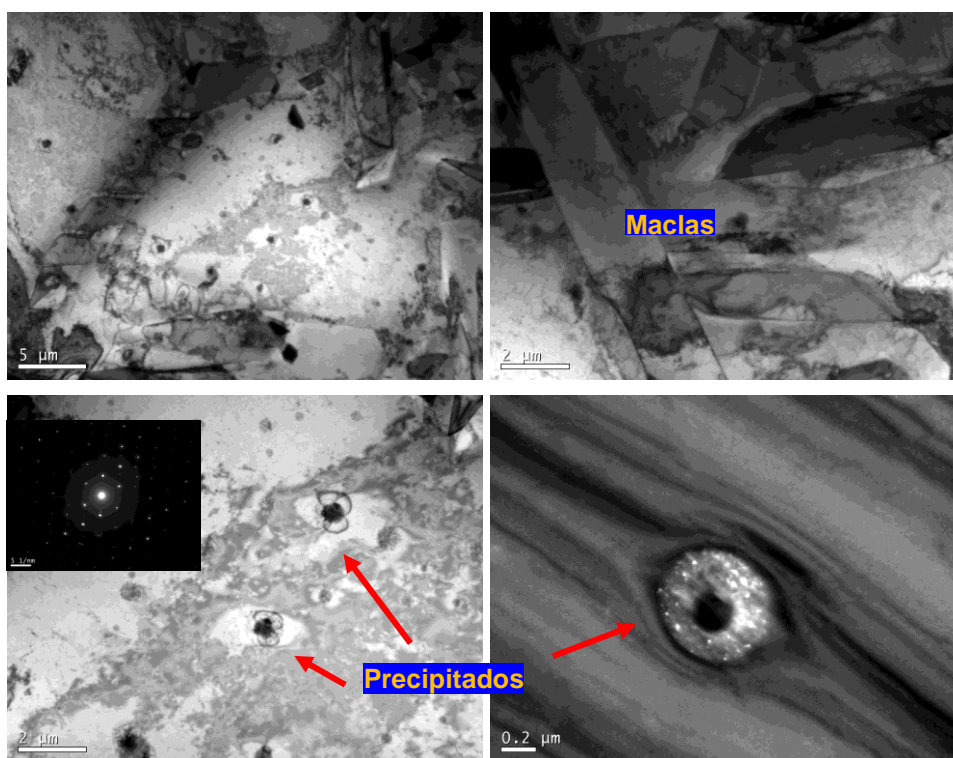


Figura 32: Imagens de MET em campo claro e escuro do aço inoxidável duplex S31803 na solda: presença de discordâncias em torno dos precipitados indicando um aumento da tensão na região.

4.2. Ensaios de Tração

A Figura 33 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação obtidas nos ensaios de tração uniaxial para ambos os aços no metal de base (MB) e na solda (MS), cujos resultados estão na Tabela 13 e na Tabela 14. Foram ensaiados dois corpos de prova para cada condição.

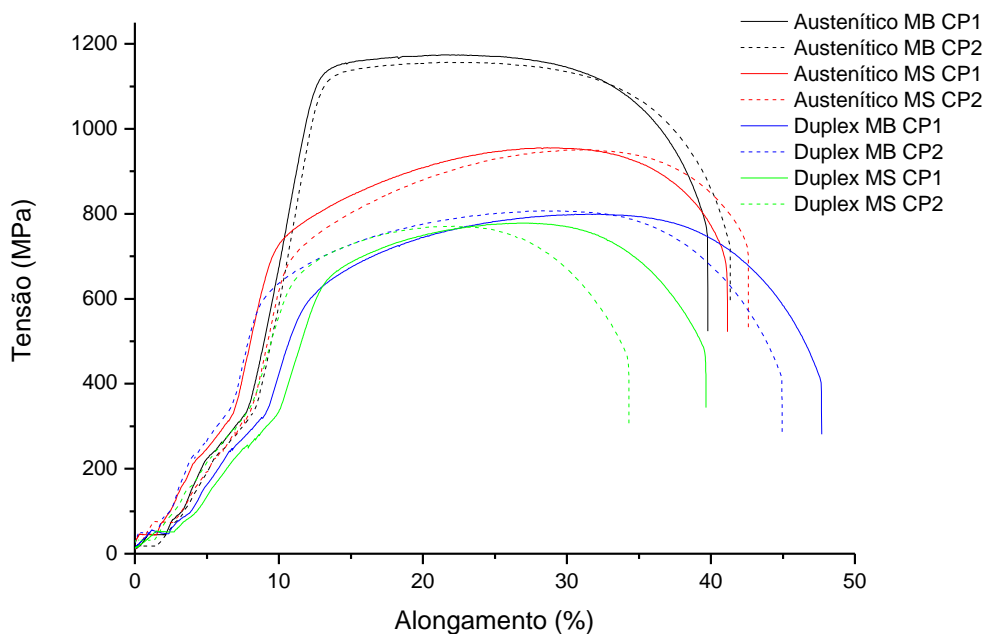


Figura 33: Curva tensão vs deformação dos aços nas condições estudadas.

Como esperado, o aço austenítico apresenta tensão de escoamento muito maior do que o duplex, com pouca diferença no alongamento. No entanto, após a soldagem autógena, a perda de resistência mecânica é maior também.

O aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após os ensaios de tração, Figura 34, indicam que, no aço inoxidável austenítico P550, a fratura ocorreu na ZTA, ou seja, na região de crescimento de grãos. Já no aço duplex S31803, a fratura ocorreu na zona fundida. Além disto, observa-se que a região soldada atinge apenas parte, aproximadamente a metade, dos corpos de prova.

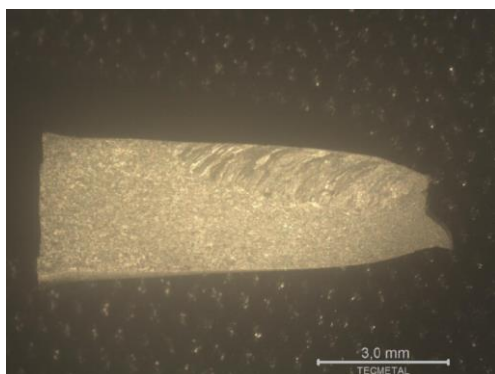
Tabela 13: Resultados dos ensaios de tração.

Material		Tensão de Escoamento (Mpa / ksi)	Tensão Limite de Resistência (Mpa / ksi)	Alongamento (%)
Austenítico MB	CP 1	1086 / 158	1174 / 170	24%
	CP 2	1071 / 155	1157 / 168	29%
Austenítico JS	CP 1	695 / 101	956 / 139	26%
	CP 2	671 / 97	951 / 138	25%
Duplex MB	CP 1	561 / 81	799 / 116	30%
	CP 2	575 / 83	807 / 117	30%
Duplex JS	CP 1	619 / 90	778 / 113	24%
	CP 2	611 / 89	771 / 112	22%

Tabela 14: Resultados relativos dos ensaios de tração entre metal de base e junta soldada.

Material	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Austenítico	Reduz em 37%	Reduz em 18%	Não mostrou tendência
Duplex	Aumenta em 8%	Decresce em 3,5%	Reduz em 23%

Austenítico P550



Duplex S31803

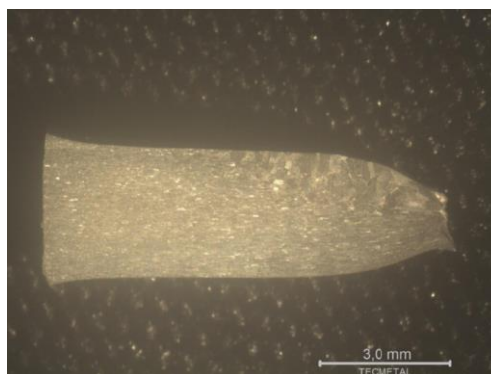
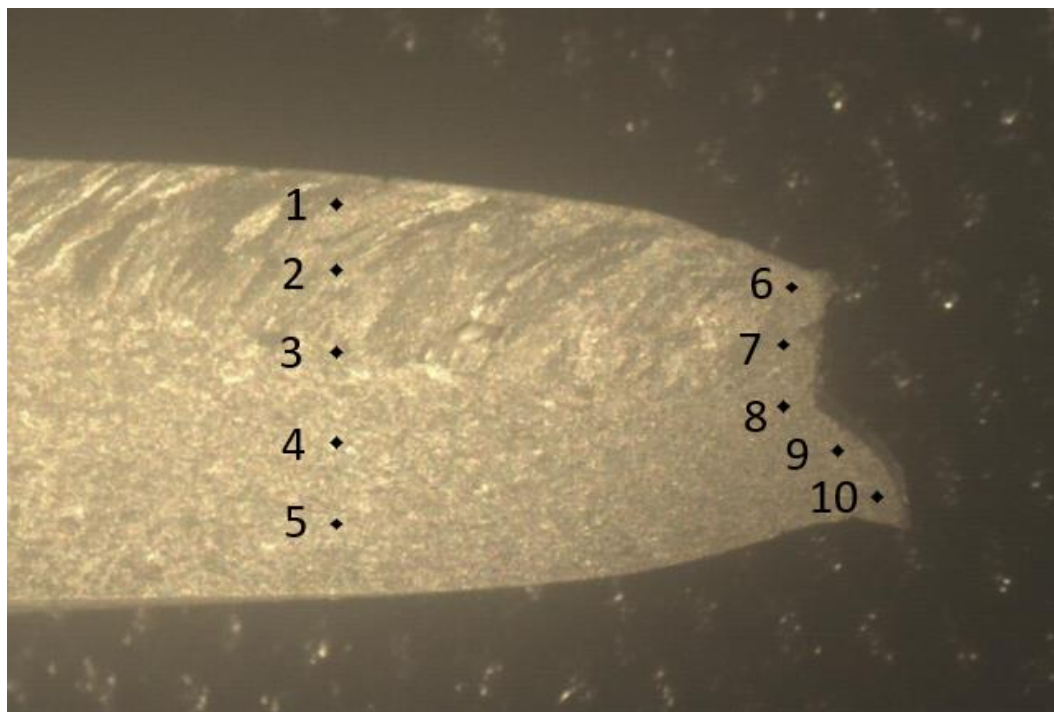


Figura 34: Aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após ensaios de tração indicando que a fratura ocorreu na ZTA do aço austenítico P550 e na zona fundida do duplex S31803.

Medidas de dureza Vickers (1 kg) foram realizadas nos corpos de tração seccionados na longitudinal, Tabela 15 e Tabela 16.

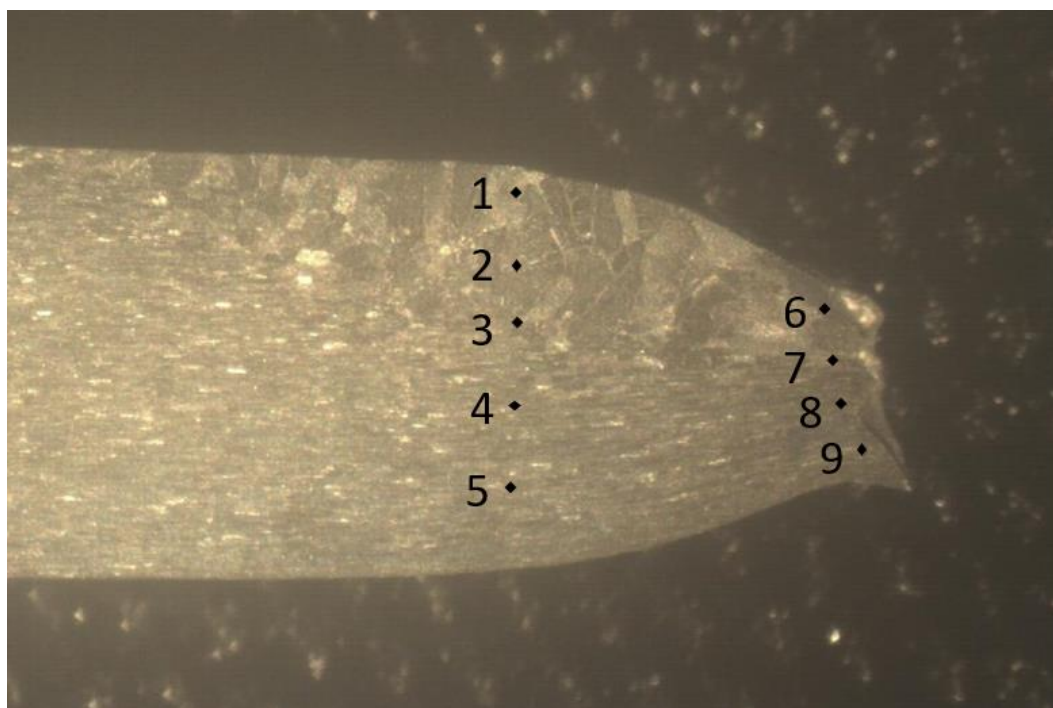
Tabela 15: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nos corpos de prova de tração do aço inoxidável austenítico P550 seccionados na longitudinal.



Perpendicular à solda		Paralela à fratura	
Ponto	Dureza	Ponto	Dureza
1 – ZF	435	6 – ZF	529
2 – ZF	422	7 – ZF	540
3 – ZTA	502	8 – ZTA	594
4 – ZTA	489	9 – ZTA	589
5 – ZTA	443	10 – ZTA	575

Para o austenítico P550, que fraturou na ZTA, a dureza é maior na ZTA tanto na região perpendicular à solda quanto na paralela à fratura. Já no duplex S31803, que fraturou na zona fundida, a dureza é similar entre a zona fundida e a ZTA nas duas regiões, perpendicular à solda e paralela à fratura.

Tabela 16: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) nos corpos de prova de tração do aço inoxidável duplex S31803 seccionados na longitudinal.



Perpendicular à solda		Paralela à fratura	
Ponto	Dureza	Ponto	Dureza
1 – ZF	396	6 – ZF	404
2 – ZF	350	7 – ZF	339
3 – ZF	369	8 – ZTA	414
4 – ZTA	363	9 – ZTA	456
5 – ZTA	382		

4.3. Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Os parâmetros de ductilidade obtidos nos ensaios de BTD, juntamente com a observação da superfície de fratura, são utilizados como indicadores da resistência dos materiais à fragilização.

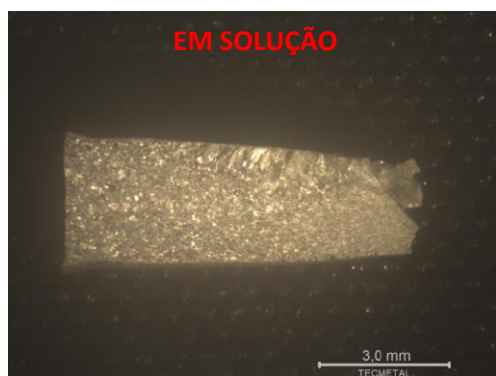
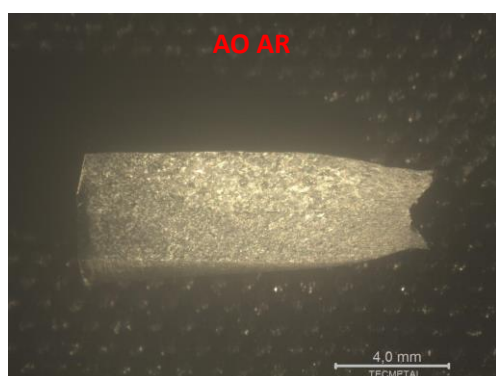
Foram ensaiados dois corpos de prova para cada aço em solução sintética de água do mar e um ao ar. No entanto, para o aço austenítico P550 na solda, um dos corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar apresentou dados não confiáveis devido a um possível escorregamento durante o ensaio. Sendo assim, neste caso, são apresentados os resultados de apenas um corpo de prova, e não dois como para as outras condições. A Tabela 17

apresenta a quantidade de corpos de prova ensaiados, com resultados válidos, para cada aço em cada condição.

Tabela 17: Quantidade de corpos de prova ensaiados por BTB.

Condição	Austenítico P550		Duplex S31803	
	MB	MS	MB	MS
Ao ar	1	1	1	1
Em solução	2	1	2	2

Austenítico P550



Duplex S31803

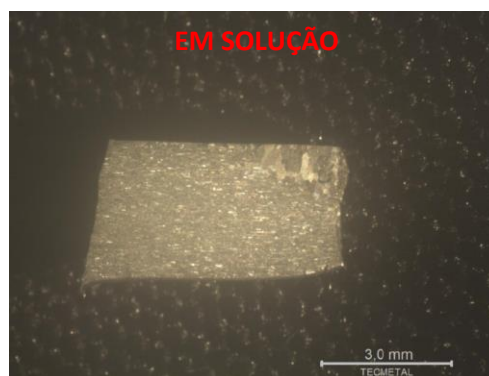
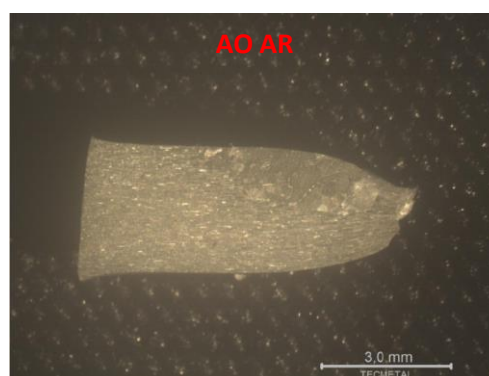


Figura 35: Aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após ensaios de BTB indicando que a fratura ocorreu na ZTA do aço austenítico P550 quando ensaiado ao ar e na zona fundida quando ensaiado em solução sintética de água do mar. No duplex S31803, a fratura ocorreu na ZTA nas duas condições de ensaio.

O aspecto macrográfico na longitudinal dos corpos de prova após os ensaios de BTB, Figura 35, indicam que, no aço inoxidável austenítico P550, a fratura ocorreu na ZTA, ou seja, na região de crescimento de grãos, quando ensaiado ao ar e na zona fundida quando ensaiado em solução sintética de água do mar.

Já no aço duplex S31803, a fratura ocorreu na zona fundida nas duas condições de ensaio. Além disto, observa-se que a região da solda atinge apenas aproximadamente 50% da seção transversal dos corpos de prova.

Medidas de dureza Vickers (1 kg) foram realizadas nos corpos de prova de BTB seccionados na longitudinal numa região a 100 μ m da fratura e paralela a esta, Tabela 18 e Tabela 19. Observa-se que a dureza é maior na ZTA do que na zona fundida do P550 tanto quanto ensaiado ao ar quanto em solução. Já no duplex S31803, quando ensaiado ao ar, a dureza não difere entre as duas regiões. Apenas no ensaio em solução sintética de água do mar é que a dureza aumenta na ZTA.

Tabela 18: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) paralelas à fratura nos corpos de prova de BTB do aço inoxidável austenítico P550 seccionados na longitudinal.

Ao ar	Em solução
495 – ZF	524 – ZF
494 – ZF	504 – ZF
574 – ZTA	540 – ZF
550 – ZTA	549 – ZTA
556 – ZTA	562 – ZTA

Tabela 19: Medidas de dureza Vickers (carga 1 kg) paralelas à fratura nos corpos de prova de BTB do aço inoxidável duplex S31803 seccionados na longitudinal.

Ao ar	Em solução
431 – ZF	337 – ZF
423 – ZF	336 – ZF
444 – ZTA	321 – ZTA
420 – ZTA	365 – ZTA
	372 – ZTA

A seguir, são mostradas as curvas e parâmetros obtidos nos ensaios de BTB, bem como as imagens das superfícies de fratura para as condições ensaiadas.

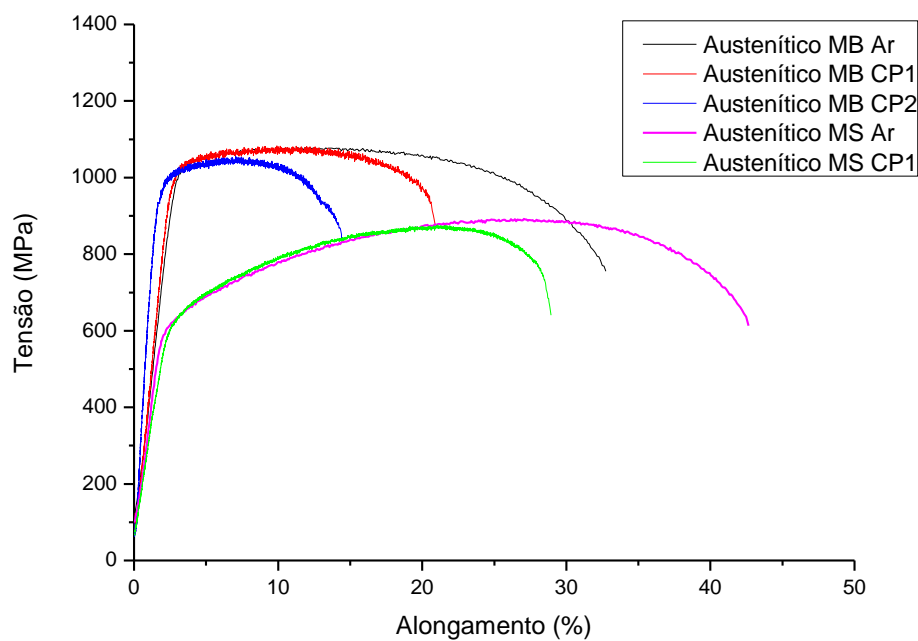


Figura 36: Curvas do ensaio de BTB do aço inoxidável austenítico P550 mostrando a perda de ductilidade dos corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética.

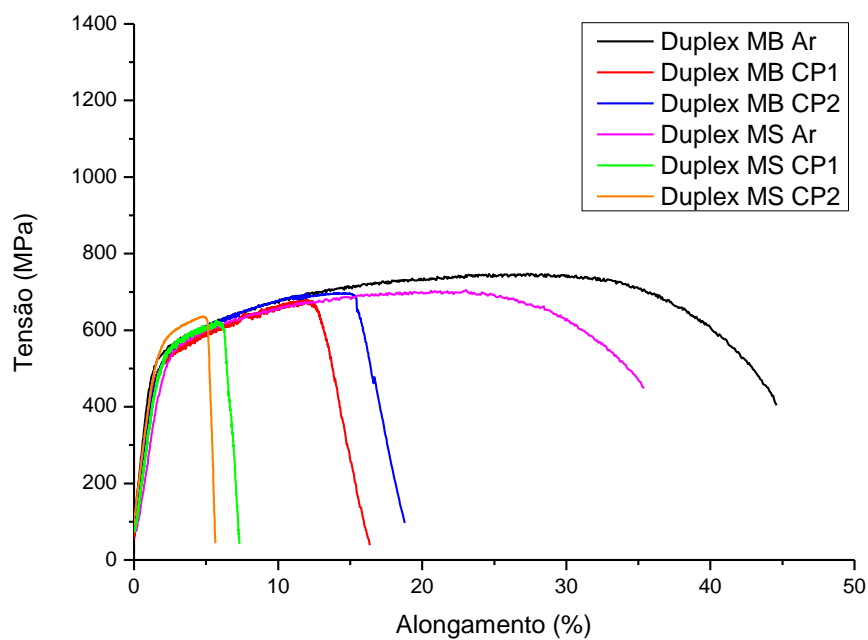


Figura 37: Curvas do ensaio de BTB do aço inoxidável duplex S31803 mostrando a perda de ductilidade dos corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética.

Tabela 20: Resultado dos ensaios de BTB.

Propriedade	Condição de Teste	Austenítico P550		Duplex S31803	
		MB	MS	MB	MS
Tensão de Escoamento (Mpa / ksi)	Ar	994 / 144	589 / 85	493 / 72	480 / 70
	Solução (CP 1)	962 / 140	591 / 86	466 / 68	494 / 72
	Solução (CP 2)	932 / 135	-	481 / 70	520 / 75
Tensão Limite de Resistência (Mpa / ksi)	Ar	1079 / 156	893 / 130	748 / 108	705 / 102
	Solução (CP 1)	1083 / 157	876 / 127	681 / 99	625 / 91
	Solução (CP 2)	1055 / 153	-	697 / 101	635 / 92
Redução de Área (%)	Ar	67%	71%	79%	76%
	Solução (CP 1)	34%	52%	16%	18%
	Solução (CP 2)	51%	-	30%	18%
Perda de Ductilidade* (%)	Solução (CP 1)	49%	27%	79%	76%
	Solução (CP 2)	25%	-	62%	76%

*em relação ao corpo de prova ensaiado ao ar.

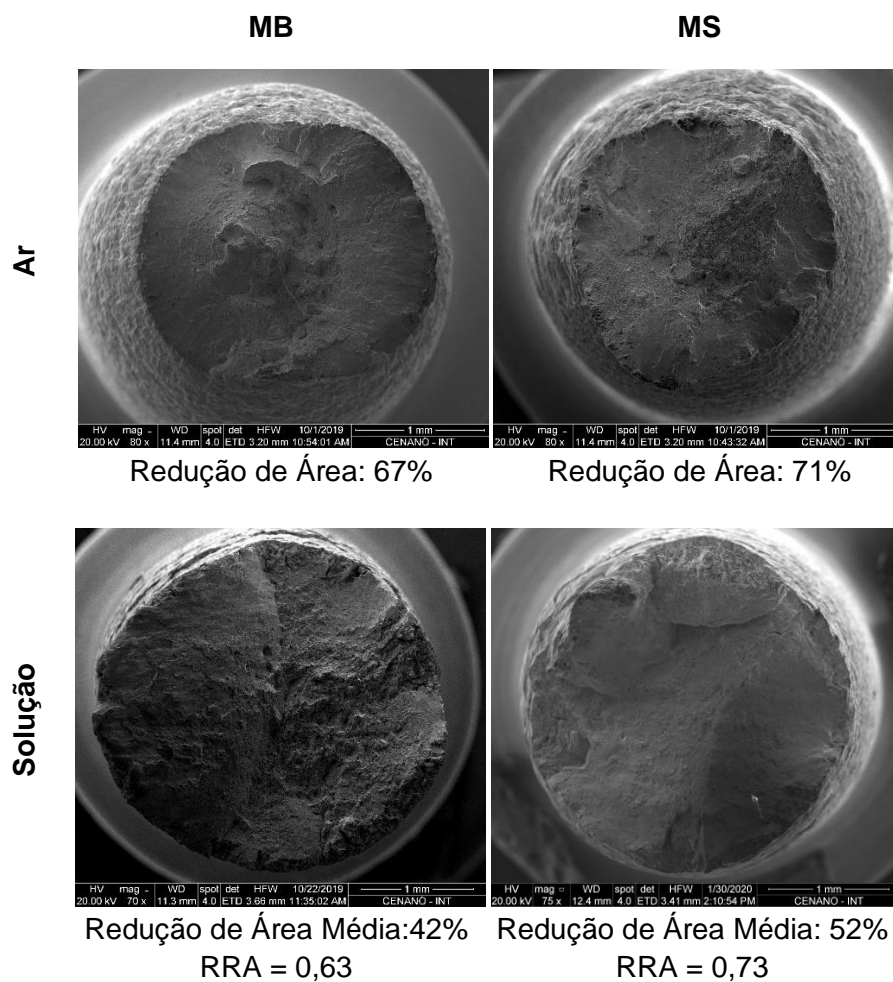


Figura 38: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – aspecto geral. Menor redução de área nos corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar.

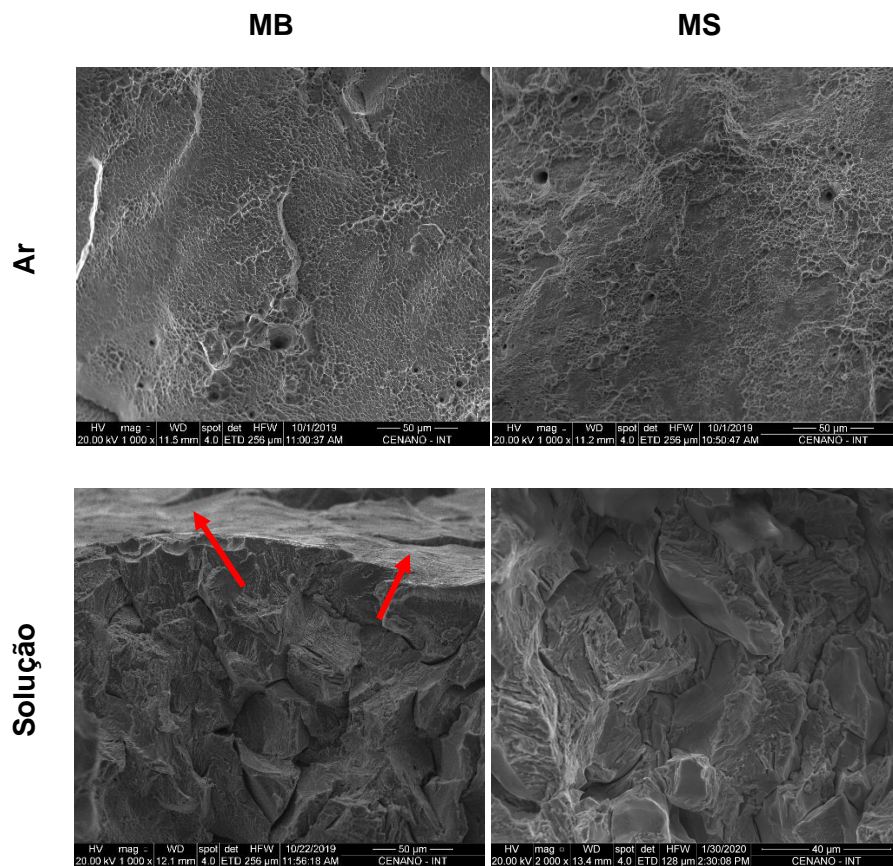


Figura 39: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – borda do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica.

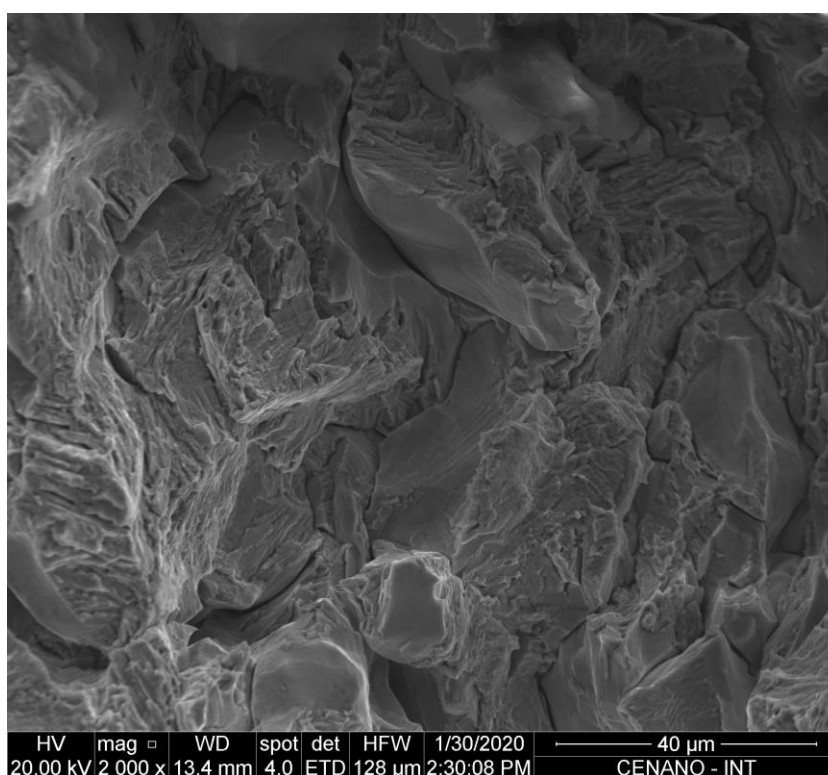
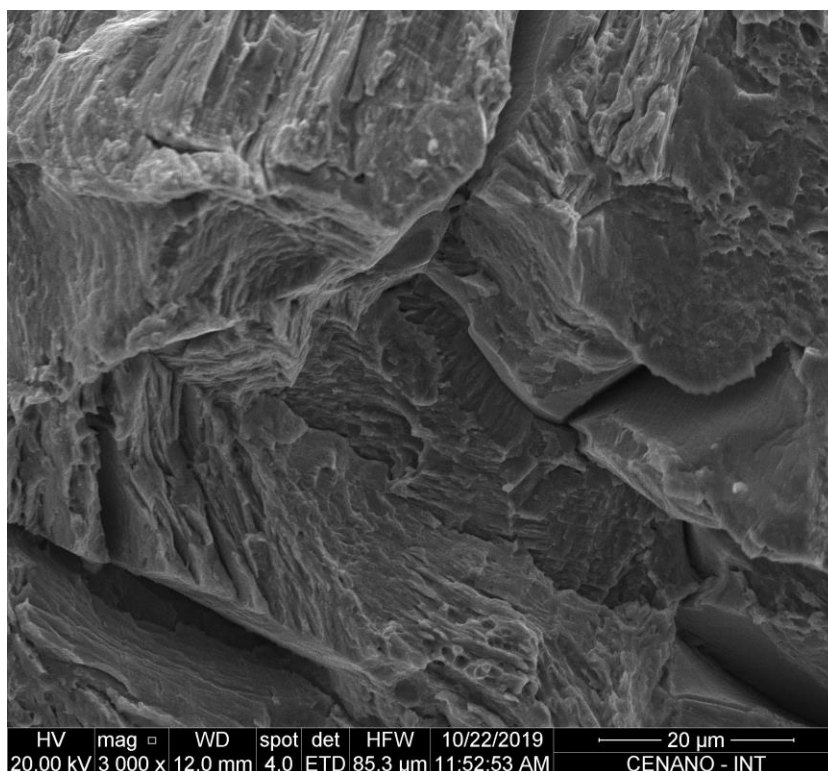


Figura 40: Detalhe da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 MB (em cima) e MS (embaixo) na borda de corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética e temperatura ambiente, evidenciando a fragilização (morfologia trasgranular) nesta região.

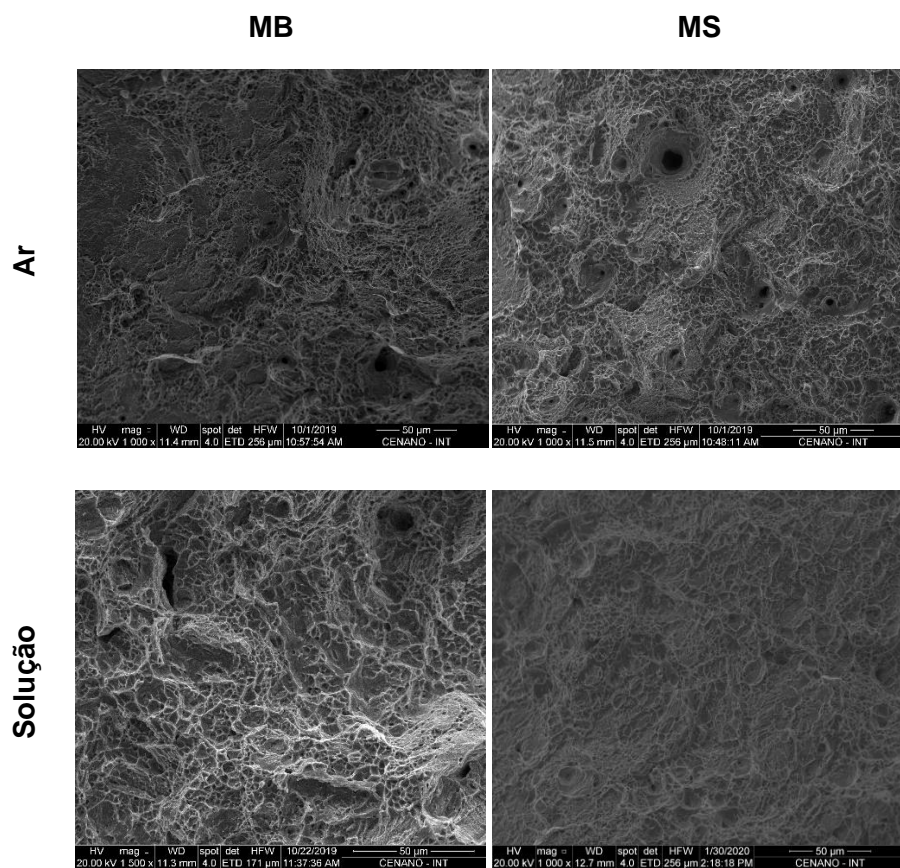


Figura 41: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável austenítico P550 – centro do corpo de prova. Em todas as condições, o mecanismo de fratura é dúctil, indicando que o hidrogênio não chegou até o centro dos corpos de prova.

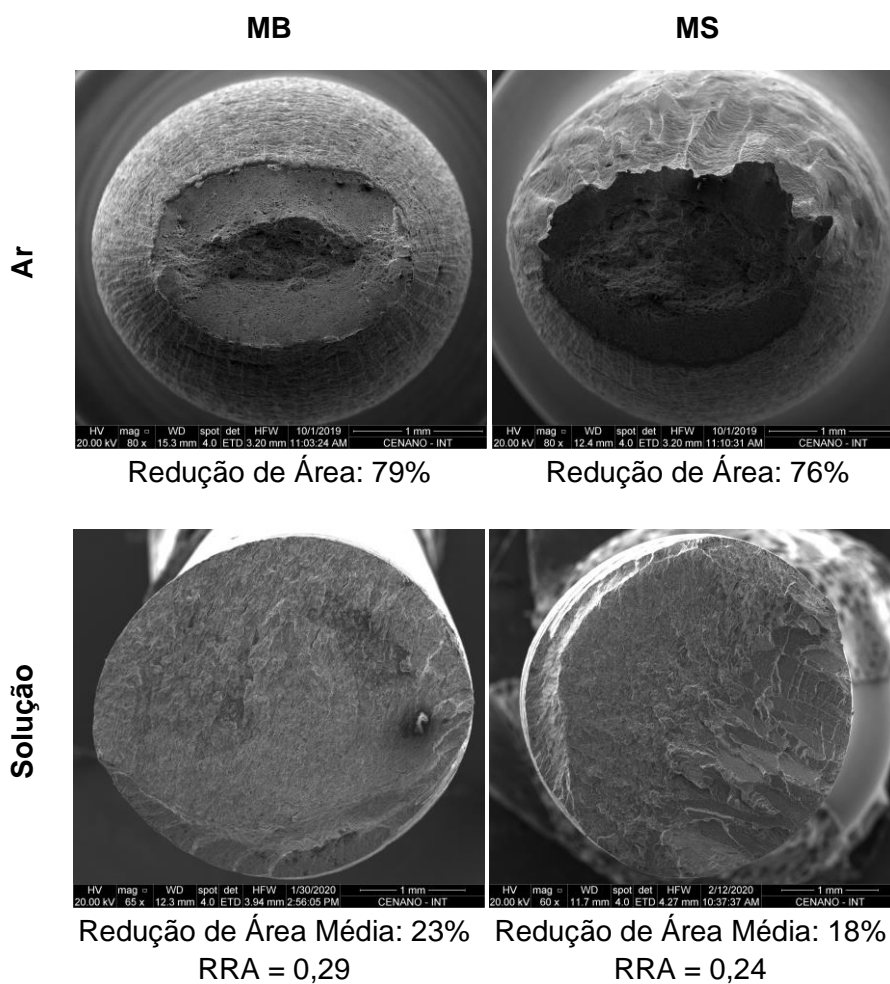


Figura 42: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – aspecto geral. Menor redução de área nos corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar.

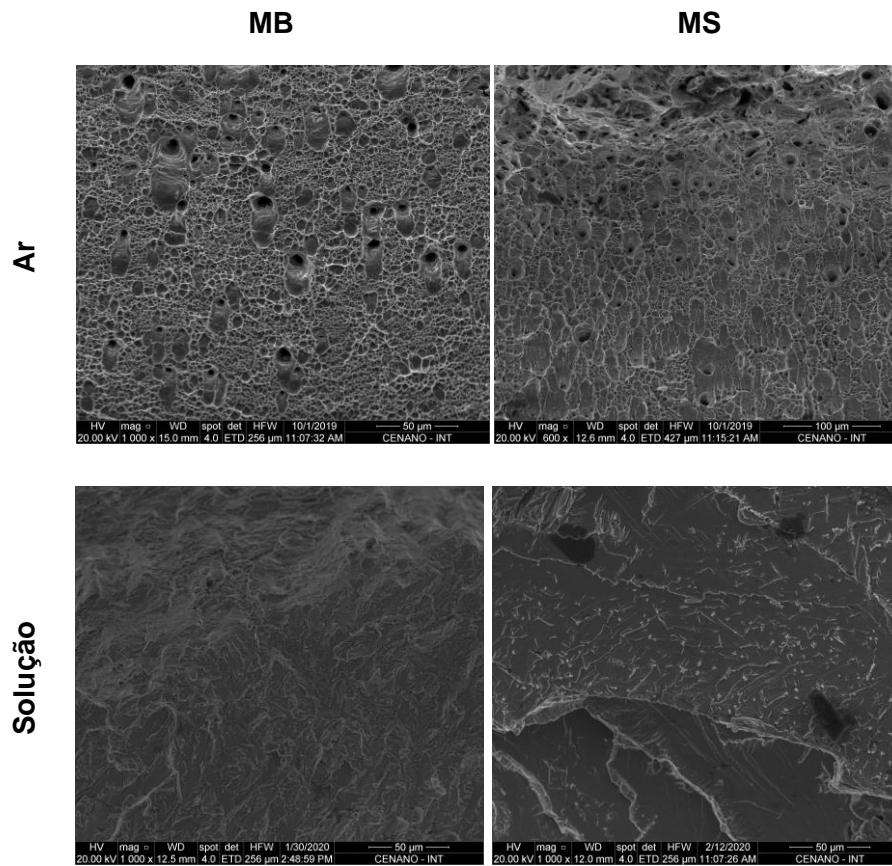


Figura 43: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – borda do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (clivagem e quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica.

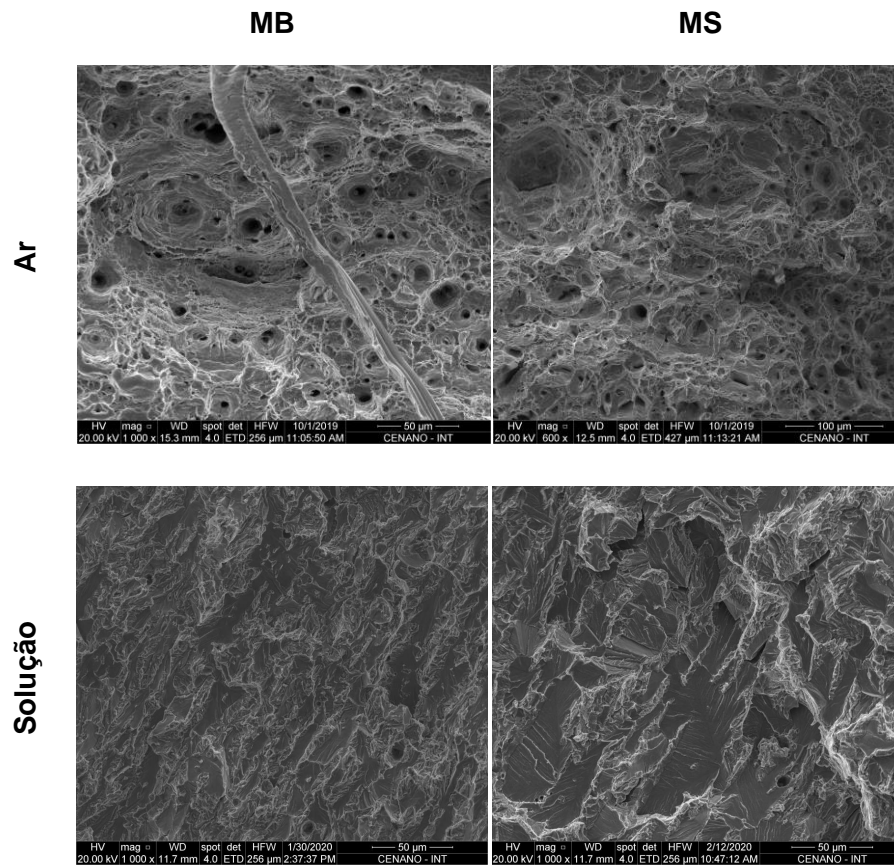


Figura 44: Imagens da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 – centro do corpo de prova. Alteração do micromecanismo de fratura de dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar para frágil (clivagem e quasiclivagem) quando ensaiado em solução eletrolítica. O hidrogênio chegou ao centro do corpo de prova.

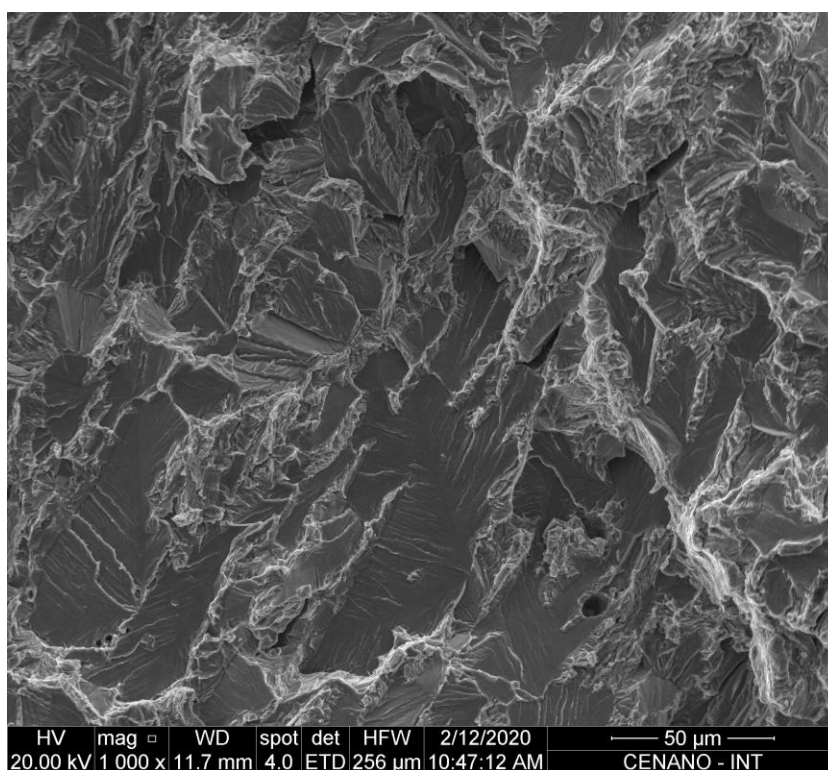
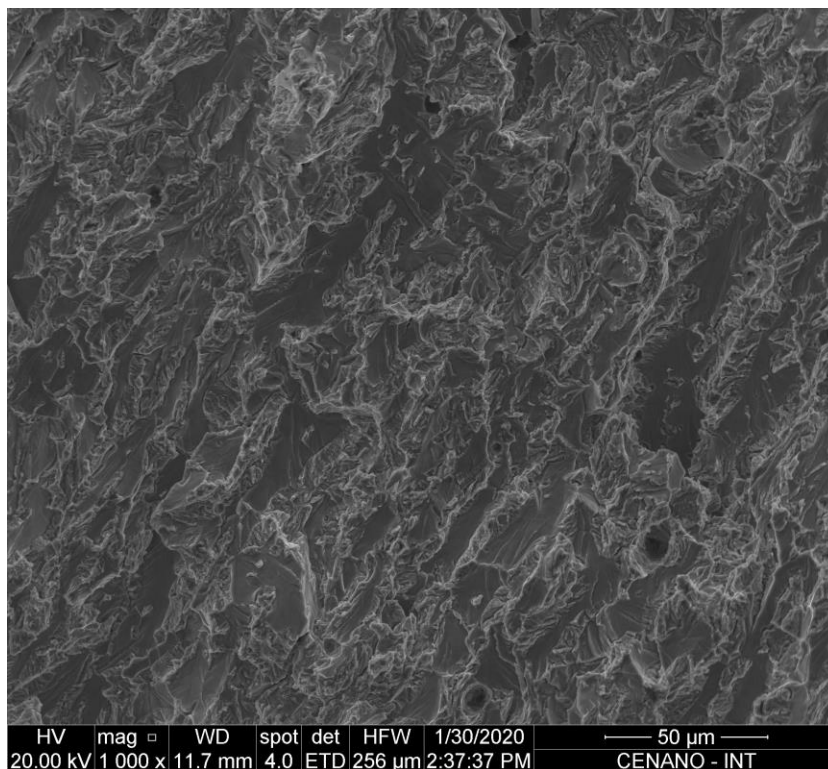


Figura 45: Detalhe da superfície de fratura do aço inoxidável duplex S31803 MB (em cima) e MS (embaixo) no centro de corpos de prova ensaiados em solução de água do mar sintética e temperatura ambiente. Observa-se que, mesmo no centro, ocorreu alguma fragilização (clivagem fina) em ambas as condições.

5. DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Microestrutural

A zona fundida (Figura 22) apresenta extensão média de 2,8 mm no aço duplex S31803 e de 2,6 mm no aço austenítico P550. Este resultado indica que o procedimento de soldagem utilizado permitiu um aporte de calor e, conseqüentemente, uma taxa de resfriamento similar, fornecendo assim, em dois aços diferentes, a mesma extensão de zona fundida.

Em termos microestruturais, na região do metal de base, o aço austenítico P550 apresenta grãos austeníticos equiaxiais, com tamanho médio de 41 μm (Figura 23), assim como presença de maclas de recozimento, comuns em aços com estrutura CFC [57]. No aço inoxidável duplex S31803, os grãos de austenita se apresentam em um percentual de 46% (medido utilizando o software *ImageJ*), alternados com os grãos ferríticos e alongados na direção da laminação (Figura 24).

A estrutura bifásica influencia no processo de permeação e no aprisionamento de hidrogênio. A fase ferrítica apresenta menor solubilidade de hidrogênio devido ao menor espaço nos interstícios da estrutura CCC, resultando em maior difusividade [25, 27]. Ou seja, o hidrogênio se move mais rapidamente nesta fase. A fase austenítica possui maior solubilidade e, portanto, atua no aço duplex como um forte sítio aprisionador de hidrogênio, fazendo com que os átomos de hidrogênio diminuam sua velocidade de difusão ao passar através dela ou contornem os grãos austeníticos, o que também diminui a difusibilidade total do H no aço, além de causar um acúmulo de hidrogênio na superfície dos grãos austeníticos. Este acúmulo de hidrogênio nas interfaces dos grãos austeníticos pode fragilizar o aço devido ao aumento da tensão na região. Outro efeito do aumento local da tensão que pode ser causado pelo hidrogênio é a transformação da austenita em martensita [57], que apresenta coeficiente de difusão do hidrogênio na ordem de sete vezes maior do que a austenita [58].

Por outro lado, uma estrutura totalmente austenítica pode resultar em um gradiente de concentração de hidrogênio capaz de fragilizar o aço caso ocorra a formação de outra fase com maior coeficiente de difusão.

As imagens de MET (Figura 25) do aço inoxidável austenítico P550 na região do metal de base evidenciam a ocorrência de maclas na estrutura e uma alta densidade de discordâncias, além de pequenos precipitados (tamanho médio menor do que 5 nm). Estes defeitos na microestrutura aprisionam hidrogênio mais facilmente e podem atuar como nucleadores de trincas devido ao aumento das tensões localizadas [59]. O padrão de difração obtido, mostrado na Figura 25, é o padrão típico para a estrutura CFC na direção [211] [60], como esperado para a matriz austenítica.

Na região da zona fundida, o aço inoxidável austenítico P550 apresenta microestrutura típica de material fundido, com uma linha de fusão bem nítida (Figura 26). Os grãos colunares são resultado da dissipação rápida do calor na interface matriz-solda e da solidificação direcional (Figura 27). Observa-se redução na presença de maclas na ZTA e na zona fundida em relação ao metal de base (Figura 28).

Lee *et al.* (2021) observaram a formação de martensita α' em maclas no aço inoxidável 304L após ensaio de tração em amostras carregadas por hidrogênio. Neste trabalho, não foi possível verificar se houve a formação de martensita no aço austenítico P550. No entanto, esta possibilidade não deve ser descartada, uma vez que a presença de martensita induzida por deformação fragiliza o material devido à supersaturação de hidrogênio quando ocorre a mudança de estrutura austenítica (CFC) para martensítica (CCC), visto que a sua solubilidade reduz, além de aumentar a dureza do aço [11], como pode ser observado nas medidas de dureza Vickers realizadas na ZTA, na zona fundida e no metal de base (Tabela 12).

Na região da solda do duplex S31803, o percentual de ferrita é de aproximadamente 77% (maior do que no metal de base, que é de 54%), o que implica na diminuição da solubilidade e no aumento do coeficiente de difusão do hidrogênio nesta região, aumentando a quantidade de hidrogênio difusível (não solubilizado) no material, além do aumento da dureza (Tabela 12). A

microestrutura é típica de zona de fusão, com empobrecimento do contorno de grão e precipitação no seu interior.

Observa-se que ocorreu ferritização parcial, ou seja, formação de grãos de ferrita com a presença de pequenos precipitados da fase austenita. Esta transformação difusional, que ocorreu durante o resfriamento, resultou em diferentes morfologias para austenita: austenita de contorno de grão (ACG), localizada nos contornos α/α ; austenita *Widmanstätten* (AW), que cresce dentro dos grãos de ferrita a partir dos contornos α/α ; e austenita intragranular (AIG) [61] (Figura 30).

A linha de fusão também é bastante nítida, evidenciando a alteração microestrutural ocorrida durante o ciclo térmico de soldagem (Figura 29), o que resultou em maior percentual de ferrita nessas regiões (ZTA e zona fundida).

De acordo com as imagens obtidas no MET (Figura 31), o aço duplex S31803 apresenta uma alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento e maclas, além de precipitados. Estes defeitos são importantes sítios de aprisionamento de hidrogênio e sua presença pode resultar em aumento da concentração de hidrogênio nesses locais, favorecendo mecanismos de fragilização.

Nas imagens obtidas por MET na região soldada do aço duplex S31803 (Figura 32), observa-se, além de maclas e discordâncias, a presença de muitos precipitados cercados por discordâncias. Estes precipitados podem ter sido gerados durante o ciclo térmico de soldagem a que o aço foi submetido [62]. A presença das discordâncias em torno dos precipitados é um indicativo do aumento da tensão naquela região, o que pode favorecer a fragilização pelo hidrogênio. Hereñu *et al.* (2014) observaram a formação de nitretos de cromo (Cr_2N) nesta classe de aços quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos (com resfriamento em água a partir de 1050 – 1100 °C) [63]. Este precipitado é muito fino e nucleia nas interfaces α/α e α/γ , promovendo o empobrecimento de cromo na fase ferrítica e resultando na formação de γ_2 [64].

5.2. Ensaaios de Tração

Observa-se, a partir da análise do ensaio de tração (Figura 33, Tabela 13 e Tabela 14) que, após a soldagem, ocorreu a redução da tensão de escoamento (37%) e da resistência à tração (18%) do aço inoxidável austenítico P550, apesar de não afetar significativamente a ductilidade. Este efeito pode estar relacionado a um maior tamanho de grão devido ao crescimento dos grãos durante o ciclo térmico de soldagem, resultando também em maior dureza na região da ZTA. Song *et al.* (2011) observaram que, ao tratar termicamente o aço inoxidável austenítico 316L a 1050 °C, ocorre a diminuição da tensão de escoamento e da resistência à tração e aumento da ductilidade [66].

Além disto, a maior presença de maclas no metal de base também favorece maiores tensão de escoamento e dureza e é um indicativo de que houve trabalho mecânico anterior [66, 67]. Nas imagens da Figura 28, observa-se que as maclas, bastante aparentes no metal de base, não estão presentes na região da solda.

Já para o aço duplex S31803, após a soldagem, ocorreu aumento da tensão de escoamento (8%) e redução da ductilidade (o alongamento passou de 30% para 23%). Este comportamento pode ser explicado por diversos fatores tais como: ferritização parcial da estrutura; formação de austenita de *Widmanstätten* (Figura 30), que causa maior tensionamento e maior dureza na região; e precipitação de segundas fases durante o ciclo térmico de soldagem, tais como nitretos, carbeto e compostos intermetálicos (Figura 32).

Os aços inoxidáveis duplex, geralmente, apresentam soldabilidade inferior ao austeníticos, representada em termos de instabilidade da microestrutura, com maior formação de precipitados. E a maior parte dos problemas que ocorrem na zona de fusão é devida à transformação da austenita e à formação de precipitados, que reduzem a tenacidade do aço [68, 69]. Isto porque a variação da taxa de resfriamento entre a região central da solda e as regiões próximas à linha de fusão afeta o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita. Consequentemente, a estrutura solidificada da zona fundida não apresenta a mesma quantidade de ferrita e austenita que o metal de base, portanto, as propriedades mecânicas da solda são afetadas pelo novo balanço de fases [70].

É importante lembrar que a estrutura ferrítica apresenta menor solubilidade pelo hidrogênio, aumentando a quantidade de hidrogênio difusível na rede. Portanto, uma maior fração volumétrica de ferrita, além de aumentar a dureza, pode resultar em um maior potencial de fragilização pelo hidrogênio.

Comparando os dois aços estudados, o austenítico P550 e o duplex S31803, observa-se que, tanto no metal de base quanto na região da solda, o aço duplex S31803 apresenta menor dureza e tensão de escoamento e de resistência à tração. Quanto à ductilidade, como esperado, o aço duplex apresenta maior alongamento no metal de base. No entanto, após soldado, a sua ductilidade reduz muito mais do que no aço austenítico.

A presença de maclas de deformação no aço austenítico P550, como mostra a Figura 28, indica que houve encruamento prévio no metal de base deste aço, endurecendo o metal.

5.3. Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Para o aço austenítico P550 na região do metal de base, a Figura 36 e a Tabela 20 mostram a perda de ductilidade que ocorreu no aço quando ensaiado em solução sintética de água do mar sob proteção catódica em comparação ao ensaiado ao ar, representada pela menor redução de área (passou de 67% ao ar para 42% em média). No entanto, percebe-se que as tensões limite de escoamento e de resistência não foram afetadas de forma significativa.

Comparando-se as imagens da região de fratura dos corpos de prova ensaiados ao ar e em solução eletrolítica para o aço austenítico na região do metal de base (Figura 38, Figura 39, Figura 40 e Figura 41), observam-se diferentes mecanismos de fratura atuando em cada condição.

Os corpos de prova ensaiados ao ar, com mecanismo de fratura dúctil, apresentam *dimples* equiaxiais e visível afinamento (redução de área) na seção transversal. Já os corpos de prova ensaiados em solução sintética de água do mar sob proteção catódica apresentam menor redução de área e fratura predominantemente composta de *dimples* apenas no centro da seção

transversal. Na borda e na superfície externa do corpo de prova ensaiado em solução, observa-se a ocorrência de um mecanismo de fratura frágil transgranular por quasiclivagem. Além de trincas originadas na superfície, indicadas pelas setas vermelhas na Figura 39 (Figura 40).

Diferentes estudos verificaram a fragilização de aços inoxidáveis austeníticos quando submetidos à hidrogenação [29, 71, 72, 73, 74].

A presença de maclas e precipitados no aço austenítico P550 (Figura 25), além de aumentar a dureza, pode ter sido responsável pelo aumento da fragilização, atuando como sítios aprisionadores de hidrogênio e aumentando a tensão nesses locais quando ensaiado em solução eletrolítica.

A região da solda do aço austenítico P550 apresentou valores de tensão de escoamento e de resistência mais baixos do que aqueles apresentados para a região do metal de base quando ensaiado ao ar, combinados com uma ductilidade levemente maior. As imagens da superfície de fratura destes corpos de prova (Figura 38, Figura 39, e Figura 41) apresentam a formação de *dimples*, característicos de fratura dúctil.

A perda de ductilidade, quando ensaiado em solução eletrolítica, é evidente (em torno de 27%), com mecanismo de fratura predominantemente de *dimples* (dúctil) no centro do corpo de prova e, na região da borda, superfície onde ocorreu a entrada de hidrogênio, houve a formação de trincas intergranulares (Figura 40). É possível observar também a presença de trincas secundárias na borda.

A maior quantidade de maclas no metal de base do aço austenítico P550 do que na região da solda resultou em maior dureza, indicando que este aço se encontrava num estado encruado, que foi aliviado após o ciclo térmico de soldagem. Com aplicação da tensão, este aço se apresentou mais suscetível à fragilização no metal de base. Esta hipótese está em acordo com os valores de redução de área obtidos para os corpos de prova hidrogenados, ensaiados em solução eletrolítica: 42% para o metal de base e 52% para a junta soldada (Tabela 20).

Para o aço duplex S31803, a alteração das condições de ensaio (de “ao ar” para “em solução”) no metal de base modificou as propriedades de tensão de

escoamento e limite de resistência, cujos valores foram reduzidos. No entanto, com relação à ductilidade, a redução foi significativa (de 79% ao ar para 23% em média), mais do que para o aço austenítico, Tabela 20 e Figura 37.

As imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova do aço duplex S31803 (Figura 42, Figura 43 e Figura 44) mostram claramente a perda de ductilidade representada pela pouca deformação (afinamento) da seção transversal. Outra evidência da mudança do mecanismo de fratura de dúctil para frágil é a presença, na superfície de fratura, predominantemente de *dimples* no corpo de prova ensaiado ao ar e de clivagem e quasiclivagem, com presença de trincas internas, no corpo de prova ensaiado em solução eletrolítica. A fragilização, no aço duplex S31803, foi muito mais pronunciada do que para o aço austenítico P550, visto que tanto a borda quanto o centro do corpo de prova apresentaram aspecto de fratura frágil.

O comportamento do aço duplex S31803 na junta soldada nos ensaios de BTB foi similar ao da região do metal de base, com perda de ductilidade de 76%. Observa-se a presença de uma superfície caracterizada pela presença de *river patterns*, indicando maior facilidade de propagação em planos de clivagem.

De forma geral, os ensaios de BTB evidenciaram uma alta sensibilidade à fragilização em ambos os aços estudados, representada em termos da perda de ductilidade quando ensaiados em condições de geração de hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores tanto para aços inoxidáveis austeníticos [11, 29, 63] quanto para duplex [76].

No entanto, a perda de ductilidade foi maior nos corpos de prova do aço inoxidável duplex S31803, sugerindo uma maior fragilização pelo hidrogênio neste aço nas condições ensaiadas. Este comportamento pode ser relacionado principalmente à maior fração volumétrica de ferrita e também de pequenos precipitados nos aços duplex, além da sinergia entre as fases presentes, e consequentes defeitos na rede (discordâncias, distorções, contornos de grão/fases), que podem atuar como aprisionadores de hidrogênio.

Uma forma de quantificar a resistência do material à fragilização é a partir da razão de redução de área (RRA) [77], conforme a Equação (8):

$$RRA = \frac{\text{Redução de área no meio de teste}}{\text{Redução de área ao ar}} \quad (8)$$

Um valor de RRA próximo de 1,00 indica alta resistência à fragilização no meio estudado. Já um RRA muito abaixo de 1,00 indica suscetibilidade à fragilização. Para os aços estudados, os valores de RRA são mostrados na Tabela 21:

Tabela 21: Valores de RRA médio para os aços ensaiados por BTB.

Propriedade	Austenítico		Duplex	
	MB	JS	MB	JS
RRA	0,63	0,73	0,29	0,24

A partir destes resultados, é possível inferir que a fragilização ocorreu de forma mais pronunciada no aço duplex S31803 e que a região da junta soldada é mais suscetível, o que pode ser explicado pela ferritização da estrutura após a soldagem, com consequente precipitação de austenita de *Widmanstätten*.

No aço austenítico P550, foi o metal de base que apresentou maior suscetibilidade à fragilização. Estes valores estão em acordo com as observações realizadas sobre as superfícies de fratura e mecanismos de fragilização.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi desenvolvido um estudo comparativo sobre o comportamento das estruturas de dois diferentes aços inoxidáveis, um austenítico de classe P550 e um duplex S31803, com relação à permeação e consequente fragilização pelo hidrogênio.

É importante ressaltar que, para aplicar estes resultados em casos de materiais para equipamentos de perfuração e extração de óleo, torna-se necessário conhecer e compreender as particularidades características de cada caso, tais como temperatura, pressão, quantidade e fonte de hidrogênio, entre outros.

Os aços foram testados nas condições com e sem solda autógena utilizando os mesmos parâmetros de soldagem, o que permite uma comparação sem a variação do parâmetro de taxa de resfriamento. Foram realizados, além da análise microestrutural e dos ensaios de tração, ensaios de BTD com os corpos de prova imersos em solução de água do mar sintética e sob aplicação de potencial catódico de -1200 mV SCE, com o objetivo de simular condições de serviço.

Observou-se que ambas as classes de aços sofreram alguma fragilização, no entanto, com relação à perda de ductilidade em função da redução de área dos corpos de prova, esta ocorreu de forma mais pronunciada para o aço inoxidável duplex S31803.

A caracterização microestrutural mostrou que a quantidade e a morfologia dos defeitos influenciam diretamente na difusibilidade do hidrogênio no aço, bem como no seu aprisionamento em sítios fortes ou fracos.

Quando o aço é permeado pelo hidrogênio, as tensões impostas podem fazer com que as maclas atuem sítios aprisionadores de hidrogênio, fragilizando o material. Foi observado que o aço austenítico P550 no metal de base continha maior densidade de maclas do que na ZTA e na zona fundida. Portanto, sua dureza e fragilização foi maior. Além disto, no metal de base, observou-se mais alta densidade de discordâncias e de precipitados.

O aço duplex S31803, por outro lado, apresentou fragilização muito maior do que o austenítico P550 em ambas as condições quando permeado pelo hidrogênio. No entanto, esta fragilização foi mais pronunciada na condição de como soldado. Atribuiu-se este comportamento à ferritização parcial da estrutura e à formação de austenita *Widmanstätten*.

As análises fractográficas sugerem a alteração do mecanismo de fratura dos corpos de prova de dúctil, quando ensaiados ao ar, para frágil, na condição de ensaio com geração de hidrogênio. Esta observação fundamenta-se no fato de que as superfícies de fratura de todos os corpos de prova ensaiados ao ar são formadas predominantemente por *dimples* (dúctil), enquanto no ensaio com geração de hidrogênio, as superfícies de fratura se apresentam com aspecto frágil de diferentes formas para cada aço.

7. CONCLUSÕES

METAL DE BASE vs METAL DE SOLDA AUSTENÍTICO P550

1) O aço austenítico P550 apresentou maclas de recozimento em grande quantidade no metal de base. Já no metal de solda, observou-se redução da presença destas. A maior densidade de maclas pode ter sido responsável pela maior fragilização no metal de base do que na região da solda, uma vez que também é responsável por uma dureza maior.

2) Quanto à morfologia da superfície de fratura nos ensaios de BTDC, em ambas as condições, o aço austenítico P550 apresentou fratura dúctil (dimples) quando ensaiado ao ar e presença de fratura transgranular por quasiclivagem nas bordas quando ensaiado em solução eletrolítica. Ou seja, ocorreu fragilização nas bordas dos corpos de prova, indicando que houve entrada de hidrogênio, mas sua permeação foi lenta, não atingindo o centro do corpo de prova.

METAL DE BASE vs METAL DE SOLDA DUPLEX S21803

1) Ocorreu diminuição do percentual de austenita do aço duplex S21803 quando soldado (de 46% no metal de base para 23% no metal de solda), o que implica na diminuição da solubilidade e no aumento do coeficiente de difusão do hidrogênio. Além da formação de austenita *Widmanstätten*.

2) Devido ao ciclo térmico de soldagem, podem ter sido gerados precipitados que resultaram em maior tensionamento da rede, pois atuam como sítios aprisionadores, favorecendo a fragilização. A presença das discordâncias em torno dos precipitados é um indicativo do aumento da tensão naquela região.

3) A fragilização do aço duplex S31803, quando ensaiado em solução eletrolítica, foi evidente tanto para o metal de base quanto para a junta soldada, cuja perda de ductilidade foi em torno de 71% para o metal de base e de 76% para a junta soldada.

4) Em ambas as condições, o aço duplex S31803 apresentou superfície de fratura por clivagem e quasiclivagem, com presença de trincas internas quando ensaiado por BTB em solução eletrolítica.

5) Tanto a borda quanto o centro do corpo de prova apresentaram aspecto de fratura frágil. Observou-se superfície caracterizada pela presença de *river patterns*, indicando maior facilidade de propagação em planos de clivagem e maior suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio. Este efeito pode estar relacionado a falhas, mas também à presença de precipitados e à alta concentração de discordâncias.

METAL DE BASE AUSTENÍTICO P550 vs DUPLEX S31803

1) Quando ensaiados em solução eletrolítica por BTB, observou-se que ambos os aços fragilizaram. No entanto, a perda de ductilidade foi muito maior para o duplex S31803, resultando em menor valor de RRA.

2) A maior suscetibilidade do aço duplex S31803 pode ser atribuída à concentração de hidrogênio nos sítios de aprisionamento deste aço, que são as zonas de menor densidade atômica nos contornos entre as fases α e γ . As ligações entre os átomos nos contornos são, então, enfraquecidas pela penetração de hidrogênio [75]. Além dos contornos entre as fases, a alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas, e precipitados observados nas imagens por MET também atuam como sítios aprisionadores.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo, são apresentadas sugestões de forma a complementar e até mesmo atualizar este trabalho e obter informações mais detalhadas sobre os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio dos aços estudados.

- Realizar ataque químico nas superfícies de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de BTDC para revelar os grãos e identificar o início e final de trincas. Ou seja, entender em que fases há maior ou menor propagação.

- Analisar amostras dos materiais hidrogenados no microscópio eletrônico de transmissão, identificando os possíveis sítios aprisionadores de hidrogênio durante a deformação.

- Realizar análise de composição química dos precipitados, possibilitando sua caracterização.

- Identificar se houve a formação da fase martensítica e quantificá-la, relacionando com os resultados dos ensaios de BTDC.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SILVA, B.R.S.; SALVIO, F., SANTOS, D.S. *Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, pp. 17091-17101, 2015.
- 2 CHOU, S.; TSAI, W. *Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution*. Materials Chemistry and Physics, v. 60, pp. 137-142, 1999.
- 3 EL-YAZGI, A.A.; HARDIE, D. *Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steel in sour environments*. Corrosion Science, v. 40, n. 6, pp. 909-930, 1998.
- 4 CRAIDY, P.; BRIOTTET, L.; SANTOS, D. *Hydrogen-Microstructure-Mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, pp. 17084-17090, 2015.
- 5 LEE, E. *Strengthening Mechanisms and Mechanical Properties of High Interstitial Stainless Steel for Drill Collar and its Corrosion Resistance*. 2015. Tese (Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering). Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines, Colorado, 2015.
- 6 MCGUIRE, M.F. *Stainless Steels for Design Engineers*. 1. ed. Ohio: ASM International,.2008.
- 7 GAVRILJUK, V.G.; SHANINA, B.D.; BERNIS, H. *Ab initio development of a high-strength corrosion-resistant austenitic steel*, Acta Materialia, v. 56, pp. 5071-5082, 2008.

- 8 ASTAFUROV, S.V.; MAIER, G.G.; MELNIKOV, E.V.; MOSKVINA, V.A.; PANCHENKO, M.Y.; ASTAFUROVA, E.G. *The strain-rate dependence of the Hall-Petch effect in two austenitic stainless steels with different stacking fault energies*. Materials Science and Engineering: A, v. 756, pp. 365-372, 2019.
- 9 HE, Y.M.; WANG, Y.H.; GUI, K.; WANG, T.S.; *Effect of carbide precipitation on strain-hardening behavior and deformation mechanism of metastable austenitic stainless steel after repetitive cold rolling and reversion annealing*. Materials Science and Engineering: A, v. 708, pp. 248-253, 2017.
- 10 KUNDU, A.; FIELD, D.P.; CHAKRABORTI, P.C. *Effect of strain and strain rate on the development of deformation heterogeneity during tensile deformation of a solution annealed 304 LN austenitic stainless steel: An EBSD study*. Materials Science and Engineering: A, v. 773, 2020.
- 11 LEE, D.H.; SUN, B.; LEE, S.; PONGE, D.; JÄGLE, E.A.; RAABE, D. *Comparative study of hydrogen embrittlement resistance between additively and conventionally manufactured 304L austenitic stainless steels*. Materials Science and Engineering: A, v. 803, 2021.
- 12 NARITA, N.; ALTSTETTER, C.J.; BIRNBAUM, H.K. *Hydrogen-Related Phase Transformations in Austenitic Stainless Steels*. Metallurgical Transactions A, v. 13, pp. 1355-1365, 1982.
- 13 INCO Databooks. *Materials for Cryogenic Service: Engineering Properties of Austenitic Stainless Steels*. n. 4368, 1974.
- 14 MACDONALD, K.A.; AIGNER, H. *Some case studies of failed austenitic drillcollars*. Engineering Failure Analysis, v.3, n. 4, pp. 281-297, 1996.

- 15 WANG, P.; ZHAO, J.; DU, Y.; XU, H.; GANG, T.; FEN, J.; ZHANG, L.; HE, C.; LIU, S.; OUYANG, H. *Experimental investigation and Thermodynamic calculation of the Fe-Mg-Mn and Fe-Mg-Ni systems*. International Journal of Materials Research, v. 102, pp. 6-16, 2011.
- 16 SATIR-KOLORS, A.; FEICHTINGER, H.; SPEIDEL, M.O. *On the solubility of nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure*. Zeitschrift fuer Metallkunde, V. 82, pp. 689-697, 1991.
- 17 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 7 Specification for Rotary Drill Stem Elements, 2002.
- 18 ISO 15156 / NACE MR0175 Petroleum and Gas Industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas Production, 2020.
- 19 CHIAVERINI, V., *Aços e Ferros Fundidos*. 7. ed. São Paulo: ABM. 2002.
- 20 SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E., *Estudo Comparativo entre os Aços Inoxidáveis Duplex e os Inoxidáveis AISI 304L/316L*. Revista Escola de Minas, v. 60, n 1, 2007.
- 21 ALSARRAF, J., 2010, *Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels*, Tese (PhD Thesis), School of Applied Sciences, Cranfield University, Cranfield, 2010.
- 22 GENTIL, V. *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 23 LOTO, R.T.; JOSEPH, O.O.; AKANJU, O. *Electrochemical corrosion behaviour of austenitic stainless steel (type 304) in dilute hydrochloric acid solution*. Journal of Materials and Environmental Science, v. 6, n. 9, pp. 2409-2417, 2015.

24 TANG, J; YANG, X.; WANG, Y.; WANG, H.; XIAO, Y.; APREUTESEI, M., NIE, Z.; NORMAND, B. *Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steels in HCl Solution Containing Sulfide*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 3, 2019.

25 FUKAI, Y. *The metal-hydrogen system*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1993.

26 REIS, C. M. M. O., 2012, *Análise microestrutural correlacionada ao problema de fragilização por hidrogênio em Aço*. Monografia (Projeto final de curso), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

27 CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

28 TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of steel making*. 1. ed. Londres: CRC Press, 1996.

29 ASTAFUROVA, E.G; MELNIKOV, E.V; ASTAFUROV, S.V; RATOCHKA, I.V; MISHIN, I.P; MAIER, G.G; MOSKVINA, V.A; ZAKHAROV, G.N; SMIRNOV, A.I; BATAEV, V.A. *Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels with ultrafine-grained structures of diferente morphologies*. Physical Mesomechanics, v. 22, pp. 313-326, 2019.

30 OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V., *Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços*. Revista Matéria, v. 5, pp. 101, 2001.

31 TORRES, L. F. L., 2011, *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese (Tese de Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

- 32 ZEEMANN, A., 2016, *Hidrogênio Gerado na Corrosão*. Disponível em: <https://www.linkedin.com/in/annelise-zeemann-8b7176114/>. Acesso em: 12/07/2017.
- 33 ZEEMANN, A., 2016, *Hidrogênio da Proteção Catódica Submarina*. Disponível em: <https://www.linkedin.com/in/annelise-zeemann-8b7176114/>. Acesso em: 12/07/2017.
- 34 COSTA, L. R. D. O., 2011, *Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo*. Dissertação (Dissertação de Mestrado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- 35 LEE, H. G.; LEE, J. Y. *Hydrogen Trapping by TiC Particles in Iron*. Acta Metallurgica, v. 32, 1 ed., pp. 131-136, 1984.
- 36 LAGRECA, E. R., 2009, *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio*. Dissertação (Dissertação de Mestrado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- 37 AZAMBUJA, V. M., 2006, *Interação do Hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de Pd*. Tese (Tese de Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- 38 XIUKUI, S., YIYI, L. *Hydrogen Permeation Behaviour in Austenitic Stainless Steels*. Materials Science and Engineering: A, v. 114, pp. 179-187, 1989.
- 39 SEZGIN, J. G.; TAKATORI, D.; YAMABE, J. *Anisotropy of cold-worked Type-304 austenitic stainless steel: Focus on the hydrogen diffusivity*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, pp. 20516-20528, 2019.

- 40 ARANTES, D. R., HUANG, X. Y., MARTE, C., KIRCHHEIM, R., *Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel*. Acta Metallurgica et Materialia, v. 41, n. 11, pp. 3215-3222, 1993.
- 41 LIN, J.; CHEN, F.; LIU, F.; XU, D.; GAO, J.; TANG, X. *Hydrogen permeation behavior and hydrogen-induced defects in 316L stainless steels manufactured by additive manufacturing*. Materials Chemistry and Physics, v. 250, 2020.
- 42 DOS SANTOS, D. S., MIRAGLIA S., FRUCHART, D., DE MIRANDA, P. E. V. *Hydrogen solubility and diffusivity in palladium-rich alloys*. Defect and Diffusion Forum, v. 194-199, pp.1087-1092, 2001.
- 43 ASM International, *ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. ASM International, v. 1., 1990.
- 44 CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. *Hydrogen in Metals*. Engineering Failure Analysis, v. 8, n. 2, pp. 113-121, 2001.
- 45 TROIANO, A. R. *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*. American Society for Metals, v. 2, pp. 54-80, 1960.
- 46 ORIANI, R. A. *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*. Acta Metallurgica, v. 18, pp. 147-157, 1970.
- 47 DJUKIC, M. B.; BAKIC, G. M.; ZERAVCIC, V. S., SEDMAK, A., RAJICIC, B. *The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion*. Engineering Fracture Mechanics, v. 216, 2019.

- 48 GANGLOFF, R. P. *Hydrogen assisted cracking of high strength alloys. In: Comprehensive structural integrity*. v. 6, Nova York: Elsevier Science, 2003.
- 49 KOYAMA, M.; AKIYAMA, E.; LEE, Y. K.; RAABE, D.; TSUZAKIA, K. *Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, pp. 12706-12723, 2017.
- 50 GAVRILJUK, V.G.; SHANINA, B.D.; SHYVANYUK, V.N.; TEUS, S.M., *Hydrogen embrittlement of austenitic steels: electron approach*. Corrosion Reviews, v. 31, 2. ed., 2013.
- 51 GŁOWACKA, A.; WOZNIAK, M. J.; NOLZE, G.; SWIATNICKI, W. A. *Hydrogen Induced Phase Transformations in Austenitic-Ferritic Steel. Solid State Phenomena*, v. 112, pp. 133-140, 2006.
- 52 ASM INTERNATIONAL. *ASTM A751-14a: Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products*. West Conshohocken, PA, 2014.
- 53 ASM INTERNATIONAL. *ASTM A262-15, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*. West Conshohocken, PA, 2015.
- 54 ASM INTERNATIONAL. *ASTM A370-19e1, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, ASTM International*. West Conshohocken, PA, 2019.
- 55 ASM INTERNATIONAL. *ASTM D1141-98(2013), Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, ASTM International*. West Conshohocken, PA, 2013.

56 NACE INTERNATIONAL. *NACE TM0198 (2016) - Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*, 2016.

57 SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. *Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels*. Journal of Alloys and Compounds, v. 720, pp. 451-459, 2017.

58 TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B. *Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy*. Materials Science and Engineering, v. A177, pp. 161 – 171, 1994.

59 YAN, Y. J.; YAN, Y.; HE, Y.; LI, J. X.; SU, Y. J.; QIAO, L. J. *Hydrogen-induced cracking mechanism of precipitation strengthened austenitic stainless steel weldment*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, pp. 2404-2414, 2015.

60 FULTZ, B. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 4. ed., Springer, 2013.

61 SINGH, J.; SHAHI, A. S. *Metallurgical and corrosion characterization of electron beam welded duplex stainless steel joints*. Journal of Manufacturing Processes, v. 50, pp. 581-595, 2020

62 ALVAREZ-ARMAS, I. (ed.); MOREUIL, S (ed.). *Duplex Stainless Steels*. USA: John Wiley & Sons, 2009.

63 HEREÑÚ, S.; MOSCATO, M. G.; ALVAREZ, I.; ARMAS, A. F. *The influence of chromium nitrides precipitation on the fatigue behavior of duplex stainless steels*. Procedia Engineering, v. 74; pp. 179-182, 2014.

- 64 CHAN, K. W.; TJONG, S. C. *Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, pp. 5268-5304, 2014.
- 65 MIURA, T.; FUJII, K.; NISHIOKA, H.; FUKUYA, K. *Effects of hydrogen on interaction between dislocations and radiation-induced defects in austenitic stainless steels*. Journal of Nuclear Materials, v. 442, pp. S735-S739, 2013.
- 66 SONG, R.; XIANG, J.; HOU, D. *Characteristics of Mechanical Properties and Microstructure for 316L Austenitic Stainless Steel*. Journal of Iron and Steel Research, v. 18, pp. 53-59, 2011.
- 67 MINE, Y.; HORITA, N.; HORITA, Z.; TAKASHIMA, K. *Effect of ultrafine grain refinement on hydrogen embrittlement of metastable austenitic stainless steel*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, pp. 15415-15425, 2017.
- 68 MAGALHÃES, C. H. X. M.; FRIA, G. L.; LAGOEIRO, L. E.; SILVA, J. D. *Characterization of the Austenite Reformation Mechanisms as a Function of the Initial Ferritic State in a UNS S32304 Duplex Stainless Steel*. Materials Research, v. 20, 2017.
- 69 AGUIAR, I. V.; ESCOBAR, D. P.; SANTOS, D. B.; MODENESI, P. J. *Microstructure characterization of a duplex stainless steel weld by electron backscattering diffraction and orientation imaging microscopy techniques*. Matéria, v. 20, pp. 212-226, 2015.
- 70 BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. *Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds*. Materials Characterization, v. 59, pp. 447-45, 2008.

- 71 ROZENAK, P.; ZEVIN, L.; ELIEZER, D. *Hydrogen effects on phase transformations in austenitic stainless steels*. Journal of Materials Science, v. 19, pp. 567-573, 1984.
- 72 SUGIYAMA, S.; OHKUBO, H.; TAKENAKA, M.; OHSAWA, K.; ANSARI, M. I.; TSUKUDA, N.; KURAMOTO, E. *The effect of electrical hydrogen charging on the strength of 316 stainless steel*. Journal of Nuclear Materials, v. 283-287, pp. 863-867, 2000.
- 73 ROZENAK, P.; ELIEZER, D. *Phase changes related to hydrogen-induced cracking in austenitic stainless steel*. Acta metall, v. 35, pp. 2329-2340, 1987.
- 74 MICHLER, T.; SAN MARCHI, C.; NAUMANN, J.; WEBER, S.; MARTIN, M. *Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, pp. 16231-16246, 2012.
- 75 OKAYASU, M.; FUJIWARA, T. *Effects of microstructural characteristics on the hydrogen embrittlement characteristics of austenitic, ferritic, and γ - α duplex stainless steels*. Materials Science and Engineering: A, v. 807, 2021.
- 76 ZAKROCZYMSKI, T.; GLOWACKA, A.; SWIATNICKI, W. *Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel*. Corrosion Science, v. 47, pp. 1403-1414, 2005.
- 77 HENTHORNE, M. *The Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test - A 50 Year Retrospective*. Corrosion Journal, v. 72, pp. 1488-1518, 2016.