

EFEITO DA TEMPERATURA, TEMPO E ATMOSFERA NO TRATAMENTO CONCOMITANTE DE NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO VIA PLASMA DO AÇO 15-5 PH

Paulo César Borges

CEFET-PR / Av. Sete de Setembro, 3165; CEP 80230-901- Curitiba-PR; – pborges@cefetpr.br

Euclides Alexandre Bernardelli

CEFET-PR / Av. Sete de Setembro, 3165; CEP 80230-901- Curitiba-PR; – euclides_ab@yahoo.com.br

Resumo: *O aço inoxidável endurecível por precipitação, 15-5 PH, foi submetido a um ciclo térmico de tratamento combinando de envelhecimento e de nitretação a plasma num mesmo ciclo. Obteve-se assim o endurecimento da matriz pelo envelhecimento e da superfície pela nitretação via plasma. Neste trabalho foi aplicado o método da superfície de resposta para avaliar o efeito das variáveis tempo, temperatura e atmosfera de tratamento. A variável de resposta escolhida foi a dureza da matriz, e a espessura da camada de compostos e o perfil de dureza da camada de difusão. Em todos os ciclos térmicos sucedeu-se a alteração da dureza do núcleo pelo envelhecimento e da superfície pela formação de uma camada de nitretos. Conclui-se que as variáveis tempo, temperatura e atmosfera influenciaram no tratamento concomitante de envelhecimento e nitretação. Sendo que para o envelhecimento, a variável tempo teve influência positiva e a temperatura negativa na obtenção de dureza. Já a camada de compostos foi influenciada pelas três variáveis (tempo, temperatura e atmosfera), sendo que a variável mais significativa foi o tempo de tratamento.*

Palavras-chave: *Envelhecimento, Nitretação, Plasma.*

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação da classe PH (Precipitation Hardening), são amplamente utilizados quando se deseja combinar propriedades como: resistência à corrosão, resistência mecânica e susceptível a fabricação por processos convencionais (Bajguirani, (2002). Esta característica os torna aplicáveis para fabricação de moldes de injeção, engrenagens, eixos destinados a aplicações especiais (Moreno 2003), pás de turbinas e componentes para a indústria nuclear (Bajguirani, (2002).

Nestes aços pode se realizar o tratamento térmico de solubilização, visando o amolecimento da matriz, de forma a facilitar operações de fabricação como a usinagem. O processo inverso, ou seja, a precipitação dos elementos que foram solubilizados, permite que a matriz adquira uma dureza apreciável. Tais processos são conhecidos como tratamento térmico de supersaturação e de envelhecimento, respectivamente (Moreno, 2003 e Reed-Hill,1982).

O tratamento de envelhecimento consiste na distribuição de finos precipitados na matriz. Este processo pode ser resumido em duas etapas: solubilização dos elementos susceptíveis e em seguida a precipitação destes ao longo do tempo, ou seja, o envelhecimento (Bajguirani, 2002 e Reed-Hill,1982).

Através da solubilização consegue-se o amolecimento do aço, melhorando assim a sua usinabilidade e a preparação do material para uma precipitação controlada. O tratamento consiste em aquecer o material até a temperatura onde os precipitados de cobre entrem em solução sólida. Segue-se um resfriamento rápido até uma temperatura T, que em geral é a temperatura ambiente. Isto deve ser feito rápido o suficiente de forma a impedir a precipitação de uma segunda fase. As condições de resfriamento vão desde resfriamento ao ar até resfriamento em banho de sal. Para o caso de aços 15-5 PH, o resfriamento ao ar é adequado. Esta situação de não equilíbrio é uma solução sólida supersaturada (Bajguirani, 2002; Bernardelli, 2003 e Moreno, 2003).

Através do tratamento térmico de envelhecimento obtém-se um apreciável acréscimo da dureza e da resistência do material. Para que ocorra esse envelhecimento são necessários dois requisitos: uma apreciável solubilidade máxima de um componente no outro e, uma solubilidade limite na concentração do maior componente. Para o aço 15-5 PH esse tratamento resulta em uma matriz supersaturada em cobre. O efeito de aquecimento utilizando tempo e temperatura adequada é suficiente para iniciar a nucleação dos precipitados, resultando no empobrecimento do Cu na matriz. (Bajguirani, 2002; Moreno, 2003 e Reed-Hill, 1982).

A precipitação de cobre num sistema binário Fe-Cu inicialmente ocorre com a nucleação de agrupamentos de cobre cúbico de corpo centrado coerentes, que crescem na matriz supersaturada até perder a coerência tornando-se cúbico de face centrada (Reed-Hill, 1982). O resultado do tratamento térmico de precipitação é função do tempo e temperatura ao que o material é submetido. Um dos principais problemas associado ao tratamento térmico dos aços endurecíveis por precipitação é o efeito chamado superenvelhecimento, que promove o amolecimento do material após atingir um valor máximo de dureza. Isso ocorre porque os tamanhos dos precipitados aumentam muito e se tornam incoerentes com a matriz e, como sua dureza é inferior à da matriz de aço, o efeito global é o amolecimento (Bajguirani, 2002 e Reed-Hill, 1982).

A nitretação promove a melhoria de diversas propriedades na superfície do material, tais como, dureza, coeficiente de atrito, resistência à corrosão e resistência à fadiga superficial. O processo de nitretação quando realizada via plasma apresenta vantagens em relação a nitretação gasosa e em banho de sal, dentre os principais podemos citar um curto período, baixa temperatura, mínima distorção, amostras limpas, baixa energia e a possibilidade de controlar o tipo de camada formada (Cohen, 1985). Os aços inoxidáveis apresentam como principal dificuldade para o tratamento de nitretação o empobrecimento de cromo na região do contorno de grão, isso devido à temperatura e afinidade do nitrogênio pelo cromo que promove a formação de compostos como nitretos e carbonitretos de cromo no contorno de grão. Quando o tratamento não é realizado adequadamente, o aço perde sua inoxidabilidade (Moreno, 2003).

O presente trabalho estuda o efeito do tempo, temperatura e atmosfera no tratamento concomitante de envelhecimento e nitretação via plasma. Os resultados mostram a evolução da dureza do núcleo, a espessura da camada e o perfil de dureza da camada de difusão.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizadas chapas de aço laminadas com dureza entre 40 a 42 HRC (392 a 412 HV) e espessura de 10 mm. O material foi produzido pela Thyssen, conforme norma DIN X5CrNiCuNb15.5, material nº. 1.4594. A composição química nominal do material encontra-se na Tab. (1).

Tabela 1. Composição química nominal do aço inoxidável 15-5PH

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb+Ta	Cu
% em peso	<=0,07	<=1	<=1	<=0,03	<=0,015	14 a 15,5	<=0,5	3,5 a 4,5	$\geq 5 \times C$ e <= 0,45	2,5 a 4,5

O material recebeu o tratamento térmico de supersaturação para que o efeito da precipitação fosse eliminado. O tratamento foi realizado em forno a sal na SOCIESC (Joinville-SC) com controle automatizado de temperatura, conforme descrito a seguir.

2.1 Tratamento de Supersaturação

O tratamento térmico de supersaturação foi realizado em banho de sal nas condições propostas por Hsiao, et al (2002) para o aço 17-4 PH ($1175^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por duas horas, seguido de resfriamento em água com temperatura aproximada de 25°C). A solubilização foi realizada na temperatura a $1175^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por duas horas seguido de resfriamento em água com temperatura aproximada de 25°C , conforme temperatura utilizada Hsiao et al (Hsiao, et al 2002) e Chiaverini (Chiaverini, 1987) para o aço 17-4 PH.

Após supersaturação as amostras foram cortadas com dimensões nominais de (10 X 13,5 X 5) mm^3 , Para o corte foi utilizado uma da cortadeira de amostras LABOTOM. Cada face foi lixada até a granulometria 600 e polida com pasta de diamante de 1 μm . Após o polimento as amostras foram limpas em banho de ultra-som.

Os tratamentos de precipitação concomitante a nitretação foram realizados em reator de plasma utilizando uma fonte de corrente pulsada com controle PWM ([ing] Pulse Width Modulation). Para cada condição de tratamento foram utilizadas três amostras.

Para a análise da camada de compostos as amostras foram cortadas, embutidas, lixadas até a granulometria # 600, polidas com pasta de diamante de 1 μm e atacadas com reagente Marble. A análise foi realizada em um microscópio Zeiss modelo Neophot 32.

A dureza do núcleo após o tratamento de endurecimento por precipitação foi medida através de um micro-durômetro Schimadzu HMV 2000 utilizando carga de 40 g. Os resultados são a média de no mínimo 5 (cinco) medidas.

A Tab. (2) apresenta o planejamento dos experimentos.

Tabela 2. Condições de tratamento estudadas.

	Identificação	Atmosfera em volume	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
Experimento 1	A1	80 %N ₂ e 20% H ₂	430	1
	B1		530	1
	C1		480	2,5
	D1		430	4
	E1		530	4
Experimento 2	A2	80 %H ₂ e 20% N ₂	430	1
	B2		530	1
	C2		480	2,5
	D2		430	4
	E2		530	4

2.2 Tratamento de Envelhecimento e Nitretação Concomitante

O procedimento utilizado para os tratamentos concomitantes de envelhecimento e nitretação é mostrado na Fig. (1). Nesta figura verifica-se que o processo compreende as seguintes etapas: limpeza; aquecimento; tratamento térmico de nitretação e envelhecimento (variáveis estudadas: tempo, temperatura e atmosfera) e finalmente o resfriamento.

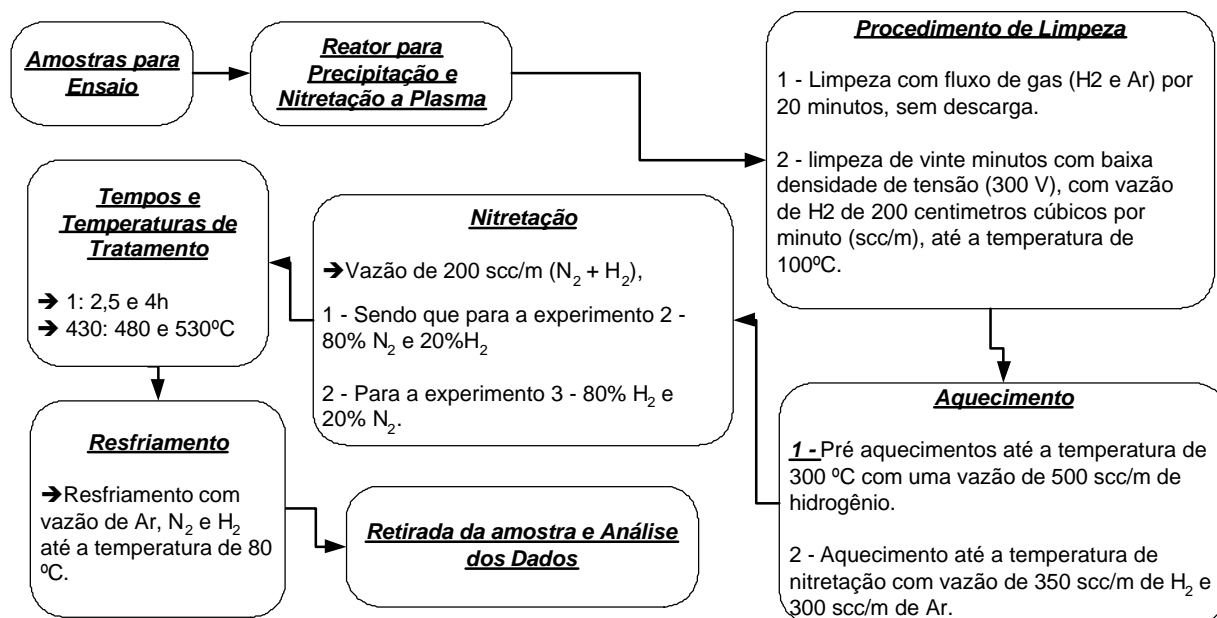


Figura 1. Procedimento para o tratamento concomitante de envelhecimento e nitretação via plasma.

3 RESULTADOS

Os resultados de dureza do substrato são indicados na Tab 3 abaixo.

Tabela 3. Dureza das amostras antes e após o tratamento de envelhecimento / nitretação.

Identificação	Dureza (HV 0,04)	Desvio Padrão	Identificação	Dureza (HV 0,04)	Desvio Padrão
S	305,10		-	-	
A1	365,67	3,64	A2	361,64	2,27
B1	320,56	1,76	B2	318,07	3,27
C1	322,26	2,42	C2	321,40	1,77
D1	422,13	8,25	D2	423,16	8,79
E1	327,00	4,16	E2	323,63	7,44

As Fig. (2 e 3) mostram as superfícies de resposta projetada em um plano (curvas de nível) para a variável dureza do núcleo.

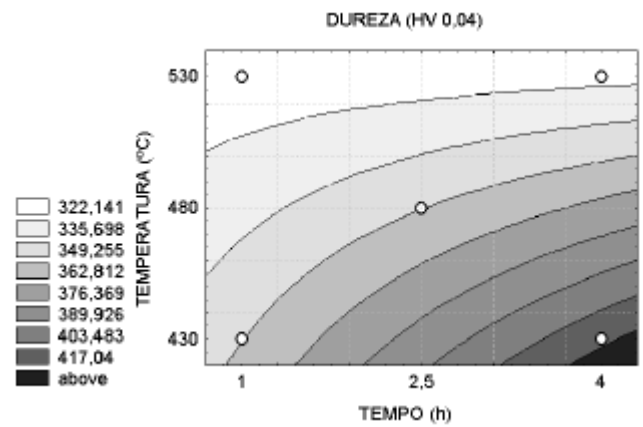
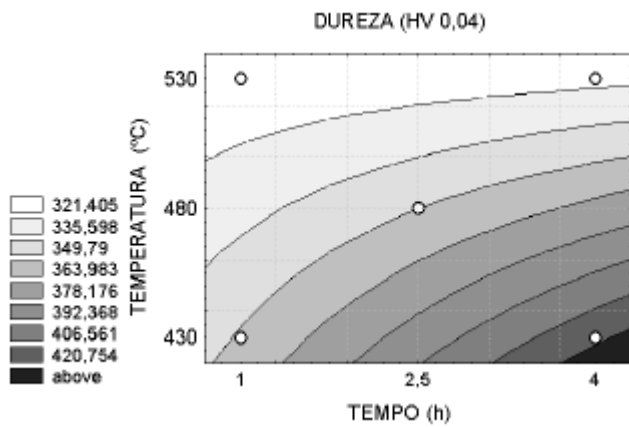


Figura 2. Dureza do núcleo para o experimento 1. Figura 3. Dureza do núcleo para o experimento 2.

Na Tab. (4) são apresentados os valores da espessura da camada de compostos formada.

Tabela 4. Espessura da camada de compostos.

Identificação	HV (0,04)	Desvio Padrao	Identificação	HV (0,04)	Desvio Padrao
S	-		-	-	
A1	13,75	0,77	A2	2,1	1,5
B1	33,84	2,14	B2	10,34	1,25
C1	58,17	0,08	C2	35,95	1,54
D1	37,65	1,81	D2	22,22	1,21
E1	65,58	0,25	E2	56,21	0,84

As Fig. (4 e 5) mostram as superfícies de resposta projetada em um plano (curvas de nível) para a variável espessura da camada de compostos.

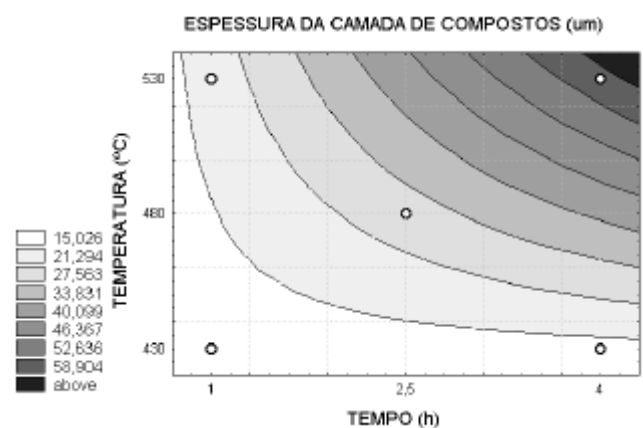
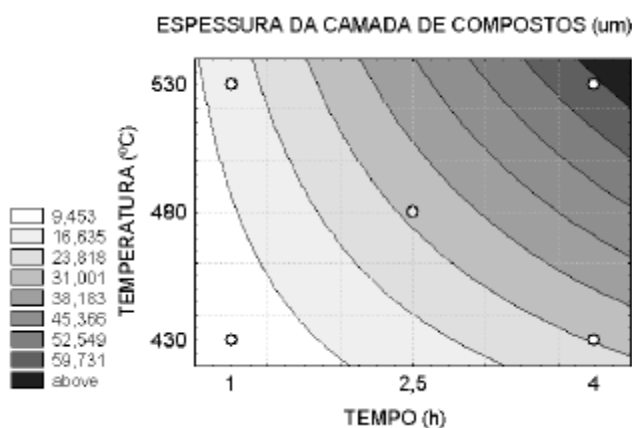


Figura 4. Espessura da camada de compostos para Experimento 1.

Figura 5. Espessura da camada de compostos para Experimento 2.

Os perfis de microdureza para as amostras B1, D1, D2 e E1 são apresentados nas Figs. (6, 7 e 8). A Fig. 6 mostra a influência do tempo de tratamento na espessura da camada de nitretada. A Fig. 7 mostra a influência da temperatura de tratamento na espessura da camada nitretada. e finalmente a Fig. 8 mostra influência da atmosfera de tratamento na espessura da camada nitretada.

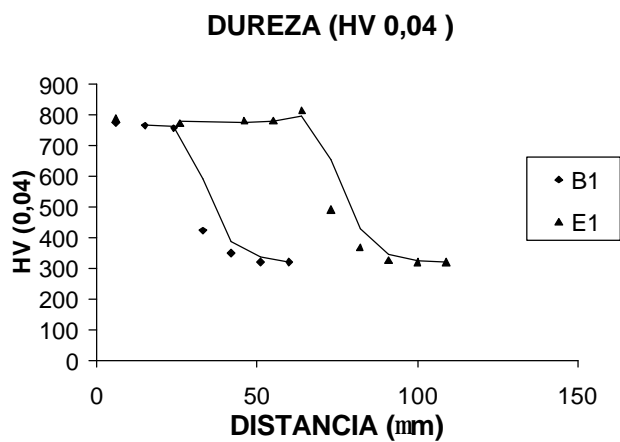


Figura 6. Perfis de microdureza (HV 0,04) do aço 15-5 PH, das amostras B1 e E1. Influência do tempo na espessura da camada nitretada.

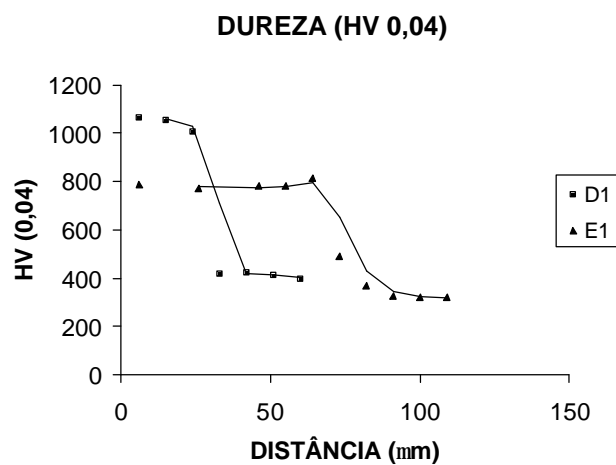


Figura 7. Perfis de microdureza (HV 0,04) do aço 15-5 PH, das amostras D1 e E1. Influência da temperatura na espessura da camada nitretada.

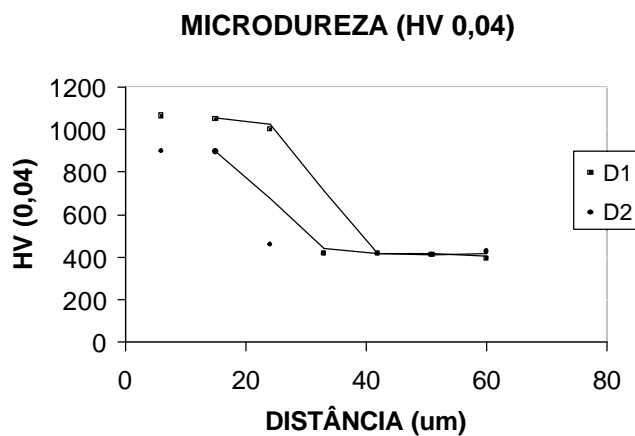


Figura 8. Perfis de microdureza (HV 0,04) do aço 15-5 PH, das amostras D1 e D2. Influência da atmosfera na espessura da camada nitretada.

As Figs. (9 e 10) mostram a influência que cada variável (tempo, temperatura e a interação tempo x temperatura) tem em relação ao processo de envelhecimento, para as duas atmosferas estudadas.

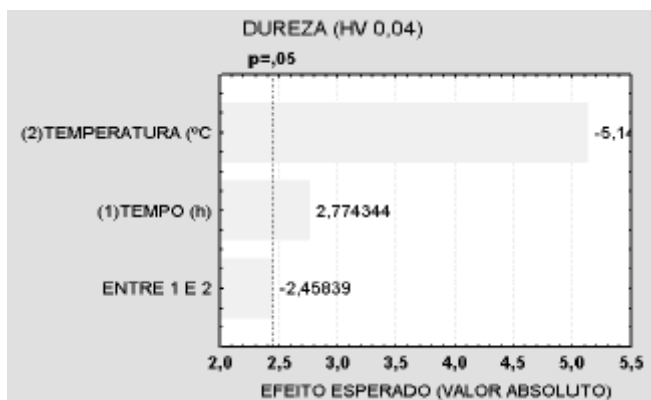


Figura 9 – Influência das variáveis tempo e temperatura no processo de envelhecimento, para o experimento 1.

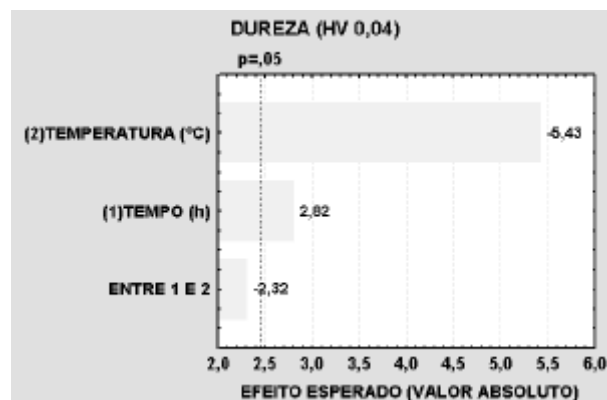


Figura 10 – Influência das variáveis tempo e temperatura no processo de envelhecimento, para o experimento 2.

Nas Figs. (11 e 12) são mostradas a influência que cada variável teve sobre o tratamento concomitante de envelhecimento e nitretação, para a camada de compostos.

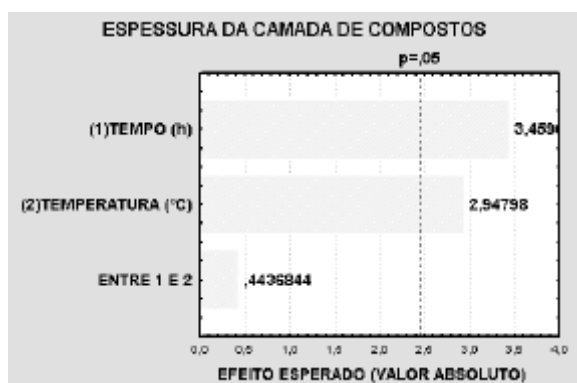


Figura 11. Influência das variáveis tempo e temperatura na espessura de camada de compostos, para o experimento 1.

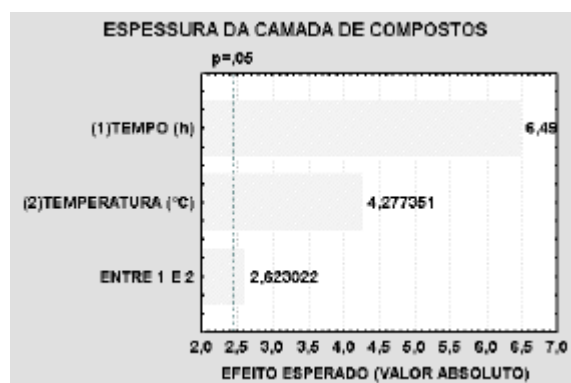


Figura 12. Influência das variáveis tempo e temperatura na espessura de camada de compostos, para o experimento 2.

4 DISCUSSÕES

4.1 Tratamento Térmico de Envelhecimento

O tratamento térmico de supersaturação mostrou ser eficiente para redução da dureza da matriz do aço, onde a dureza no estado de fornecimento reduziu de 402 HV para 305,10 HV após o tratamento de supersaturação (condição (S), Tab. (3)).

A análise da Tab. (3) mostra que em todos os experimentos realizados ocorreu acréscimo de dureza na matriz. O maior valor de dureza foi obtido para os experimentos D1 e D2.

A análise Figs. (2 e 3) mostram que os valores obtidos para ambas as atmosferas são similares para as mesmas condições de tempo e temperatura. Isto já era esperado visto que a atmosfera não deve ter efeito no processo de envelhecimento do material. O máximo de dureza foi obtido para tempos maiores e temperaturas menores. Isto ocorre porque menor temperatura leva a precipitados menores e em maior numero, conforme obtido no trabalho de Hsiao, et al 2002.

Durante o tratamento térmico concomitante, o envelhecimento foi fortemente afetado pelo tempo e pela temperatura de tratamento, sendo que a variável tempo teve efeito positivo em relação

a dureza. Já a temperatura exerceu um efeito negativo (ver Fig. 6 e 7). A análise das Fig (9 e 10) indicam que apenas as variáveis tempo e temperatura foram significativas. Já interação entre as duas variáveis não pode ser considerada significativa. Estes resultados são válidos para um nível de significância de 5 %. Um dado importante é que pelos resultados do parâmetro R^2 verifica-se que 87 % dos valores são representativos para o modelo de resposta de superfície adotado, ou seja, o modelo proposto para levantar a superfície é representativo em 87%.

4.2 Endurecimento Superficial por Nitretação via Plasma

Em todas os tratamentos concomitantes, obteve-se o endurecimento superficial, proveniente da introdução de Nitrogênio no substrato.

Pelas Figs. (4 e 5) pode-se concluir que para se obter camadas de compostos apreciáveis é necessário trabalhar com tempos superiores a 1 hora e temperaturas superiores a 430 °C, entretanto temperaturas superiores a 430 °C promovem o coalescimento dos precipitados e consequentemente a redução da dureza da matriz, como pode ser visto nas Figs (2 e 3).

Na Fig 6 verifica-se que o aumento do tempo de nitretação de 1 para 4 horas ($T = 530\text{ °C}$ e $ATM = 80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ H}_2$) aumentou a profundidade de endurecimento de 50 μm para aproximadamente 100 μm . Na Fig 7 verifica-se que o aumento da temperatura de 430 para 530 °C ($t = 4$ horas e $ATM = 80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ H}_2$) produz aumento da profundidade e diminuição da dureza da camada de compostos e do substrato. Isto ocorre porque o aumento da temperatura produz um aumento no coeficiente de difusão permitindo assim a adição de mais nitrogênio. Entretanto ocorre também a formação de precipitados de Cu maiores (provenientes do envelhecimento da matriz) reduzindo assim a dureza final do perfil. Na Fig. 8 verifica-se que o aumento do teor de Nitrogênio na atmosfera induz a um aumento da profundidade de endurecimento. Isto ocorre com o aumento do gradiente de concentração de nitrogênio na atmosfera e consequentemente com o aumento do coeficiente de difusão.

As Figs. 11 e 12 mostram que para a variável de resposta espessura da camada de compostos, apenas a variável tempo e temperatura foram significativas para o experimento 1 e 2. Já a interação foi significativa apenas para o experimento 2.

Um dado importante é que pelos resultados do parâmetro R^2 verifica-se que para o experimento 1, 77,66 % dos valores são representativos para o modelo de resposta de superfície adotado. Para o experimento 2 esse valor ficou em 91,18 %. Esses valores são representativos para um nível de significância de 5 %.

5. CONCLUSÕES

O aumento de dureza e da espessura da camada de compostos concomitante com o aumento de dureza do núcleo pelo envelhecimento ocorreu em todas as condições estudadas.

Temperaturas menores e tempos maiores de tratamento favorecem o aumento de dureza do substrato pelo envelhecimento.

As menores temperaturas de tratamento estudadas produziram as menores espessuras da camada de compostos e de difusão.

Atmosferas ricas em N_2 (experimento 1) favoreceram o aumento espessura da camada de compostos e de difusão.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES/PROCAD pelo financiamento deste trabalho e a SOCIESC pela colaboração na solubilização.

7. REFERENCIAS

- Bajguirani, H.R.H., 2002, "The Effect of Ageing Upon the Microstructure and Mechanical Properties of Type 15-5 PH Stainless Steel", Materials Science & Engineering, A338, pp. 142-159.
- Bernardelli, E.A., Moreno Borges, P.C., 2033, "Endurecimento por Precipitação do Aço Inoxidável 15-5 PH", VIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica, pp 155-158.
- Chiaverini, V., 1987, "Tratamento Térmico da Ligas Ferrosas", ABM.
- Cohen, A., Boas, M., Rosen, A, 1985, "The Influence of Ion Nitriding Parameters on the Hardness Layer of 15-5 PH Stainless Steel", Metallurgical and Protective Coatings, pp 53-58.
- Hsiao, C.N., Chiou, C.S., Yang, J.R., 2002, "Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel", Material Chemistry and Physics 74, pp. 134-142
- Moreno, A., Leite, M. V., Binder, C., Borges, P.C., 2003, "Efeito da Nitretação a Plasma no Endurecimento por Precipitação no Aço 15-5 PH", 2º Cobef, Uberlândia – MG,.
- Reed-Hill, R.E., 1982, "Princípios de Metalurgia Física", Editora Guanabara S.A., Segunda Edição, RJ, Brasil.

8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

EFFECT OF THE TEMPERATURE, TIME AND ATMOSPHERE OF CONCOMITANT TREATMENT OF NITRETING AND AGEING THE PLASMA OF THE STEEL 15-5 PH

Paulo César Borges

CEFET-PR / Av. Sete de Setembro, 3165; CEP 80230-901- Curitiba-PR; – pborges@cefetpr.br

Euclides Alexandre Bernardelli

CEFET-PR / Av. Sete de Setembro, 3165; CEP 80230-901- Curitiba-PR; – euclides_ab@yahoo.com.br

Abstract: *The precipitation hardening stainless steel, 15-5 PH, was submitted to a thermal cycle of treatment combining the plasma ageing and nitriding in one same cycle. The hardening of the substratum by the ageing and the surface by the plasma nitriding. In this work the method of the Response Surface was applied to evaluate the effect of the variable time, temperature and atmosphere of treatment. The variable of chosen response was the hardness of the matrix, the thickness of the compound layer and the hardness profile of the nitriding layer. Diverse thermal cycles had been applied with the object to verify the evolution of the hardness of the substratum and the surfaces modifications. In all the thermal cycles occurred the alteration of the hardness of the nucleus because of precipitation and the surface because of formation of a nitriding layer. It was concluded that the variable time, temperature and atmosphere had influenced in the concomitant treatment of nitriding and aging. For the aging, the variable time had positive influence and the temperature had negative influence in the increase of hardness. Already for the compound layer the three variables (time, temperature and atmosphere) were important, and the most significant variable was the time of treatment.*

Palavras-chave: Ageing, Nitriding, Plasma.