

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS INDUZIDAS POR HIDROGENAÇÃO CATÓDICA EM AÇO AUSTENÍTICO SOLDADO E NITRETADO A PLASMA

Fabiana Cristina Nascimento

Profa. Dra. da UEPG. E-mail: fabiana.cristina@pesquisador.cnpq.br

Elton L. D. Ferreira

Físico – Petrobrás E-mail: weconf@terra.com.br

Carlos Eugênio Foerster

Prof. Dr. da UEPG. E-mail: carlosef@uepg.br

Clodomiro Alves Júnior

Prof. Dr. da UFRN. E-mail: alvesjr@pesquisador.cnpq.br

Neide Kazue Kuromoto

Profa. Dra. da UFPR. E-mail: kuromoto@fisica.ufpr.br

Ramon Sigifredo Cortes Paredes

Prof. Dr. da UFPR. E-mail: ramon@demec.ufpr.br

Carlos Maurício Lepiensi

Prof. Dr. da UFPR. E-mail: lepiensm@fisica.ufpr.br

Resumo

Nesse trabalho apresentamos a caracterização estrutural de regiões soldadas em aço austenítico AISI-304 que foram submetidas a processo de nitretação a plasma (20%N₂ + 80%H₂). Posteriormente as amostras foram hidrogenadas catodicamente. As temperaturas de nitretação foram de 400, 500 e 550°C. As regiões da solda e fora da solda hidrogenadas após a nitretação foram comparadas por DRX, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fases austenita- γ , martensita- α' , martensita- ϵ , ferrita- α e os nitretos: CrN, γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N, foram identificados. As microestruturas de ambas as regiões e da zona termicamente ativada (ZTA) foram similares. Para 400 °C a estequiometria das fases formadas foi diferente das observadas em 500 °C e 550 °C. Os efeitos provocados pela hidrogenação foram mais acentuados em 550°C, com o arrancamento da camada nitretada.

Palavras chave: nitretação, hidrogenação, aços austeníticos, solda, Rietveld.

Abstract

Structural characterization of weld and outside weld regions of AISI-304 nitrided (20%N + 80%H) and cathodically hydrogenated is presented. Nitriding temperatures were 400, 500 e 550°C. The weld and outside weld regions were compared by XRD, optical microscopy

and SEM. The phases γ -austenite, α' -martensite, ϵ -martensite and α -ferrite and the nitrides: CrN, γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2+x}N were identified. Microstructures of both regions and the thermal active zone were similar. For 400 °C the stoichiometry of the formed phases was different from that formed at 500 °C and 550 °C. Hydrogen effects were more intense for 550°C, by occurrence of chipping.

Keywords: nitriding, hydrogenation, austenitic steel, weld, Rietveld.

1. INTRODUÇÃO

Alta resistência à corrosão, à oxidação e também elevadas propriedades mecânicas são algumas das características necessárias para aços que atuam em meios corrosivos. Em particular, os aços austeníticos são empregados na fabricação de válvulas, tubulações, equipamentos para indústrias químicas e principalmente em ambientes onde possa existir contaminação com hidrogênio.

O hidrogênio afeta de forma significativa as propriedades mecânicas desses materiais se tornando um problema a fragilização dos aços. Esse efeito está diretamente relacionado com as alterações estruturais decorrentes da entrada e saída do hidrogênio na matriz austenítica (estrutura cristalina cúbica de face centrada). A baixa difusibilidade na estrutura austenítica cria

a condição para a formação de uma grande quantidade de hidrogênio na superfície pela formação de moléculas de H₂. O aparecimento de tensões localizadas nessas regiões próximas a superfície atuam como pontos de nucleação para a fase martensítica-ε (estrutura hexagonal) que é transformada em martensita-α' (estrutura cúbica de corpo centrado) durante o processo de desgaseificação do H₂.

Os principais efeitos do hidrogênio na matriz austenítica estão relacionados com dois fatores: um deles se refere às transformações martensíticas durante a entrada e saída do hidrogênio e outro fator é relacionado a fraturas produzidas durante a saída do H₂. Essas fraturas localizadas são atribuídas à instabilidade do hidrogênio na estrutura austenítica [KUROMOTO, 1999; MIRANDA, 1984; NARITA, N.; YANG, 2000]. As propriedades mecânicas são afetadas devido ao fato do hidrogênio apresentar uma pequena mobilidade na estrutura austenítica, por isso a maior concentração é localizada na superfície. Essa região apresenta uma grande pressão de hidrogênio molecular dando origem a processos de trincamento. O resultado é a fragilização do material e alteração em todas as propriedades mecânicas.

Resultados de nanoindentação realizados em aços austeníticos da série AISI 304 indicaram que a dureza superficial diminuiu com o aumento do tempo de hidrogenação pela presença de trincas induzidas pelo hidrogênio [BERTHIER, 1998; GODOI, 2003]. Em trabalhos anteriores, testes de fadiga também foram realizados na composição AISI 304L para verificar o efeito do hidrogênio na superfície austenítica. Diversas trincas superficiais foram observadas, sendo o efeito do hidrogênio na resistência a fadiga bastante significativa [KUROMOTO, 2004]. Estudos realizados em amostras hidrogenadas após a nitretação, indicaram que a dureza é mais elevada do que na amostra não nitretada devido à formação de diversas fases nucleadas na superfície nitretada [SOUZA, 2006].

Diversas peças quando em condições de trabalho estão sujeitas há soldas em diversos pontos. Estudos indicaram que em superfícies nitretadas o efeito da fragilização diminuiu em função da formação de nitretos na superfície [SOUZA, 2006]. Dando continuidade a essa

linha de pesquisa, o enfoque desse trabalho é acompanhar a evolução estrutural de superfícies hidrogenadas após a nitretação em regiões soldadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse trabalho foi desenvolvido com aço AISI-304 de composição (% peso): 0,047C-0,48Si-1,37Mn-0,029P-0,005S-16,04Cr-8,63Ni-0,09Mo- e Fe. Duas peças de aço de dimensões 15 cm por 30 cm por 3 mm foram soldadas na direção de maior comprimento, usando a técnica TIG de um só passo com material de solda sendo o aço AISI309. As amostras foram retiradas da região da solda com dimensões de 20 mm por 30 mm, com a região da solda no meio da maior dimensão. Para se obter uma superfície plana as amostras foram fresadas em ambos os lados. A superfície das amostras (2 cm x 3 cm) foram preparadas com lixamento e polimento mecânico seguidas de limpeza em ultrassom (15 min.). A nitretação a plasma foi feita com atmosfera nitretante 20% N₂ + 80% H₂ e 100 Pa por 4 h. As temperaturas de nitretação foram: 400°C, 500°C e 550°C. Previamente à nitretação as amostras foram submetidas à bombardeamento a plasma por H₂ a 150 °C.

A hidrogenação catódica foi feita em cuba de acrílico usando a solução: 100 ml de solução de trióxido de arsênio em 1M de H₂SO₄. Uma placa de platina foi usada como contra-eletródo e a densidade de corrente foi 1000 A/m². A temperatura durante o processo variou entre 20 °C e 25 °C. Para evitar o efeito da recombinação gasosa do hidrogênio na superfície da amostra, a cuba de hidrogenação foi colocada sobre uma placa agitadora [SOUZA, 2006]. Depois da hidrogenação as amostras apresentaram o aspecto mostrado na Fig. 1a.

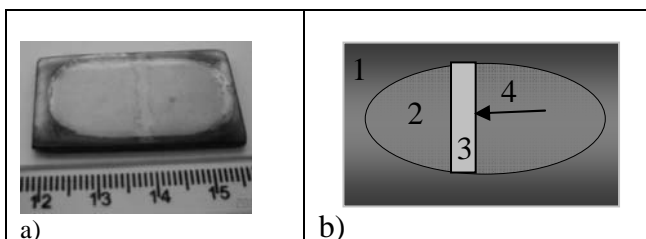


Figura 1 a) Amostra nitretada a 400°C e hidrogenada, b) desenho esquemático mostrando as regiões de análise.

Foram analisadas 04 regiões distintas, como mostra o desenho esquemático na Fig.1b: (1) região nitretada, (2) região nitretada e hidrogenada fora da solda - FS, (3) região da solda nitretada e hidrogenada e (4) região da zona termicamente ativada (ZTA) pela solda nitretada e hidrogenada.

A identificação das fases formadas foi obtida com medidas de difração de raios X (DRX) usando radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA, passo $0,02^\circ$ e tempo de contagem 5 s. Na geometria Bragg Brentano as análises foram feitas no intervalo entre 20° e 100° . As modificações estruturais na superfície foram acompanhadas utilizando a geometria rasante para os ângulos 1, 2 e 5° . A indexação dos planos cristalográficos foi feita usando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A caracterização estrutural foi realizada com o refinamento Rietveld [Rietveld, 1967]. As mudanças na morfologia das microestruturas antes e após a hidrogenação foram acompanhadas com microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias correspondem às superfícies das regiões nitretadas e hidrogenadas observadas de topo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostra de referência

A amostra de referência (antes do tratamento de nitretação) apresentou uma estrutura austenítica típica com simetria cúbica de face centrada (grupo espacial Fm-3m). A indexação dos principais planos cristalográficos $\{111\}$ e $\{200\}$ da fase austenita- γ foi feita utilizando a ficha JCPDS: 33-0397. A Fig. 2 apresenta o refinamento Rietveld da amostra de referência para o intervalo $35^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Na Fig. 2 são apresentados os difratogramas: experimental, calculado (refinado) e a diferença entre ambos indicando o ajuste entre os dados experimentais e simulados. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária obtidos para a fase austenítica após o refinamento foram respectivamente $a_\gamma = 3,5919(2) \text{ \AA}$ e $V_\gamma = 46,3417(1) \text{ \AA}^3$. Uma diferença menor que 0,02% quando comparado aos dados apresentados no banco de dados JCPDS. O parâmetro Rwp (%) foi menor que 10% indicando um bom ajuste

dos dados estruturais, confirmando a estrutura austenítica.

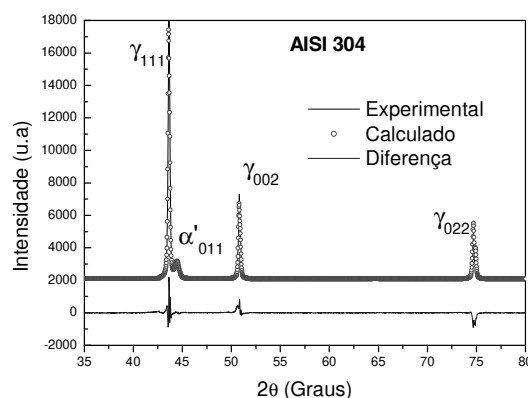


Figura 2. Refinamento Rietveld, amostra de referência.

Na amostra referência foi identificada uma pequena quantidade ($\sim 10\%$) da fase martensítica- α' (simetria cúbica de corpo centrado, grupo espacial Im-3m). Na Fig. 2 é mostrado a indexação do plano cristalográfico mais intenso (011) dessa fase (JCPDS: 351375). Essa fase pode ter sido induzida por deformação durante o processo de polimento mecânico [SOUZA, 2006].

O difratograma da região da solda é muito similar ao da amostra da região não soldada.

3.2 Microscopia ótica e MEV

A morfologia da microestrutura da região nitretada em diferentes temperaturas está apresentada na Fig. 3. Os grãos austeníticos foram claramente revelados somente com o polimento mecânico para a temperatura de 400°C . Para as demais temperaturas microscopia de topo não permitiu a visualização dos contornos de grão e outros detalhes de microestrutura.

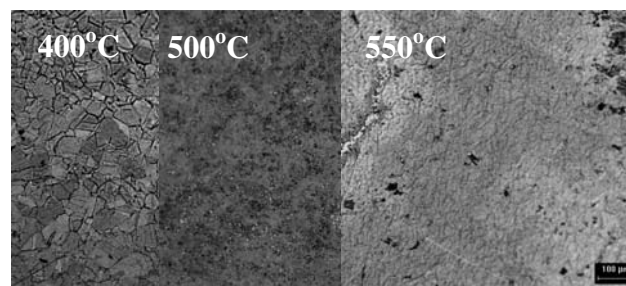


Figura 3. Microscopia ótica mostrando a região nitretada em diferentes temperaturas.

Após a hidrogenação observou-se uma microestrutura completamente diferente entre as temperaturas na região nitretada e hidrogenada fora da solda (FS), Fig. 4.

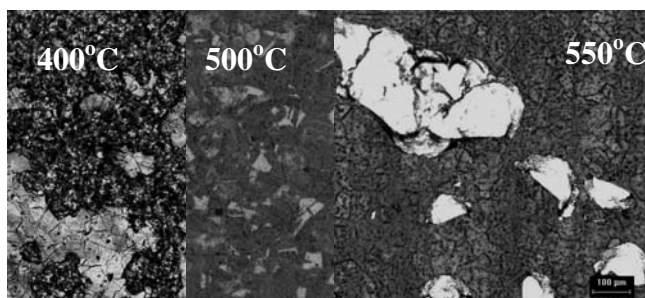


Figura 4. Microscopia ótica mostrando a região hidrogenada FS em diferentes temperaturas.

Na Fig. 4 é possível ver na amostra de 400°C que a hidrogenação resultou em duas regiões: uma clara de alta dureza (10 GPa) e outra escura de baixa dureza (<3 GPa). Na região da solda esse comportamento também foi observado. Isto indica que a hidrogenação apresentou efeitos localizados. Em 500°C foi verificado um aumento da rugosidade o que dificultou observar se existem regiões de diferentes durezas nessa temperatura. Em 550°C (Fig. 4) regiões com dimensões da ordem de 120 a 200 μm são bastante evidentes com uma geometria bem característica. Tais regiões corresponderam a lascamentos da camada nitretada produzidos pela hidrogenação. A Fig. 5a apresenta a distribuição dessas regiões na região FS. O tamanho característico de uma dessas regiões ($\sim 190 \mu\text{m}$) é visualizado na Fig. 5b. Os danos causados pelo hidrogênio na região nitretada FS pode ser observada na Fig. 5c. Nessa temperatura a região da solda apresentou características bem similares às apresentadas na Fig. 5.

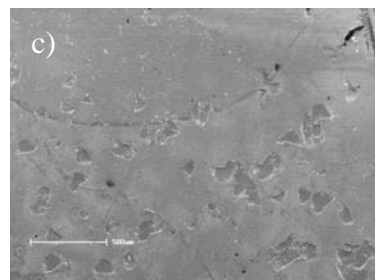
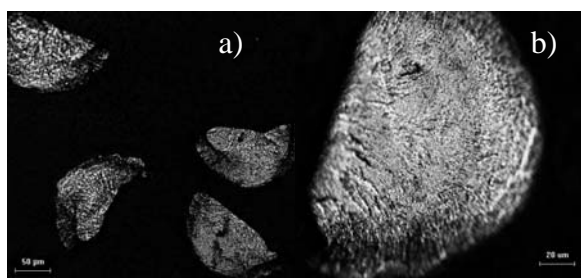


Figura 5. Amostra nitretada a 550°C, região FS. a) lascamentos da camada nitretada, b) tamanho característico de uma região danificada, c) MEV.

A microestrutura da região de interface (zona termicamente ativada - ZTA) é mostrada na Fig. 6 para a temperatura de 400°C onde são identificadas três regiões: (1) solda, (2) ZTA e (3) FS.

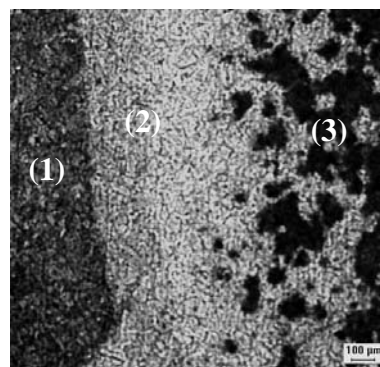


Figura 6. Microscopia ótica mostrando a região da interface (ZTA) para diferentes temperaturas.

3.3 Difração de raios X

A evolução da formação dos nitretos para diferentes atmosferas nesse aço antes da hidrogenação catódica foi analisada em detalhes em trabalho anterior [LEPIENSKI, 2008]

Independente da temperatura de nitretação ou da região analisada (região da solda, FS ou ZTA), a fase austenita- γ (ficha: 33-0397) foi identificada em todas as condições analisadas, antes e depois da hidrogenação. Os nitretos: ϵ - Fe_{2+x}N e γ' - Fe_4N . Nesse trabalho, focalizamos a atenção em duas regiões de maior interesse: região fora da solda (FS) e região da solda, ambas na condição nitretada e hidrogenada. Os difratogramas de raios X ($\theta = 1^\circ, 2^\circ$ e 5°) para as regiões FS e na solda estão apresentados nas Fig(s). 7-12.

Em 400°C, Fig. 7 (FS) e Fig. 8 (solda) foi observada por DRX rasante apenas uma pequena contribuição da austenita expandida de nitrogênio (γ_N) para as regiões mais próximas à

superfície. Para regiões mais profundas a concentração de N diminui e a formação de austenita expandida é mais significativa [LEPIENSKI, 2008]. Na superfície as contribuições mais importantes foram os nitretos: ϵ -Fe_{2+x}N e γ' -Fe₄N. Observou-se uma variação na estequiometria do nitreto- ϵ com x variando entre 0 e 1. Essa variação resultou em um pequeno deslocamento nas posição de Bragg e em um maior número de reflexões observadas para esse nitreto. De acordo com as fichas cristalográficas e com o refinamento Rietveld a maior tendência de formação para o nitreto- ϵ foi a estequiometria Fe₂N (ficha: 06-0656). A presença de martensita- α' (ficha: 35-1375) foi observada na região mais próxima à superfície ($\theta = 1^\circ$) para ambos os casos. Nas posições ($2\theta = 30,4^\circ; 35,6^\circ$ e $57,5^\circ$) correspondentes ao nitreto Fe_{2+x}N também foi identificado uma pequena contribuição de CrO em tratamentos a 550°C (ficha: 06-0532) que não está relacionado aos processos de nitretação, mas possivelmente a pequenas contaminações na câmara, apesar dos processos de limpeza por plasma de H₂ previamente à nitretação em cada amostra. A contribuição do nitreto γ' -Fe₄N (fichas: 03-0964 e 03-0958) foi menor quando comparado ao nitreto- ϵ .

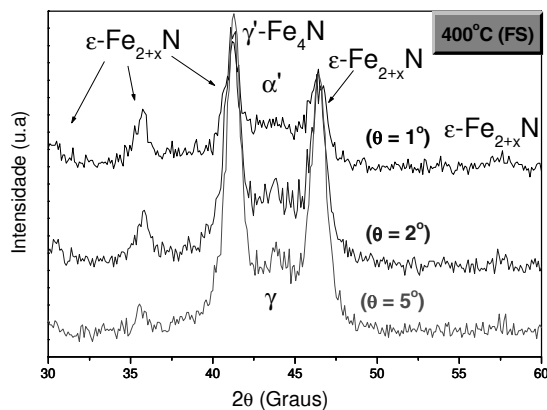


Figura 7. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada (FS), 400°C .

A possibilidade de formação de martensita- ϵ (regiões mais intensas dos difratogramas) também é considerada, uma vez que esta fase pode ter sido formada por deformação durante a saída do hidrogênio devido às variações de tensão pela formação e desgaseificação de H₂ do interior do aço [NARITA, 1982]. Na região da solda (Fig. 8)

também é esperada a presença de Fe- α devido à alta temperatura na região adjacente à solda [KUROMOTO, 2003].

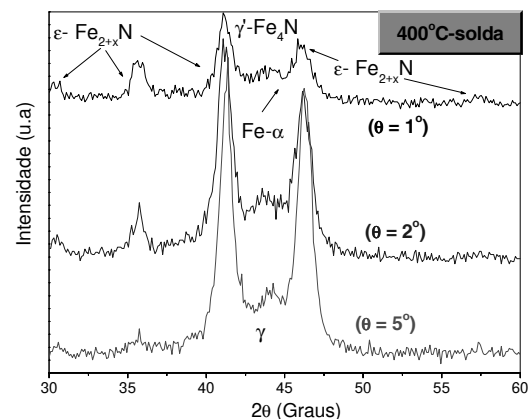


Figura 8. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada região da solda, 400°C .

Em 500°C , Fig. 9 (FS) pode-se observar a variação estrutural obtida. A intensa reflexão em $2\theta = 41,3^\circ$ referente a mistura de nitretos ϵ -Fe_{2+x}N e γ' -Fe₄N observada nas amostras de 400°C (FS e solda) praticamente desapareceu para 500°C , aumentando a quantidade de Fe_{2+x}N e uma contribuição de martensita α' induzida pela deformação. Nessa temperatura para ($\theta = 5^\circ$) foi observada a formação de CrN (ficha: 03-1157 e 11-0065).

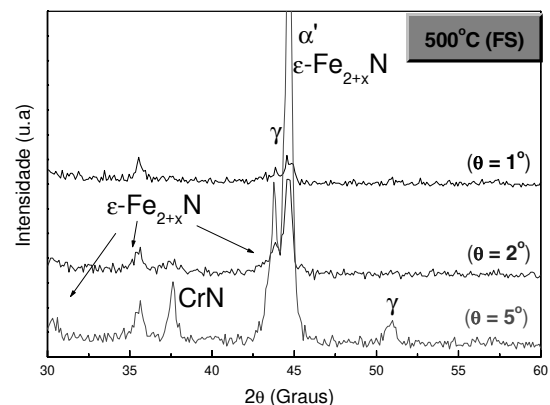


Figura 9. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada região FS, 500°C .

Na região da solda em 500°C , Fig. 10, na região $2\theta = 37,52^\circ$ fica claro a variação da fase CrN em função da profundidade, indicando uma maior quantidade dessa fase para regiões dentro do material. Nessa condição também se observa mistura de fase Fe- α , martensita α' e o nitreto ϵ na região mais intensa do difratograma.

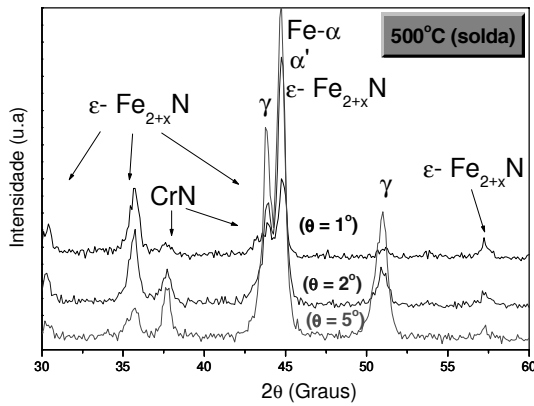


Figura 10. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada região da solda, 500°C.

Em 550°C a estrutura formada na região FS (Fig. 11) e solda (Fig. 12) foram similares as encontradas em 500°C.

A remoção da camada nitretada em pontos localizados pelo efeito do hidrogênio observado por microscopia ótica e MEV (Fig. 5 e Fig. 4) não foi detectada por DRX.

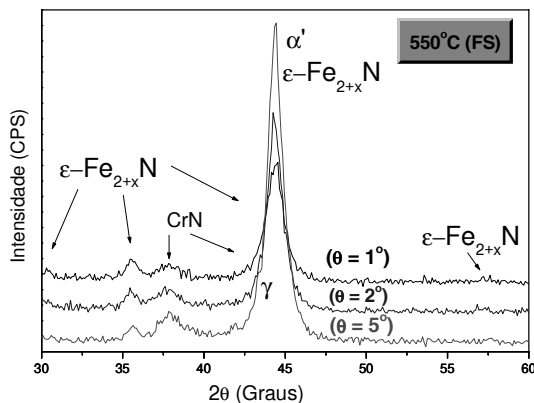


Figura 11. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada região FS, 550°C.

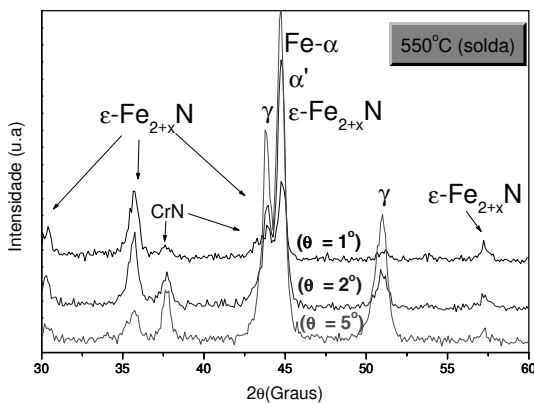


Figura 12. DRX – rasante para a amostra nitretada e hydrogenada região da solda, 550°C.

A remoção da camada nitretada em pontos localizados pelo efeito do hidrogênio observado por microscopia ótica e MEV (Fig. 5 e Fig. 4) não foi detectada por DRX.

A mistura de nitretos identificada nas regiões FS e solda também foi observada na região apenas nitretada (geometria Bragg Brentano).

A análise estrutural não foi mostrada para a região termicamente ativada ZTA devido ao fato dessa região ser muito pequena comparada à região como um todo da amostra. Através das análises com microscopia ótica e MEV realizados nessa região podemos afirmar que teremos a mesma mistura de fases identificadas nas regiões FS e na solda.

4. CONCLUSÕES

As análises com microscopia ótica, MEV e DRX nos permitem concluir que nas regiões FS e na solda nitretadas e hydrogenadas temos:

- As morfologias observadas por microscopia e as fases formadas por nitretação nas regiões fora da solda e na solda antes da hydrogenação são similares.
- Na temperatura de 400 °C a estequiometria das fases formadas foi diferente das observadas em 500 °C e 550 °C.
- A hydrogenação da região FS da amostra nitretada a 400° C indicou a presença de diferentes escuras, que não são observadas na região da solda e na ZTA, sem alteração estrutural significativa.
- Após a hydrogenação houve o arrancamento de placas nas amostras nitretadas a 550°C . .
- A nitretação em 500° e 550°C provoca o aparecimento lascamentos após a hydrogenação o que limita o seu uso para prevenção dos efeitos de fragilização nessas temperaturas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto, e ao Prof. Dr. Adilson L. Chinelatto (Eng. de Materiais, UEPG) pela imagem de MEV.

6. REFERÊNCIAS

BERTHIER, T.; STRAPASSON, J. L.; LEPIENSKI, C. M.; KUROMOTO, N. K. “Efeito do hidrogênio no comportamento mecânico de junta soldadas de aços austeníticos determinados através de medidas de microdureza” In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1998. Curitiba. Anais do 13^o CBECIMAT, p. 5316-5324, 1998.

GODOI, W.; KUROMOTO, N. K.; GUIMARÃES, A. S.; LEPIENSKI, C. M., “Effect of the hydrogen outgassing time on the hardness of austenitic stainless steels welds”, *Materials Science and Engineering A*, v. 354, p. 251-256, 2003.

KUROMOTO, N. K.; FIUSA, D. L.; CANTÃO, M. P.; LEPIENSKI, C. M. “Nanoscratching characterization of austenitic stainless steel modified by cathodic hydrogenation”, *Materials Science and Engineering A269*, p. 83-89, 1999.

KUROMOTO, N. K.; GUIMARÃES, A. S., LEPIENSKI, C. M., “Superficial and internal hydrogenation effects on the fatigue life of austenitic steels”, *Materials Science Engineering A*, v. 381, p. 216-222, 2004.

LEPIENSKI, C. M. ; NASCIMENTO, F. C. ; FOERSTER, C. E. ; SILVA, S. L. R. ; Siqueira, C. J. de M ; SIQUEIRA, Carlos J M ; ALVES JR, C. “Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties” *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 489, p. 201-206, 2008.

MIRANDA, P. E. V. “Fenomenologia da fratura retardada e das transformações de fases na austenita hidrogenada”. In: Congresso Brasileiro

de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1984. Rio de Janeiro. Anais do VI CBECIMAT, p. 62-67.

NARITA, N.; ATSTETTER, C. J.; BIRNBAUM, H. K. “Hydrogen related phase transformation in austenitic stainless steels”, *Metallurgical Transaction A*, v. 13, p. 1355-1365, 1982.

RIETVELD, H. M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151-152

SOUZA, J. F. P. “Propriedades Mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos nitretados submetidos à hidrogenação catódica”, dissertação de mestrado, UFPR, 2006.

YANG, Q.; LUO, J. L. “Martensite transformation and surface cracking of hydrogen charged and outgassed type 304 stainless steel”, *Materials Science and Engineering A288*, p. 75-83, 2000.