

INOX: Engenharia de Superfície

Modificações estruturais induzidas por hidrogenação catódica em aço austenítico soldado e nitretado a plasma

Structural modification induced by cathodic hydrogenation on plasma nitrided austenitic steel welds

Fabiana Cristina Nascimento

UEPG-DEFIS, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR, Brasil
E-mail: fabianacristina@uepg.br

Elton L. D. Ferreira

UFPR-DFIS, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil
E-mail: weconf@terra.com.br

Carlos Eugênio Foerster

UEPG-DEFIS, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR, Brasil
E-mail: carlose@uepg.br

Clodomiro Alves Júnior

UFRN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil
E-mail: alvesjr@pesquisador.cnpq.br

Neide Kazue Kuromoto

UFPR-DFIS, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil
E-mail: kuromoto@fisica.ufpr.br

Ramon Siguifredo Cortes

Paredes

UFPR, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil
E-mail: ramon@demec.ufpr.br

Carlos Maurício Lepiensi

UFPR-DFIS, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil
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%N + 80%H). Posteriormente as amostras foram hidrogenadas catódicamente. 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, due to chipping occurrence.

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. Cita-se como um desses problemas a fragilização dos aços. Essa fragilização está diretamente relacionada 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 H_2 . O aparecimento de tensões localizadas nessas regiões próximas à superfície atua 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 H_2 .

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 H_2 . Essas fraturas localizadas são atribuídas à instabilidade do hidrogênio na estrutura austenítica [Kuromoto, 1999; Miranda, 1984; Narita, 1982; Yang, 2000]. As propriedades mecânicas são afetadas devido ao fato de o 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 à fadiga, bastante significativo [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 a 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 cm foram soldadas na direção de maior comprimento, usando a técnica TIG de um só passo com material de solda sendo o aço AISI-309. 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, ação seguida de limpeza em ultrassom (15 min). A nitretação a plasma foi feita com atmosfera nitretante 20% N_2 + 80% H_2 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 a bombardeamento a plasma por H_2 a 150°C.

A hidrogenação catódica foi feita em cuba de acrílico usando a solução: 100 ml de solução de trióxido de arsênico em 1M de H_2SO_4 . Uma placa de platina foi usada como contra-eletrodo 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 Figura 1a.

Foram analisadas 04 regiões distintas, como mostra o desenho esquemático na Figura 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-se radiação $CuK\alpha$, 40 kV, 20 mA, passo 0,02° 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-se a geometria rasante para os ângulos 1, 2 e 5°. A indexação dos planos cristalográficos foi feita, usando-se 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-se a ficha JCPDS: 33-0397. A Figura 2 apresenta o refinamento

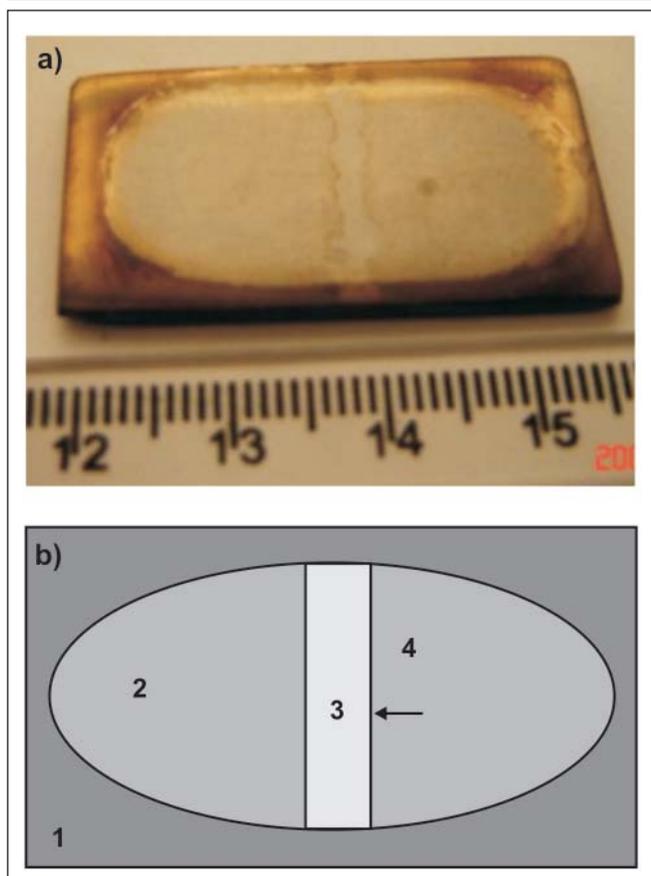


Figura 1 - a) Amostra nitretada a 400°C e hidrogenada, b) desenho esquemático mostrando as regiões de análise.

Rietveld da amostra de referência para o intervalo $35^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Na Figura 2, são apresentados os difratogramas experimental e calculado (refinado) e, também, é apresentada 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 $V_\gamma = 46,3417(1) \text{ \AA}^3$ - diferença menor que 0,02%, quando comparada 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.

Na amostra de referência, foi identificada uma pequena quantidade (~10%) da fase martensítica- α' (simetria cúbica de corpo centrado, grupo espacial 1m-3m). Na Figura 2, é mostrada a

indexação do plano cristalográfico mais intenso (011) - 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 Figura 3. Os grãos austeníticos foram claramente revelados somente com o polimento mecânico para a temperatura de 400°C. Para as demais temperaturas, a microscopia de topo não permitiu a visualização dos contornos de grão e dos outros detalhes de microestrutura.

Após a hidrogenação, observou-se uma microestrutura completamente diferente entre as temperaturas na região

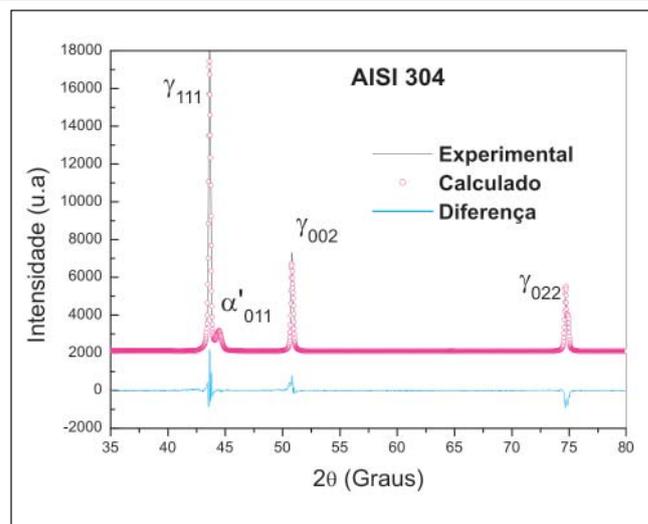


Figura 2 - Refinamento Rietveld, amostra de referência.

nitretada e hidrogenada fora da solda (FS) (Figura 4).

Na Figura 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 (Figura 4), regiões com dimensões da ordem de 120 a 200µm são bastante evidentes com uma geometria bem característica. Tais regiões corresponderam a lascamentos da camada nitretada produzidos pela hidrogenação.

A Figura 5a apresenta a distribuição dessas regiões na região FS. O tamanho característico de uma dessas regiões (~190µm) é visualizado na Figura 5b. Os danos causados pelo hidrogênio, na região nitretada FS, pode ser observada na Figura 5c. Nessa temperatura, a região da solda apresentou características bem similares às apresentadas na Figura 5.

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

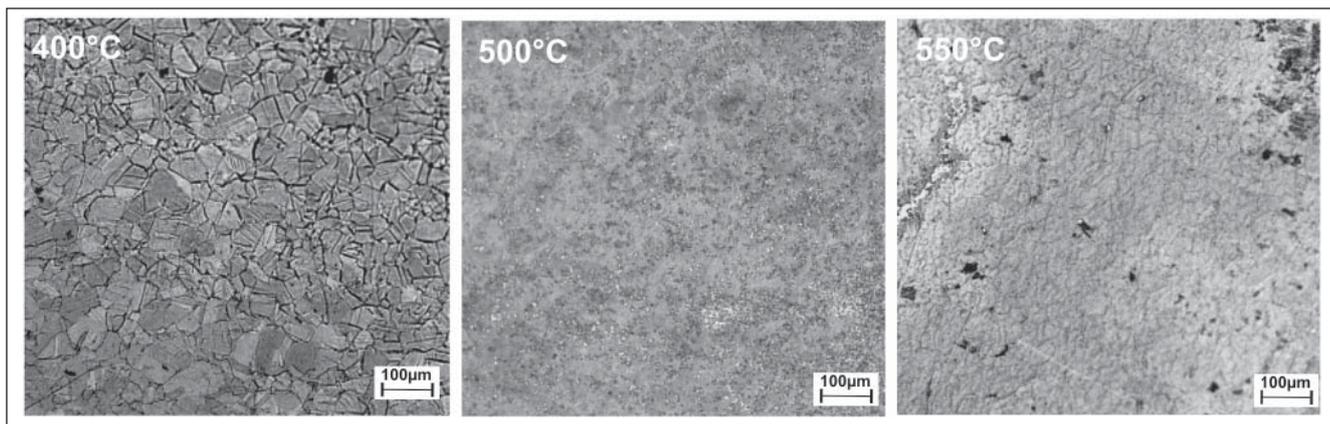


Figura 3 - Microscopia ótica mostrando a região nitretada em diferentes temperaturas.

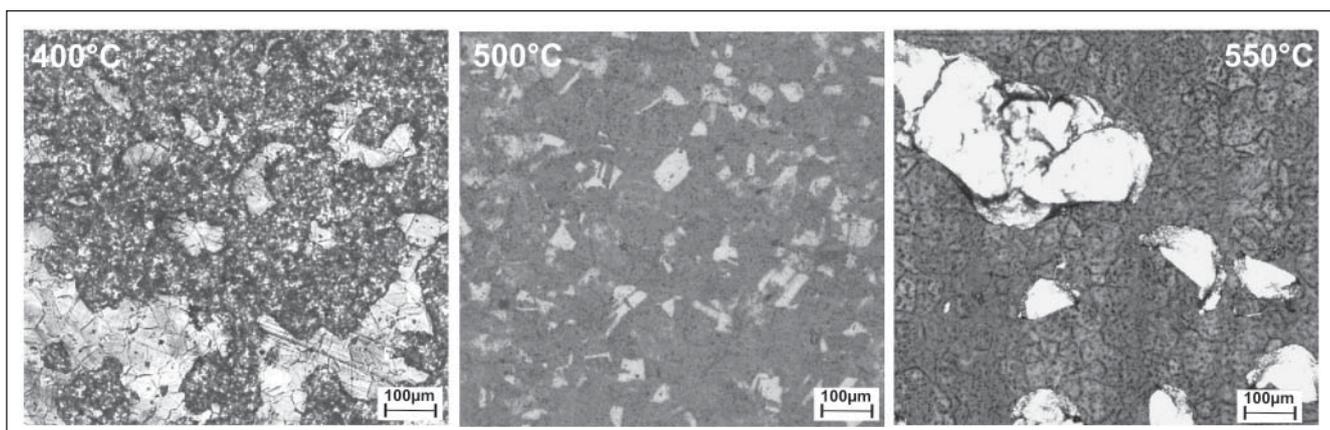


Figura 4 - Microscopia ótica mostrando a região hidrogenada FS em diferentes temperaturas.

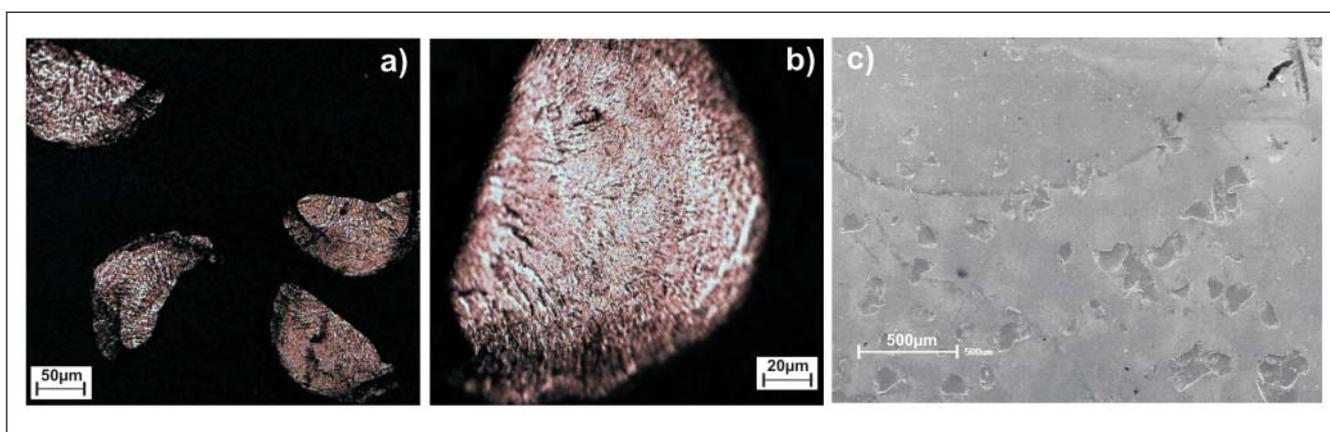


Figura 5 - Amostra nitretada a 550°C, região FS. a) lascamentos da camada nitretada. b) tamanho característico de uma região danificada. c) MEV.

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) e os nitretos (antes e depois da hidrogenação) ϵ -Fe_{2+x}N e γ' -Fe₄N foram identificados. 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 Figuras 7 a 12.

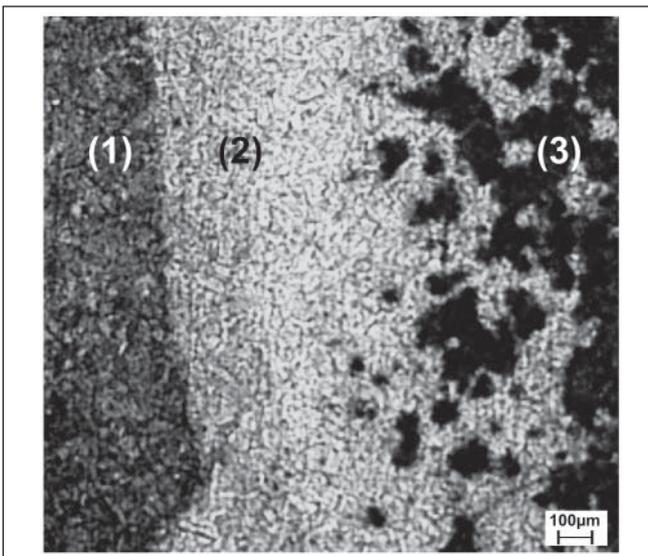


Figura 6 - Microscopia ótica mostrando a região da interface (ZTA) para diferentes temperaturas.

Em 400°C, Figura 7 (FS) e Figura 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 diminuiu e a formação de austenita expandida é mais significativa [Lepienski, 2008]. Na superfície, as contribuições mais importantes foram os nitretos: $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. 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 Fe_2N (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 identificada uma pequena contribuição de CrO em tratamentos a 550°C (ficha: 06-0532), fato que não está

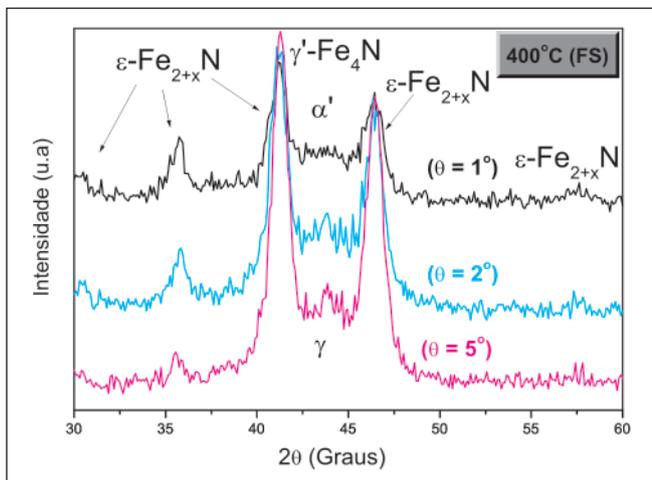


Figura 7 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada (FS), 400°C

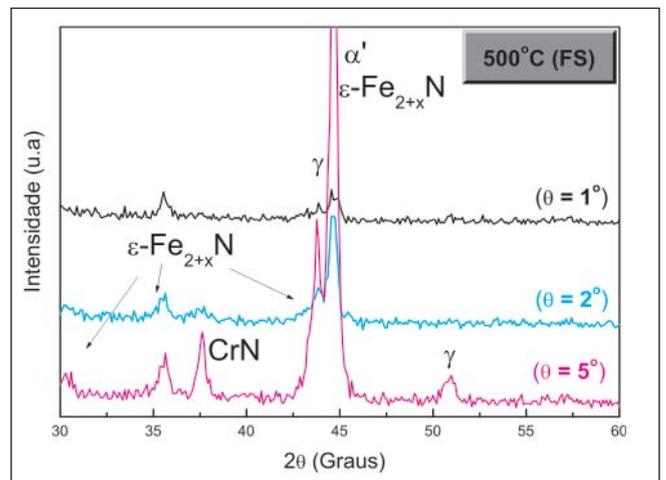


Figura 9 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada, região FS, 500°C.

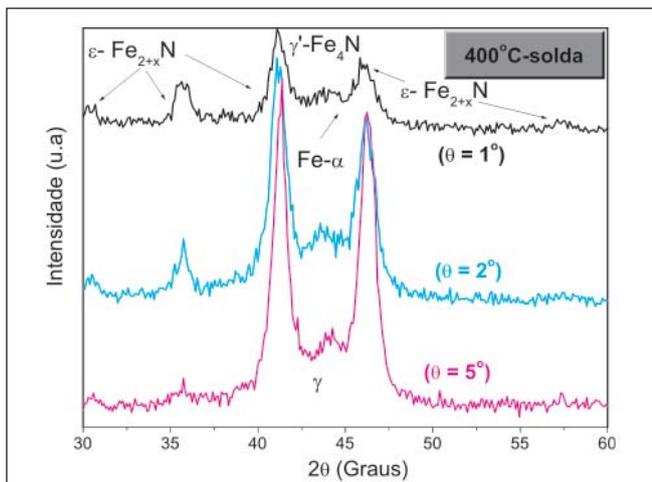


Figura 8 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada, região da solda, 400°C.

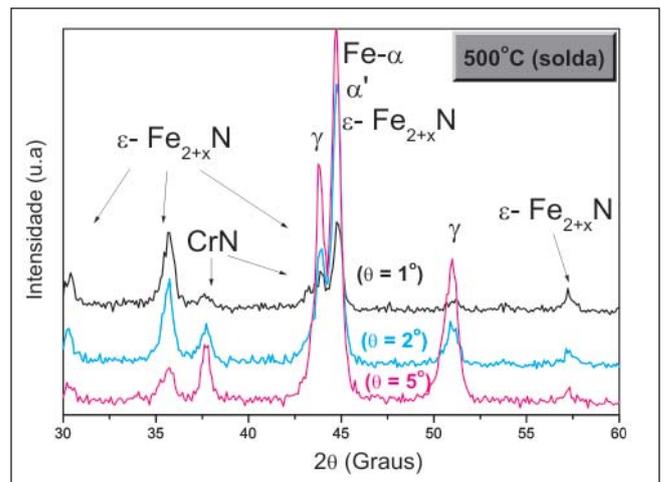


Figura 10 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada, região da solda, 500°C.

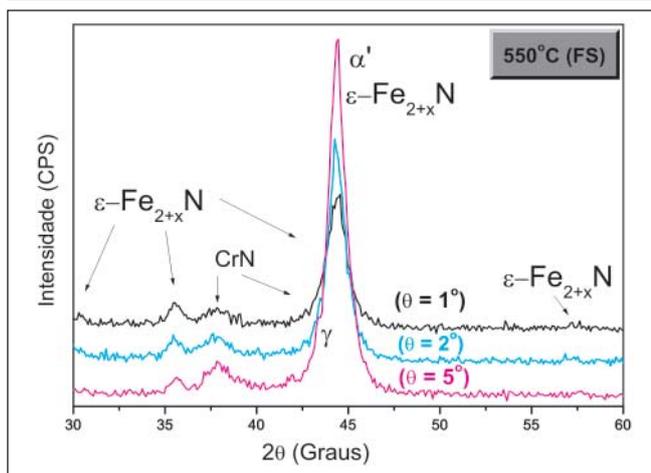


Figura 11 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada, região FS, 550°C.

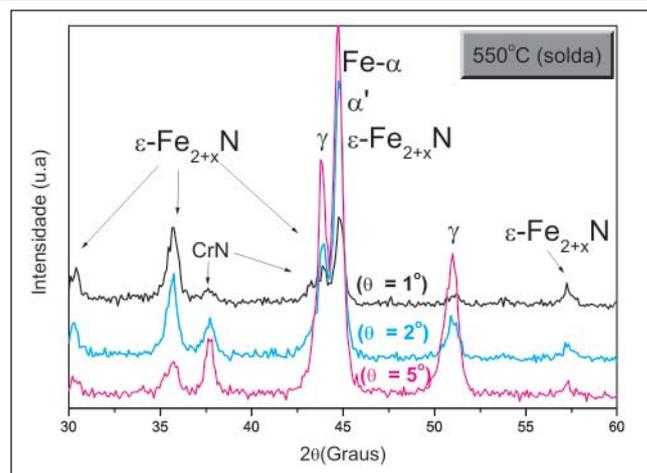


Figura 12 - DRX - rasante para a amostra nitretada e hidrogenada, região da solda, 550°C.

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 a do nitreto- ϵ .

A possibilidade de formação de martensita- ϵ (regiões mais intensas dos difratogramas) também é considerada, uma vez que essa 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 (Figura 8), também é esperada a presença de Fe- α , devido à alta temperatura na região adjacente à solda [Kuromoto, 2003].

Em 500°C (Figura 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 acrescentando 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).

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

Em 550°C, a estrutura formada na região FS (Figura 11) e na solda (Figura 12) foi similar às encontradas em 500°C.

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

A mistura de nitretos identificada nas regiões FS e na 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 de essa região ser muito pequena, quando comparada à região como um todo da amostra. Através das análises com microscopia ótica e MEV realizadas 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 hidrogenadas, temos:

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

- BERTHIER, T., STRAPASSON, J. L., LEPIENSKI, C. M., KUROMOTO, N. K. Efeito do hidrogênio no comportamento mecânico de juntas soldadas de aços austeníticos determinado através de medidas de microdureza. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 13. *Anais...* Curitiba, 1998, p. 5316-5324.
- 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 A*, v. 269, 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., 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 - CBECIMAT, 6. *Anais...* Rio de Janeiro, 1984, 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 peak for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-152, 1967.
- SOUZA, J. F. P. *Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos nitretados submetidos à hidrogenação catódica*. Curitiba: Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 2006. 90f. (Dissertação de Mestrado em Física).
- YANG, Q., LUO, J. L. Martensite transformation and surface cracking of hydrogen charged and outgassed type 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 288, p. 75-83, 2000.

Artigo recebido em 04/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG

(31) 3551-4730 (31) 3559-7408

www.rem.com.br