

EFETOS SUPERFICIAIS PROVOCADOS PELO  
HIDROGÊNIO NO AÇO AISI 304

Glaydston Emmerick Evangelista<sup>1</sup>

Paulo Emílio Valadão de Miranda<sup>2</sup>

R E S U M O

Estudaram-se as alterações superficiais provocadas no aço inox AISI 304 pela dopagem catódica com hidrogênio em solução de  $H_2SO_4$  1N, à temperatura ambiente, com densidades de corrente entre 500 e 4000 A/m<sup>2</sup> e tempos de dopagem entre 2 e 5 horas. As amostras foram analisadas em microscópios ótico e eletrônico de varredura, além de terem sido obtidas medições de microdureza. Foram desenvolvidas metodologias de ataques metalográficos (em preto e branco e a cores) que permitiram revelar todas as fases presentes.

Mostrou-se que as trincas retardadas são sinuosas na austenita e retilíneas na martensita, perseguindo as interseções entre plaquetas de fase  $\epsilon$ , onde provavelmente se localiza a martensita  $\alpha'$ . É possível que o plano de hábito destas trincas pertença às famílias  $\{100\}_\gamma$  ou  $\{221\}_\gamma$ . Identificou-se um fenômeno novo no aço AISI 304, que é o amolecimento por hidrogênio, causado por densidades de corrente e/ou tempos de dopagem elevados. Explicações tentativas para este fato foram sugeridas, embora a correta interpretação ainda demande mais experiências e análises aprofundadas.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, EE/UFRJ, 1982.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Professor Assistente III e COPPE/UFRJ.

## 1. Introdução

Até a década de 60 acreditava-se que os aços inoxidáveis austeníticos eram imunes aos efeitos deletérios causados pelo hidrogênio (H), não apresentando a susceptibilidade à fragilização típica dos aços carbono, conhecida desde longa data. A partir do trabalho pioneiro de Whiteman e Troiano<sup>(1)</sup>, outros se seguiram utilizando dopagem catódica em banho eletrolítico (com  $H_2SO_4$  ou NaOH)<sup>(2)</sup> ou atmosferas gasosas sob pressão<sup>(3)</sup>, mostrando que os aços inoxidáveis austeníticos hidrogenados podem apresentar: i) mudanças de fases (a austenita se instabiliza, surgindo fases martensíticas); ii) trincas superficiais (trincas retardadas); iii) perda de ductilidade em tração e iv) ataque por hidrogênio, que é o nome dado a uma interação hidrogênio-carbono, resultando em descarbonetação superficial ou formação interna de bolhas de metano.

Estes efeitos tornam-se cada vez mais justificados perante a tradicional utilização industrial dos aços inoxidáveis austeníticos como catodo na produção do cobre eletrolítico em presença de  $H_2SO_4$ , assim como na armazenagem e transporte de hidrogênio (a energia do futuro) ou nas diversas aplicações que encontra na área da energia nuclear<sup>(4)</sup> em vasos de pressão e tubulações, no armazenamento e transporte de trítio e trítídios e na linha de transmissão do sistema injetor de gás de reatores de fusão (em escala de laboratório).

O níquel é o principal elemento estabilizador da austenita nos aços inoxidáveis austeníticos, fazendo com que as ligas que o contêm em menos de 18% em peso (como ocorre com o aço AISI 304) sejam instáveis no que se refere a transformação de fases martensíticas (fase  $\epsilon$ , hexagonal compacta e fase  $\alpha'$ , cúbica de corpo centrado)<sup>(5-7)</sup>. Um fato marcante, é a observação de que estas mesmas fases que se

nucleiam no aço 18-8 (18% Cr e 8% Ni) por deformação a frio ocorrem também caso o material seja hidrogenado<sup>(2,6,8)</sup>.

As razões pelas quais isto ocorre estão relacionadas com a enorme distorção localizada que o H provoca como também com a possibilidade do material hidrogenado ter a sua energia da falha de empilhamento reduzida<sup>(2)</sup>. O H não se distribui homogeneamente no aço inoxidável, uma vez que possui maior afinidade pelo Ni do que pelo Fe e tende a se alojar preferencialmente em imperfeições cristalinas tais como inclusões não metálicas, vazios e micro-fissuras pré-existentes, contornos de grão e de macla e zonas deformadas plasticamente com maiores concentrações de discordâncias<sup>(9)</sup>. Acredita-se que os átomos de H dissolvidos intersticialmente nas redes cristalinas de metais de transição estejam muito ionizados, tendo seus elétrons ls parcialmente nas bandas de condução e/ou nas camadas d ou f dos átomos vizinhos mais próximos.

Durante a hidrogenação do aço inox austenítico a fugacidade do H na superfície é da ordem de  $10^8$  atmosferas<sup>(6)</sup>, o que é equivalente a cerca de 12% H (em % atômica) em equilíbrio, enquanto a difusividade do H na austenita à temperatura ambiente está entre  $2,3 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s<sup>(10)</sup> e  $8,0 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s<sup>(6)</sup>. Esta pequena difusividade juntamente com a elevada fugacidade são responsáveis pela grande concentração de H na superfície da amostra e também por fortes gradientes de concentração nas regiões subsuperficiais. Em função disto, o teor de H na superfície pode atingir um átomo de H por átomo da matriz, especialmente com o aumento do tempo de dopagem, pois a massa de H contida na amostra aumenta linearmente com o tempo de dopagem elevado a 1/2<sup>(10)</sup>.

A grande concentração de H em uma profundidade pequena (alguns

microns) a partir da superfície promove ali o surgimento de elevadas tensões multiaxiais compressivas durante a dopagem e tensões trativas após, com a redistribuição do H que se difunde para fora da amostra<sup>(6)</sup>. São estas tensões trativas que ocorrem no envelhecimento após a dopagem que, além de deformar elástica e plasticamente os cristais superficiais, contribuem para a manifestação da fratura<sup>(2,9)</sup> e da transformação de fase martensítica cúbica de corpo centrado ( $\alpha'$ )<sup>(5,6)</sup> retardadas, isto é, que surgem com o tempo após dopagem. A fase  $\alpha'$  nucleia e cresce durante a dopagem.

Nenhum dos trabalhos existentes na literatura mostrou a caracterização metalográfica das alterações superficiais causadas no aço inox austenítico pela introdução de hidrogênio na sua rede cristalina, a despeito da extensa análise feita, por difratometria de raios-x<sup>(5,6)</sup>. O presente trabalho tem como objetivo, identificar metalograficamente, as fases martensíticas induzidas pelo hidrogênio no aço inoxidável tipo AISI 304 e sua interdependência com as trincas retardadas. Adicionalmente, pretende-se avaliar de forma simplificada a resposta mecânica das amostras dopadas através de medições de microdureza.

## 2. Técnicas Experimentais

O material utilizado neste estudo foi obtido sob a forma de chapa laminada de aço inoxidável tipo AISI 304, com 0,5 mm de espessura e tamanho de grão (como recebido) igual a 19  $\mu\text{m}$ , cuja composição química está indicada na tabela 1.

Esta tabela mostra os teores fornecidos pelo fabricante e os obtidos no laboratório para confirmação. Análise de difratometria de raios-x das amostras hidrogenadas foi realizada com tubo de Cuka e monocromador. Utilizou-se Cuka por ter pequena penetração (cerca

de 5  $\mu\text{m}$ ), uma vez que as transformações de fase são muito superficiais e, desta forma, elimina-se maior influência da matriz austenítica não afetada pelo H. Com isto, foi possível confirmar a presença das diferentes fases identificadas metalograficamente. Os resultados, basicamente, confirmaram outros já existentes<sup>(2,5,6)</sup> e não serão apresentados neste trabalho por limitação de espaço.

As amostras foram recozidas a 1100°C por 30 minutos, resultando em um tamanho de grão médio de 95  $\mu\text{m}$ . Os grãos foram revelados utilizando ataque eletrolítico com 440 A/m<sup>2</sup> por 30 segundos em solução de HNO<sub>3</sub> diluído 50% em água e medidos pelo método das interseções lineares.

As amostras foram dopadas catodicamente à temperatura ambiente com anodo de platina em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N com adição de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 ml de uma solução de 1g/l de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1 l de eletrólito) para evitar recombinação de H. Controlaram-se as variáveis densidade de corrente ( $J$  [A/m<sup>2</sup>]) e tempo ( $t$  [h]). Análise química superficial das primeiras amostras dopadas mostrou forte contaminação com impurezas do eletrólito, especialmente cobre. Este problema foi bastante minimizado realizando-se pré-eletrólises com placas de aço inox austenítico, para limpar o eletrólito. Antes de dopadas, as amostras foram embutidas em resina a frio com fio de conexão para contato elétrico por trás, depois polidas mecanicamente da forma usual até pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e então desengorduradas. Para acompanhamento das trincas retardadas, a amostra era levada ao microscópio imediatamente após a dopagem e fotografada na mesma região por diferentes tempos após dopagem ( $t_{ad}$ ).

A fase  $\epsilon$  foi revelada metalograficamente com ataque químico de água régia diluída por cerca de 90 segundos à temperatura ambiente, cuja solução é composta de 4 partes de H<sub>2</sub>O, 3 partes de HCl e 1 parte

de  $\text{HNO}_3$ . Utilizou-se também, técnica de metalografia colorida<sup>(11)</sup> em microscópio ótico, sem necessidade de luz polarizada. Neste caso, a martensita  $\alpha'$  aparece verde, a martensita  $\epsilon$  marrom e a austenita amarela. Para tal, realizou-se ataque químico à temperatura ambiente por cerca de 5 segundos com solução contendo 83 ml  $\text{H}_2\text{O}$  e 17 ml  $\text{HCl}$ , a qual se adicionaram 1,8 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  e 2,0 g de  $\text{NH}_4\text{F}_2$ .

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas em equipamento Zeitz com carga igual a 25 g. Utilizou-se uma carga bem pequena porque os efeitos provocados pelo hidrogênio no material são muito superficiais e, desta forma, evitou-se uma influência muito forte da matriz austenítica não afetada pelo H nos valores de microdureza.

### 3. Resultados

As micrografias referentes às metalografias coloridas não serão apresentadas neste trabalho devido a impossibilidade de publicação a cores. Uma barra redonda de aço inox 304 foi laminada a frio com o objetivo de obter-se fases martensíticas induzidas por deformação. O ataque colorido deste material resultou em micrografias idênticas as de amostras hidrogenadas.

A figura 1 resume resultados de microdureza Vickers versus densidade de corrente para diferentes tempos de dopagem e mostra o aspecto característico da morfologia da fase  $\epsilon$  em micrografias óticas para duas condições diferentes. Para duas horas de dopagem, somente a partir de  $500 \text{ A/m}^2$  o hidrogênio endureceu superficialmente o material. Este aumento de resistência superficial atingiu um máximo e assumiu valores decrescentes para as maiores densidades de corrente. Para uma mesma densidade de corrente, a variação de dureza

com o tempo de dopagem seguiu comportamento análogo, pois cresceu inicialmente, passando a decrescer para tempos maiores, que correspondem a um enriquecimento superficial de H maior. Com  $J = 2000 \text{ A/m}^2$ , 48 h de dopagem forneceram uma dureza menor que uma dopagem de 2 h, enquanto que com  $J = 4000 \text{ A/m}^2$ , 24 horas de dopagem resultaram em uma dureza superficial bastante inferior a da própria amostra recozida, não dopada.

Nas metalografias óticas que acompanham a figura 1, os traços negros são trincas, o fundo é a matriz austenítica e as plaquetas que se cruzam são de martensita  $\epsilon'$ . A martensita  $\alpha'$  só foi revelada com o ataque colorido.

As micrografias das figuras 1.a e 1.b mostram uma macla não transformada em meio a um grão composto de fase  $\epsilon$  com algumas trincas no seu interior e outras partindo dos contornos da macla, um dos quais completamente aberto em trinca. A confirmação de que estes traços negros são trincas, foi obtida pelo osciloscópio do microscópio eletrônico de varredura, que indica a depressão na superfície da amostra ali observada. A fase  $\epsilon$  foi identificada por difratometria de raios-x e apresenta morfologia idêntica a obtida por deformação a frio. As micrografias das figuras 1.c e 1.d também mostram trincas na fase  $\epsilon$  e, desta vez, segmentos de contornos de grão trincados.

A morfologia da trinca é diferente, dependendo da fase em que ela surge. Na martensita (figura 2.a) ela é perfeitamente retilínea, enquanto na austenita (canto esquerdo inferior da figura 2.a e figura 2.b) ela aparece sinuosa. Regiões como a da figura 2.b sempre mostram-se amarelas quando atacadas com o reagente para revelar as fases em cores, indicando tratar-se de região austenítica.

O tempo de dopagem influencia muito na quantidade e na cinética do surgimento das trincas retardadas, como está mostrado nas micrografias (sem ataque) das figuras 3.a e 3.b. Ambas foram obtidas 5 minutos após retiradas da solução de dopagem. O efeito do tempo de envelhecimento ( $t_{ad}$ ) está mostrado nas figuras 3.b e 3.c. Logo depois da dopagem, os contornos de grão do material ficam bastante evidenciados ao se observar a amostra sem ataque (figura 4.a). Porém, algum tempo depois, a maior parte dos contornos desaparece, enquanto segmentos de alguns deles se transformam em trinca (figura 4.b; indicações com setas).

A profundidade de penetração das trincas no material dopado foi medida por microscopia eletrônica de varredura (com o microscópio ótico não se consegue foco próximo as bordas) em amostra lixada e polida perpendicularmente à face hidrogenada. Obteve-se profundidade de penetração entre 6 e 15  $\mu\text{m}$  para estas trincas induzidas pelo H no aço inox 304, que se apresentam com caráter fortemente cristalográfico, pois mudam de orientação de grão para grão (figura 3.c). Elas possuem, por isto, comprimento menor que o tamanho de grão, com largura média da ordem de 0,2  $\mu\text{m}$ .

As micrografias óticas que mostram trincas na fase  $\epsilon$  (figuras 1 e 2) indicam que as trincas perseguem as interseções e/ou pontas de plaquetas da fase  $\epsilon$ . Isto está melhor evidenciado, com maior aumento, na figura 5, que mostra martensita  $\epsilon$  transformada dentro de uma macla. Observa-se também nesta figura, que a trinca representa a bissetriz do maior ângulo que fazem entre si as plaquetas de fase  $\epsilon$ .



#### 4. Discussão

Os resultados de microdureza da figura 1 são bastante surpreendentes, pois mostram que acima de uma certa quantidade de H introduzida no material, este começa a amolecer. Assim, tanto uma densidade de corrente maior, que representa mais H disponível para penetrar no aço, quanto um tempo de dopagem maior que está associado a um maior teor de H efetivamente difundido para o interior da amostra, levam a um decréscimo do efeito endurecedor provocado pelo H. Vale ressaltar que no caso de J e t elevados ( $J = 4000 \text{ A/m}^2$  e  $t = 24 \text{ h}$ ) o aço amoleceu muito, mostrando dureza inferior a da amostra não dopada. Este efeito de difícil explicação, embora ainda não tivesse sido identificado para o caso do aço inox 304, já o foi para o ferro e para o níquel<sup>(12)</sup>, tendo sido interpretado como amolecimento por solução sólida. No caso do níquel, que é um material extraordinariamente semelhante ao aço inox austenítico em diversas propriedades, testes em microscópio eletrônico de transmissão com alta voltagem comprovaram que o H pode aumentar a mobilidade das discordâncias, provavelmente por promover um decréscimo da interação entre átomos soluto (como o carbono) e as discordâncias<sup>(12)</sup>. É sabido<sup>(13)</sup> que no aço inox 304 o carbono associado a lacunas são as principais espécies atômicas capazes de promover o envelhecimento de discordâncias e, portanto, contribuir para um acréscimo na tensão do escoamento plástico. A correta interpretação deste fenômeno, no entanto, ainda carece de evidências experimentais adicionais, pois a hidrogenação do aço inoxidável austenítico apresenta como elementos complicadores as transformações de fases martensíticas, além de aparentemente, também ocorrer formação de hidretos<sup>(14)</sup>. Quanto a estes, porém, há alguma discordância na literatura sobre a sua real existência<sup>(2,5)</sup>.

A morfologia da fase é obtida no aço inox 304 por dopagem catódica

dica (figuras 1, 2 e 5) é bastante semelhante àquela obtida por deformação<sup>(15)</sup>. Cristalograficamente, tanto a fase  $\epsilon$ <sup>(2,5,6,8)</sup> quanto a fase  $\alpha'$ <sup>(2,5,6)</sup> induzidas por H são idênticas aquelas obtidas por deformação a frio. Após alguma controvérsia, ficou definitivamente comprovado que a fase  $\epsilon$  surge primeiro e a  $\alpha'$  a partir desta, qual quer que seja a forma em que são obtidas; por deformação<sup>(16,17)</sup> ou por hidrogenação<sup>(5,6)</sup>. No aço inox 304 deformado a frio observou-se<sup>(17)</sup> que a quantidade de fase  $\epsilon$  atinge um valor máximo a um certo nível de deformação, decrescendo a partir daí, enquanto a quantidade de martensita  $\alpha'$  cresce continuamente com o aumento da deformação. Além disto,  $\epsilon$  foi observada independentemente de  $\alpha'$ , enquanto o oposto nunca ocorreu. Em amostras pré-trincadas e deformadas a baixas temperaturas<sup>(16)</sup> a martensita  $\alpha'$  apresentou-se em grande quantidade próximo a ponta da trinca e diminuiu de quantidade ao se afastar deste local. Na periferia da zona elasto-plástica, no entanto, só foi observada fase  $\epsilon$ . Esta mesma sequência de surgimento das fases martensíticas ( $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ ) foi observada no aço 304 hidrogenado<sup>(5,6)</sup>. As temperaturas de reversão para a austenita também são as mesmas. A martensita  $\epsilon$  inicia e termina sua retransformação em austenita entre 150°C e 400°C<sup>(2)</sup>, enquanto a martensita  $\alpha'$  o faz entre 500°C e 600°C<sup>(2,18)</sup>. Os parâmetros cristalinos da fase  $\epsilon$  no material severamente hidrogenado ( $a = 2,66 \text{ \AA}$  e  $c = 4,35 \text{ \AA}$ ) logo após a dopagem são cerca de 5% maiores que aqueles da mesma fase obtida por deformação a frio, enquanto o parâmetro cristalino da fase  $\alpha'$  ( $a = 2,87 \text{ \AA}$ ) é o mesmo nos dois casos<sup>(6)</sup>. Com a perda de H no envelhecimento após a dopagem os parâmetros  $a$  e  $c$  da fase  $\epsilon$  tendem aqueles da mesma fase obtida por deformação. O plano de hábito da fase  $\epsilon$  foi confirmado repetidas vezes<sup>(6-8,15,17)</sup> como pertencente a família de planos  $\{111\}_\gamma$ , e o da martensita  $\alpha'$  à família  $\{225\}_\gamma$ . Como pode ser

visto nas figuras 1.a, 1.b e 5, um dos grupos de plaquetas de fase  $\epsilon$  possui orientação aproximadamente paralela, ao contorno de macla, que nesta liga cúbica de faces centradas tem plano de hábito  $(111)_\gamma$ . Aliás, a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$  pode ser considerada como um modo de de formação da matriz no aço inox 304 devido a grande analogia entre esta transformação e a maclagem na austenita<sup>(15)</sup>. Corrobora este argumento, o fato da energia da falha de empilhamento do aço inox austenítico ser muito pequena, da ordem de  $13 \text{ m J.m}^{-2}$ <sup>(20)</sup> (a EFE do alumínio, por exemplo, é cerca de 10 vezes maior) e poder ser ainda mais reduzida em presença de H<sup>(2)</sup>. Isto porque a nucleação de maclas e fase  $\epsilon$  é promovida por baixos valores da EFE, pois ocorrem como resultado da propagação de falhas de empilhamento intrínsecas em todo plano  $(111)_\gamma$  no caso das maclas e em planos  $(111)_\gamma$  alternados no caso da fase  $\epsilon$ <sup>(7,15)</sup>. Lecroisey e Pineau<sup>(15)</sup> apresentaram uma análise comparativa entre a nucleação de maclas e de fase  $\epsilon$ .

Do acima exposto pode-se inferir que durante a dopagem catódica do aço inox 304 o hidrogênio tem como efeitos, entre outros, reduzir a energia da falha de empilhamento do material e deformá-lo severamente através da nucleação e crescimento da martensita  $\epsilon$ . Esta fase, que surge durante a hidrogenação, assim como a martensita  $\alpha'$ , que se nucleia no envelhecimento posterior a dopagem, segue as relações de orientação de Kurdjumov-Sachs<sup>(2,8)</sup>. Quando são obtidas por deformação a frio, o comportamento cristalográfico é idêntico<sup>(15,17)</sup>. Para a fase  $\epsilon$  tem-se que  $(111)_\gamma$  é paralelo a  $(0001)_\epsilon$  e  $[10\bar{1}]_\gamma$  é paralela a  $[11\bar{2}0]_\epsilon$ . Para a martensita  $\alpha'$   $(111)_\gamma$  é paralelo a  $(101)_{\alpha'}$  e  $[1\bar{1}0]_\gamma$  é paralela a  $[11\bar{1}]_{\alpha'}$ . O H em solução sólida nos aços austeníticos e ligas Fe-Ni tem ainda o efeito de promover o decréscimo da temperatura  $M_s$  e o acréscimo da temperatura  $M_d$  para a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , enquanto o  $M_s$  da martensita  $\alpha'$  não se altera<sup>(6)</sup>. No aço

inox 304 deformado a frio o  $M_d$  das fases  $\epsilon$  e  $\alpha'$  é igual a 293 K, o  $M_s$  da fase  $\epsilon$  é igual a 195 K e o  $M_s$  da martensita  $\alpha'$  está abaixo de 4 K<sup>(17)</sup>.

As trincas retardadas induzidas pelo H no aço tem as seguintes características<sup>(9)</sup>: i) ocorrem em materiais que possuem uma pequena solubilidade de H e não tem tendência a formar hidretos (a liga Fe-30%Ni é uma exceção); ii) necessitam de um certo nível de tensão aplicada em tração para ocorrerem, que pode ser proveniente de tensão aplicada, tensão interna elevada, concentrações de tensão em volta de imperfeições e da própria redistribuição de H na superfície, no envelhecimento após a dopagem; iii) ocorrem no intervalo de temperaturas entre -50°C e 100°C e necessitam de um período de incubação para a iniciação e propagação intermitente; iv) sofrem forte influência da presença de defeitos cristalinos especialmente discordâncias; v) ocorrem em aços que possuem concentrações médias de H muito baixas (da ordem de ppm's), mas em locais onde os teores localizados podem ser muito elevados, como em impurezas e demais concentradores preferenciais; vi) podem nuclear-se homoganeamente, formando agregados de H ao longo de algum plano cristalino, ou heterogeneamente, em contornos de grão e de macla, imperfeições e trincas pré-existentes.

A dependência do surgimento das trincas com o tempo após dopagem está ilustrada nas figuras 3.b, 3.c, 4.a e 4.b. Um aspecto que se observou neste trabalho (figuras 2.a e 2.b) e que não tinha sido ainda mencionado na literatura, é que as trincas retardadas ocorrem de forma diferente caso se propaguem sobre a martensita (onde são retilíneas) ou sobre a austenita (onde se mostram sinuosas). Aparentemente, na austenita a trinca se propaga perseguindo concentradores de tensão (e de H), como pequenos precipitados, embora tenham

um caráter cristalográfico, pois são aproximadamente paralelas. Já na martensita elas são perfeitamente retilíneas, também paralelas, e perseguem invariavelmente interseções ou pontas de plaquetas de fase  $\epsilon$  (figuras 1, 2 e 5). Uma das razões para este comportamento é provavelmente porque estes são os locais onde surgem a fase  $\alpha'$ , a partir da fase  $\epsilon$ . No aço inox 304 deformado a frio já foi identificado<sup>(17)</sup> que a martensita  $\alpha'$  é encontrada preferencialmente na interseção entre plaquetas de fase  $\epsilon$  e em (ou próximo a) interseções destas plaquetas com contornos de grão ou de macla. A figura 6 ilustra como a martensita  $\alpha'$  pode surgir entre plaquetas de fase  $\epsilon$ , maclas ou planos de deslizamento, que ocorrem ao longo de planos  $\{111\}_\gamma$  na austenita. São também mostradas as relações de orientação entre a austenita e a martensita  $\alpha'$ , próximas à relação de Kurdjumov-Sachs.

É interessante observar que medidas do ângulo entre as plaquetas de fase  $\epsilon$  em diferentes grãos, inclusive de diversas amostras, diretamente nas micrografias óticas e eletrônicas de varredura forneceram valores iguais ou muito próximos dos ângulos que realmente fazem entre si os planos  $\{111\}$ , isto é  $70,5^\circ$  e  $109,5^\circ$ . Isto indica que, primeiramente, é provável que o material esteja muito texturado, o que é razoável por se tratar de chapa fina muito laminada, e em segundo lugar que o plano da foto é aproximadamente perpendicular aos planos  $\{111\}_\gamma$ , que são os planos de hábito da fase  $\epsilon$ . Se isto não ocorresse, os ângulos entre as plaquetas (que são traços de planos  $\{111\}_\gamma$ ) não seriam vistos em verdadeira grandeza. As famílias de planos que possuem planos perpendiculares aos  $\{111\}$  são  $\{211\}$ ,  $\{321\}$  e  $\{110\}$ . Uma destas famílias contém o plano de textura (o plano da foto) que é perpendicular ao plano de hábito das plaquetas de fase  $\epsilon$  e das maclas.

Observou-se, adicionalmente, que a trinca geralmente é a bis-

setriz ao maior ângulo entre as plaquetas de fase  $\epsilon$ . Como isto foi verificado em muitos grãos, de amostras diferentes, dopadas com condições diferentes (a figura 5 mostra um exemplo) é provável que o plano da trinca seja realmente bissetriz aos planos  $\{111\}_\gamma$ . A outra possibilidade é que, por coincidência, apenas o traço do plano que contém a trinca com o plano da foto fosse bissetriz aos traços dos planos  $\{111\}$  com o plano da foto. Os planos que fazem cerca de  $55^\circ$  com os planos  $\{111\}$  pertencem as famílias  $\{100\}$  (faz  $54,7^\circ$  com  $\{111\}$ ),  $\{211\}$  (faz com  $54,7^\circ$  com  $\{111\}$ ),  $\{311\}$  (faz  $58,5^\circ$  com  $\{111\}$ ) e  $\{321\}$  (faz  $51,9^\circ$  com  $\{111\}$ ). Se o plano da trinca é realmente bissetriz aos planos  $\{111\}_\gamma$ , então ele também é perpendicular ao plano da foto.

Dentre as três famílias prováveis de conterem o plano da foto, apenas  $\{110\}$  é perpendicular ao mesmo tempo aos  $\{111\}$  e aos planos  $\{100\}$ ,  $\{221\}$  e  $\{311\}$ , que fazem cerca de  $55^\circ$  com  $\{111\}$ . Portanto, é provável que o plano de textura, o plano da foto, pertença à família  $\{110\}_\gamma$  e o plano da trinca pertença às famílias  $\{100\}_\gamma$  ou  $\{221\}_\gamma$ , mais provavelmente. Há indicações na literatura de que as trincas induzidas por H no aço 304 ocorrem predominantemente nos planos  $\{110\}^{(21)}$  e  $\{111\}^{(14,21)}$ , embora não tenha sido mencionado se estas trincas estão na austenita ou na martensita. Além do mais, a previsão de que ocorreriam trincas na martensita paralelas às plaquetas de fase  $\epsilon^{(6,21)}$ , não foi confirmada metalograficamente em nenhum caso. As trincas na martensita efetivamente perseguem as interseções entre plaquetas de fase  $\epsilon$ , possivelmente conectando pontos que contêm martensita  $\alpha'$ , que possui estrutura cúbica de corpo centrado e, especialmente na presença de H, pode ser mais frágil. O fato da hidrogenação catódica induzir ao surgimento de trincas de forma generalizada na superfície do material, como também em contornos de grão e de macla, pode influir muito nas propriedades mecânicas.

Em especial na fadiga, que depende muito das condições superficiais do material.

## 5. Conclusões

a) a hidrogenação catódica do aço inoxidável AISI 304 provoca as alterações superficiais que são, principalmente, o surgimento de fases martensíticas e trincas que surgem com o tempo após a dopagem;

b) conseguiu-se distinguir metalograficamente todas as fases presentes após a hidrogenação: a austenita, a martensita  $\epsilon$  e a martensita  $\alpha'$ ;

c) observou-se que para densidades de corrente e/ou tempos de dopagem elevados a dureza superficial do material decresce. Este é um fenômeno novo (o amolecimento por hidrogênio) observado no aço inox 304 e sua correta interpretação ainda carece de experiências adicionais e análises mais elaboradas;

d) as trincas retardadas são sinuosas na austenita e retilíneas na martensita. O plano de hábito das trincas na martensita pertence, mais provavelmente, às famílias  $\{100\}_\gamma$  ou  $\{221\}_\gamma$  e ocorrem perseguindo as interseções entre plaquetas de fase  $\epsilon$ , onde se localiza a martensita  $\alpha'$ . As condições de dopagem tem forte influência sobre o surgimento das trincas retardadas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela FINEP, CEPG/UFRJ e CNPq (contrato nº 401923/81). É também motivo de agradecimento a colaboração prestada pelo Dr. Roberto Pascual e pelo Dr. Joel Teodósio através de valiosas discussões.

## Bibliografia

1. WHITEMAN, M.B.; TROIANO, A.R. - Corrosion; Vol. 25, p. 53, 1965.
2. HOLZWORTH, M.L.; LOUTHAN, M.R., Jr. - Corrosion; Vol. 24, p. 100, 1968.
3. THOMPSON, A.W. - Metal Progress, p. 30, Julho 1976.
4. ELLS, C.E. - "Tritium in Austenitic Stainless Steel Vessels: The Integrity of the Vessel", Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited, Report 6972, Dec. 1980.
5. MATHIAS, H.; KATZ, Y.; NADIV, S. - Metal Science, p. 129, Março 1978.
6. NARITA, N.; ALTSTETTER, C. J.; BIRNBAUM, H.K. - Met. Trans., Vol. 13A, p. 1355, 1982.
7. FUJITA, H.; UEDA, S. - Acta Met., Vol. 20, p. 759, 1972.
8. RIGSBEE, M. - Metallography, Vol. 11, p. 493, 1978.
9. FUJITA, F.E. - "Theory of Hydrogen Induced Delayed Fracture of Steel", Second International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, Julho 1977.
10. ATRENS, A.; BELLINA, J.J.; FIORE, N.F.; COYLE, R.J. - The Metal Science of Stainless Steel, E. Collings and H. King eds., AIME, New York, N.Y., p. 54, 1979.
11. BERAHA, E.; SHPIGLER, B. - Color Metallography, ASM, 1<sup>a</sup> Edição, p. 62, Metals Park, Ohio, 1977.
12. MATSUMOTO, T.; EASTMAN, J.; BIRNBAUM, H.K. - Scripta Met., Vol. 15, p. 1033, 1981.
13. MONTEIRO, S.N.; TRINDADE, M.B.; MIRANDA, P.E.V. - Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, trabalho nº B-13.



- p. 133, Rio de Janeiro, Dez. 1981.
14. SZUMMER, A.; JANKO, A. - Corrosion, NACE, Vol. 35, nº 10, p. 461, 1979.
  15. LECROISEY, F.; PINEAU, A. - Met. Trans., Vol. 3, p. 387, 1972.
  16. MATHIAS, H.; KATZ, Y.; NADIV, S. - "Post Charring Events in Hydrogenated Austenitic Steels", Second International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, Julho 1977.
  17. MANGNON, P.L., Jr.; THOMAS, G. - Met. Trans., Vol. 1, p. 1577, 1970.
  18. BRICOUT, J.P.; MISSIAEN, R.; MORIAMEZ, C. - Ann. Chim. (Paris), Vol. 7, p. 5, 1982.
  19. VENABLES, J.A. - Phil. Mag., Vol. 7, p. 35, 1962.
  20. SEEGER, A. - Z. Metallk., Vol. 47, p. 653, 1956.
  21. LIU, R.; NARITA, N.; ALTSTETTER, C.; BIRNBAUM, H.; PUGH, E.N. - Met. Trans., Vol. 11A, p. 1563, 1980.

Tabela 1 - Composição Química do Aço AISI 304

	C	C <sub>r</sub>	N <sub>i</sub>	M <sub>o</sub>	M <sub>n</sub>	P	S	S <sub>i</sub>	F <sub>e</sub>
Fornecida	0,047	18,55	8,80	0,11	1,32	0,040	0,06	0,56	restante
Obtida	0,05	18,86	8,44	*	1,64	0,033	*	0,41	

\* elementos não analisados.

## A B S T R A C T

Hydrogen induced surface modifications of type AISI 304 SS were studied by charging the samples in a 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at room temperature. Current densities were varied from 500 to 4000 A/m<sup>2</sup> and charging times from 2 to 50 hours. Charged specimens were analysed using optical and electron scanning microscopy. Vickers microhardness tests with small load was also performed. Metallographic etching methodologies were developed (in black and white and colored photographs) which permitted identification of all phases present.

It was shown that delayed cracks appear somewhat curved on austenite and perfectly straight on martensite, following the intersections of  $\epsilon$  phase platlets. These are the regions where  $\alpha'$  martensite is located. The habit plane of these cracks might belong to  $\{100\}_{\gamma}$  or  $\{221\}_{\gamma}$  plane families. A new phenomenon termed hydrogen induced softening was observed on type AISI 304 SS at elevated current densities and/or charging times.

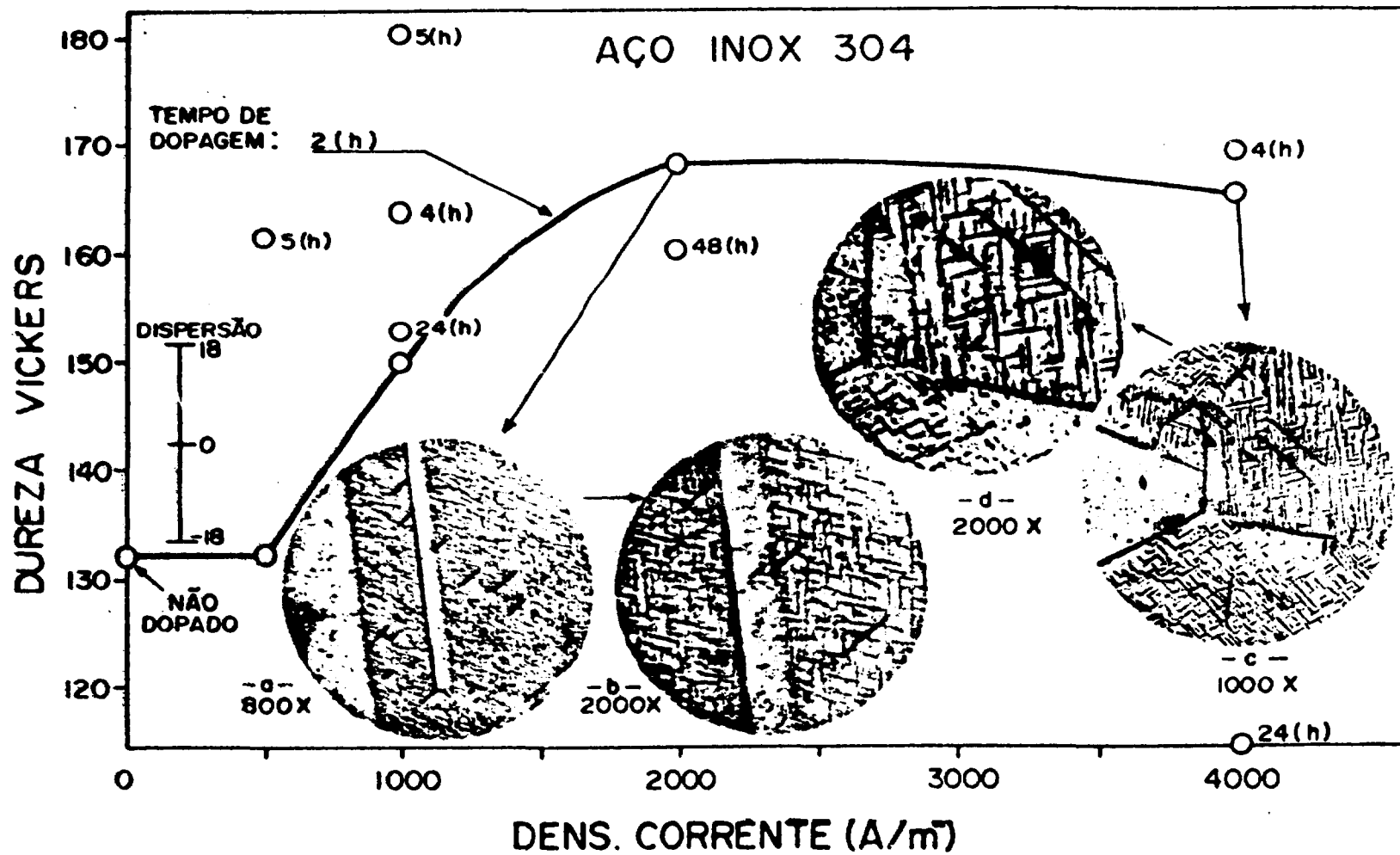


Fig.1 - Gráfico de dureza Vickers versus densidade de corrente para diferentes tempos de dopagem catódica do aço AISI 304. Micrografias óticas com ataque de água régia diluída, revelando fase  $\epsilon$  e trincas.



Fig.2 - Micrografias óticas de amostra dopada com  $J = 4000A/m^2$  e  $t = 2(h)$ .  
 Ataque: água régia diluída  
 Aumento: 800X  
 a. trincas retilíneas na martensita  $\epsilon$  ; b. trincas sinuosas na austenita.

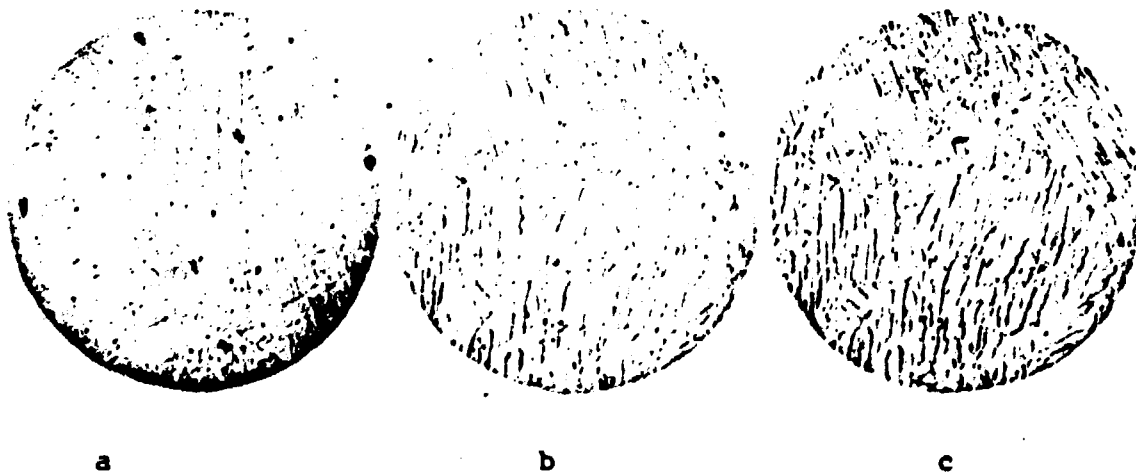


Fig.3 - Micrografias óticas de amostras dopadas com  $J = 1000A/m^2$ , sem ataque.  
 Aumento: 260X  
 a. tempo de dopagem: 2(h); tempo após dopagem: 5(min)  
 b. tempo de dopagem: 24(h); tempo após dopagem: 5(min)  
 c. tempo de dopagem: 24(h); tempo após dopagem: 48(h)

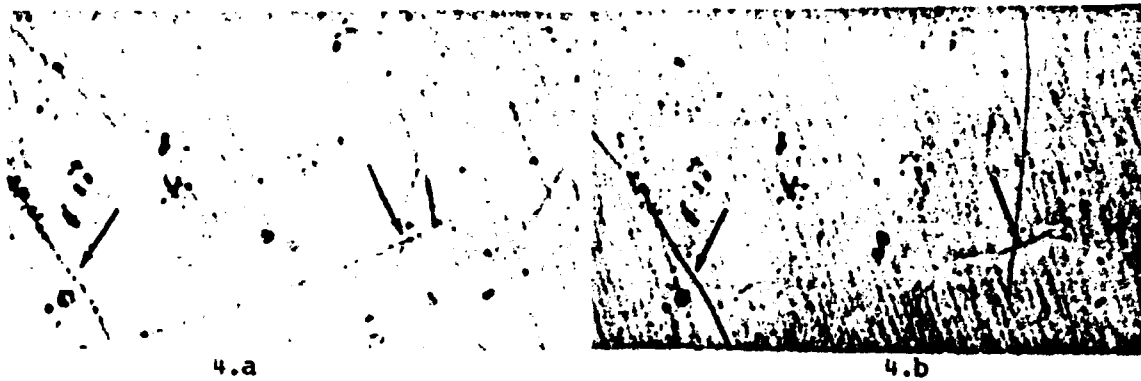


Fig.4 - Micrografias óticas sem ataque de amostra dopada com  $2000A/m^2$  por 2(h).  
 Aumento: 1000X  
 a - tempo após dopagem: 8(minutos)  
 b - tempo após dopagem: 24 (horas)  
 As setas indicam contornos que viraram trinca.

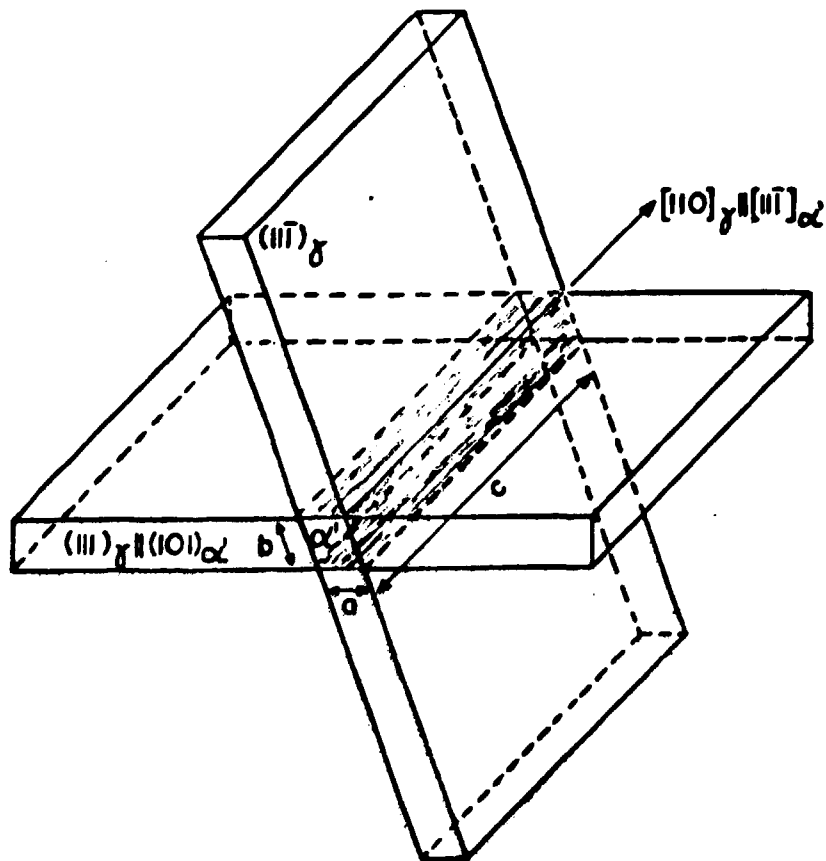


Fig.6 - Martensita  $\alpha'$  na interseção entre dois planos  $\{111\}_\gamma$ , que podem ser de fases  $c$ , maclas ou planos de deslizamento. (ref.15).

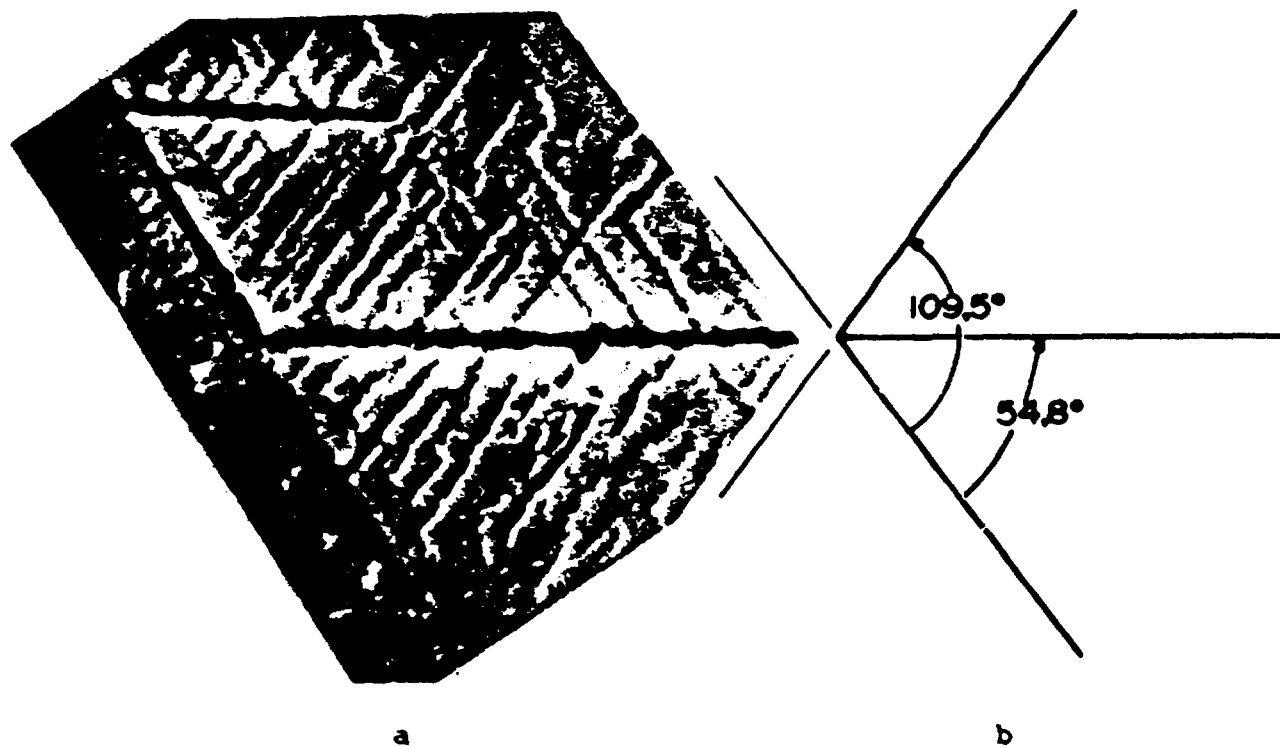


Fig.5 - a. Micrografia eletrônica de varredura de amostra dopada com  $J=2000A/m^2$  e  $t=2(h)$ . Ataque: água régia diluída  
Aumento: 6500X  
b. Representação que mostra os ângulos que fazem entre si os traços dos planos  $\{111\}_\gamma$  (fase  $\epsilon$ ) e a trinca.

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DE LIGAS DE  
Al-Zn-Mg COM E SEM ADIÇÃO DE CROMO E NIÓBIO**

**Maria Helena Costa (1)**

**Waldir Gárlipp (2)**

**RESUMO**

As propriedades de corrosão sob tensão de ligas de Al-Zn-Mg com e sem adição de cromo e nióbio foram determinadas em barras extrudadas e laminadas a frio, com vários tratamentos de envelhecimento, na direção transversal mais curta, utilizando-se corpos de prova tipo anel-C, retirados de uma barra com seção retangular. Os corpos de prova foram submetidos a 60 e 80% do limite da tensão de escoamento das ligas e imersão alternada, conforme normas recomendadas, numa solução de 3,5% de NaCl.

Destes ensaios foram utilizados os tempos para falhar como parâmetro de medida da susceptibilidade à corrosão sob tensão, verificando-se que as ligas contendo cromo e cromo e nióbio apresentaram uma melhor combinação de resistência mecânica e à corrosão sob tensão, sendo que a última apresentou ainda maior resistência à formação de trincas por corrosão sob tensão.

Exames metalográficos mostraram que a propagação das trincas é intergranular e que a sua formação por corrosão sob tensão se deu em todos os tipos de ligas estudadas.

---

(1) Membro da ABM - Mestre em Metalurgia - Professora Assistente do Departamento de Física e Química da UFMS-MS.

(2) Membro da ABM - Professor Titular do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos-USP-São Carlos-SP.