



XIV CONGRESSO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA MECÂNICA

Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Mecânica



PROPRIEDADES DE CAMADA NO AÇO INOXIDÁVEL 15-5PH APÓS NITRETAÇÃO A PLASMA E SOLUBILIZAÇÃO

Luiz Miguel Amorim Santos

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, 80230-901, Curitiba, PR, Brasil
miguelmecaloco@hotmail.com, tais.ital@hotmail.com.br, pborges@utfpr.edu.br

Daniela Wollmann

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, 80230-901, Curitiba, PR, Brasil
daniwollmann@hotmail.com, tais.ital@hotmail.com.br, pborges@utfpr.edu.br

Tais Ital Filipaki

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, 80230-901, Curitiba, PR, Brasil
tais.ital@hotmail.com.br, pborges@utfpr.edu.br

Euclides Alexandre Bernardelli

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina, Brasil
euclides_ab@yahoo.com.br

Prof. Doutorando Ricardo Fernando dos Reis (Co-orientador)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, 80230-901, Curitiba, PR, Brasil
ricardo@utfpr.edu.br, pborges@utfpr.edu.br

Paulo César Borges (orientador)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba, 80230-901, Curitiba, PR, Brasil
pborges@utfpr.edu.br

Resumo: Tendo em vista a viabilidade econômica, o baixo impacto ambiental e a facilidade operacional e de controle do processo termoquímico da nitretação a plasma, buscou-se verificar como as propriedades da camada nitretada aço inoxidável 15-5PH podem se alterar após o tratamentos térmicos subsequentes de solubilização. Foram realizadas caracterizações para a condição nitretada (dureza e microestrutura), sendo que o processamento foi realizado no reator de plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Neste foram colocadas amostras em lotes de 5 amostras lixadas e polidas nas dimensões 6x12x12 mm, realizou-se lavagem em argônio e hidrogênio, Sputtering de 30 min, 150 °C e 1,5 torr. em hidrogênio para posterior nitretação por 2 horas a temperatura de 510°C, 3 torr em atmosfera de 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio. Procedeu-se avaliação dos tamanhos de camada e perfis de dureza, bem como da microestrutura após ataque químico. Para que o trabalho se torne mais conclusivo, ainda são necessários ensaios complementares como: difração de raios X nos estados estudados, ensaios de corrosão, MEV, perfis de dureza do estado solubilizado e eventualmente fazer a mesma análise para estados envelhecidos na melhor condição de propriedades da solubilização. Com os resultados obtidos é possível averiguar modificações estruturais que incentivam a pesquisa a se aprofundar para obter resultados mais consistentes e completos.

Palavras-chave: Aço 15-5PH, Aços Inoxidáveis Martensíticos, Solubilização, Nitretação a Plasma.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis em geral são conhecidos por possuírem uma alta resistência à corrosão pelo fato de apresentarem na sua composição elevados teores de Cromo, elemento que possibilita a formação de uma camada de óxido superficial muito estável, resistente à corrosão provocada pelo ar atmosférico ou por outros meios. Em contrapartida, os aços inoxidáveis possuem dureza e resistência ao desgaste, insuficientes para algumas aplicações. Neste sentido, várias tentativas de melhorar a dureza na superfície desses aços têm sido buscadas.

Propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito podem ter melhoras significativas em camadas formadas com nitrogênio em solução sólida nos aços inoxidáveis (MENTHE et al, 2000), além disso, vários autores descrevem que com a introdução de nitrogênio em solução sólida na microestrutura destes aços, é possível melhorar também a resistência à corrosão (BABA et al, 2002, BETANCUR, 2001, CHYOU, SHIH, 1990, PICHERING, 1988).

Dentre os métodos disponíveis para se introduzir nitrogênio no metal, está a Nitretação a plasma, um tratamento relativamente novo que pode ser realizado a baixas temperaturas e curto tempo, com baixo consumo de energia e não poluente (COHEN, BOAS, ROSEN, 1996). Durante o processo de nitretação de aços inoxidáveis, na maioria dos casos o aumento de dureza vem acompanhado do decréscimo da resistência à corrosão (MENTHE, RIE, SCHULTZE, 1995), pois o Cromo que em solução sólida é o principal responsável pela inoxidabilidade dos aços, também é um forte elemento formador de nitretos quando combinado com o nitrogênio, reduzindo o teor de cromo da matriz e conseqüentemente diminuindo a resistência à corrosão (BLAWERT, MORDIKE, COLLINS, et al, 1998). Entretanto, uma vez que com nitrogênio em solução é possível melhorar a resistência à corrosão deste tipo de aço, espera-se que um tratamento de solubilização após a nitretação traga ganhos nesta característica, bem como nas propriedades mecânicas deste material.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do nitrogênio no perfil de dureza e microestrutura do aço 15-5PH nas condições nitretada e solubilizada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material empregado nesse trabalho foi o aço inoxidável martensítico 15-5PH. A composição química nominal do material esta descrita na tabela 1.

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

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb+Ta	Cu
% em peso	0,07	1	1	0,04	0,03	14-15,5	3,5-5,5	0,15-0,45	2,5-4,5

As amostras foram cortadas na dimensão de 12 X 12 X 6 mm, lixadas em granulometrias de 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500 Mesh, polidas em pasta de diamante 3 e depois 1µm por aproximadamente 4 minutos seguida de limpeza em banho de álcool etílico em ultra-som (Struers Metason 60 T) por uma hora.

As amostras foram submetidas ao tratamento de nitretação a plasma, segundo os parâmetros apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Condições gerais para o Tratamento de Nitretação a Plasma.

Temperatura (°C)	510
Pressão (Torr)	3
Mistura gasosa (%)	80%N ₂ +20%H ₂
Vazão (cm ³ /min)	200
Tempo (h)	2, 4 e 6

Depois do tratamento de nitretação as amostras foram submetidas ao tratamento de solubilização em forno tubular com atmosfera controlada nas seguintes condições descritas na tabela 3.

Tabela 3- Condições Gerais para o Tratamento de Solubilização

Temperatura (°C)	1150	1200
Tempo	15min (S1A)	15min (S2A)
	30min (S1B)	30min (S2B)
	1h (S1C)	1h (S2C)
Resfriamento	em água	em água

A avaliação do tratamento de nitretação foi feita através das medidas de espessura da camada e perfil de microdureza, e do tratamento subsequente de solubilização através análises metalográficas.

O perfil de microdureza foi obtido a partir de media de 6 indentações para cada ponto, utilizando-se um microdurômetro de microscópio, carga de 490,3mN, conforme NBR 6672 (1981).

Tanto a espessura da camada nitretada; obtidas através de media aritmética de 5 em 4 regiões diferentes de 5 lotes; quanto a morfologia da amostra após a solubilização foram determinadas através de análise metalográfica utilizado um microscópio óptico Zeiss Neophot 32. Para estas análises metalográfica as amostras foram cortadas, lixadas ate granulometria de 2500 mesh e polidas com pasta de diamante de 3µm e suspensão de 1µm, seguido de ataque químico utilizando reagente Marble (200 ml H₂O + 200 ml HCl + 40 g CuSO₄).

O mesmo procedimento de medição de dureza foi adotado para cada um dos estados solubilizados, sendo a distância máxima incrementada e média entre 3 identações por ponto para cada amostra. Tanto carga quanto norma orientadora foram mantidas (carga de 490,3mN, conforme NBR 6672 (1981))

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espessura Da Camada Nitretada

A espessura média da camada de compostos, em cinco lotes, após a nitretação é de $46,8 \pm 4 \mu\text{m}$. A espessura da camada não sofreu diferenças significativas entre os cinco tratamentos, tendo em vista que a variação da camada sofreu uma variação menor do que 10% entre os lotes de nitretação realizados.

A figura 1 mostra a foto tirada em microscópio óptico da secção transversal da amostra após nitretação. É possível observar a uniformidade da camada de compostos.

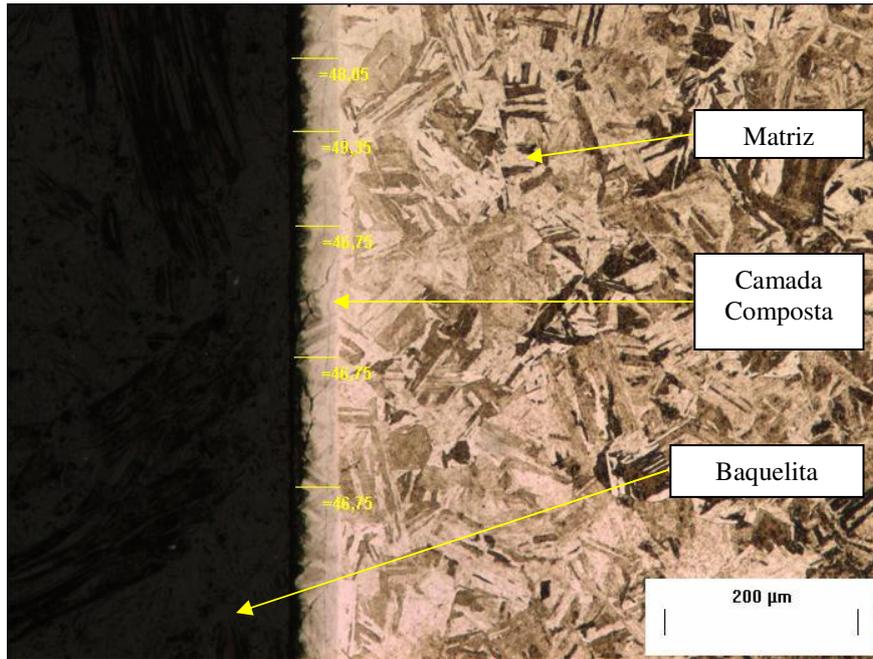


Figura 1 – Secção transversal do aço inoxidável 15-5PH nitretado a 510°C por 2h. Atacada quimicamente com Marble.

3.2 O Perfil de Microdureza

O perfil de dureza foi avaliado de acordo com a norma 6672/198. Não foram possíveis medições antes dos 20 µm, pois haveria influência do efeito de borda do material (NBRNM188-(05/1999)). O gráfico 1 mostra o gráfico de microdureza em função da profundidade da amostra.

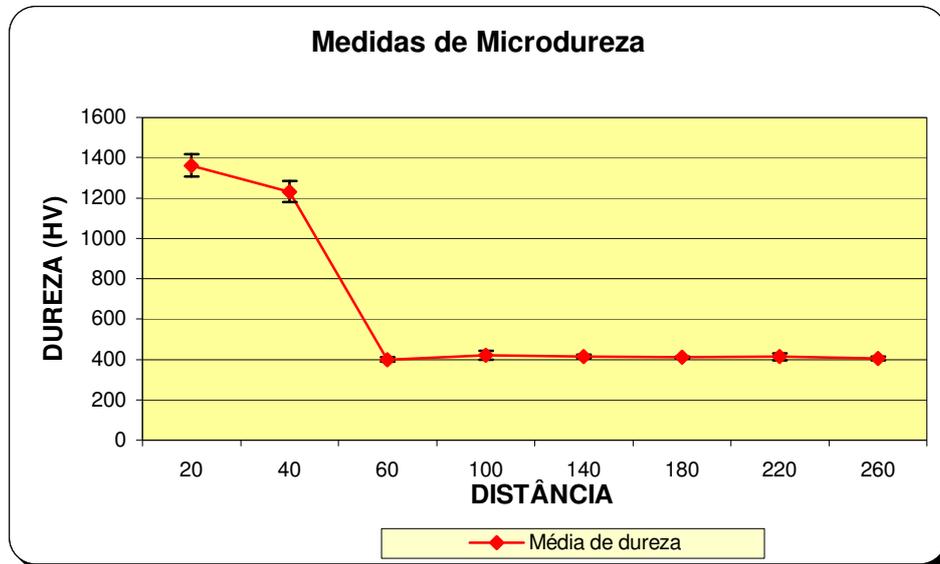


Gráfico 1 – Perfil da dureza secção transversal do aço inoxidável 15-5PH nitretado a 510°C por 2h.

É possível observar que até aproximadamente $47\mu\text{m}$ de profundidade os valores médios de dureza são de aproximadamente 1300HV, caindo abruptamente em seguida para aproximadamente 400HV, o que está de acordo com os estudos realizados por TALIVALDIS para aços inoxidáveis com alto teor de cromo. As impressões foram feitas respeitando a distância mínima de duas vezes e meia o valor da diagonal da impressão entre as impressões, conforme NBRNM188-(05/1999), ilustrado na figura 2.

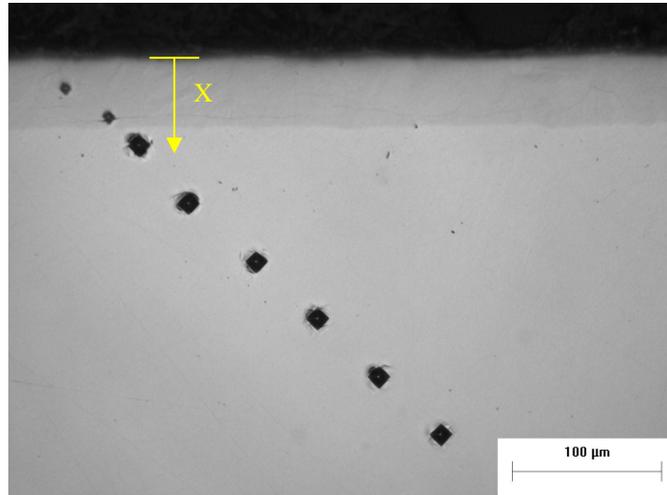


Figura 3: Exemplo do perfil de dureza e referencial adotado no aço inoxidável 15-5PH nitretado a 510°C por 2h, sem ataque químico.

3.3 A Microestrutura do Solubilizado

No tratamento térmico por solubilização os átomos de soluto são dissolvidos visando formar uma solução sólida monofásica. O tratamento consiste em elevar a liga até uma temperatura na qual seja estável uma única fase, seguida de um resfriamento brusco, almejando evitar qualquer difusão e assim prevenindo o aparecimento de outra fase. Desta forma haverá somente uma fase em solução sólida supersaturada (ASTM E44-84, 1992).

O tratamento de solubilização é utilizado para aprimorar a resistência mecânica mediante endurecimento por solução sólida; pois os átomos de impurezas em solução sólida impõem geralmente distorções na rede cristalina; ou como prévio tratamento ao envelhecimento. Além disso, vários autores relatam que é possível melhorar a resistência a corrosão concomitantemente de aços inoxidáveis através da inserção de nitrogênio em solução sólida na microestrutura destes aços (BABA et al,2002, BETANCUR, 2001, CHYOU, SHIH,1990 PICHERING,1988).

Em paralelo às propriedades mecânicas, outras propriedades como resistência a abrasão e coeficiente de atrito (aspereza) também tem seus resultados melhorados em camadas formadas com nitrogênio em solução sólida na austenita (MENTHE et al, 2000).

Grande parte destas pesquisas está direcionada aos aços com microestrutura austenítica, utilizados em ambientes agressivos quimicamente, devido à sua elevada resistência a corrosão. Por outro lado, os aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio vem se tornando uma opção vantajosa também, por combinarem resistência à corrosão e propriedades mecânicas.

Os aços inoxidáveis martensíticos têm inferior resistência a corrosão quando comparado com outros grupos de aços inoxidáveis. Ainda assim, pode ser possível otimizar a resistência a corrosão nestes aços quando o cromo se encontra em solução sólida na martensita e ainda mais com a introdução de nitrogênio em solução sólida na martensita (BETANCUR, 2001).

A literatura também indica o tipo de microestrutura provável em função das diferentes composições químicas equivalentes, como previsto no diagrama de Espy (fig 4). Os valores de níquel e cromo equivalente são dados pelas equações 1 e 2:

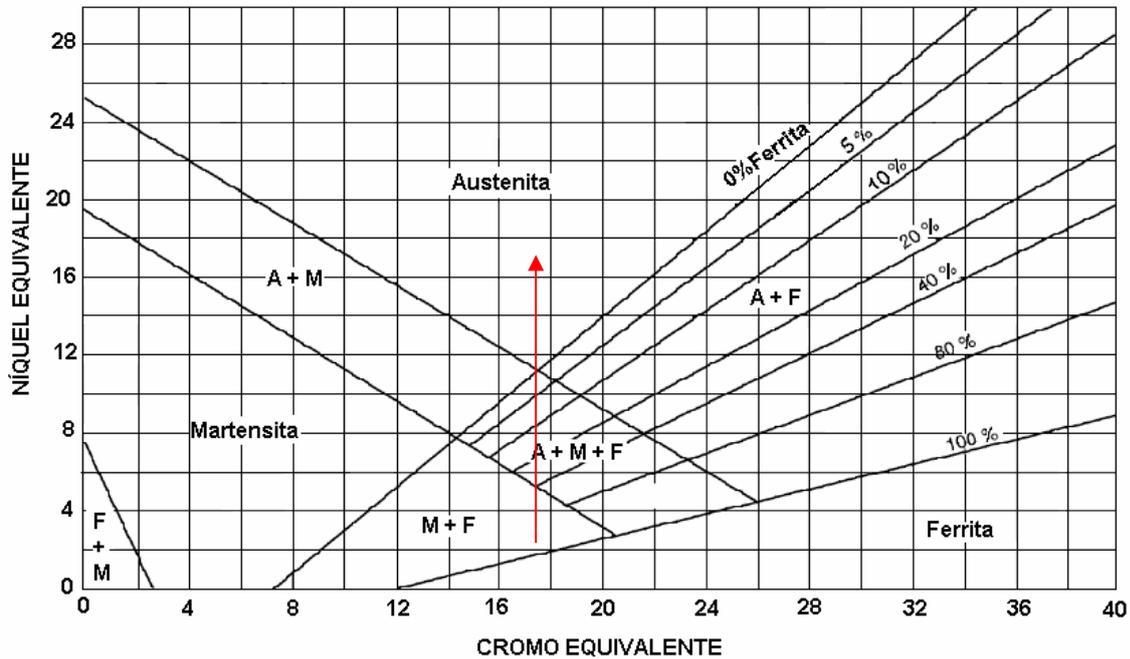


Figura 3: Diagrama de Espy e representação do aço inoxidável 15-5PH. O nitrogênio inserido pela nitretação e difundido pela solubilização deslocaria o ponto para cima.

Onde:

$$Cr_{equivalente} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb + 5\%V + 3\%Al \quad (1)$$

$$Ni_{equivalente} = \%Ni + 30\%C + 0,87\%Mn + 0,33\%Cu + A(\%N - 0,045) \quad (2)$$

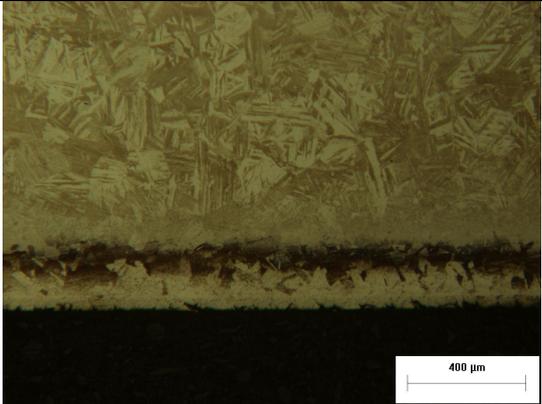
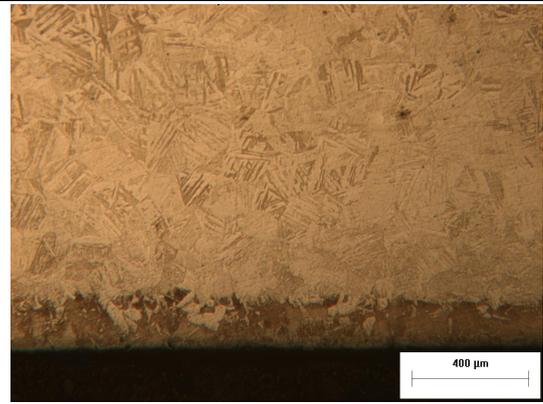
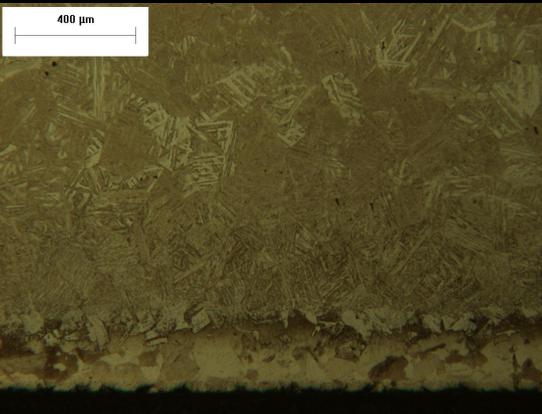
Sendo:

- A = 30, se $0 < N < 0,2$;
- A = 22, se $0,21 < N < 0,25$;
- A = 20, se $0,26 < N < 0,35$.

Assim sendo o valor de cromo equivalente é aproximadamente 17% e Ni equivalente variando com parâmetros de nitretação e difusão do nitrogênio na solubilização (devido a variação de nitrogênio).

A análise metalográfica mostra que a modificação da microestrutura próxima a região da superfície, possivelmente pela inserção de nitrogênio difundido pela solubilização, alterando o parâmetro A da Eq. 2 e deslocando o ponto do aço 15-5PH para a região de formação da austenita, conforme mostrado no quadro comparativo 1:

Quadro 1- Condições Gerais para o Tratamento de Solubilização - Microestrutura

Tempo x Temperatura	1150	1200
15min		
30min		
1 hora		

O perfil de dureza foi avaliado, tendo como referencial a superfície de interface entre baquelite e camada. Não foram possível medições antes dos 20 µm, pois haveria influência do efeito de borda do material (NBRNM188-(05/1999)). O gráfico 2 mostra o gráfico de microdureza em função da profundidade da amostra. É possível observar que a partir de aproximadamente 40µm de profundidade os valores médios de dureza são de aproximadamente 240HV (1150°C) e crescentes (1200°C), se elevando para aproximadamente 400HV depois de 380µm.

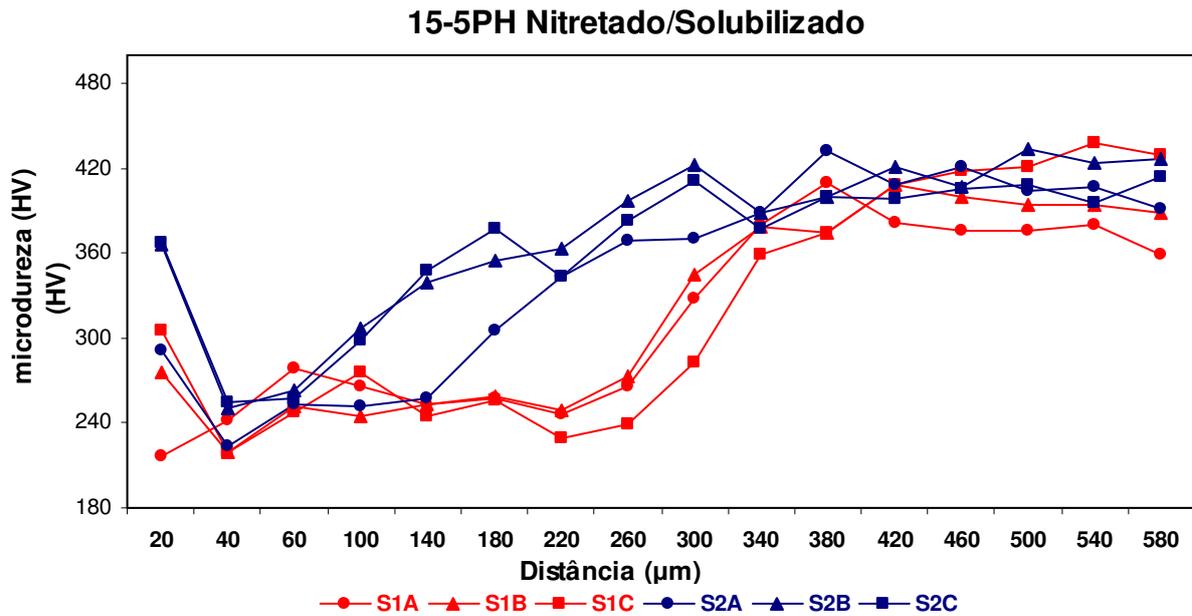


Gráfico 2 – Perfil da dureza seccão transversal do aço inoxidável 15-5PH Solubilizado a tempos de 15 min, 30 min e 1 hora a temperatura de 1150°e 1200°.

4. CONCLUSÕES

Foi verificado e ratificado o aumento de dureza superficial na nitretação do aço 15-5PH conforme estudos anteriores realizados (TALIVALDIS). As variações entre as durezas na ao longo do perfil na solubilização estão de acordo com a variação de microestrutura visto na análise metalográfica. Análises como difração de raio-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem auxiliar na constatação da variação das fases ao longo do perfil e como estas alteram suas propriedades.

Ensaio de resistência a corrosão podem também quantificar o quanto a solubilização melhora sua capacidade de passivação e formação de pites, bem como ensaios tribológicos para comparar com estados nitretados ou de fornecimento quando a resistência abrasiva, bem como ensaios concomitantes de abrasão e corrosão.

3. AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio e orientações dos professores Dr. Paulo César Borges , MSc. Ricardo Fernando dos Reis pelas fontes e correções e Dr. Júlio César Klein da Neves sempre presente e auxiliando, assim como o Departamento de Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná pelo suporte na participação do evento. A meu grande amigo MSc Euclides B. da Cunha, que sempre me ajudou a entender melhor o processo da nitretação, Jossy Carla Brasil e Christiano Brunetti pelo apoio na parte laboratorial, Tais Ital, a qual deu origem ao trabalho, derivado de seu mestrado, Vinicius pelos modelos de artigo ,Daniela Wolmann e Luiz Miguel Amorim Santos pelo apoio experimental, redação, busca de fontes e análises. AÇOS VILLARES S.A. pelo material fornecido.

4. REFERÊNCIAS

- ALVES JR., C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações, Ed. UFRN, Natal, 2001.
- BABA, H., KODAMA, T., KATADA, Y. Role of Nitrogen on Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion Sci*, p. 2393-2407, 2002.
- BETANCUR, A. T., Microestrutura e Propriedades de superfícies de aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio. Dissertação de Doutorado, São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Maio, 2001.
- BORGES, P.C., ROCHA, J., MUZART, J.L.R., KLEIN, A.N., FRANCO, C.V. Estudo da Influência da Atmosfera de Nitretação por plasma na Resistência à Corrosão dos Aços ABNT 1020 e Sinterizados MPIF F-000, 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 9-13, Sept., 1996.
- C.M GARZÓN¹; A.P. TSCHIPTSCHIN² - Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis , 1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron , 2 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 502 – 525, 2005 <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10697>
- COHEN, A., BOAS, M., ROSEN, A. The influence of Ion Nitriding Parameters on the Hardness Layer of 15-5PH Stainless Steel, *Metallurgical and Protective Coatings*, p. 53-58, 1986.
- ITAL FILIPAKI, TAIS C, - Resistência A Corrosão Do Aço Inoxidável 15-5PH Com Nitrogênio Em Solução Sólida Curitiba ,Dezembro - 2005. – projeto de mestrado, orientador Dr. Borges, P.C.
- NBRNM188-(05/1999) e NBR 6672 (1981) Materiais metálicos - Dureza Vickers - Parte 1: Medição da dureza Vickers - Parte 2: Calibração de máquinas de medir dureza Vickers - Parte 3: Calibração de blocos padrão a serem usados na calibração de máquinas de medir dureza Vickers
- MENTHE, E., BULAK, A ., OLFE, J., ZIMMERMANN, A., RIE, K.T. Improvement of the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding, *Surface & Coatings Technology*, p. 259-263, 2000.
- R.F. REIS^{1*}; W.H. SCHREINER²; P.C. Borges¹ - Nitretação Do Aço Inoxidável Aisi 316l A Altas Temperaturas: Influência Na Camada Nitretada - *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 3, 183-187, 2006. 2006
- TALIVALDIS, S. Frictional and Structural Characterization of ion-nitrided low and high chromium steels, *Journal Vacuum Science Technology*, Cleveland, A3(6), nov/dec 1985.