RESISTÊNCIA À DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO NA FASE S (GAMA-N - GAMA-C)

Gabriel Ossovisck (PIBIC /FA/UEPG), Rafael Fillus Chuproski (Co-Orientador), Gelson Biscaia de Souza (Orientador), e-mail orientador: gelsonbs@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física

Ciências Exatas e da Terra - Física da Matéria Condensada – Propriedades Mecânicas e Acústicas da Matéria Condensada

Palavras-chave: Propriedades Mecânicas, Fragilização por hidrogênio, Implantação Iônica por Imersão em Plasma, Superfícies.

Resumo

Avaliou-se o desempenho de aços superaustenítico submetidos à hidrogenação catódica. As alterações na morfologia e nas propriedades mecânicas de superfície foram investigadas periodicamente, comparando amostras nitretadas em diferentes condições por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIII). A hidrogenação catódica teve o objetivo de simular ambientes sujeitos à corrosão por hidrogênio. Empregou-se um eletrólito de 1N de H_2SO_4, com adições de As_2O_3. Tanto as superfícies nitretadas quanto a referência sem tratamento foram claramente afetadas pela permeação de hidrogênio. A referência apresentou fragilização intensa, caracterizada pela elevada densidade de trincas. As amostras nitretadas apresentaram maior resistência à hidrogenação, cujos mecanismos envolvidos dependeram da estrutura cristalina formada por PIII nas superfícies.

Introdução

Os aços inoxidáveis superaustenítico apresentam diversas aplicações tecnológicas. Há interesse especial para o emprego na extração de petróleo e gás, onde o ambiente é altamente corrosivo. Embora tais ligas apresentem um desempenho elevado contra corrosão (CHUPROSKI, 2019), elas ainda são suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Avaliamos o desempenho do aço superaustenítico tratado por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio perante ensaios de hidrogenação. As diferentes condições de nitretação originaram superfícies com estruturas cristalinas variadas, o que afetou a resposta do material à permeação de hidrogênio.

Material e Métodos

As amostras de aço inoxidável superaustenítico foram polidas utilizando lixas SiC com granulações de 180 a 1200 e pastas diamantadas com granulometrias de 15 a 1 µm. Por ultimo foi utilizada uma solução de sílica coloidal de 0,06 µm, diluída em H_2O_2. Após o polimento, todas as amostras foram submetidas a banhos de ultrassom sucessivos com acetona, álcool isopropílico e água destilada por 15 minutos cada.

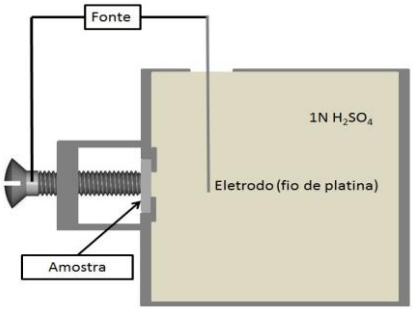
Os tratamentos por PIII foram realizados com o sistema PIII-25, produzido pela Plasma-LIITS, Brasil. As condições de tratamento foram especificadas para se obter diferentes tensões de implantação, 5,5 kV e 9,7 kV, mantendo-se a temperatura (320 °C) e pressão na câmara (2 Pa) constantes.

A hidrogenação catódica foi realizada de modo a simular um ambiente rico em H^+. O eletrólito consistiu em uma solução de 1N de H_2SO_4, com adições de AS_2O_3. A Figura 1 apresenta um esquema do aparato experimental utilizado. Uma

fonte de corrente contínua foi ajustada para que a densidade de corrente permanecesse constante em 1000 A/m^2, com intuito de acelerar a permeação de hidrogênio na amostra. Ao polo negativo foi ligado um eletrodo de platina, inserido dentro do recipiente, onde o eletrólito entra em contato com a amostra. O período de hidrogenação foi de 4 horas.

Logo após a hidrogenação, as superfícies foram monitoradas visualmente, por microscopia ótica, e com ensaios de indentação instrumentada. Ambos os processos foram realizados no Nanoindenter UNAT (Asmec). Os ensaios foram repetidos na mesma amostra em intervalos regulares de tempo, para se acompanhar os efeitos da presença de hidrogênio no aço superaustenítico.

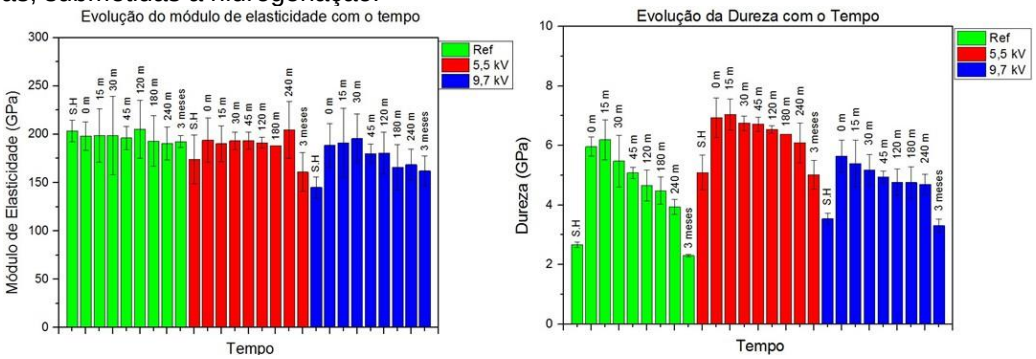
Figura 1: Esquema representando a hidrogenação catódica.



Resultados e Discussão

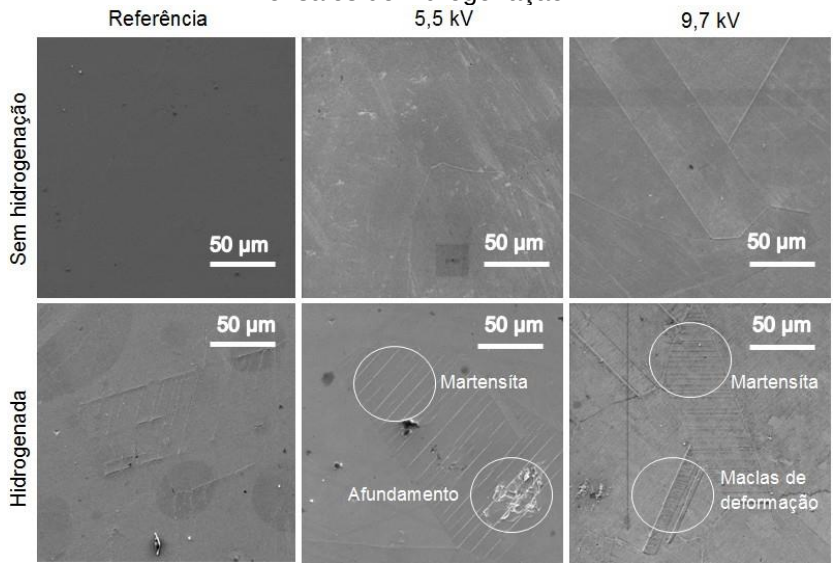
A Figura 2 apresenta os valores das propriedades mecânicas das amostras, medidas por até três meses após os ensaios de hidrogenação. Comparando-se as amostras de referência e nitretadas antes dos ensaios (indicadas por S.H. – sem hidrogenação), verifica-se que a implantação de nitrogênio afetou a dureza das superfícies, embora o módulo de elasticidade tenha se mantido aproximadamente o mesmo. Nota-se também que os valores das propriedades se alteraram após a hidrogenação para todas as superfícies, o que reflete a retenção de hidrogênio na estrutura. O efeito foi mais significativo para a dureza, que está ligada a resistência à deformação plástica do material. Logo, as tensões causadas pela entrada de hidrogênio afetaram em maior grau os mecanismos de deformação plástica do material. Com o passar do tempo, tais propriedades voltaram ao seu valor original, anterior à hidrogenação, o que sugere que houve degaseificação e alívio das tensões na rede. As superfícies nitretadas mostraram-se mais resistentes à variação na dureza do que a superfície de referência, o que corrobora a um efeito de barreira imposta ao hidrogênio pela camada modificada pela nitretação.

Figura 2: Evolução temporal da dureza e do módulo de elasticidade das superfícies de referência e nitretadas, submetidas à hidrogenação.



A Figura 3 apresenta as micrografias das superfícies de referência, sem hidrogenação e após os ensaios de hidrogenação. A superfície do aço não nitretado apresentou diversas trincas, existentes em toda a área hidrogenada. Nas superfícies nitretadas, a ocorrência de danos causados pela permeação de hidrogênio foi visivelmente menor que na referência. A superfície preparada sob 5,5 kV apresentou estruturas que podem indicar transformações martensíticas, devido às tensões impostas pelo hidrogênio na rede. Observa-se também uma região colapsada, indicada por afundamentos na Fig.3, que pode ser devida à formação de bolhas gasosas sob a superfície. A amostra com tensões de tratamento de 9,7 kV não apresentou nenhum tipo de dano localizado; porém, nela é possível observar maclas de deformação e algumas regiões com transformações martensíticas. Tais defeitos não foram identificados na superfície de referência. A explicação para este fato se deve às tensões residuais previamente existentes na superfície nitretada, causadas pela implantação de nitrogênio na matriz; a estas, soma-se a tensão adicional gerada pela presença de hidrogênio (KURELO et al., 2018).

Figura 3: Micrografia das amostras de referência e nitretadas (sob 5,5 e 9,7 kV), antes e após os ensaios de hidrogenação.



É notório que a microestrutura de topo (da superfície) diferiu significativamente entre as amostras nitretadas sob 9,7 kV e 5,5 kV. A resposta única encontrada para cada superfície se deve às suas estruturas cristalinas. Segundo resultados prévios de Chuproski (2019), a amostra tratada sob 5,5 kV apresenta uma camada modificada com espessura menor que a 9,7 kV, porém com quantidade mais elevada de nitrogênio retido na matriz. A alta concentração de nitrogênio acarreta a precipitação de nitretos do tipo M_xN_y, onde M é um metal da liga, que levam a uma perda da resistência a corrosão, e também aumento da fragilidade do material. Por sua vez, a fase dominante na superfície nitretada sob 9,7 kV é a austenita expandida ou fase S, que ocasiona tensões residuais de grande intensidade na estrutura (MIKI, NISHIMOTO, TAMIYA, 2018). Portanto, as duas camadas diferentes responderam à permeação de hidrogênio de modo diverso. O aumento inicial da dureza (Figura 2) foi de 36,3 % para a 5,5 kV e 59,8 % para a 9,7 kV. Porém, esta última apresentou maior taxa de recuperação desta propriedade, associada à degaseificação, mas também à quantidade de hidrogênio retida.

Dois dos principais modelos propostos para fragilização por hidrogênio são o *Hydrogen Enhanced Decoesion* (HEDE), proposto primeiramente por Troiano (2016), onde o hidrogênio tende a se acumular em regiões tensionadas na ponta de trincas, diminuindo a força de coesão entre átomos, e consequentemente, aumento a propagação de fissuras, e o modelo *Hydrogen Enhanced local Plasticity* (HEDE), proposto inicialmente por Beachem (1972), onde a emissão de discordâncias é acelerada pela presença de hidrogênio, que diminui a energia de interação entre discordâncias e defeitos do cristal, causando uma série de defeitos localizados. Como ambos são fundamentados por evidências experimentais, sugere-se que a descrição mais adequada para a fragilização por hidrogênio seja a junção de ambos os mecanismos.

Conclusões

A superfície do aço inoxidável superaustenítico apresentou danos severos devidos à permeação de hidrogênio na matriz.

Após os tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma, os danos foram menos severos. As amostras produzidas sob 5,5 kV (com fase S e precipitados de nitretos) e 9,7 kV (com predomínio da fase S) apresentaram danos localizados como afundamentos, maclas e transformações martensíticas.

Observou-se, no entanto, uma relação entre a estrutura da camada modificada e o efeito de barreira à permeação de hidrogênio, o que merece investigações futuras.

Agradecimentos

Ao mestrando do PPG/Ciências-Física Dair Gabriel Ditzel pelo auxílio nos arranjos experimentais, ao C-LABMU pela utilização do indentador instrumentado, e a Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica.

Referências

BAECHEM, C. A new model for hydrogen-assisted cracking. **Met. Trans**, v. 3, p. 437-451, 1972.

CHUPROSKI, R. F. Modificações estruturais e mecânicas de superfície pela inserção de nitrogênio e carbono em um aço inoxidável superaustenítico. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

KURELO, Bruna CE Schibicheski et al. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine-and hydrogen-rich environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 351, p. 29-41, 2018.

MIKI, Yasuhiro; NISHIMOTO, Akio; TAMIYA, Takazumi. X-ray residual stress in the S-phase of stainless steel nitrided by a plasma nitriding method and residual stress measurement of a dlc film deposited on the S-phase. **材料**, v. 67, n. 7, p. 715-721, 2018.

TROIANO, Alexander R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. trans. ASM, v. 52, p. 54-80, 1960.