EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE SUPERFÍCIES DE AÇOS INOXIDÁVEIS ESPECIAIS

André Bueno (PROVIC/ UEPG), Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo (co-orientadora), Gelson Biscaia de Souza (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

Física da Matéria Condensada
Prop. mecânicas e acústicas da matéria condensada

Palavras-chave: implantação iônica por imersão em plasma, fragilização por hidrogênio, superfícies.

Resumo

Avaliou-se o efeito da fragilização de hidrogênio em superfícies de amostras de aço inoxidável superaustenítico nitretadas por Implantação Iônica por Imersão em Plasma em diferentes temperaturas. A fragilização por hidrogênio foi simulada nas superfícies desses materiais, previamente polidas e limpas, por meio de hidrogenação catódica com o eletrólito de 1N H_2SO_4 contendo pequenas adições de As_2O_3. Através de análises de microscopia óptica não foram observadas evoluções na microestrutura durante o período de degaseificação. Identificou-se também a mudança de fase para martensita em todas as condições de tratamento após a hidrogenação. No entanto, a presença de nitretos em 400 °C tornou o processo de fragilização mais severo nesta condição de tratamento, levando à delaminação de parte da camada nitretada.

Introdução

Aços inoxidáveis superausteníticos são empregados na indústria de extração de petróleo e gás. Nestes meios, devido à presença de agentes corrosivos como o H_2S, o material está sujeito a um tipo de corrosão denominada de fragilização pela presença de hidrogênio. O objetivo geral deste trabalho é estudar os danos causados pela presença de hidrogênio em camadas nitretadas em comparação com o material não tratado. A técnica utilizada para este fim foi a hidrogenação catódica.

Materiais e Métodos

Foram utilizadas barras comerciais de aço inoxidável superaustenítico UNS S31254, cedidas pela empresa Villares Metals. A composição química do aço em porcentagens em peso é 20% de Cr, 18% de Ni, 6% de Mo, 0,7 de Si, 0,02% de C, 0,01% de S em balanço com Fe.

As barras foram seccionadas em amostras circulares com 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Em seguida as amostras foram polidas mecanicamente com lixas de carbeto de Silício (SiC) nas granulações de 80, 180, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000 e, posteriormente em pasta diamantada com granulometria de 15, 9, 6, 3, 1 e ¼ µm. O polimento final foi realizado com solução de sílica coloidal em H_2O_2 na concentração de 85% em volume. Após o polimento, as amostras foram limpas em banhos de acetona em ultrassom de 15 minutos cada.

Em seguida, os tratamentos de nitretação foram realizados pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3) em atmosfera de 60%N_2/40%H_2

em volume e pressão de 3 Pa. A potência do gerador de RF foi mantida em 150 W , a tensão do bias em 24,3 V e a largura de pulso da fonte em 30 µs. As frequências de pulso utilizadas foram de 500 Hz e 800 Hz de modo a se obter temperaturas de 300°C e 400°C, respectivamente.

A hidrogenação catódica foi realizada segundo o procedimento descrito em Foerster et. al. (2007). O aparato experimental utilizado está representado na Figura 1. Foi utilizado eletrólito de $1NH_2SO_4$ contendo pequenas adições de As_2O_3. Empregou-se um contra-eletrodo de platina e a densidade de corrente foi mantida em 1000 A/m^2 durante 4h, em temperatura ambiente. A área exposta ao eletrólito foi de 0,5 cm^2. A evolução da superfície e o processo de degaseificação foi acompanhado por microscopia óptica desde o término da hidrogenação catódica até o período de 4 dias de degaseificação.

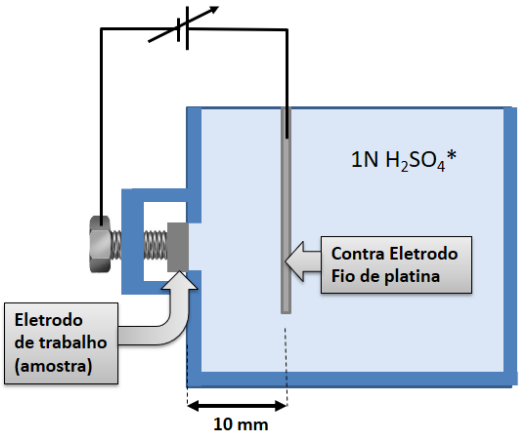


Figura 1 – Representação esquemática de aparato experimental utilizado para a hidrogenação catódica.

Resultados e Discussão

A figura 2 apresenta as micrografias ópticas das superfícies das amostras de aço superaustenítico de referência e nitretadas a 300°C e 400°C antes e após a hidrogenação catódica. Em todas as amostras, após a hidrogenação, identificou-se a presença de trincas e a possível mudança de fase de austenita para martensita devido ao efeito de fragilização pela presença de hidrogênio. A microestrutura das amostras de referência e nitretada em 300 °C, após a hidrogenação, foram similares. Na condição submetida à nitretação em 400 °C, observou-se que o regime de danos foi mais severo, causando delaminação e lascamento parcial da camada nitretada. O processo de fragilização pela presença de hidrogênio ainda não é bem estabelecido. Porém, sabe-se que na condição de 400 °C, a presença de nitretos pode atuar no aumento da fragilização. O campo de tensões induzido pelos precipitados de nitretos pode facilitar o aprisionamento de hidrogênio no seu entorno, elevando os danos após a hidrogenação (Roberge, 1999). Além disso, a presença de nitretos juntamente com o hidrogênio pode reduzir a força coesiva entre os átomos, facilitando o processo de fragilização e iniciação de trincas. O modelo de fragilização devido à elevação da decoesão atômica pela presença de hidrogênio foi sugerido inicialmente por Troiano (1960).

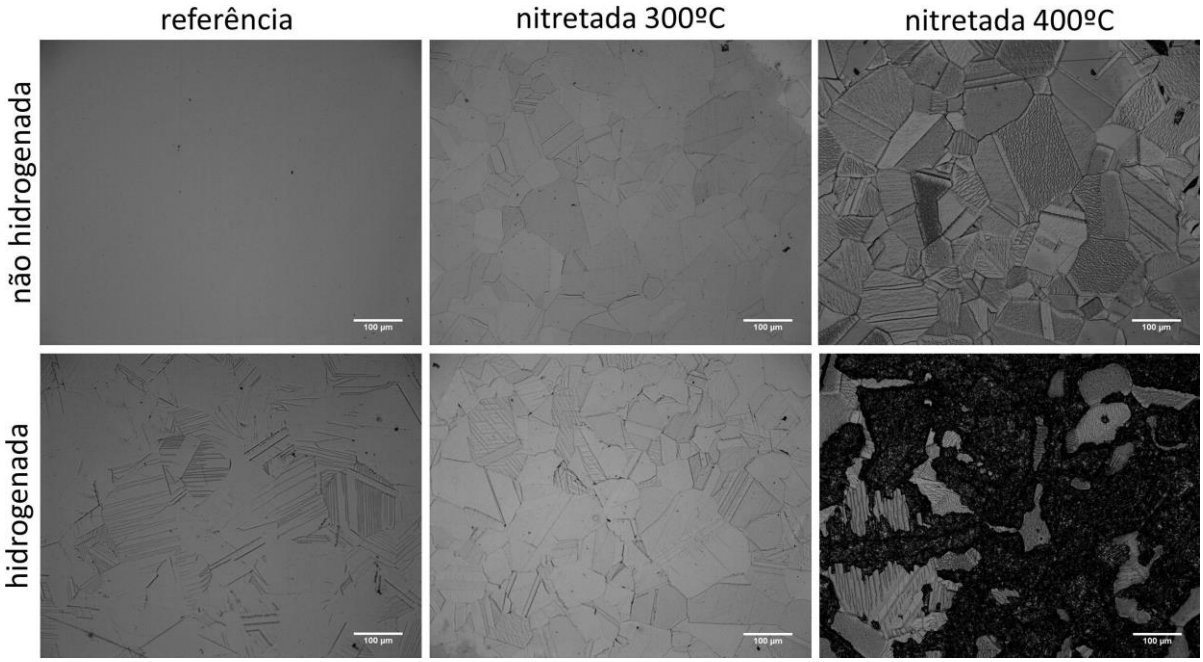


Figura 2- Micrografias ópticas das superfícies das amostras de referência e nitretadas antes e após a hidrogenação.

Na figura 3, pode-se observar grãos de martensita, bandas de deslizamento e maclas de deformações evidenciadas após a hidrogenação. A martensita forma-se nesses aços como resultado de deformações na estrutura da austenita. Estas são causadas pela presença de hidrogênio que se acumula em regiões específicas, gerando tensões na estrutura cristalina. Neste caso, a martensita pode ter estrutura tetragonal de corpo centrado (α') ou hexagonal compacta (ε) (Foerster, 2007). Maclas são defeitos planares, muitas vezes causados pelo recozimento em aços de austeníticos. Assim, elas fazem parte da microestrura da material base e foram reveladas através do ataque químico realizado pelo eletrólito ácido na amostra de referência. Nas amostras nitretadas, as maclas podem ser localizadas, devido ao inchaço dos grãos pela presença de nitrogênio, que revela contornos com diferentes orientações cristalinas.

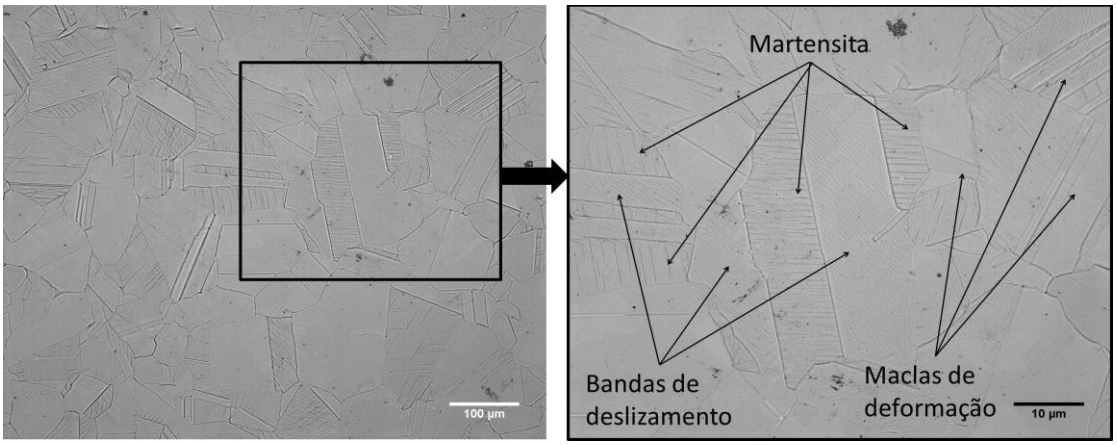


Figura 3- Micrografias ópticas da amostra nitretada a 300 ºC, evidenciando grãos de martensita formada após hidrogenação catódica

Em suma, a nitretação não contribuiu de forma esperada quanto o melhoramento da resistência da superfície ao processo de hidrogenação. As imagens mostram que, em comparação, a mostra nitretada a 400 ºC apresentou mais danos do que a amostra nitretada em 300ºC.

Conclusões

A nitretação de aços superaustenítico não contribuiu significativamente para o melhoramento da superfície no caso da hidrogenação, em comparação com a referência. Na amostra nitretada a 300 ºC houve mudanças de fases, trincas e deformações, efeitos que foram similares àqueles observados na referência após a hidrogenação. Na amostra de 400 ºC houve danos severos como lascamento, delaminação, e mudança de fase. A presença de nitretos, como observados nos difratogramas de raios X, pode ter atuado para aumento da fragilização. Não houve modificações na estrutura no período de degaseificação.

Referências

KURELO, B. C. E. S. NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS: AUSTENÍTICO (AISI 316), SUPERMARTENSÍTICO (HP13CR) E MARTENSÍTICO (AISI 420) POR DESCARGA LUMINOSA E DESCARGA LUMINOSA COM GAIOLA CATÓDICA. 2013.142f. Dissertação (Mestrado em Ciências /Física) – Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.

P.R.Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 1 ed., New York: McGraw-Hill, 1999.

A. Troiano, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals," Trans. ASM, vol. 52, pp. 54-80, 1960.

H. Dong, “S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys,” Int. Mater. Rev., vol. 55, pp. 65-98, 2010.

Foerster, C.; J.F.P. Souza, C. a. Silva, M. Ueda, N.K. Kuromoto, F.C. Serbena, et al., Effect of cathodic hydrogenation on the mechanical properties of AISI 304 stainless steel nitrided by ion implantation, glow discharge and plasma immersion ion implantation, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 257 (2007) 727–731.