



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS CURITIBA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS - PPGEM

TAIS CRISTIANE ITAL

**PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGÊNIO
E SEU EFEITO NA MICROESTRUTURA E DUREZA
DO AÇO INOXIDÁVEL 15-5PH**

CURITIBA

ABRIL - 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

TAIS CRISTIANE ITAL

**PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGÊNIO
E SEU EFEITO NA MICROESTRUTURA E DUREZA
DO AÇO INOXIDÁVEL 15-5 PH**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr.

Co-Orientador: Prof. Julio Cesar Klein das Neves, Dr.

CURITIBA

ABRIL - 2008

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

188p Ital, Tais Cristiane

Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH / Tais Cristiane Ital. Curitiba. UTFPR, 2008
XVII, 97 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba, 2008
Bibliografia F. 93-97

1. Aço inoxidável. 2. Nitrogênio. 3. Nitratação de plasma. I. Borges, Paulo César, orient. II. Neves, Julio Cesar Klein das, co-orient. III. Univesridade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: 672.52

TERMO DE APROVAÇÃO

TAIS CRISTIANE ITAL

PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGENIO E SEU EFEITO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO INOXIDÁVEL 15-5 PH

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Neri Volpato, Ph.D.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Carlos Henrique da Silva, Dr.
(UTFPR)

Eng. Rodrigo Lupinacci Villanova, Dr.
(Oerlikon Balzers)

Prof. Julio Cesar Klein das Neves, Dr.
(UTFPR)

Prof. Augusto J. A. Buschinelli, Dr.
(UFSC)

Curitiba, 28 de abril de 2008.

Aos meus pais,

Nestor e Maria Antonia.

E aos meus irmãos, Sérgio e Renato.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Paulo César Borges pela oportunidade da realização deste trabalho, pela confiança e estímulo a mim dispensados, e principalmente por sempre enxergar o ser humano que ele orientava.

Agradeço ao professor Julio Cesar Klein das Neves por ter co-orientado este trabalho, mas agradeço principalmente pela amizade e pela irrestrita disponibilidade em ajudar, tornando os obstáculos mais simples de serem ultrapassados.

À Villares Metals pela doação do material utilizado na pesquisa.

Ao Luiz Miguel dos Santos e ao Diogo Basegio por terem me ajudado na execução do trabalho experimental.

Ao Leandro Justino de Paula do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Universidade de São Paulo, pela doação de tubos de quartzo.

Ao Paulo Andrade da Oficina de Hialotecnica da Universidade Federal do Paraná pelo encapsulamento das amostras.

Ao Jovânio Oliveira do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Universidade de São Paulo por ter colaborado com a preparação metalográfica de algumas amostras, e ao Mário Vitor Leite por ter feito com que estas amostras chegassem até o Jovânio.

Ao amigo Euclides Alexandre Bernardelli por ter me ajudado com a definição e realização de parte dos ensaios.

Ao professor Ricardo Fernando dos Reis por compartilhar seus conhecimentos e bibliografias a respeito do tema.

Ao Marcos por ter me incentivado a iniciar o mestrado e por ter me apoiado em momentos que me fizeram chegar ao final.

Aos meus pais e aos meus irmãos por compreenderem minha ausência nas reuniões de família e por me incentivarem a prosseguir.

A todos os meus amigos pelo incentivo sempre.

A DEUS, por ter me dado boas oportunidades e uma família e amigos que sempre me apoiaram.

“A vida é como andar de bicicleta, para manter o equilíbrio é preciso estar em movimento”. **Albert Einstein**

TAIS CRISTIANE ITAL, **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH**, 2008, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 97p.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de enriquecimento em nitrogênio do aço inoxidável 15-5PH e avaliados os efeitos dessa introdução sobre a microestrutura e dureza do material. A introdução do nitrogênio foi feita por meio de nitretação a plasma na temperatura de 510°C por 2 horas. Após a nitretação o material foi submetido ao tratamento de solubilização, para que o nitrogênio fosse incorporado à matriz, seguido de envelhecimento, a fim de se obter níveis de dureza normalmente requisitados para o aço 15-5PH. Após ensaios preliminares foi determinada a realização do tratamento de solubilização em duas temperaturas, 1125 e 1225°C, e o envelhecimento a 390°C. Nas análises foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, microdureza Vickers e difração de raios-x. Os resultados mostraram que as duas condições de solubilização levaram a obtenção de superfícies isentas de nitretos, ou seja, com nitrogênio em solução sólida. Foi possível ainda observar que a microestrutura da superfície pode ser selecionada em função dos parâmetros do tratamento de solubilização. As amostras solubilizadas a 1125°C apresentaram superfície austenítica e as solubilizadas a 1225°C uma superfície martensítica. O tratamento de envelhecimento elevou a dureza em todas as condições estudadas, sendo que no núcleo foi atingida a mesma dureza em todas as amostras.

Palavras-chave: Nitretação a plasma, nitrogênio em solução sólida, 15-5PH.

TAIS CRISTIANE ITAL, **Nitrogen enrichment process and its effects on microstructure and hardness of 15-5PH stainless steel**, 2008, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 97p.

ABSTRACT

It was studied the nitrogen enrichment process of 15 5PH steel and evaluated its effects on microstructure and hardness. Nitrogen was introduced by plasma nitriding at 510°C for 2 hours. After nitriding, solubilization annealing followed by water quench were carried out in order to keep nitrogen in solid solution, and so a aging treatment was conducted to elevate hardness to values commonly found for 15 5PH on aged condition. In preliminary tests it was defined two temperatures for solubilization annealing, 1125 e 1225°C, and 390°C for aging. Optical and scanning electron microscopy, Vickers microhardness, and x-ray diffraction were used for materials characterization. Results showed that both annealing conditions lead to nitrides free surfaces, which means that nitrogen was dissolved. In addition it was seen that surface microstructure can be chosen as a function of annealing conditions. Samples annealed at 1125°C showed an austenitic surface and the ones annealed at 1225°C exhibited a martensitic surface. Aging lead not only to hardness increasing of all studied conditions but also to equal bulk hardness of all samples.

Keywords: plasma nitriding, solid solutions nitrogen, 15-5PH.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Aços Inoxidáveis com Elevado Teor de Nitrogênio.....	21
2.1.1. Solubilidade do Nitrogênio nos Aços.....	21
2.1.2. Efeito do Nitrogênio nos Aços	22
2.2. Tratamento Termoquímico de Nitretação à Plasma	29
2.2.1. Fundamentos de Plasma	30
2.2.2. Nitretação à Plasma	32
2.2.3. Microestrutura da Camada Nitretada	35
2.2.4. Nitretação de Aços Inoxidáveis	39
2.3. Tratamento Térmico de Solubilização.....	41
2.4. Tratamento Térmico de Precipitação.....	42
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE	46
3.1. Delineamento Experimental	46
3.1.1. Material.....	48
3.1.2. Preparação das amostras	49
3.1.3. Nitretação à Plasma	50
3.1.4. Tratamento Térmico de Solubilização.....	53
3.1.5. Tratamento Térmico de Precipitação.....	56
3.2. Técnicas Experimentais	57
3.2.1. Microdureza Vickers	57
3.2.2. Metalografia.....	58
3.2.3. Difração de Raios-X	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1. Fornecimento.....	59
4.2. Tratamento Nitretação.....	60
4.3. Tratamento de Solubilização/Envelhecimento: Ensaios Preliminares	63
4.4. Tratamento de Solubilização.....	70
4.5. Tratamento de Envelhecimento	83

5	CONCLUSÕES.....	91
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
	REFERÊNCIAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L (alto Mn) em solução de NaCl 3.5%. Potencial (V) de acordo com padrão SCE (eletrodo de calomelano saturado) (BABA <i>et al.</i> , 2002).	23
Figura 2.2 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes valores de potencial de eletrólise (V). (BABA <i>et al.</i> , 2002).	23
Figura 2.3 – Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função de nitrogênio (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).	24
Figura 2.4 – Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304 (UHLEMANN <i>et al.</i> , 1999).	25
Figura 2.5 – Influência do nitrogênio na tenacidade do aço inoxidável austenítico Cr18Mn18 (HARZENMOSER, 1990 <i>apud</i> GAVRILJUK e BERNS, 1999).	26
Figura 2.6 – Efeito do teor de nitrogênio sobre a máxima taxa de perda de massa para o aço inoxidável austenítico UNS S30403 (%) (GARZÓN, <i>et al.</i> 2005).	26
Figura 2.7 – Curva tensão x deformação verdadeira da liga Fe-18Cr-10Mn-N com o aumento do teor de nitrogênio: a, b, c e d respectivamente (LEE, <i>et al.</i> , 2008).	28
Figura 2.8 – Diagrama de Espy (ESPY, 1982).	29
Figura 2.9 - Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descargas (EDENHOFER, 1974a).	31
Figura 2.10 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal (CHAPMAN, 1980).	32
Figura 2.11 - Reações na superfície durante a Nitretação à Plasma segundo Kölbel (EDENHOFER, 1974a).	34
Figura 2.12 - Diagrama Fe-N (ASM HANDBOOK, 1991)	36

Figura 2.13 – Efeito da temperatura de nitretação na espessura da camada de compostos (•) e camada de difusão (◦) de um aço 15-5PH nitretado por 60min a $48\text{cm}^3/\text{min}$ e 8Torr.....	38
Figura 2.14 - Característica da espessura da camada de compostos (•) e da camada de difusão (◦) de um aço 15-5PH nitretado a $480^\circ\text{C}/ 2\text{h}$. (a) Efeito do fluxo de gás (cm^3/min), (b) Efeito da pressão no reator (Torr).....	39
Figura 2.15 - Perfil de dureza para os aços nitretados: 4140, 4340, 316 e 304 (SPALVINS, 1985).	40
Figura 2.16 – Gráfico esquemático mostrando o ciclo de tratamento térmico para o endurecimento por precipitação (CALLISTER, 2002).	43
Figura 2.17 – Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento, para uma liga Fe-0,015%C, numa temperatura de 90°C (WERT, 1950 <i>apud</i> REED HILL, 1982).	44
Figura 2.18 – Curva de dureza do aço 15-5PH em função da temperatura de precipitação para 2h de tratamento (BAJGUIRANI, 2002).....	45
Figura 3.1 – Fluxograma: Metodologia utilizada na pesquisa.	47
Figura 3.2 – Forma e dimensão das amostras utilizadas neste trabalho.	50
Figura 3.3 – Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho.	51
Figura 3.4 – Modelo da disposição das amostras e monitoramento da temperatura.....	52
Figura 3.5 – Amostra encapsulada em tubo de quartzo sob vácuo.....	55
Figura 3.6 – Forma e Dimensões do forno mufla.	56
Figura 4.1 – Micrografia do aço 15-5PH na condição F.	59
Figura 4.2 – Difratoograma do aço inoxidável 15-5PH na condição F.	60
Figura 4.3 – Micrografia do aço inoxidável 15-5PH na condição N. (a) microscopia óptica, (b) MEV.	61
Figura 4.4 – Difratoograma do aço inoxidável 15-5PH na condição N.	62






Figura 4.5 – Perfil de microdureza Vickers do aço inoxidável 15-5PH na condição N.	63
Figura 4.6 –Micrografia do aço inoxidável 15-5PH nas condições nitretadas + solubilizadas.....	65
Figura 4.7 – Detalhe das trincas (), porosidade () e formação de óxido na superfície () da amostra para condição NS1200 ₁	66
Figura 4.8 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas e solubilizadas: pré-estudo.	67
Figura 4.9 –Micrografia do aço inoxidável 15-5PH na condição NS1200 ₁ E ₈	69
Figura 4.10 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas por 1h e envelhecidas: pré-estudo.	70
Figura 4.11 – Micrografia do aço inoxidável 15-5PH nas condições NS1125 ₁ e NS1225 ₁	71
Figura 4.12 – MEV das condições nitretadas + solubilizadas. As setas () indicam carbonetos de nióbio.	72
Figura 4.13 – Diagrama de Espy. A seta () indica valores de Cr e Ni equivalentes para a composição química do 15-5PH enriquecido com 0,35% de nitrogênio.	74
Figura 4.14 – (a) Detalhe da formação de óxido na superfície, (b) Microanálise por EDX da região indicada.....	76
Figura 4.15 – MEV das condições nitretadas + solubilizadas.	77
Figura 4.16 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas e solubilizadas.....	78
Figura 4.17 – Difratoograma para condições NS1125 ₁	82
Figura 4.18 – Difratoograma para condições NS1225 ₁	82
Figura 4.19 – Micrografia das condições nitretadas + solubilizadas+ envelhecidas..	84
Figura 4.20 – Micrografia das condições nitretadas + solubilizadas+ envelhecidas..	85

Figura 4.21 – MEV das condições nitretadas, solubilizadas e envelhecidas por 24 horas.	86
Figura 4.22 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas a 1125°C e envelhecidas.	88
4.23 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas a 1225°C e envelhecidas.	88
Figura 4.24 – Difratoograma da amostra NS1125 ₁ E ₂₄	90
Figura 4.25 – Difratoograma da amostra NS1225 ₁ E ₂₄	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos da identificação das condições de Processamento.	48
Tabela 3. 2 – Composição química do aço inoxidável 15-5PH.	49
Tabela 3.3 – Condições gerais do tratamento de Nitretação à Plasma.....	53
Tabela 3.4 – Condições gerais do tratamento de solubilização: Ensaio Preliminares.	54
Tabela 3.5 – Condições gerais do tratamento de solubilização: condições finais.	55
Tabela 3.6 – Condições gerais do tratamento de precipitação: condições preliminares e finais.	57
Tabela 4.1 – Microdureza Vickers do aço inoxidável 15-5PH na condição F.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PH	- Precipitation hardening (Endurecimento por precipitação)
DRX	- Difração de raio-x
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
EDX	- Espectroscopia de energia dispersiva
ASTM	- American Society for Testing and Materials
AISI	- The American Iron and Steel Institute

LISTA DE SÍMBOLOS

- γ - Partícula gama
- ε - Nitreto de ferro (Fe_{2-3}N)
- γ - Austenita
- γ' - Nitreto de ferro (Fe_4N)
- γ^{N} - Austenita expandida
- α - Ferrita
- K - Coeficiente de interação
- 3R - Estrutura cúbica de faces centradas distorcida
- 9R - Estrutura ortorrômbica

1 INTRODUÇÃO

O 15-5PH é um aço inoxidável martensítico combina alta resistência mecânica com boa resistência à corrosão. A máxima resistência mecânica dos aços da classe PH (*Precipitation Hardening*) é obtida através do tratamento térmico de endurecimento por precipitação, conhecido também por envelhecimento.

Este material vem sendo aplicado na indústria aeroespacial, do papel, química, petroquímica, alimentícia entre outras aplicações metal-mecânicas em geral (PRODUCT DATA SHEET 15-5 PH STAINLESS STEEL, 2008).

Os efeitos da introdução de nitrogênio nos aços inoxidáveis vêm sendo estudados por diversos autores, os quais demonstram os benefícios da sua adição em propriedades como: resistência a corrosão localizada (GAVRILJUK e BERNS, 1999; BABA, *et al.*, 2002; BETANCUR, 2001; CHYOU e SHIH, 1990), resistência mecânica (GAVRILJUK e BERNS, 1999; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005; UHLEMANN *et al.*, 1999; MACHADO e PADILHA, 1996) e resistência ao desgaste (GAVRILJUK e BERNS, 1999; GARZÓN, *et al.*, 2005). Além disso, o nitrogênio também é conhecido por seu forte efeito austenizante (ESPY, 1982; MACHADO e PADILHA, 1996; LEE, *et al.*, 2008), sendo capaz de suprimir a formação de martensita tanto sob altas taxas de resfriamento quanto por deformação plástica. Esses efeitos, no entanto, estão ligados a principalmente a quantidade e a forma na qual o nitrogênio é incorporado à rede cristalina (MACHADO, 1999; ALVES JR, 2001; BABA, *et al.*, 2002; LYANG, 2003; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).

Dentre os métodos disponíveis para se introduzir nitrogênio no metal está a nitretação a plasma, um tratamento que pode ser realizado a baixas temperaturas e em curto tempo, com baixo consumo de energia e não poluente (EDENHOFER, 1974a; COHEN, *et al.*, 1985; ALVES JR, 2001).

Na nitretação de aços inoxidáveis, o cromo, que em solução sólida é responsável pela elevada resistência a corrosão deste material e que tem alta afinidade pelo nitrogênio, propicia a rápida formação de precipitados na camada mais externa. Assim sendo, na maioria dos casos, o aumento da dureza vem acompanhado pelo decréscimo da resistência à corrosão. Porém, a formação de

precipitados de cromo durante a nitretação está ligada aos parâmetros do processo utilizados, sendo possível obter uma matriz supersaturada em nitrogênio, por exemplo, realizando o tratamento a baixas temperaturas (LARISCH *et al.*, 1999; CHYOU e SHIH, 1990). Outra forma de evitar os efeitos indesejados da formação de nitretos é eliminá-los posteriormente à nitretação por meio de um tratamento de solubilização (REIS, 2007). Neste tratamento ocorre dissolução dos precipitados e a incorporação do nitrogênio à matriz na forma de solução sólida intersticial. Isso possibilita a melhora das propriedades acima citadas e, em particular, no caso do aço 15-5PH deve melhorar a resistência à corrosão do material.

Assim sendo, neste trabalho foi estudado o processo de enriquecimento de nitrogênio do aço 15-5PH e avaliado seu efeito na microestrutura e dureza desse material. O presente estudo buscou a obtenção de uma superfície rica em nitrogênio, na condição de solução sólida, em conjunto com um núcleo de dureza compatível com os níveis de dureza correspondentes ao 15-5PH na condição envelhecida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura relacionada ao processo de enriquecimento de nitrogênio do aço inoxidável 15-5PH.

2.1. Aços Inoxidáveis com Elevado Teor de Nitrogênio

O nitrogênio pode estar presente nos aços inoxidáveis na forma de precipitados como nitretos ou carbonitretos, ou em solução sólida como elemento intersticial. O nitrogênio pode ser adicionado às ligas de Fe-Cr através de diferentes processos metalúrgicos, entre eles: a fusão convencional, em que a adição é obtida através da utilização de alguns elementos de liga que reduzem a atividade do nitrogênio na solução como Mo, Mn, V, Ti e Nb; a fusão sob alta pressão, que utiliza fornos de custo elevado para manter uma alta pressão parcial de nitrogênio possibilitando uma maior solubilidade desse elemento no metal líquido; a metalurgia do pó, em que o nitrogênio é incorporado às partículas de pó em um processo térmico (aquecendo em atmosfera rica em nitrogênio) ou mecânico (moagem de alta energia); e a nitretação, processo para introdução superficial de nitrogênio na peça (GAVRILJUK e BERNS, 1999). Neste trabalho utilizou-se a Nitretação à Plasma, e este processo será descrito com detalhes no item 2.2.

2.1.1. Solubilidade do Nitrogênio nos Aços

A solubilidade de nitrogênio nos aços inoxidáveis depende basicamente da temperatura, da composição química da liga e da pressão parcial de nitrogênio. A Lei de Sieverts (UPADHYAYA, 1977) estabelece uma relação entre essas variáveis (Eq. 2.1) e geralmente pode ser utilizada para determinar a solubilidade de nitrogênio em uma liga de ferro, até 1 atm.

$$\% N = K \sqrt{P_{N_2}} \quad (2.1)$$

A concentração de nitrogênio em equilíbrio no aço (%N) a uma dada temperatura aumenta com o aumento do coeficiente de interação (K) e da pressão parcial de nitrogênio (P_{N_2}) até que seja alcançado o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz. O coeficiente de interação K está relacionado com a composição química do material e com a temperatura.

2.1.2. Efeito do Nitrogênio nos Aços

A adição de nitrogênio aos aços inoxidáveis austenítico e martensítico está associada a efeitos benéficos em propriedades tais como: resistência à corrosão localizada, a resistência mecânica e a resistência ao desgaste (GAVRILJUK e BERNIS, 1999).

Com relação à resistência à corrosão, pode-se dizer que o nitrogênio tem um efeito benéfico realmente significativo na resistência à corrosão localizada, porém para a corrosão generalizada o efeito da adição de nitrogênio descrito na literatura traz conclusões ambíguas (GAVRILJUK e BERNIS, 1999).

A influência do nitrogênio na melhora da resistência à corrosão por pite, bem como a corrosão por fresta, pode ser verificada no trabalho de Baba *et al.*, (2002). As Figuras 2.1 e 2.2 mostram respectivamente que o aumento da quantidade de nitrogênio contido em solução sólida aumentou o potencial de corrosão por pite (E_{pit}) e diminuiu a taxa de corrosão por fresta para o aço inoxidável austenítico SUS 316L.

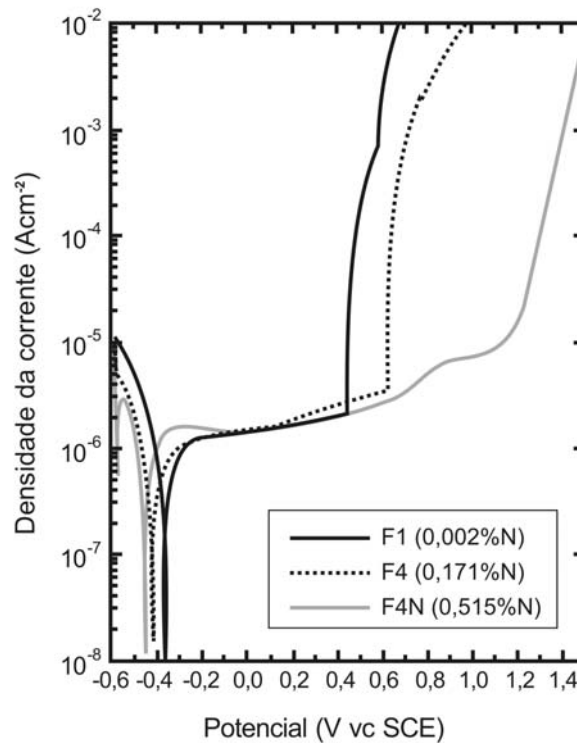


Figura 2.1 - Curva de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L (alto Mn) em solução de NaCl 3.5%. Potencial (V) de acordo com padrão SCE (eletrodo de calomelano saturado) (BABA *et al.*, 2002).

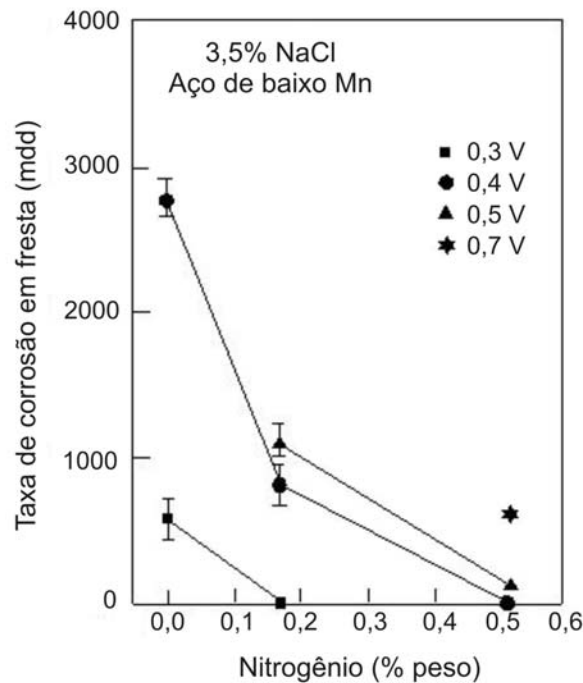


Figura 2.2 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes valores de potencial de eletrólise (V). (BABA *et al.*, 2002).

Em aços inoxidáveis martensítico, Gavriljuk e Berns (1999) descrevem que a razão do melhora da resistência a corrosão esta ligada distribuição mais homogênea dos precipitados e com tamanho menor quando comparado aos de carbono.

Garzón e Tschiptschin (2005) mostram que a dureza varia linearmente com o teor de nitrogênio chegando a atingir valores de 4,15 GPa (~390HV) para camadas austeníticas com 1,1% nitrogênio em massa, em um aço inoxidável austenítico (UNS S30403) e em um duplex com estrutura ferrítica-austenítica (UNS S31803) conforme Figura 2.3. O aumento da dureza com o percentual de nitrogênio em solução sólida também foi observado por Grajales (2001) em estudo com aço inoxidável martensítico AISI 410N.

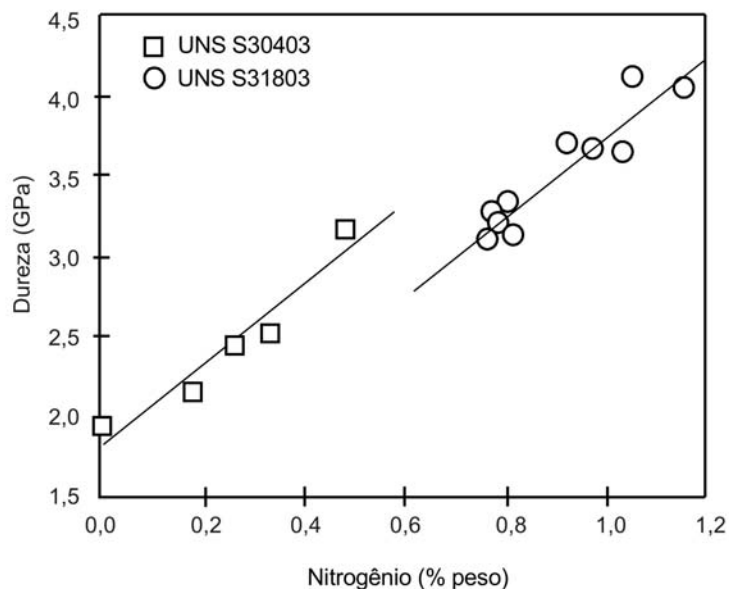


Figura 2.3 – Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função de nitrogênio (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).

Baseado nesta variação linear entre o teor de nitrogênio e dureza, Reis (2007) propõe uma equação (Eq. 2.2) para determinar o teor de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 (equivalente ao 316L) a partir dos valores de microdureza.

$$\%N = 0,0105HV - 2,4116 \quad (2.2)$$

onde:

- %N é o teor de nitrogênio em peso;
- HV é a microdureza Vickers;

Além disso, é possível observar que o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida em aço inoxidável austenítico permite não só o aumento do limite de resistência, escoamento e alongamento (UHLEMANN *et al.*, 1999) como não causa diminuição da tenacidade à fratura geralmente associado a ganhos de resistência (MACHADO e PADILHA, 1996). Há porém, um teor de nitrogênio acima do qual a tenacidade decresce, sendo que este teor limite depende da composição do aço (GAVRILJUK e BERNS, 1999). Os ganhos no limite de resistência (R_m), na tensão de escoamento ($R_{p0,2}$) e no alongamento (A) podem ser observados na Figura 2.4 e o efeito do nitrogênio sobre a tenacidade é apresentado na Figura 2.5.

A adição de nitrogênio em solução sólida aumenta também a resistência ao desgaste por deslizamento. Campillo Illanes (1986) *apud* Gavriljuk e Berns (1999) em estudo utilizando aço inoxidável austenítico mostra que a taxa de desgaste diminui significativamente devido à presença do nitrogênio. O efeito benéfico do nitrogênio no aumento da tenacidade à fratura e tensão de ruptura em fluência em também em aços inoxidáveis martensítico é reportado por Gavriljuk e Berns (1999).

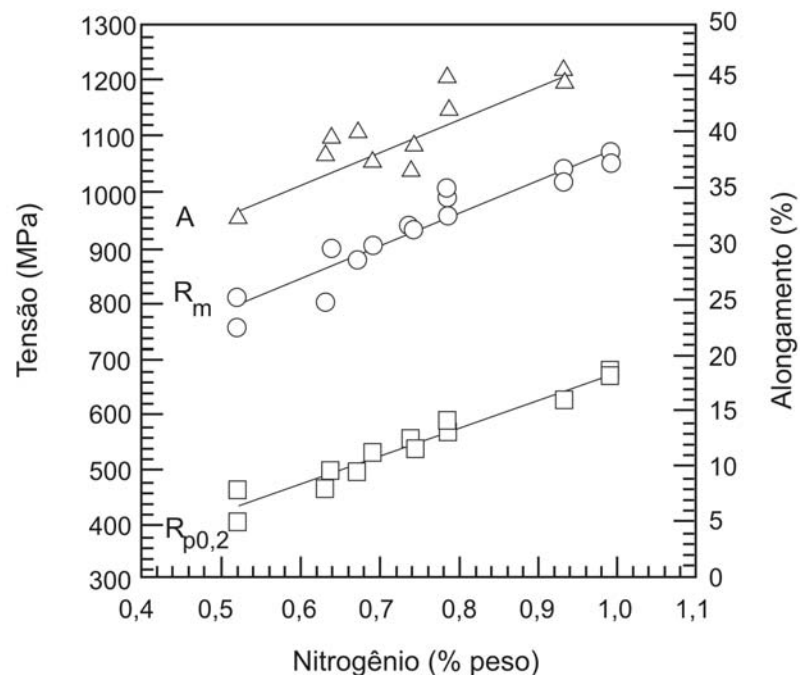


Figura 2.4 – Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304 (UHLEMANN *et al.*, 1999).

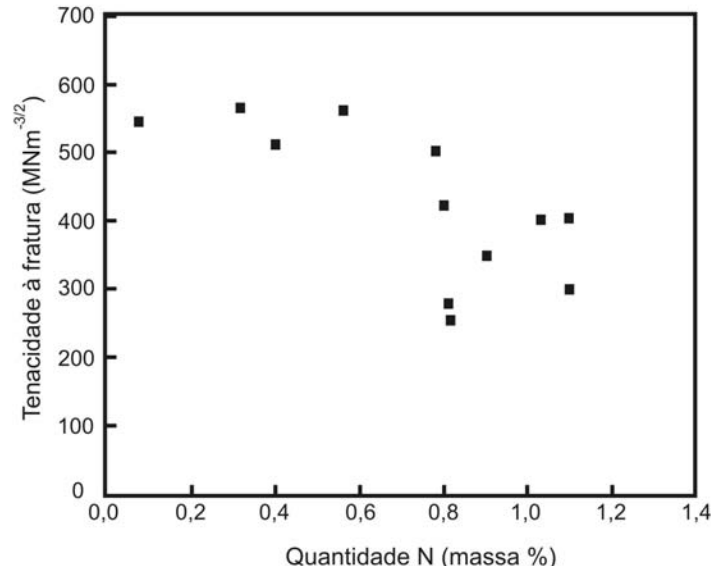


Figura 2.5 – Influência do nitrogênio na tenacidade do aço inoxidável austenítico Cr18Mn18 (HARZENMOSER, 1990 *apud* GAVRILJUK e BERNIS, 1999).

Garzón *et al.* (2005) observaram que a nitretação gasosa em alta temperatura de um aço inoxidável austenítico (UNS S30403) e um duplex com estrutura ferrítica-austenítica (UNS S31803) melhoram acentuadamente a sua resistência à erosão por cavitação, tanto em água destilada quanto em água do mar sintética (segundo os autores preparada de acordo com a norma ASTM D1141-90). A Figura 2.6 mostra que foi possível diminuir a taxa da perda de massa em erosão corrosão por cavitação por meio do controle do teor de nitrogênio.

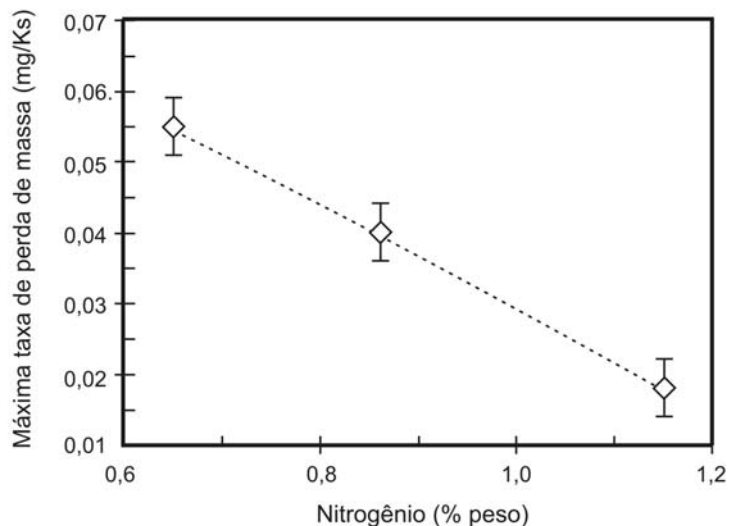


Figura 2.6 – Efeito do teor de nitrogênio sobre a máxima taxa de perda de massa para o aço inoxidável austenítico UNS S30403 (%) (GARZÓN, *et al.* 2005).

Estas alterações nas propriedades dos aços causadas pela adição do nitrogênio estão associadas a alterações que o nitrogênio promove na rede cristalina. A alteração mais importante causada pelo nitrogênio é o aumento da concentração de elétrons livres no metal, aumentando o caráter metálico da ligação. Esta característica está ligada não só a uma maior condutividade térmica e elétrica, mas também com a melhora em algumas propriedades mecânicas que dependem da capacidade de deformação plástica do material, como ductilidade e tenacidade. O aumento do caráter metálico das ligações contribui para que os vizinhos mais próximos sejam átomos diferentes, resultando em um ordenamento de curto alcance. Este ordenamento retarda a formação de precipitados e aumenta a resistência à corrosão localizada. Outra característica importante da adição de nitrogênio está relacionada a distribuição e mobilidade das discordâncias. Em aços austeníticos o nitrogênio causa uma distribuição planar das discordâncias, o que faz com que esses aços apresentem aumento considerável na resistência à fadiga de baixo ciclo (GAVRILJUK e BERNS, 1999).

O nitrogênio também causa alterações do ponto de vista estrutural. Tofaute e Schottky, em 1949 *apud* Machado e Padilha (1996) verificaram seu forte efeito austenitizante, sendo este efeito avaliado como 20 vezes maior do que o do níquel. O efeito austenitizante do nitrogênio é mostrado por Machado e Padilha (1996) em estudo de um aço inoxidável duplex com microestrutura ferrítico-austenítico onde a adição de 0,87% em peso de nitrogênio tornou este aço completamente austenítico. Lee, *et al* (2008) estudando a liga Fe-18Cr-10Mn-N mostram que a formação de martensita induzida por deformação, como pode ser visto na Figura 2.7, onde as linhas cheias representam os resultados experimentais e as pontilhadas o comportamento esperado segundo a equação de Ludwik modificada. Esta equação descreve o endurecimento causado pela deformação plástica. Nesta figura as curvas tensão deformação de A a C exibem um endurecimento adicional provocado pela transformação martensítica, o qual decresce com o aumento do teor de nitrogênio em solução. Na curva D, da liga com 0,51% de nitrogênio, esse endurecimento é totalmente suprimido, evidenciando a estabilização da austenita.

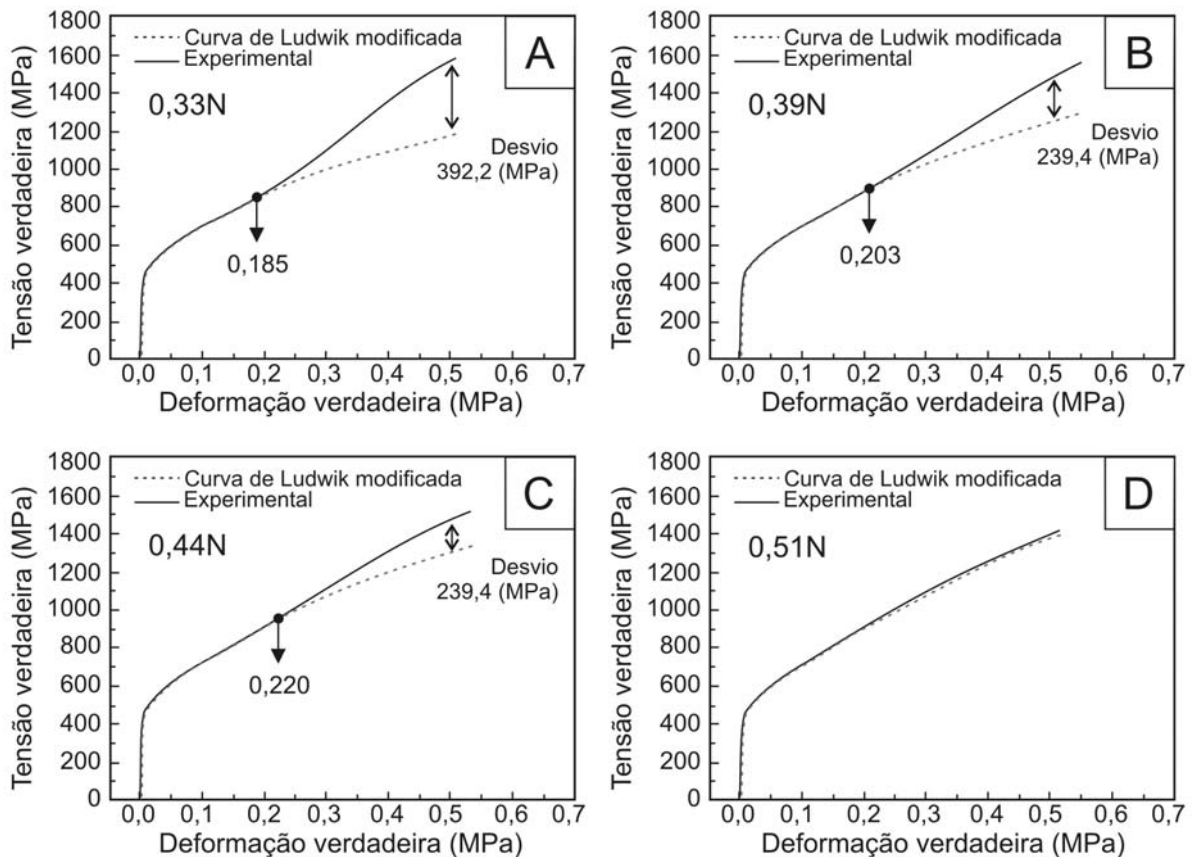


Figura 2.7 – Curva tensão x deformação verdadeira da liga Fe-18Cr-10Mn-N com o aumento do teor de nitrogênio: a, b, c e d respectivamente (LEE, et al., 2008).

O efeito austenitizante do nitrogênio também pode ser observado no diagrama proposto por Espy (1982), utilizado para avaliar o efeito dos elementos que constituem os aços inoxidáveis na estrutura obtida após a solidificação. Neste diagrama os elementos estabilizadores da austenita, dentre eles o nitrogênio, são agrupados em um parâmetro denominado como “níquel equivalente”, e os elementos estabilizadores da ferrita são agrupados em outro parâmetro denominado como “cromo equivalente”. A Figura 2.8 apresenta o diagrama proposto por Espy (1982) e as equações 2.3 e 2.4 os pesos de cada elemento na determinação do cromo e níquel equivalentes.

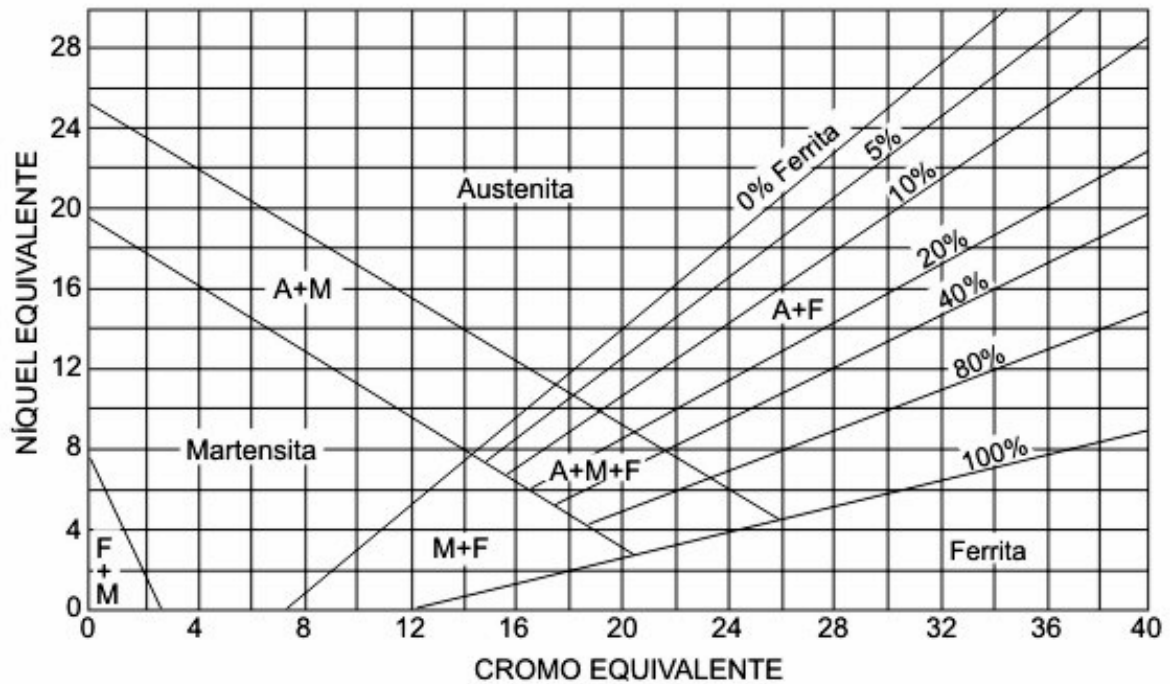


Figura 2.8 – Diagrama de Espy (ESPY, 1982).

$$Cr_{equivalente} = \% Cr + \% Mo + 1,55Si + 0,5\% Nb + 5\% V + 3\% Al \quad (2.3)$$

$$Ni_{equivalente} = \% Ni + 30\% C + 0,87\% Mn + 0,33\% Cu + A(\% N - 0,045) \quad (2.4)$$

onde:

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

2.2. Tratamento Termoquímico de Nitretação à Plasma

As técnicas convencionais de nitretação utilizam-se de meios líquidos ou gasosos para o fornecimento de nitrogênio à superfície a ser tratada. Além destes meios, outra opção para o fornecimento de nitrogênio é o plasma; utilizado no processo de nitretação conhecido como “nitretação a plasma”.

2.2.1. Fundamentos de Plasma

O plasma, que pode ser definido como um sistema de partículas contendo íons positivos e elétrons, em uma “nuvem” de átomos neutros, e com carga total neutra, é alcançado pela ionização dos átomos ou moléculas do gás. Um plasma parcialmente ionizado tem um grau de ionização baixo, ou seja, da ordem de 1 par elétron-íon para cada 10^4 partículas neutras, no entanto os elétrons têm alta energia cinética. Para manter o plasma estável, ou seja, com os mecanismos básicos que nele ocorrem (excitação, relaxação, ionização e recombinação) balanceados, é necessária uma energia de origem externa (CHAPMAN,1980) . Num processo puramente térmico, este estado pode ser estabelecido pelo aquecimento até algumas centenas de milhares de graus Celsius (EDENHOFER,1974a) . No entanto, se a eletricidade é empregada, este estado pode ser alcançado a temperaturas muito inferiores. Comumente “descarga luminescente” e “plasma” são usados como sinônimos (CHAPMAN,1980).

A seguir serão abordadas as características da descarga e a variação do potencial no plasma, e posteriormente será descrito o processo de nitretação à plasma.

2.2.1.1. Descargas Elétricas

Aplicando-se uma diferença de potencial adequado entre dois eletrodos, na presença de um gás (por exemplo: nitrogênio, hidrogênio ou a mistura deles) à baixa pressão, ocorre a formação de uma descarga elétrica (EDENHOFER,1974a; FRIDMAN e KENNEDY, 2004).

Dependendo da relação entre tensão e corrente, vários tipos de descarga podem ser obtidos (Figura 2.9).

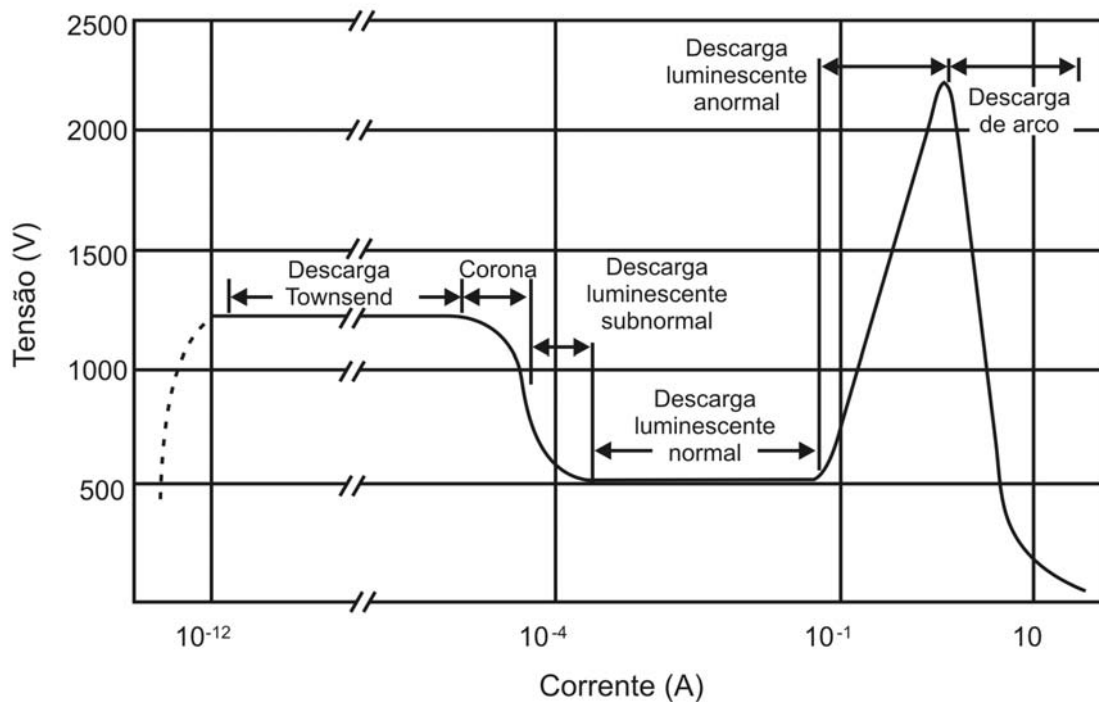


Figura 2.9 - Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descargas (EDENHOFER, 1974a).

Na região de descarga luminescente anormal, encontram-se densidades de corrente em níveis utilizados nos processos de nitretação. Nesta região a tensão e a corrente têm uma relação linear, o que facilita o controle do processo de nitretação.

2.2.1.2. Variação do Potencial no Plasma

Na descarga luminescente anormal, a variação do potencial entre os dois eletrodos (cátodo e ânodo) está representada na Figura 2.10.

No processo de nitretação à plasma, normalmente a amostra funciona com o cátodo, e as paredes do reator com ânodo. As regiões 1, 2 e 3 são respectivamente, região catódica (bainha catódica), região luminescente e região anódica.

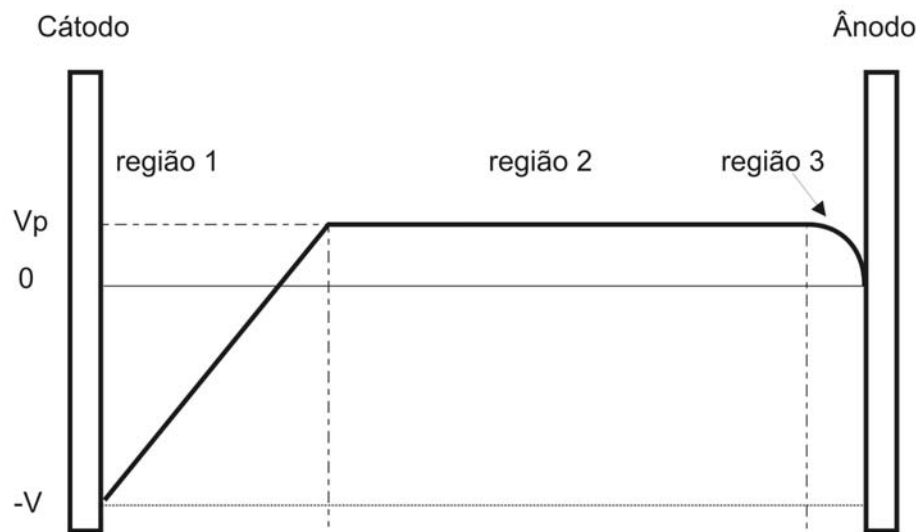


Figura 2.10 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal (CHAPMAN, 1980).

2.2.2. Nitretação à Plasma

A nitretação à plasma está entre os tratamentos termoquímicos que têm sido amplamente utilizados industrialmente com a finalidade de alterar as características superficiais dos materiais, e com isso melhorar propriedades mecânicas como dureza e resistência à fadiga, propriedades químicas como resistência à corrosão e tensão superficial e propriedades tribológicas como coeficiente de atrito e resistência ao desgaste abrasivo e erosivo (LIANG, 2003; ALVES JR, 2001; CHYOU e SHIH, 1990).

A nitretação à plasma possui algumas vantagens sobre os processos de nitretação à gás e ou em banho se sais tais, como: baixa temperatura de tratamento, controle da camada, redução no tempo de tratamento, uniformidade da camada formada, além de se tratar de um processo não poluente (ALVES JR, 2001; COHEN *et al.*, 1985; EDENHOFER, 1974a).

2.2.2.1. Reação do Plasma com a Superfície da Peça e Formação da Camada Nitretada

A maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada se desenvolve na região catódica. Na colisão de um íon com a superfície da peça (cátodo), podem ocorrer dentre outros eventos: a geração de calor pelo bombardeamento das partículas, emissão de elétrons do cátodo (elétrons secundários), *Sputtering* (ejeção de átomos da amostra), o rearranjo estrutural na camada superficial, reações químicas, e a difusão de nitrogênio (CHAPMAN, 1980; EDENHOFER, 1974a; ALVES JR, 2001).

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de explicar o mecanismo de formação da camada nitretada no tratamento de nitretação à plasma. A partir destes estudos alguns modelos foram propostos. Um dos primeiros modelos foi o proposto por KÖLBEL (1965) *apud* EDENHOFER (1974a) e sugere um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Segundo esse modelo os átomos de Fe pulverizados da superfície, produzidos pelo choque dos íons acelerados contra a superfície da peça, se combinam com nitrogênio formando compostos pouco estáveis nas temperaturas usuais de nitretação. Esses compostos se condensam na superfície da peça sofrendo recombinação para formarem nitretos mais estáveis como Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N e desta recombinação o excesso de nitrogênio se difunde para o interior da peça ou volta para o plasma (Figura 2.11).

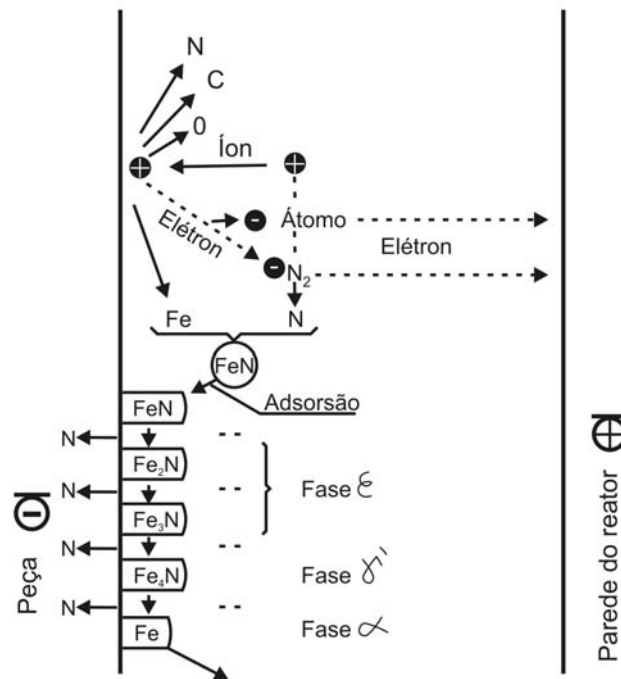


Figura 2.11 - Reações na superfície durante a Nitretação à Plasma segundo Kölbl (EDENHOFER, 1974a).

Devido à complexidade das reações que ocorrem na interface plasma e superfície, muitos outros modelos baseados no modelo de Kölbl e contrários a ele surgiram.

Edenhofer (1974a) corrobora o mecanismo proposto por Kölbl, e complementa, explicando a causa da rápida difusão que ocorre na nitretação à plasma quando comparada a nitretação gasosa. Com base nos resultados obtidos, Edenhofer propõe que ao contrário da nitretação gasosa, onde a difusão do nitrogênio acontece praticamente só ao longo dos contornos de grão (intercristalina) devido à alta energia necessária para a dissociação da amônia, na nitretação a plasma a difusão acontece também através dos grãos (transcristalina), devido ao rápido gradiente de concentração de nitrogênio que se forma.

Contrário ao modelo de Kölbl, Hudis, 1973 *apud* Maliska (1995) afirma que a pulverização não é o principal mecanismo de formação dos nitretos, propondo que a formação dos nitretos se dá na superfície do cátodo, pelo bombardeamento iônico. Nesse caso, as espécies iônicas se dissociam na superfície do cátodo liberando

nitrogênio, sendo que para Hudis, as espécies iônicas que mais contribuem para o transporte de nitrogênio reativo seriam os íons NH_j^+ .

Tibbetts, 1974 *apud* Alves Jr (2001) para separar os efeitos das espécies neutras dos efeitos das espécies ionizadas propôs experimentos que permitiram concluir que a nitretação à plasma é controlada principalmente por espécies neutras e que a contribuição das espécies NH_j^+ é secundária. O autor acrescenta ainda que o papel de H_2 na descarga N_2/H_2 é reduzir os óxidos na superfície.

Petitjean e Ricard, 1984 *apud* Maliska (1995) por meio de medidas de espectroscopia de emissão, estabeleceram que as espécies preponderantes na nitretação à plasma são os radicais N-H, sendo que estas espécies participariam da nitretação por serem pouco estáveis. Estes pesquisadores afirmam que a adição de H_2 na mistura gasosa aumenta o rendimento da nitretação, pois além de aumentar a dissociação de nitrogênio, permite o aparecimento de radicais N-H, que reagem facilmente com a superfície metálica.

Os mecanismos de formação da camada nitretada acima citados, juntamente com muitos outros existentes, são distintos e apresentam controvérsia quanto ao papel do H_2 na nitretação.

2.2.3. Microestrutura da Camada Nitretada

A superfície nitretada resultante do processo de nitretação à plasma é formada por duas regiões: a zona mais superficial chamada de **camada de compostos e a camada de difusão**. A camada de compostos consiste principalmente de nitretos de ferro e é também conhecida como “camada branca” devido ao seu aspecto metalográfico. A camada de difusão é a zona mais interna formada pela difusão de nitrogênio atômico na superfície. Nesta camada é possível encontrar uma pequena quantidade de nitretos precipitados (EDENHOFER, 1974b).

A espessura da camada nitretada como um todo cresce com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, entretanto, as duas regiões da camada apresentam comportamentos diferentes. Para temperaturas usuais de processamento por plasma (360 a 580°C), no início do tratamento o crescimento da

camada de compostos é acelerado e não parabólico com o tempo, diferente do crescimento da **camada de difusão**, que tem um aumento de espessura seguindo uma função parabólica com o tempo, evidenciando um processo governado pela difusão (METIN e INAL, 1987). De acordo com Reis (2007), quando são utilizadas temperaturas mais elevadas de nitretação (750 a 870°C), o crescimento da camada de compostos também apresenta um comportamento difusivo.

Quando o nitrogênio ou a mistura nitrogênio + hidrogênio são usados nos tratamentos, a camada de compostos cresce segundo o diagrama de fases Fe-N (Figura 2.12) (EDENHOFER, 1974b). A camada de compostos pode ser formada por nitretos do tipo γ' (Fe_4N), ε (Fe_{2-3}N) ou ainda uma camada com a mistura das duas fases numa matriz de ferro, dependendo das condições do processo de nitretação (EDENHOFER, 1974b; MALISKA, 1995; OLIVEIRA, 1999).

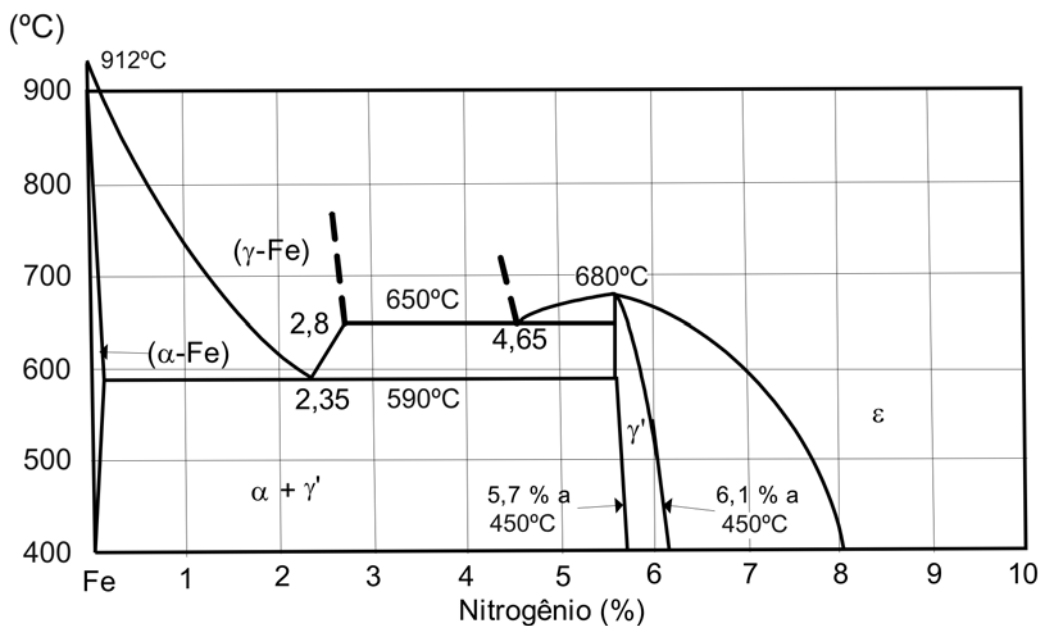


Figura 2.12 - Diagrama Fe-N (ASM HANDBOOK, 1991)

A camada de difusão é uma região onde o nitrogênio é incorporado principalmente como átomos intersticiais à rede cristalina existente, ou como nitretos precipitados finamente dispersos (EDENHOFER, 1974b).

Os parâmetros relacionados ao processo de nitretação à plasma: tensão, corrente, pressão, composição do gás e temperatura podem ser convenientemente

selecionados e controlados de forma a variar as características da camada nitretada (EDENHOFER, 1974b).

Não existe camada com qualidades universais, as características da camada devem ser obtidas de acordo com sua aplicação. Portanto, os parâmetros relacionados ao processo de nitretação à plasma deve ser selecionado de modo a se obter uma camada com as características requeridas.

2.2.3.1. Influência dos Parâmetros da Nitretação nas Características da Camada

A composição da atmosfera utilizada na nitretação à plasma é um dos parâmetros que tem grande influencia na característica da camada formada. O aumento da quantidade relativa de N_2 na mistura gasosa leva a obtenção de camadas de compostos de maior espessura (LAWALL *et al.*, 1993), sendo que a espessura obtida em nitretações com nitrogênio puro é ligeiramente maior que com a mistura de N_2/H_2 (METIN e INAL, 1987). No entanto a adição de uma pequena quantidade de H_2 facilita o processo pois diminui os riscos de arco e o consumo de energia (LAWALL *et al.*, 1993). Além da influência sobre a espessura, a composição gasosa afeta também a microestrutura da camada formada, sendo favorecida a formação de uma fase ou outra, dependendo da composição da atmosfera (EDENHOFER, 1974b; FONTANA, 1991; BORGES *et al.*, 1996).

A temperatura do tratamento também tem forte influência nas características da camada nitretada. Estudos utilizando o aço inoxidável 15-5PH mostram um aumento da espessura tanto da camada de compostos quanto da camada de difusão com o aumento da temperatura até 510°C e acima da temperatura de 540°C , sendo que neste intervalo a espessura diminui, conforme Figura 2.13 (COHEN *et al.*, 1985). Este mesmo comportamento também foi evidenciado por outros autores em estudos realizados em outros tipos de aços (REMBGES, 1993; LAWALL *et al.*, 1993). Para o perfil de dureza também há uma faixa ótima de temperatura, sendo que acima desta existe a tendência de formação de precipitados grosseiros, fazendo com que a dureza diminua (EDENHOFER, 1974b; LAWALL *et al.*, 1993). Como a solubilidade do nitrogênio no ferro esta diretamente ligada à temperatura, esta também influencia na quantidade e na cinética de formação de nitretos (SOUZA *et al.*, 2004).

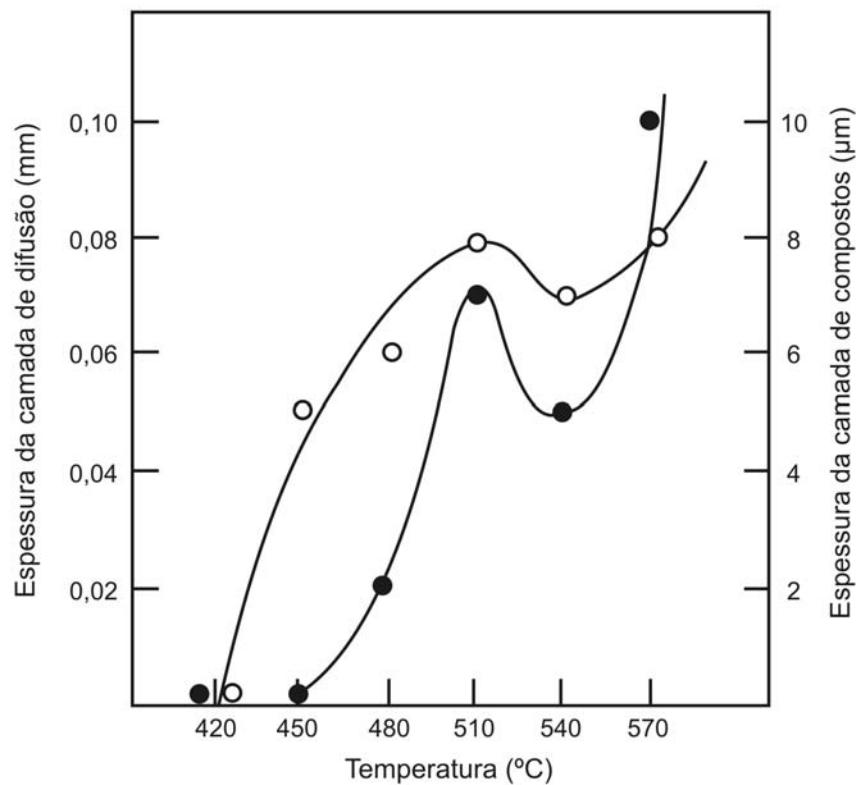


Figura 2.13 – Efeito da temperatura de nitreção na espessura da camada de compostos (•) e camada de difusão (◦) de um aço 15-5PH nitretado por 60min a $48\text{cm}^3/\text{min}$ e 8Torr.

O tempo de nitreção tem uma influência mais significativa no início do tratamento. Após certo tempo de tratamento é necessário um grande aumento neste para se conseguir pequeno aumento na espessura da camada, pois esta cresce linearmente com a raiz quadrada do tempo (COHEN *et al.*, 1985; REMBGES, 1993; LAWALL *et al.*, 1993).

A vazão e a pressão no reator são outros parâmetros do processo que influenciam nas características da camada nitretada. A espessura da camada nitretada cresce com o aumento do fluxo de gás, tanto para camada de compostos quanto para camada de difusão (Figura 2.14a). Já a pressão no reator afeta a espessura da camada em direções opostas, ou seja, enquanto a camada de difusão aumenta com o aumento da pressão no reator a camada de compostos diminui, como pode ser visto na Figura 2.14b (COHEN *et al.*, 1985; LAWALL *et al.*, 1993).

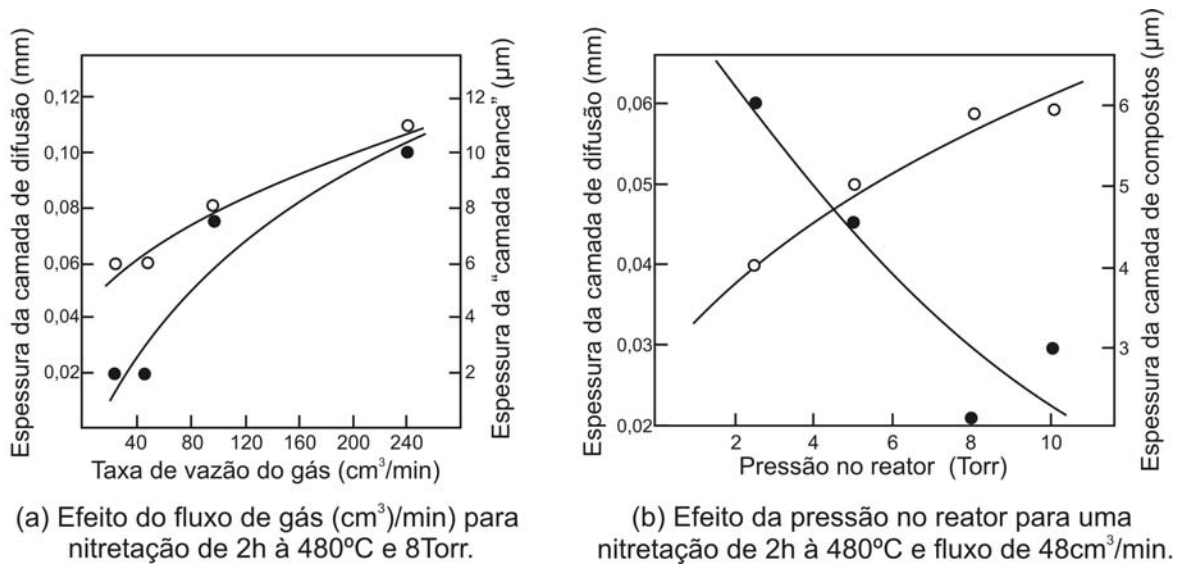


Figura 2.14 - Característica da espessura da camada de compostos (●) e da camada de difusão (○) de um aço 15-5PH nitretado a 480°C/ 2h. (a) Efeito do fluxo de gás (cm³/min), (b) Efeito da pressão no reator (Torr)

Juntamente com os parâmetros relacionados ao processo de nitretação, elementos de liga formadores de nitreto como: Ti, V, Cr, Mo entre outros, também têm forte influência tanto nas propriedades como na espessura da camada em aços nitretados (ALVES JR, 2001). Os detalhes serão tratados a seguir.

2.2.4. Nitretação de Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis apresentam em sua composição elevados teores de cromo por isso em geral têm uma alta resistência à corrosão. Este elemento possibilita a formação de uma camada de óxido superficial muito estável, resistente à corrosão provocada pela atmosfera ou por outros meios. Além do cromo, os aços inoxidáveis podem conter elementos como Ni, Mo, V, Ti e N.

As características da camada formada durante a nitretação são afetadas pela concentração dos elementos de liga em especial os que apresentam alta afinidade pelo nitrogênio. Spalvins (1985) comparou aços com baixo teor de cromo, AISI 4340 e 4140, com aços de alto teor de cromo, os inoxidáveis AISI 316 e 304. Os perfis de dureza apresentados pelos dois grupos são bastante distintos e podem ser vistos na Figura 2.15. Os aços com baixo teor de cromo apresentam uma dureza superficial

menor quando comparado com os aços inoxidáveis, porém com uma extensa camada de difusão, enquanto os aços inoxidáveis mostram uma camada de difusão curta e abrupta. O autor afirma que a alta concentração de cromo propicia a formação rápida de nitretos, em especial os de cromo, na camada mais externa e esses são responsáveis pelos elevados níveis de dureza nesta região e também agem como barreira para a difusão do nitrogênio para o interior. Embora, esses argumentos justifiquem os perfis de dureza observados na Figura 2.15, a discussão carece de considerações sobre o efeito da estrutura cristalina no coeficiente de difusão do nitrogênio, pois os aços AISI 316 e 304 têm estrutura CFC e os aços AISI 4340 e 4140 estrutura CCC.

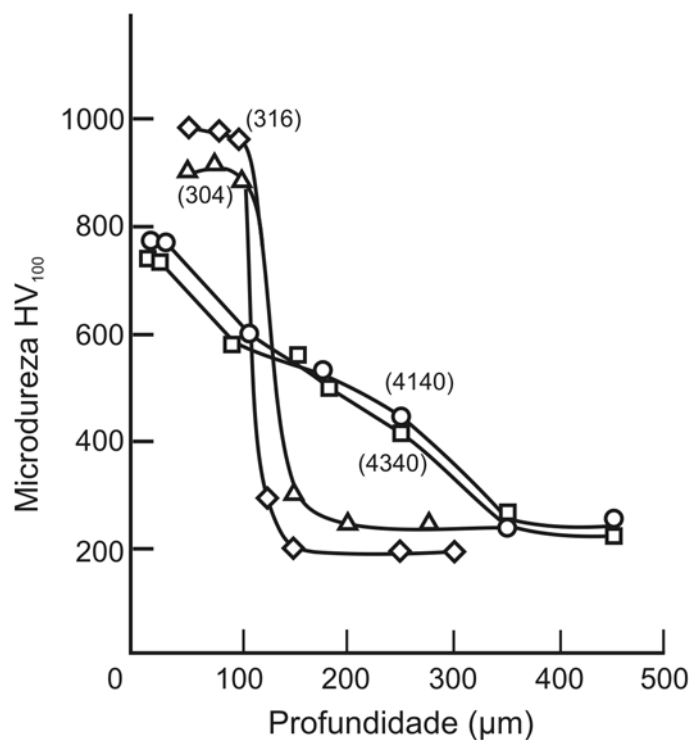


Figura 2.15 - Perfil de dureza para os aços nitretados: 4140, 4340, 316 e 304 (SPALVINS, 1985).

Apesar de serem conhecidos pela sua alta resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam dureza e resistência ao desgaste insuficientes para algumas aplicações, então varias tentativas de melhorar a dureza na superfície desses aços têm sido buscada. Quando utilizada a nitretação à plasma, na maioria dos casos o aumento de dureza vem acompanhado pelo decréscimo da resistência à corrosão (MENTHE *et al.*, 1995). Enquanto a nitretação aumenta a resistência à corrosão na

maioria dos aços, de um modo geral isso não acontece para os aços inoxidáveis (CHYOU e SHIH, 1990). O cromo que em solução sólida é o principal responsável pela resistência à corrosão deste tipo de aço, durante o tratamento se combina com o nitrogênio, sendo reduzido seu teor em solução na matriz. Quando o teor de cromo é menor que 13% de cromo em solução o aço apresenta uma redução de sua capacidade de formação de uma camada passiva (BLAWERT *et al.*, 1998).

Porém, a formação de precipitados de cromo e a conseqüente diminuição da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis esta ligada as variáveis ligadas ao processo de introdução de nitrogênio no metal. É possível obter uma matriz supersaturada em nitrogênio, ocorrendo apenas a formação de alguns precipitados que não afetam a resistência a corrosão realizando o tratamento de nitretação a baixas temperaturas (LARISCH *et al.*, 1999; CHYOU e SHIH, 1990) sendo que em alguns casos é possível se obter melhora nesta característica (LIANG *et al.*, 2000; MENTHE *et al.*, 2000).

2.3. Tratamento Térmico de Solubilização

No tratamento térmico de solubilização os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida. O tratamento consiste em aquecer a liga até uma temperatura onde seja estável uma única fase, mantê-la nesta temperatura até que toda dissolução ocorra e em seguida, fazer um resfriamento rápido afim de que qualquer difusão e a conseqüente formação de outra fase seja prevenida. Desta forma haverá somente uma fase em solução sólida supersaturada (ASTM E44-84, 1992).

Normalmente o tratamento de solubilização é utilizado para melhorar a resistência mecânica mediante o endurecimento por solução sólida; pois os átomos de soluto impõem deformações na rede cristalina. A solubilização também pode ser usada como tratamento prévio ao envelhecimento, ou em situações em que a presença de precipitados seja indesejável. Como a grande parte dos efeitos benéficos do nitrogênio está associada a sua presença em solução sólida, o tratamento de solubilização pode ser utilizado, por exemplo, para dissolução de nitretos de cromo em aços inoxidáveis (MACHADO e PADILHA, 1996).

Como o processo de dissolução dos precipitados depende de difusão, informações sobre a composição química da liga e os parâmetros tempo e temperatura são muito importantes para o tratamento de solubilização.

É possível ter uma idéia da solubilidade do nitrogênio em liga de aço inoxidável no estado sólido, através de diagramas de equilíbrio estável e metaestável para sistemas ternários e quaternários, uma vez que os coeficientes de interação para os cálculos de solubilização são escassos e os coeficientes de difusão de difícil determinação. Sendo assim, a melhor maneira de chegar a melhor condição de tratamento de solubilização ainda e realizando tratamentos térmicos preliminares (MACHADO e PADILHA, 1996).

A alta temperatura como as que são usadas no tratamento de solubilização, mesmo as ligas com boa resistência a corrosão estão susceptíveis a oxidação. Para se prevenir esta oxidação o tratamento pode ser realizado em ambiente de vácuo ou em atmosfera controlada (ASM HANDBOOK, 1992).

2.4. Tratamento Térmico de Envelhecimento

A resistência e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de precipitados finamente dispersos de uma segunda fase no interior da matriz da fase original. A existência destes precipitados faz com que seja necessária uma maior tensão para que as discordâncias possam se movimentar. Isso é obtido através de tratamento térmico apropriado conhecido por envelhecimento ou precipitação (*Precipitation Hardening*). Entretanto é importante salientar que nem todas as ligas podem ser endurecidas por precipitação (ASM HANDBOOK, 1992).

Aços inoxidáveis contendo elementos de liga tais como cobre, alumínio ou titânio são materiais que podem ter suas características mecânicas melhoradas pelo tratamento térmico de precipitação. Os aços 13-8PH, 15-5PH, 17-4PH e 17-7PH são exemplos deste tipo de material (ASM HANDBOOK, 1990).

O endurecimento por precipitação é obtido em duas etapas. A Figura 2.16 apresenta o ciclo térmico para o processo de endurecimento por precipitação. O

tratamento térmico de solubilização descrito no item 2.3 é pré-requisito para o tratamento térmico de precipitação. Após a solubilização, a solução sólida supersaturada é normalmente re-aquecida até uma temperatura localizada na região bifásica do diagrama de fases, na qual a taxa de difusão seja adequada à formação da segunda fase dentro de períodos de tempos razoáveis (CALLISTER, 2002).

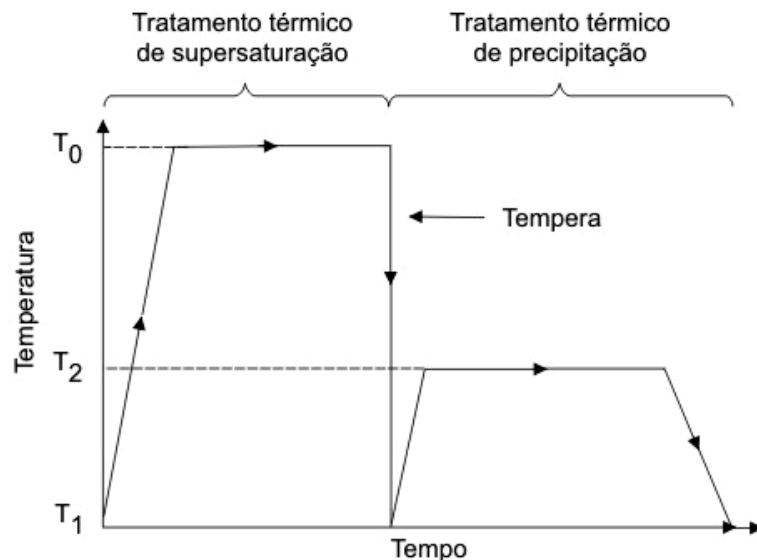


Figura 2.16 – Gráfico esquemático mostrando o ciclo de tratamento térmico para o endurecimento por precipitação (CALLISTER, 2002).

A natureza dos precipitados, seu tamanho e distribuição, e subseqüentemente a resistência e dureza da liga, dependem tanto da temperatura quanto do tempo de tratamento. O comportamento para uma típica liga endurecível por precipitação é representado na Figura 2.17. Com o aumento do tempo, a resistência e a dureza aumentam, atingem um valor máximo e finalmente diminuem. Esta redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempo é conhecida por superenvelhecimento. O aumento da temperatura do tratamento faz com que o envelhecimento aconteça em tempos menores e a máxima dureza obtida também diminui quando a é menor do que nos tratamentos realizados em temperaturas menores por tempos maiores (REED HILL, 1982; CALLISTER, 2002).

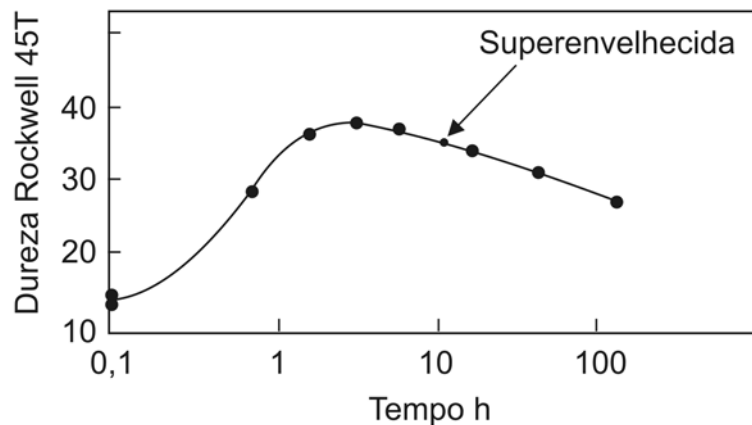


Figura 2.17 – Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento, para uma liga Fe-0,015%C, numa temperatura de 90°C (WERT, 1950 *apud* REED HILL, 1982).

Bajguirani (2002), em estudo do aço inoxidável 15-5PH, observou que amostras solubilizadas a 1050°C, os maiores valores de dureza após o tratamento de precipitação foram obtidos para os tratamentos realizados entre 450-470°C por duas horas. A 490°C ocorreu decréscimo de dureza. A Figura 2.18 mostra a curva de dureza do aço inoxidável 15-5PH, em função da temperatura, para um tempo de 2h de envelhecimento. De 20 a 200° ocorre um leve aumento da dureza em função do início da precipitação de cobre. Entre 450-470°C a estrutura dos precipitados que inicialmente era CCC é alterada para 9R, e a máxima dureza é alcançada. Com o aumento da temperatura os precipitados aumentam de tamanho e sua estrutura se altera de 9R para 3R e, finalmente, para CFC com conseqüente queda acentuada na dureza. Um novo aumento de dureza que ocorre a partir de 650°C está ligado à formação de um novo tipo de precipitado. Nessa temperatura formam-se precipitados de cobre de forma esférica, os quais inicialmente são provavelmente coerentes e então se transformam em semi-coerentes com a matriz durante o envelhecimento.

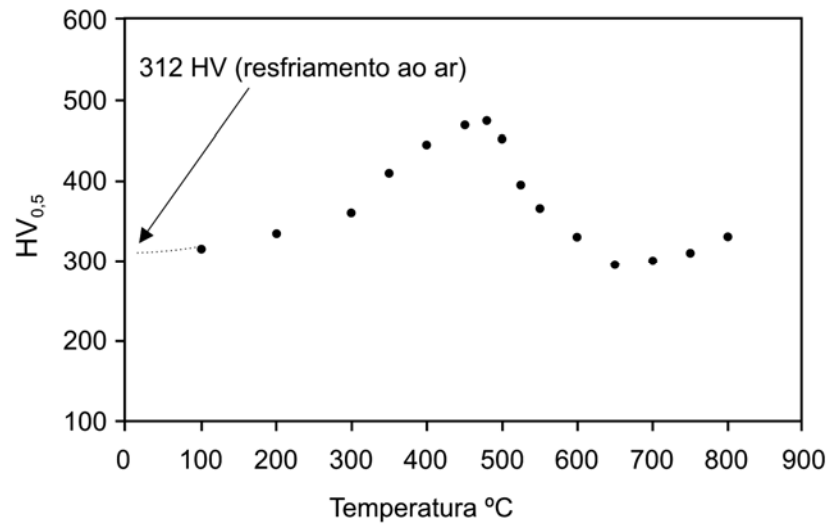


Figura 2.18 – Curva de dureza do aço 15-5PH em função da temperatura de precipitação para 2h de tratamento (BAJGUIRANI, 2002)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Neste capítulo é apresentado o material de estudo, o procedimento experimental utilizado em cada etapa relacionada ao processo de enriquecimento de nitrogênio, bem como as técnicas utilizadas para avaliar seu efeito na microestrutura e dureza do aço 15-5 PH.

3.1. Delineamento Experimental

É possível alterar as características superficiais de aços inoxidáveis através do enriquecimento superficial em nitrogênio. Estas alterações estão ligadas principalmente à quantidade e a forma que o nitrogênio é introduzido e incorporado na rede cristalina existente (ALVES JR, 2001; LIANG, 2003; MACHADO, 1990; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005; BABA, *et al.*, 2002).

Neste trabalho o meio utilizado para introdução superficial de nitrogênio foi a nitretação à plasma. Os parâmetros do processo foram estabelecidos com base principalmente no trabalho de Cohen, Boas e Rosen (1986), de modo a obter uma camada de compostos espessa e rica em nitrogênio.

Visto que a maioria dos efeitos benéficos, como por exemplo, o aumento da resistência à corrosão (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005; BABA *et al.*, 2002), o endurecimento por solução sólida e aumento da plasticidade (GAVRILJUK e BERNS, 1999), estão ligados à presença do nitrogênio em solução sólida, após o tratamento de nitretação o material foi submetido ao tratamento de solubilização.

Considerando que o aço inoxidável 15-5PH tem suas propriedades mecânicas melhoradas originalmente pelo tratamento de envelhecimento, a fim de obter-se níveis de dureza na matriz normalmente requisitados para este aço, após a solubilização o material foi submetido ao tratamento de envelhecimento.

O aço inoxidável 15-5PH foi avaliado microestruturalmente e quanto a microdureza em diferentes condições: no estado de fornecimento e após cada uma das etapas do processo pesquisadas neste trabalho (nitretação, solubilização e envelhecimento) conforme fluxograma apresentado na Figura 3.1.

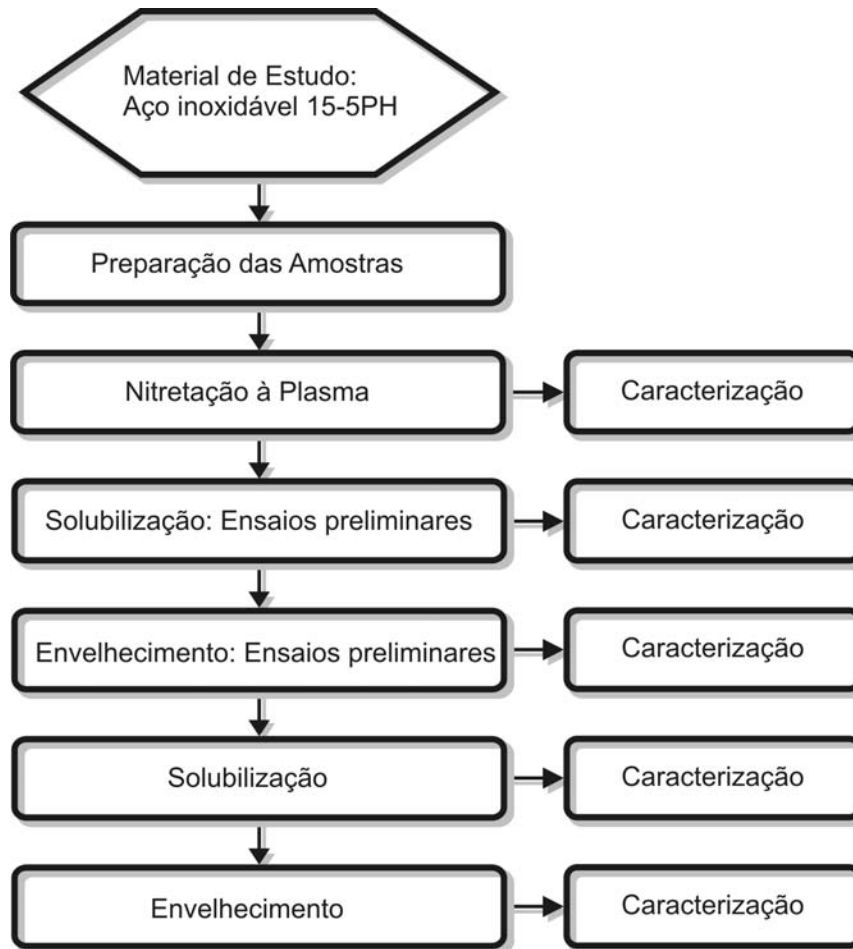


Figura 3.1 – Fluxograma: Metodologia utilizada na pesquisa.

O estudo foi realizado a partir de uma condição de nitretação à plasma. Em seguida foram realizados ensaios preliminares de solubilização/ envelhecimento com o objetivo de definir os parâmetros de tratamento mais adequados. Com base nos ensaios preliminares os estudos foram aprofundados em duas condições de solubilização seguidas de envelhecimento.

As amostras foram identificadas com códigos que definem suas condições de processamento.

As letras identificam os tratamentos aos quais a amostra foi submetida, como segue:

- F – Estado de fornecimento;
- N – Nitretada a 510°C por 2h;

- S – solubilizada;
- E – Envelhecida a 390°C;

Os 4 números subseqüentes ao “S” identificam a temperatura de solubilização em °C. Os números subscritos identificam os tempos de duração dos tratamentos de solubilização e envelhecimento, em horas. Na tabela 3.1 encontram-se exemplos da identificação das condições de Processamento.

Tabela 3.1 – Exemplos da identificação das condições de Processamento.

Identificação	Condições de Estudo
F	Estado de fornecimento
NS1225 ₁	Nitretada à 510°C/ 2h e Solubilizada à 1225°C/ 1h
NS1125 _{0,5} E ₈	Nitretada à 510°C/ 2h, Solubilizada à 1125°C/ 0,5h e Envelhecida à 390°C/8h

3.1.1. Material

O material utilizado nesta pesquisa, o aço inoxidável martensítico AISI 15-5PH, foi fornecido pela Villares Metals. Este material apresenta características de boa resistência à corrosão, associada à excelente trabalhabilidade e elevada resistência mecânica.

Este material foi recebido na forma de chapa laminada e retificada, de 12 mm de espessura, na condição solubilizada a 1038°C por 1h e envelhecida a 550°C por 4h com 405±12 HV de dureza média.

A composição química nominal (ASM HANDBOOK, 1990) e a composição química medida por espectrometria de emissão óptica, obtida a partir de média aritmética de 3 medidas sucessivas em 3 amostras distintas, estão apresentadas na Tabela 3.2. O equipamento utilizado para as medidas de composição química foi um espectrômetro de emissão óptica modelo OES-5500II da marca Shimadzu.

Tabela 3. 2 – Composição química do aço inoxidável 15-5PH.

Elemento	Nominal (% em peso) ^(a)	Medido (% em peso)
C	0,07	0,024
Si	1,0	0,38
Mn	1,0	0,43
P	0,04	0,024
S	0,03	0,002
Cr	14-15,5	14,5
Ni	3,5-5,5	4,43
Nb	0,15-0,45	0,24
Cu	2,5-2,45	3,6
Mo	-	0,17
Co	-	0,05
Al	-	0,04

(a) valores individuais indicam limites máximos.

3.1.2. Preparação das amostras

O material recebido, foi cortado nas dimensões nominais de 12X12X6 mm (Figura 3.2) utilizando-se uma cortadeira de amostras à disco modelo LABOTON da marca Struers. As amostras receberam um acabamento superficial utilizando lixa até grana 2500, seguido de polimento por cinco minutos com diamante de 1 μ m em suspensão.

A limpeza das amostras foi realizada em um equipamento de agitação por ultra-som. As amostras foram imersas em álcool etílico e limpas durante uma hora.

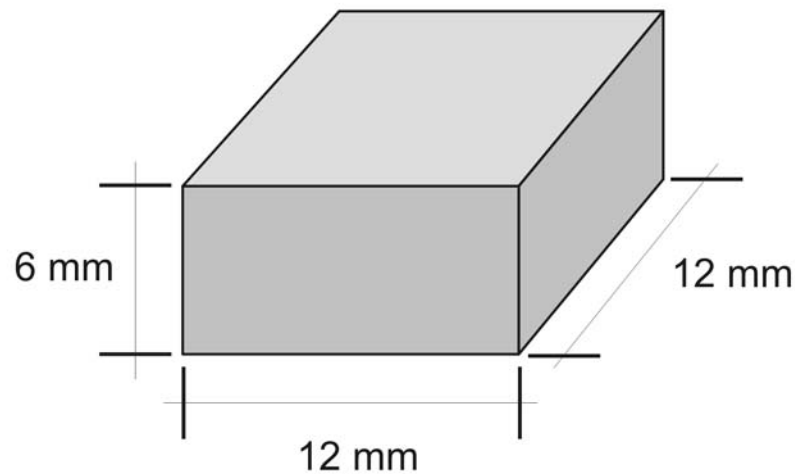


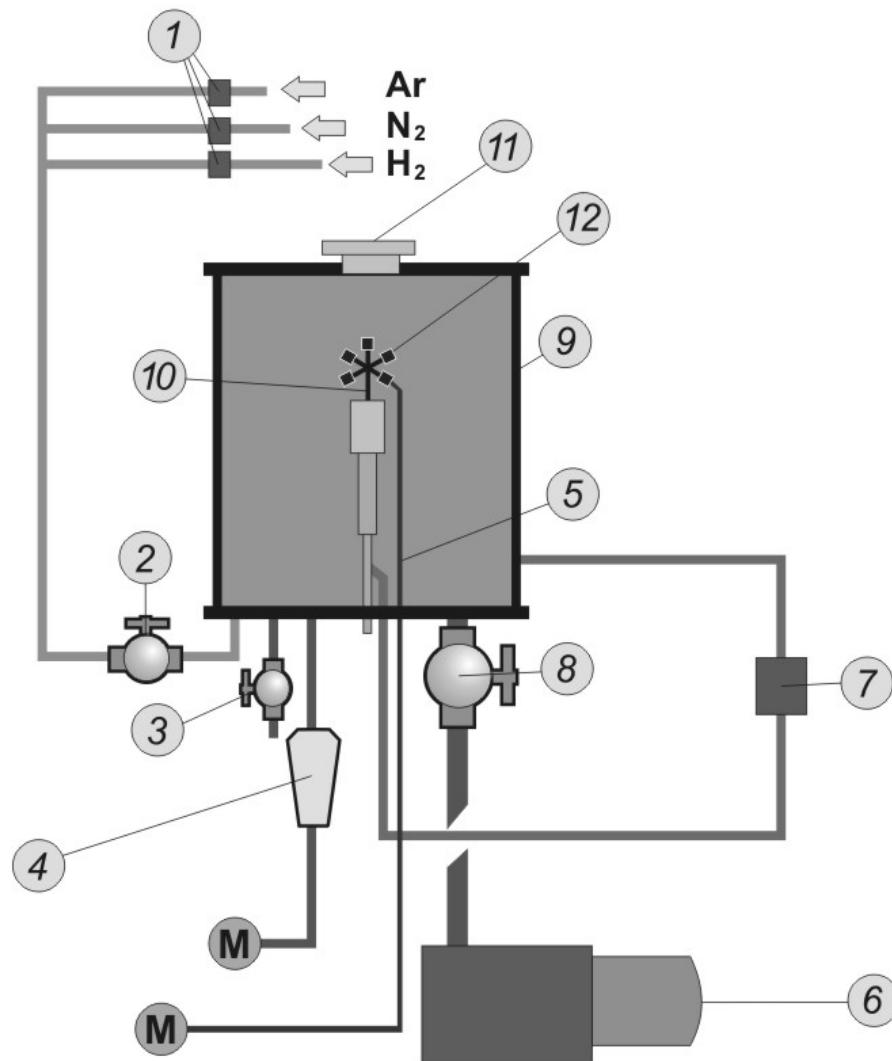
Figura 3.2 – Forma e dimensão das amostras utilizadas neste trabalho.

3.1.3. Nitretação à Plasma

O reator de plasma utilizado é constituído, basicamente, pela câmara de nitretação (onde o plasma é produzido), pelo sistema de vácuo (bomba mecânica), por um sistema de alimentação de gases e pela fonte de tensão pulsada, conforme esquema da Figura 3.3.

A câmara de nitretação é feita de borossilicato e possui as seguintes dimensões: 297 mm de diâmetro X 300 mm de altura. As tampas, superior e inferior são feitas de aço inoxidável ABNT 304.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica com capacidade de obter uma pressão final no sistema de 1×10^{-3} Torr. Uma válvula conectada entre a câmara e a bomba de vácuo permite a regulagem de pressão no interior do reator. A medição desta pressão é feita utilizando-se um transdutor para medição de pressão marca Edwards, modelo barocel 600. A entrada da mistura gasosa é feita por uma válvula e o controle por meio de três medidores/controladores de fluxo. Os controladores utilizados para os gases nitrogênio e hidrogênio são de 500 SCCM (*standard cubic centimeter per minute*) e para o argônio de 700 SCCM. Os gases utilizados neste reator possuem 99,999% de pureza.



- | | |
|--|---|
| 01 - Fluxímetros | 07 - Fonte de tensão pulsada |
| 02 - Válvula da entrada da mistura | 08 - Válvula do controle do vácuo |
| 03 - Válvula para quebra do vácuo | 09 - Câmara de nitretação |
| 04 - Medidor de pressão | 10 - Porta amostra |
| 05 - Medidor de temperatura (termopar) | 11 - Janela para observação da descarga |
| 06 - Bomba mecânica | 12 - Amostras |

Figura 3.3 – Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho.

A fonte de tensão pulsada utilizada possui cinco níveis de tensão de saída, de 300 a 700 V com incremento de 100 V. A fonte pulsada possui controle de T_{on} (tempo ligado) e T_{off} (tempo desligado) e é capaz de obter intervalos entre pulsos de 25 a 1000 μs .

As amostras são dispostas num porta-amostras (cátodo) na forma de roseta com capacidade para 6 amostras, de forma que este fique eletricamente isolado da parede do reator. A medição da temperatura é feita com o uso de um termopar conectado a uma amostra de referência. A Figura 3.4 mostra a disposição das amostras no suporte e a conexão do termopar com a amostra de referência para o monitoramento da temperatura.

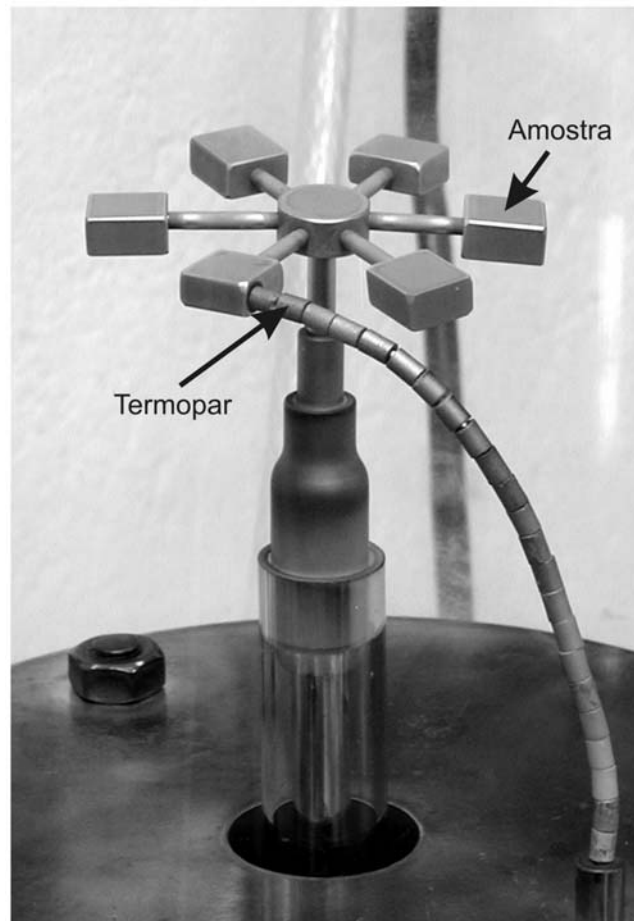


Figura 3.4 – Modelo da disposição das amostras e monitoramento da temperatura.

Com as amostras devidamente preparadas (seção 3.1.2) e posicionadas conforme Figura 3.4, o processo de nitretação é realizado da seguinte forma:

1. Limpeza com fluxo de H₂ até a pressão de 137 Torr seguida de vácuo por duas vezes. O mesmo procedimento foi repetido usando N₂.
2. Em seguida é efetuada uma descarga de H₂, com a finalidade de limpeza agora por *sputtering*, numa pressão de 1,5 Torr a 150°C, durante 30 minutos.
3. Após o *sputtering*, o processo de nitretação se dá utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 3.3.

A etapa de resfriamento se deu por convecção de N₂ + H₂ até a temperatura aproximada de 150°C.

Tabela 3.3 – Condições gerais do tratamento de Nitretação à Plasma.

Temperatura	510°C
Pressão	3 Torr
Mistura Gasosa	80%N ₂ + 20%H ₂
Vazão	200 SCCM
Tensão fonte	500V
Tempo	2h

3.1.4. Tratamento Térmico de Solubilização

A próxima etapa do estudo foi o tratamento térmico de solubilização. Este tratamento térmico foi dividido em duas etapas:

- Ensaios preliminares;
- Condições finais;

Os ensaios preliminares foram realizados a partir das amostras nitretadas.

A etapa dos ensaios preliminares foi realizada na UFSC - *Universidade Federal de Santa Catarina* em Florianópolis-SC. A solubilização foi feita em forno do tipo tubular, marca Jung com controle de temperatura automatizado e temperatura máxima de 1200°C, sendo que o monitoramento da temperatura foi efetuado com

um termopar tipo K posicionado a 1 cm das amostras. O procedimento de solubilização foi realizado da seguinte forma:

1. As amostras foram inseridas no tubo, apoiadas num suporte de aço, passaram por uma lavagem com a mistura de gás (95%N₂ + 5%H₂) seguida de vácuo. O procedimento foi repetido por mais 2 vezes.
2. Em seguida o tubo foi inserido dentro do forno e a contagem do tempo de tratamento iniciou após a estabilização da temperatura.

As condições gerais do tratamento estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições gerais do tratamento de solubilização: Ensaios Preliminares.

Temperaturas	1150 e 1200°C
Tempos	30 e 60 min
Mistura Gasosa	95%N ₂ + 5%H ₂
Meio de resfriamento	Água

A temperatura de solubilização foi baseada em informações do fabricante, no diagrama ternário ferro-níquel-cromo (ASM HANDBOOK, 1991), nos trabalhos de Bajguirani e Jenkins (1996) e Bajguirani (2002) e nas limitações técnicas do equipamento utilizado na solubilização (forno tubular). A influência do tempo na solubilização das amostras também fez parte do estudo preliminar, conforme condições da Tabela 3.4.

Com base nos resultados encontrados durante a etapa de ensaios preliminares, foram definidas as condições finais do tratamento de solubilização.

À favor de tornar mais evidentes as diferenças de resultados das amostras nitretadas e solubilizadas a 1150 e 1200°C, e levando se em consideração a maior homogeneidade na microestrutura da amostra solubilizada em 60 min - o que será apresentado no próximo capítulo - as condições finais do tratamento de solubilização foram definidas conforme Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Condições gerais do tratamento de solubilização: condições finais.

Temperaturas	1125 e 1225°C
Tempo	60 min
Meio de resfriamento	Água

Com o objetivo de minimizar a formação de óxidos durante o resfriamento, quando as amostras têm contato com a atmosfera antes de serem imersas em água, as amostras foram encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo, conforme Figura 3.5. O encapsulamento foi feito na Oficina de Hialotecnica da Universidade Federal do Paraná.

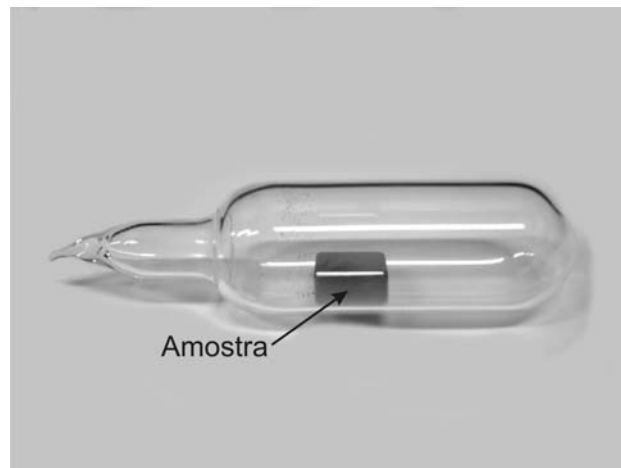


Figura 3.5 – Amostra encapsulada em tubo de quartzo sob vácuo.

Neste caso dispensou-se a atmosfera gasosa e os tratamentos foram realizados na UTFPR - *Universidade Tecnológica Federal do Paraná*. O tratamento foi feito num forno mufla marca EDG, modelo EDGCON 3P com temperatura máxima de 1230°C. O forno possui dimensões conforme Figura 3.6. A variação da temperatura ao longo da profundidade foi monitorada na parede do fundo do forno, nos pontos A e B (Conforme Figura 3.5) antes e durante os tratamentos, sendo que entre a parede do fundo do forno e o ponto B (espaço onde as amostras foram tratadas), a variação máxima é de 5°C para as temperaturas utilizadas nesta etapa do estudo. O mesmo controle foi repetido nos pontos 1 e 2, na largura do forno, sendo que neste caso a variação máxima da temperatura foi de 1°C. O

monitoramento da temperatura de tratamento foi realizado com um termopar do tipo K posicionado entre a parede do fundo do forno e o ponto B.

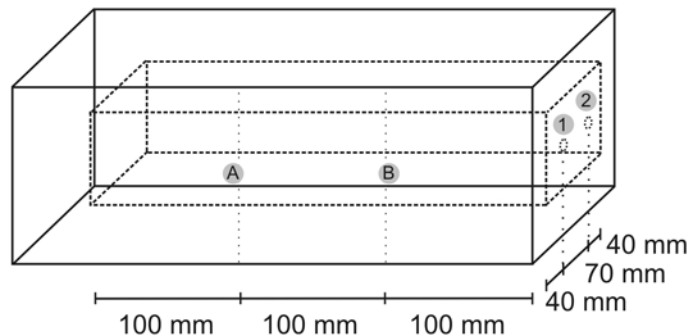


Figura 3.6 – Forma e Dimensões do forno mufla.

O procedimento de solubilização foi realizado da seguinte forma:

1. As amostras encapsuladas foram colocadas sobre uma caixa contendo alumina, para evitar a adesão entre o tudo e a caixa metálica. A caixa foi inserida no forno posicionada na altura média entre as regiões A e B.
2. A contagem do tempo de tratamento iniciou após a estabilização da temperatura.
3. Depois de concluído o tempo de tratamento as amostras encapsuladas foram retiradas do forno e imersas em água. Imediatamente após, o tubo de quarto foi quebrado com o auxílio de um martelo.

3.1.5. Tratamento Térmico de Precipitação

Na última etapa de estudo, as amostras solubilizadas foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento. Igualmente ao tratamento de solubilização, o tratamento térmico de envelhecimento também foi dividido em duas etapas:

- Ensaios preliminares;
- Condições finais;

Em ambos os casos os tratamentos foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná em Curitiba-PR. Os tratamentos foram realizados no

forno mufla conforme Figura 3.6 descrito no item 3.1.4. O procedimento de envelhecimento foi realizado da seguinte forma:

1. As amostras foram envoltas com papel alumínio e colocadas sobre uma caixa contendo alumina. A caixa foi inserida no forno posicionada na altura média entre as regiões A e B.

As condições do tratamento estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Condições gerais do tratamento de precipitação: condições preliminares e finais.

	Ensaio Preliminares	Condições Finais
	Amostra: NS1200 ₁	Amostras: NS1125 ₁ e NS1225 ₁
Temperaturas	390°C	390°C
Tempo	4, 8 e 12h	4, 8, 12 e 24h
Meio de resfriamento	Ar	Ar

A temperatura de envelhecimento foi baseada nos resultados obtidos por Bernardelli (2007) e informações do fabricante e valores indicados na literatura em que não ocorreu a formação de nitreto de cromo durante o tratamento de nitretação em aços inoxidáveis (LIANG, 2003; MENTHE *et al.*, 2000; SOUZA *et al.*, 2004).

3.2. Técnicas Experimentais

3.2.1. Microdureza Vickers

Para a determinação de microdureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV2. As medidas foram realizadas em perfil no corte transversal e no núcleo. A carga utilizada foi de 0,5 N e o tempo de aplicação de 10s. O procedimento adotado para esta caracterização foi conforme a norma

NBR 6672 (1981), sendo que o valor de microdureza para cada profundidade foi calculado a partir de média aritmética de cinco indentações.

3.2.2. Metalografia

Para as análises metalográficas foram utilizados um microscópio óptico Olympus BX51, com sistema de aquisição de imagem acoplado ao computador e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips modelo XL 30, com uma sonda de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX).

As amostras para análise metalográfica foram cortadas no sentido transversal, lixadas até grana 2500 e polidas com suspensão de diamante até $1\mu\text{m}$. Para revelar a microestrutura do aço foi feito ataque metalográfico utilizando reagente Marble ($200\text{ ml H}_2\text{O} + 200\text{ ml HCl} + 40\text{ g CuSO}_4$).

O aspecto morfológico resultante de cada etapa do processo de enriquecimento de nitrogênio do aço (nitretação, solubilização e envelhecimento) e a espessura da camada nitretada de todas as amostras foram observadas em microscópio óptico.

Algumas destas amostras foram selecionadas para serem analisadas no MEV.

3.2.3. Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert utilizando-se radiação incidente $\text{CuK-}\alpha$ ($\lambda = 1,54060\text{ \AA}$), corrente de 30mA e tensão de 40kV, numa faixa de 30 a 100° (2θ) a uma velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{s}$.

A difração de raio-x foi utilizada para identificação das fases presentes do material no estado de fornecimento e nas amostras resultantes do processo de nitretação, solubilização, e algumas condições selecionadas de envelhecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais relacionados ao processo de enriquecimento de nitrogênio do aço inoxidável 15-5PH. A microestrutura e dureza foram avaliadas no estado de fornecimento e após cada etapa do processo: nitretação, solubilização e envelhecimento.

4.1. Fornecimento

A análise metalográfica do material conforme fornecido, condição F, mostra uma microestrutura de martensita em ripas característica de aços com baixo teor de carbono (Figura 4.1).

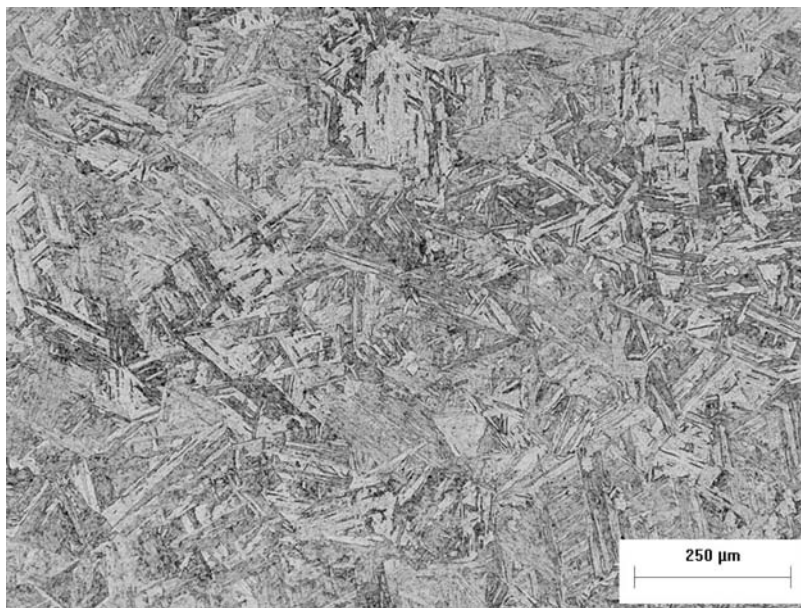


Figura 4.1 – Micrografia do aço 15-5PH na condição F.

Na Figura 4.2 é apresentado o difratograma obtido para condição F, sendo que somente a fase α foi identificada. Este resultado corrobora com a microestrutura apresentada na Figura 4.1.

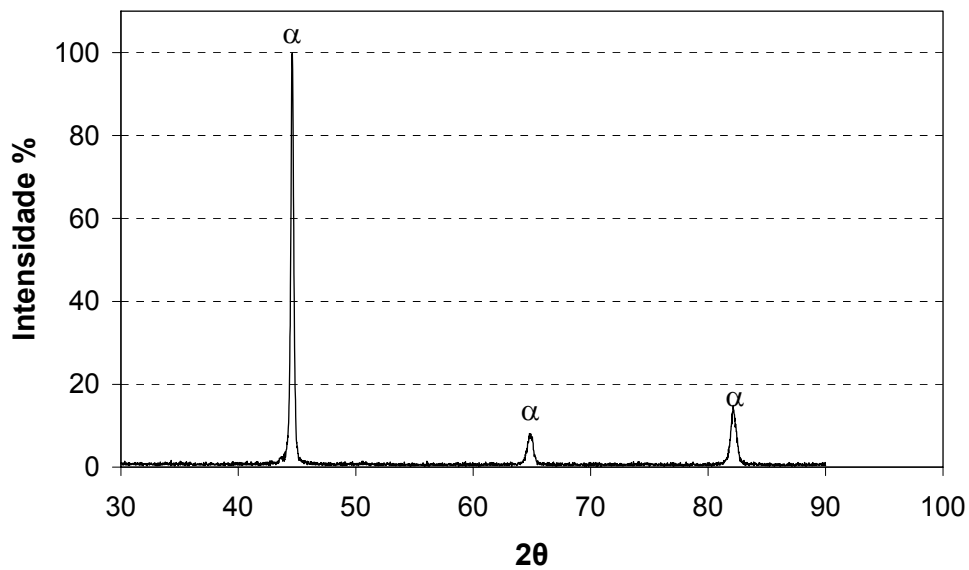


Figura 4.2 – Difratograma do aço inoxidável 15-5PH na condição F.

O valor de microdureza é apresentado na Tabela 4.1. Esses resultados estão de acordo com o certificado do fornecedor do material para o estado de fornecimento.

Tabela 4.1 – Microdureza Vickers do aço inoxidável 15-5PH na condição F.

Condição	Microdureza Vickers (HV _{0,05})
F	405 ± 12

4.2. Tratamento Nitretação

A micrografia da superfície nitretada (Figura 4.3), condição N conforme apresentada na Tabela 3.3, apresenta uma camada de compostos extremamente uniforme e com espessura de $44,8 \pm 3,9 \mu\text{m}$. Entretanto, esta camada apresenta microtrincas em toda sua extensão conforme indicado pela seta (\leftarrow).

Camada com espessura semelhante foi obtida por BERNARDELLI (2007), porém utilizando temperatura 20°C inferior e um tempo de nitretação 3 vezes maior ($490^\circ\text{C}/6\text{h}$). Este fato é previsível uma vez que o aumento da espessura da camada é diretamente proporcional à temperatura e proporcional à raiz quadrada do tempo (REMBGES, 1993; LAWALL *et al.*, 1993), ou seja, o tempo de tratamento tem uma

menor influência que a temperatura de tratamento para esta faixa de temperaturas (BERNARDELLI, 2007).

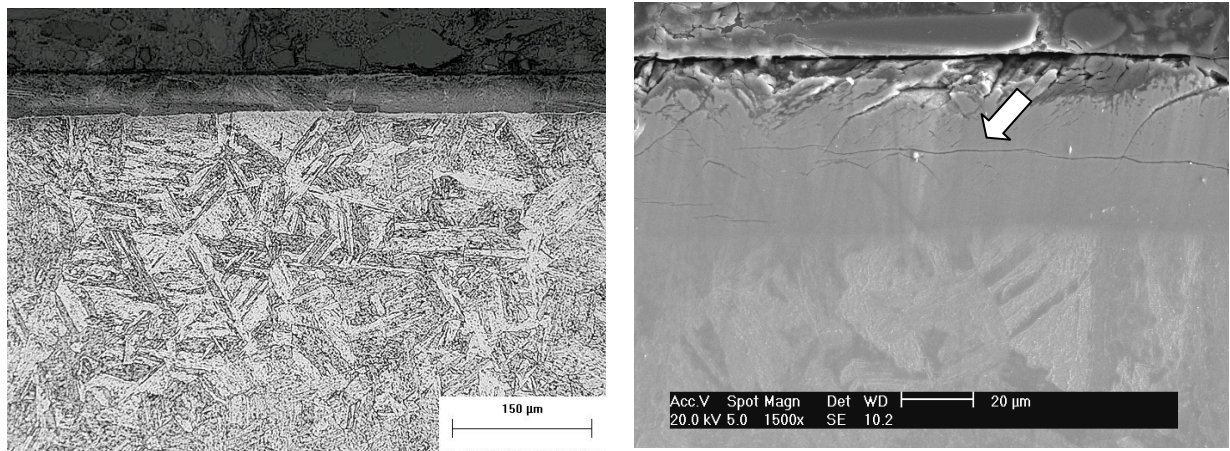


Figura 4.3 – Micrografia do aço inoxidável 15-5PH na condição N. (a) microscopia óptica, (b) MEV.

As microtrincas observadas na camada nitretada não foram observadas em análise metalográfica vista de topo, podendo, portanto estar associadas ao processo de preparação metalográfica, como sugerido por Bernardelli (2007). Jeong e Kim (2001) descrevem que as trincas surgem devido as tensões no reticulado causadas pela formação das fases CrN e Fe₄N.

Na análise feita por difração de raios-x foi possível identificar além da martensita, a formação das fases γ' e CrN, conforme difratograma da Figura 4.4. As cartas utilizadas para a identificação destas fases foram: γ' -06.0627 e CrN-11.0065. A formação do CrN em nitretações de aço inoxidável a 510°C era esperada conforme descrito em outros trabalhos (LIANG, 2003; LARISCH, *et al.*, 1999; MENTHE, *et al.*, 1995; BERNARDELLI, 2007).

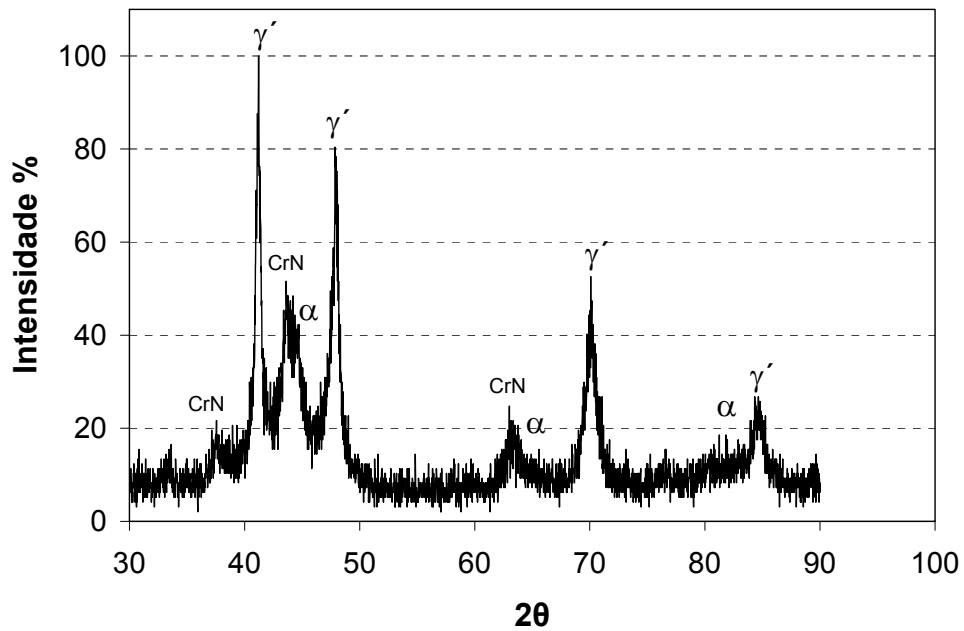


Figura 4.4 – Difratograma do aço inoxidável 15-5PH na condição N.

O perfil de microdureza em função da profundidade da camada obtido após o tratamento de nitretação é apresentado na Figura 4.5. A camada de compostos apresentou uma dureza em torno de 1300 HV e após aproximadamente 50 μm estabilizou em 405 HV. Não foi possível a identificação de uma camada de difusão. Este perfil de microdureza é típico de aços com elevado teor de cromo (SPALVINS, 1985) e condiz com o resultado de DRX que mostra a presença de CrN, responsável pelo elevado nível de dureza nesta região.

Os níveis de dureza no núcleo não foram alterados após o tratamento de nitretação quando comparados ao estado de fornecimento.

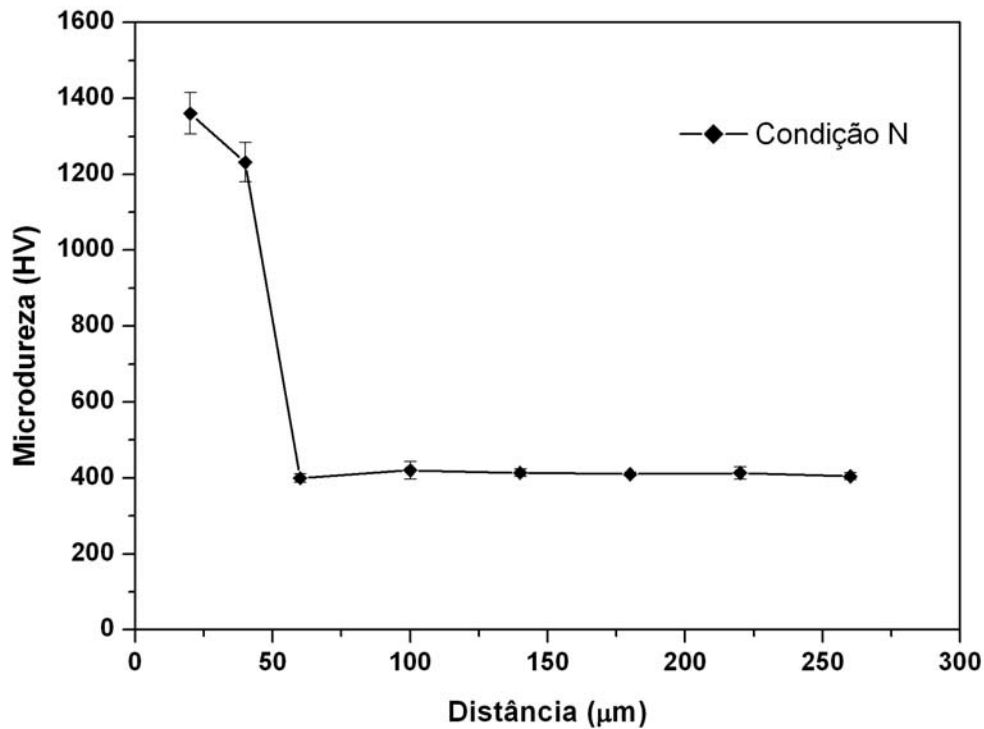


Figura 4.5 – Perfil de microdureza Vickers do aço inoxidável 15-5PH na condição N.

4.3. Tratamento de Solubilização/Envelhecimento: Ensaios Preliminares

O tratamento de nitretação elevou a dureza superficial para valores próximos a 1300 HV. No entanto, a formação de nitretos de cromo, em parte responsável por esta elevação de dureza, também causa empobrecimento de cromo da matriz e conforme Liang (2003) a diminuição da resistência à corrosão. Entretanto, se o nitrogênio introduzido durante o processo de nitretação puder ser incorporado em solução sólida na matriz, o material poderá melhorar as propriedades mecânicas, pelo endurecimento por solução sólida, além de melhorar a resistência à corrosão (LIANG, *et al.*, 2000; CHYOU e SHIH, 1990; MENTHE, *et al.*, 1995; BABA, *et al.*, 2002).

Visando obter uma microestrutura em que o nitrogênio esteja em solução sólida, isenta de precipitados de cromo, as amostras foram solubilizadas. Após esta etapa foram realizados tratamentos de envelhecimento a fim de provocar o

endurecimento por precipitação (*precipitation hardening*) e elevar a dureza a níveis usualmente requeridos para esse material.

Como o processo de dissolução de precipitados depende da difusão e, considerando-se o desconhecimento de um modelo adequado para a simulação para este sistema, optou-se pela realização de ensaios preliminares. Portanto, os tratamentos de solubilização nesta etapa, tiveram por objetivo definir as condições de tratamento mais adequadas.

Foram escolhidas duas temperaturas e dois tempos diferentes de solubilização para avaliação. As condições foram escolhidas baseadas em informações do fabricante, no diagrama ternário ferro-níquel-cromo (ASM HANDBOOK, 1991) e em trabalhos que utilizaram este material (BAJGUIRANI e JENKINS, 1996; BAJGUIRANI, 2002; BERNARDELLI, 2007).

Nas Figuras 4.6a - 4.6d são apresentadas as micrografias das condições de solubilização estudadas nesta etapa. Em todas as condições avaliadas a camada superficial sofreu variações morfológicas em função da profundidade. Para a condição de solubilização a 1150°C, a superfície apresenta uma região austenítica de aproximadamente 250 µm, sendo que esta não foi obtida nos tratamentos realizados a 1200°C. Embora o tempo de tratamento não tenha provocado mudanças nos microconstituintes formados, as amostras solubilizadas por 1h apresentam uma microestrutura mais homogênea do que as tratadas por 30min.

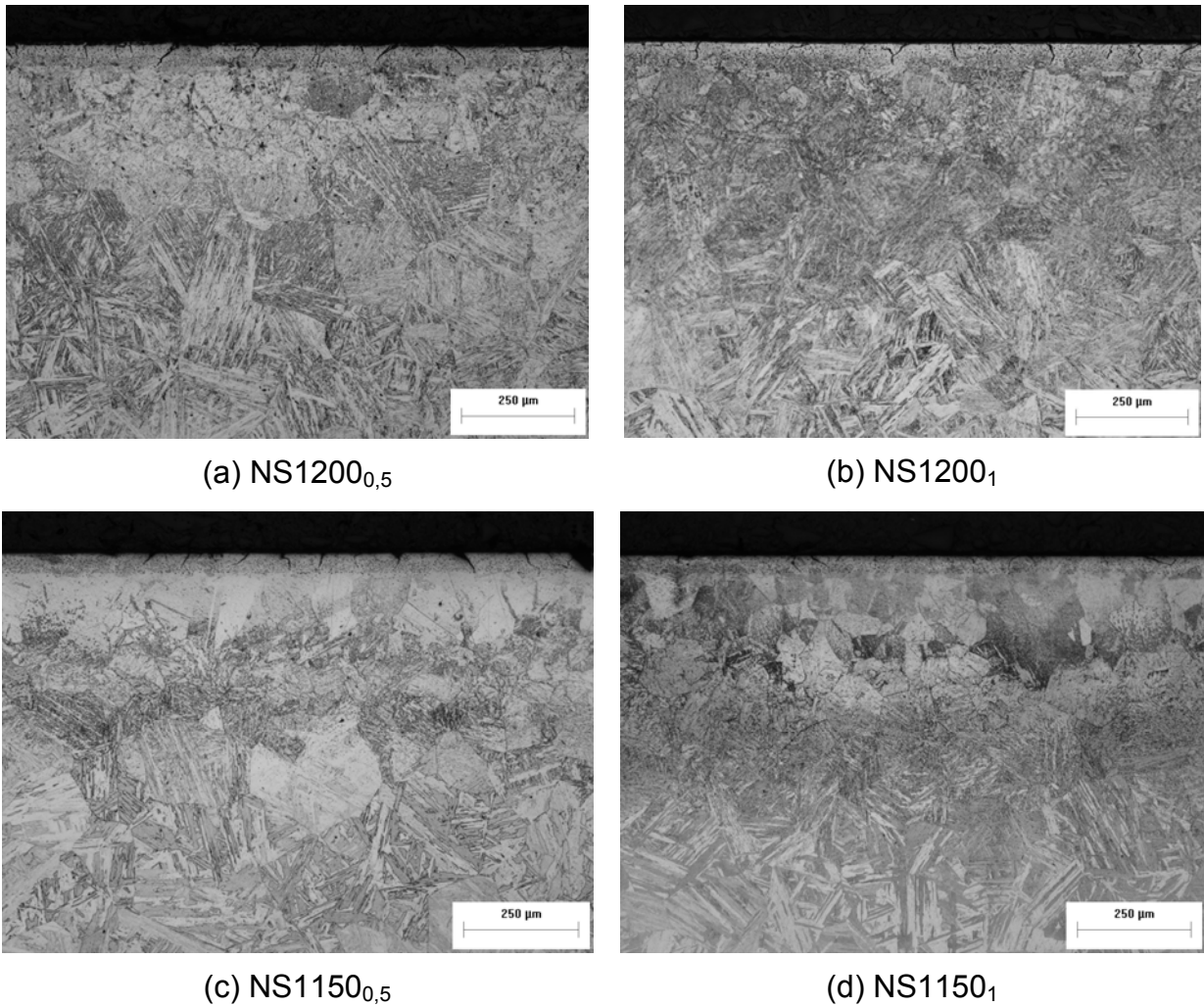


Figura 4.6 –Micrografia do aço inoxidável 15-5PH nas condições nitretadas + solubilizadas.

As amostras também apresentaram porosidade, trincas superficiais e a presença de oxidação que podem ser melhor observadas na Figura 4.7. O contato das amostras com o oxigênio da atmosfera durante a etapa de resfriamento é responsável pela oxidação, presente na superfície. A presença das trincas e da porosidade serão discutidas posteriormente na apresentação dos resultados finais de solubilização.

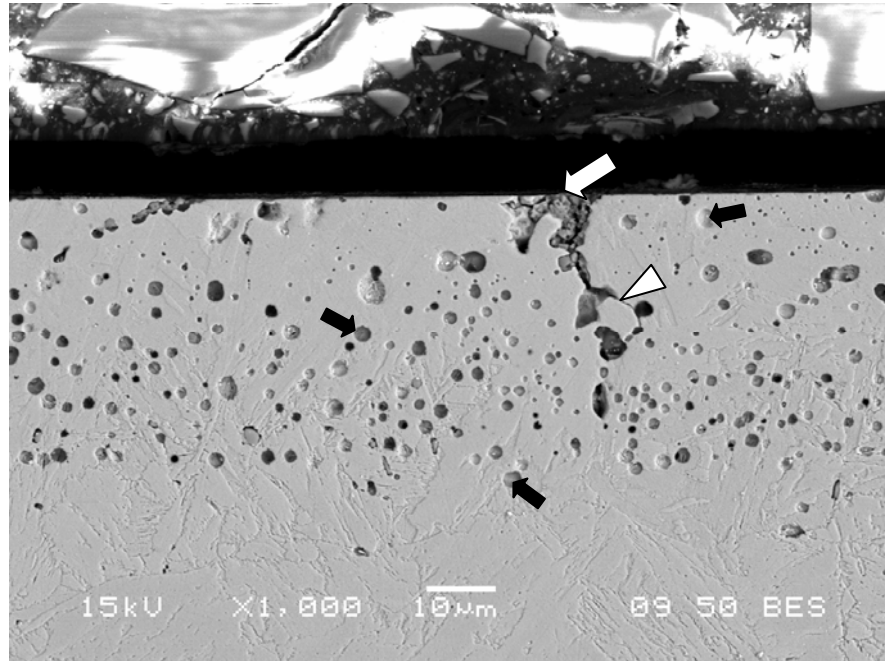


Figura 4.7 – Detalhe das trincas (\triangleleft), porosidade (\blackleftarrow) e formação de óxido na superfície (\leftarrow) da amostra para condição NS1200₁.

O perfil de microdureza em função da profundidade da camada obtido após o tratamento de solubilização é apresentado na Figura 4.8. O comportamento deste perfil é coerente com as microestruturas apresentadas na Figura 4.6, como será detalhado a frente.

Os valores de dureza alcançados no núcleo não apresentaram diferenças significativas dentre as condições estudadas (aproximadamente 330HV) e são coerentes ao esperado para este material (HABIBI, 2005; BAJGUIRANI, 2002; BERNARDELLI, 2007).

As amostras solubilizadas à 1150°C apresentam valores de dureza superficial inferiores à dureza do núcleo até aproximadamente 250 μm . As micrografias destas amostras (Figura 4.6c-d) mostram que na superfície a microestrutura é austenítica, justificando os baixos valores de dureza. A partir de 300 μm existe um ganho de dureza em relação ao núcleo que se estende até, aproximadamente, a profundidade de 900 μm .

As amostras solubilizadas a 1200°C, não apresentaram microestrutura austenítica (Figura 4.6a-b) e o perfil de microdureza destas amostras mostra que

houve um ganho de dureza em relação ao núcleo para a profundidade entre 140 e 900 μm .

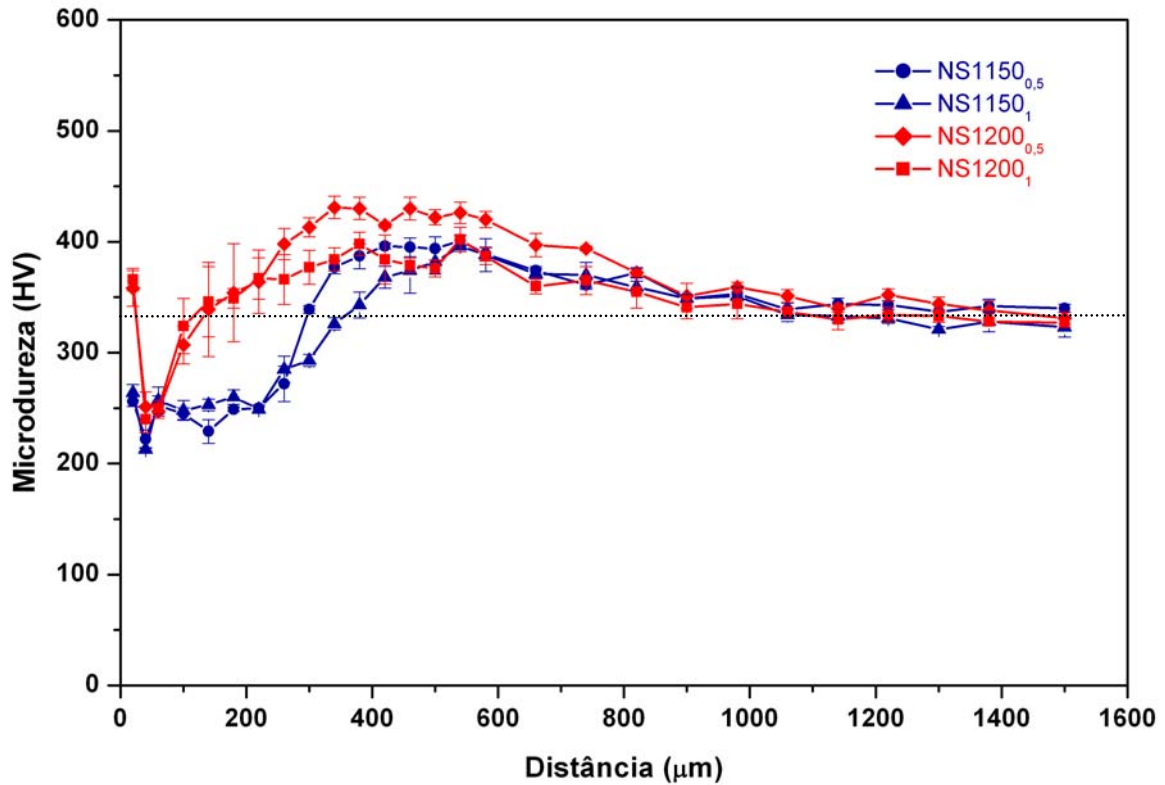


Figura 4.8 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas e solubilizadas: pré-estudo.

Os perfis de dureza das condições estudadas mostram que não existem diferenças significativas entre curvas de dureza das amostras solubilizadas em 0,5 e 1h para cada uma das temperaturas estudadas. Ao contrário, a temperatura de solubilização das amostras influenciou fortemente na forma das curvas. O que ocorre é que a dissolução de nitrogênio na matriz martensítica causa seu endurecimento por solução sólida, entretanto a alta concentração desse elemento pode levar a estabilização da austenita, a qual apresenta dureza inferior a da martensita. Assim sendo, fica claro que existem fenômenos concorrentes de aumento e diminuição de dureza na região de difusão de nitrogênio. Isto sugere que na solubilização realizada em 1200°C houve maior queda na concentração superficial de nitrogênio que na solubilização realizada em 1150°C, tendo esta queda ocorrido para uma concentração tal que houve a estabilização da austenita e

o nitrogênio difundido contribuiu para a maior elevação de dureza. Por outro lado, a grande concentração de nitrogênio próxima à superfície das amostras solubilizadas a 1150°C fez com que a microestrutura tenha permanecido austenítica após o resfriamento e ocorrido menor endurecimento por solução sólida na região posterior a austenítica do que nas profundidades equivalentes da solubilização de 1200°C.

Os valores de dureza até a profundidade de aproximadamente 50 μm apresentam grandes variações. Estas variações são atribuídas à presença de porosidade nessa região. A formação de poros será discutida juntamente com os resultados da etapa final de estudos.

A temperatura de envelhecimento foi escolhida com base no trabalho de BERNARDELLI (2007), que observou que o aumento da dureza do aço 15-5PH é favorecido para baixas temperaturas e longos tempos de tratamento. Dentre as condições estudadas, o maior valor de dureza foi obtido em 390°C/6h. Para temperaturas mais altas a máxima dureza é obtida mais rapidamente, pois o processo de precipitação é facilitado, porém, o superenvelhecimento também é atingido rapidamente. Se o tratamento for realizado em uma temperatura inferior com maiores tempos é possível obter valores de dureza máxima maior (REED HILL, 1982).

Neste estudo foram avaliadas três condições de envelhecimento para uma das condições de solubilização estudadas (Tabela 3.6). Após envelhecimento as amostras apresentam microestruturas semelhantes às da condição solubilizada. Na Figura 4.9 é apresentada a micrografia de uma das condições de envelhecimento estudadas nesta etapa, NS1200₁E₈, onde é possível observar que a microestrutura é semelhante a da Figura 4.6b (condição solubilizada).

O perfil de microdureza em função da profundidade da camada, obtido após o tratamento de envelhecimento das amostras solubilizadas a 1200°C por 1h, é apresentado na Figura 4.10. Como previsto, o tratamento de envelhecimento causou um aumento do nível global de dureza do material e, ainda, pode-se verificar que os tempos estudados não foram suficientemente longos para promover o superenvelhecimento da liga.

Considerando estes resultados preliminares e tendo-se em conta o objetivo de determinar um conjunto de condições nas quais seja possível solubilizar nitrogênio no material estudado, bem como uma temperatura na qual o mesmo sofra endurecimento por precipitação, definiu-se por aprofundar os estudos com as temperaturas de solubilização de 1125°C e 1225°C, mantendo-se a temperatura do tratamento de envelhecimento. A utilização de temperaturas de solubilização mais distantes entre si possibilita evidenciar os efeitos deste parâmetro no tratamento de solubilização.

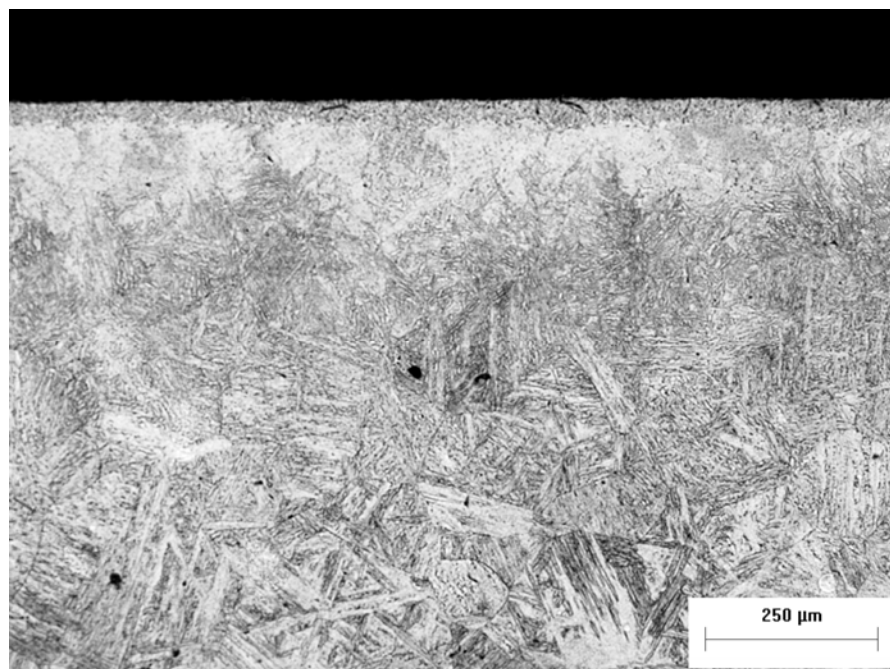


Figura 4.9 –Micrografia do aço inoxidável 15-5PH na condição NS1200₁E₈.

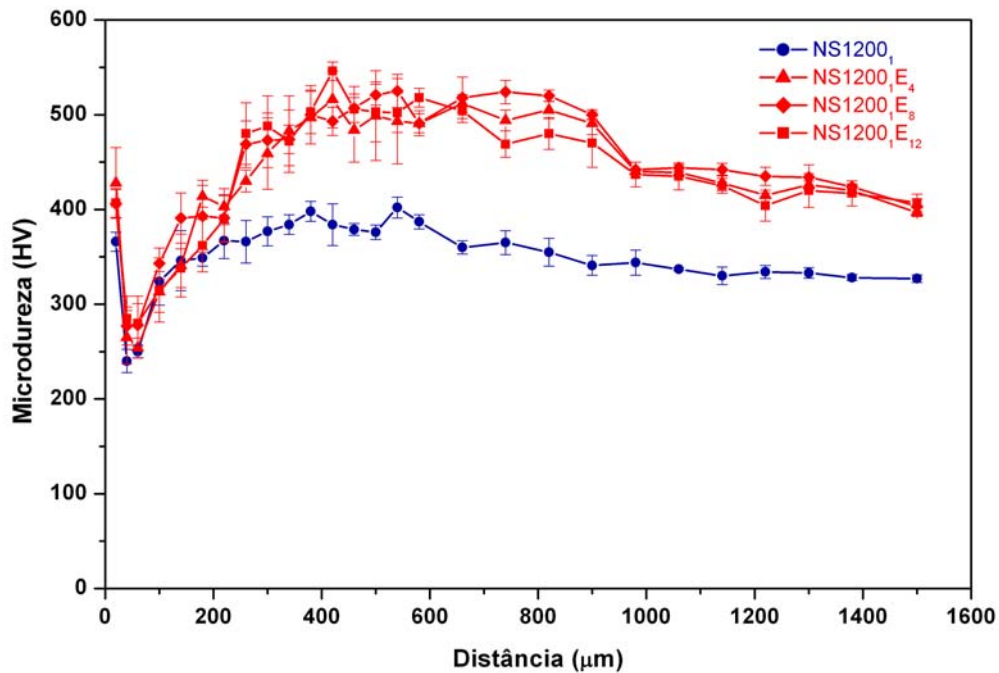


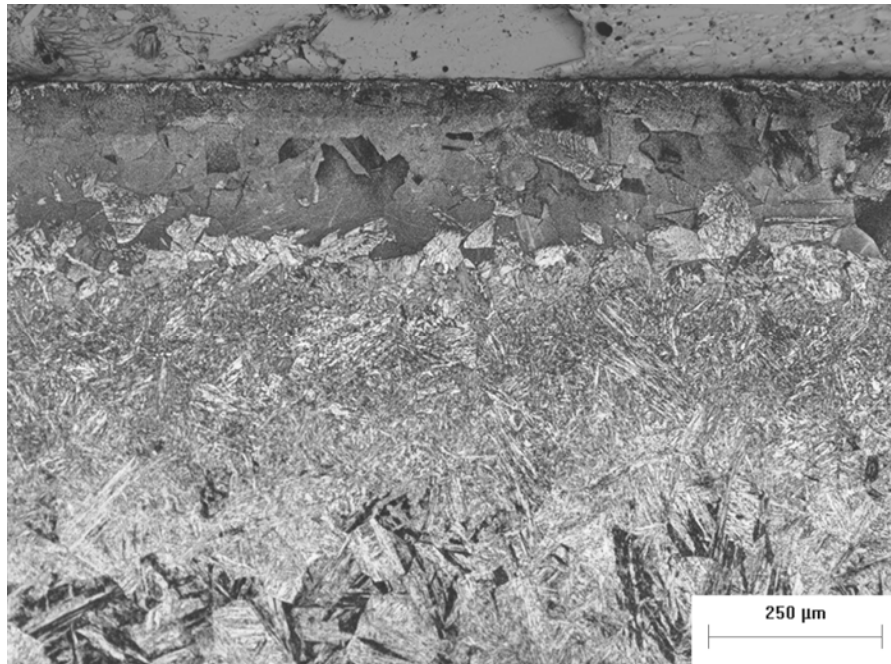
Figura 4.10 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas por 1h e envelhecidas: pré-estudo.

4.4. Tratamento de Solubilização.

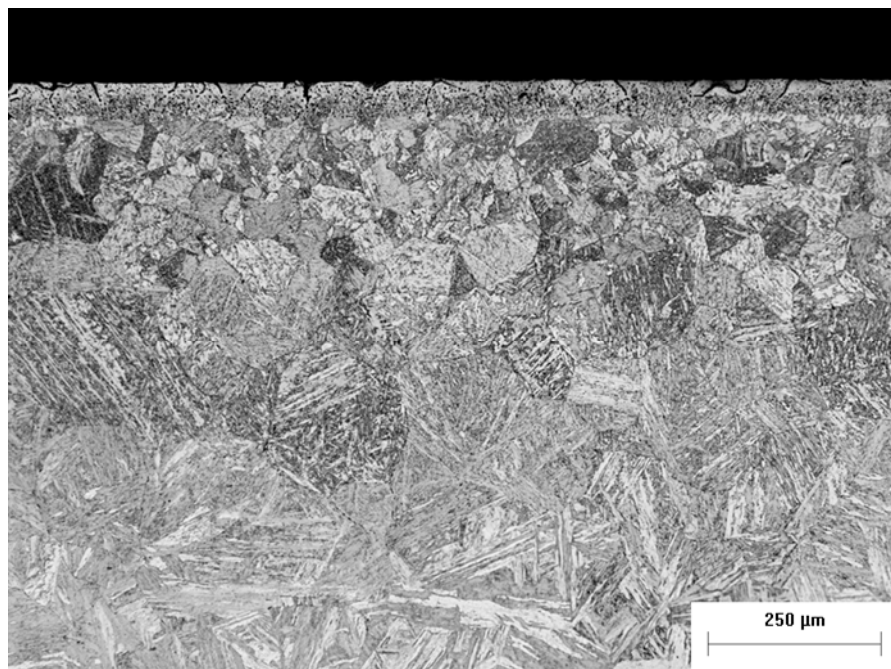
O tratamento de solubilização teve por objetivo obter uma estrutura isenta dos precipitados formados durante a nitretação, uma vez que os efeitos benéficos em certas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas estão associados à presença do nitrogênio em solução sólida como descrito no item 2.1.2.

Os tratamentos de solubilização foram realizados em duas temperaturas diferentes, com intervalo de 100°C. Esta escolha tem por objetivo tornar mais evidentes os resultados encontrados nos ensaios preliminares. O tempo de solubilização não foi objeto de estudo nesta etapa uma vez que este não trouxe alterações morfológicas e de microdureza durante a realização dos ensaios preliminares. Optou-se por realizar os tratamentos por 1h com objetivo de se obter uma microestrutura mais homogênea.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a influência da temperatura de solubilização na microestrutura das condições estudadas nesta etapa.

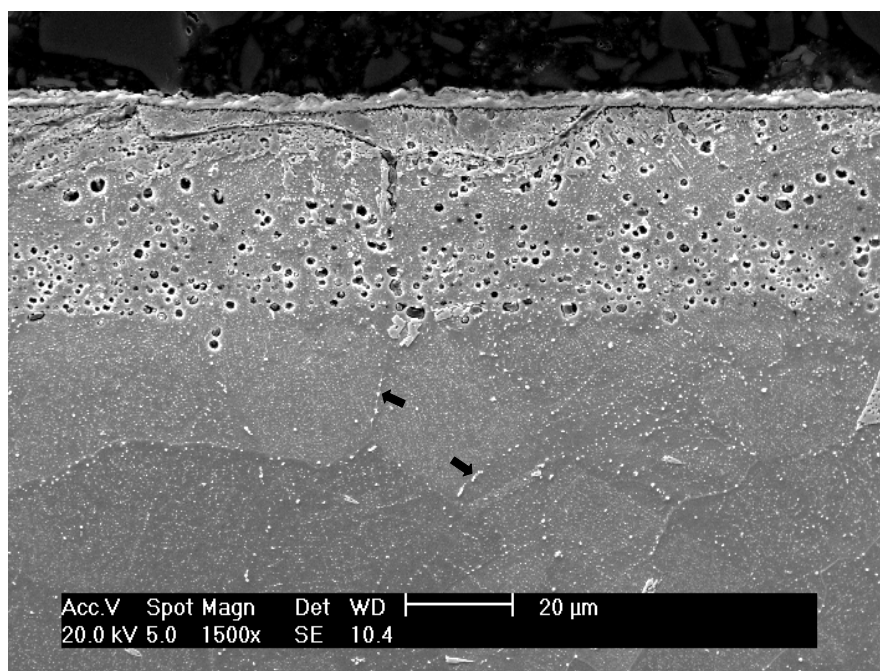


(a) NS1125₁

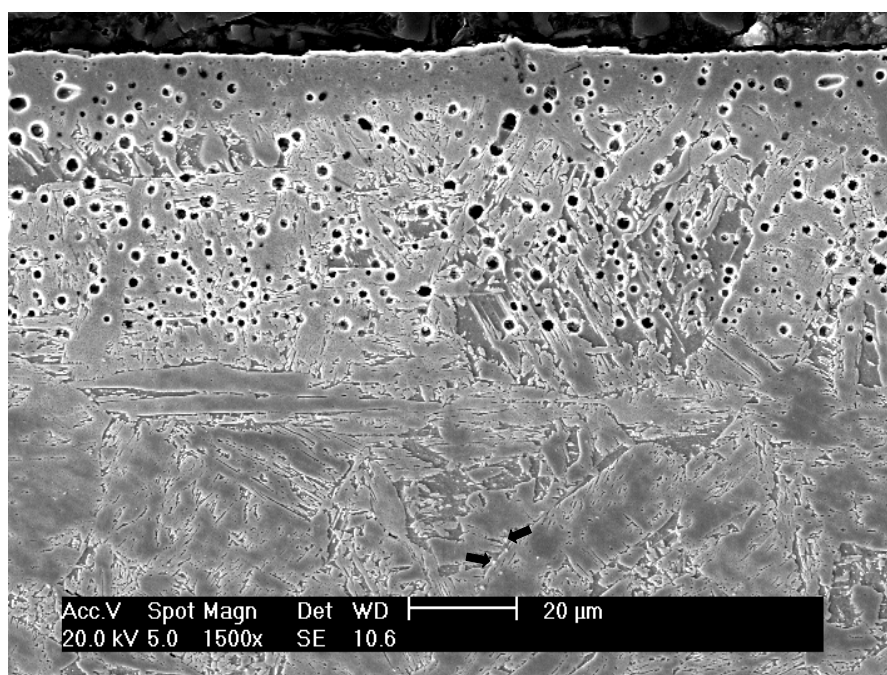


(b) NS1225₁

Figura 4.11 – Micrografia do aço inoxidável 15-5PH nas condições NS1125₁ e NS1225₁.



(a) NS1125₁



(b) NS1225₁

Figura 4.12 – MEV das condições nitretadas + solubilizadas. As setas (➡) indicam carbonetos de nióbio.

A análise das microestruturas das Figuras 4.11 e 4.12 indica que a camada nitretada foi solubilizada em ambas as condições estudadas, mostrando que o objetivo de dissolução dos precipitados formados durante a nitretação foi alcançado. Os únicos precipitados que podem ser vistos são aqueles indicados pelas setas na Figura 4.12 e que após microanálise EDX mostraram-se ricos em carbono e nióbio, o que é condizente com a composição química original do material.

Como encontrado nos ensaios preliminares, a solubilização a 1125°C apresenta uma camada superficial austenítica, sendo que o mesmo não acontece na solubilização a 1225°C. Para a condição de solubilização a 1225°C a camada superficial se apresenta martensítica como o núcleo. Uma análise mais detalhada mostra, entretanto, que os contornos de grão austeníticos que deram origem a microestrutura na superfície se apresentam com granulação mais fina do que no núcleo. Isto ocorre devido ao maior tempo necessário à dissolução dos nitretos presentes nesta região e, conseqüentemente, ao efeito destes na contenção do crescimento de grão.

A 1225°C a taxa de difusão do nitrogênio é maior que em 1125°C, e com isso as concentrações de nitrogênio presentes próximas à superfície são maiores nas amostras solubilizadas a 1125°C do que em 1225°C. O efeito austenizante do nitrogênio foi verificado por Machado e Padilha (1996) e Lee, *et al* (2008) no qual um alto teor desse elemento em solução sólida inibe a formação de martensita durante o resfriamento e também na deformação plástica. É possível também verificar a tendência à formação de austenita com o aumento do teor de nitrogênio em aços inoxidáveis através do diagrama de Espy (Figura 2.8). Mesmo não sendo o modo mais preciso, utilizando as equações de cromo e níquel equivalentes é possível estimar as fases possíveis a temperatura ambiente. Com a composição química do aço 15-5PH utilizado neste trabalho (Tabela 3.2) e as equações de cromo e níquel equivalentes propostas por Espy, verifica-se na Figura 4.13 que a formação de uma estrutura completamente austenítica pode ocorrer para valores a partir de 0,35% de nitrogênio em solução sólida.

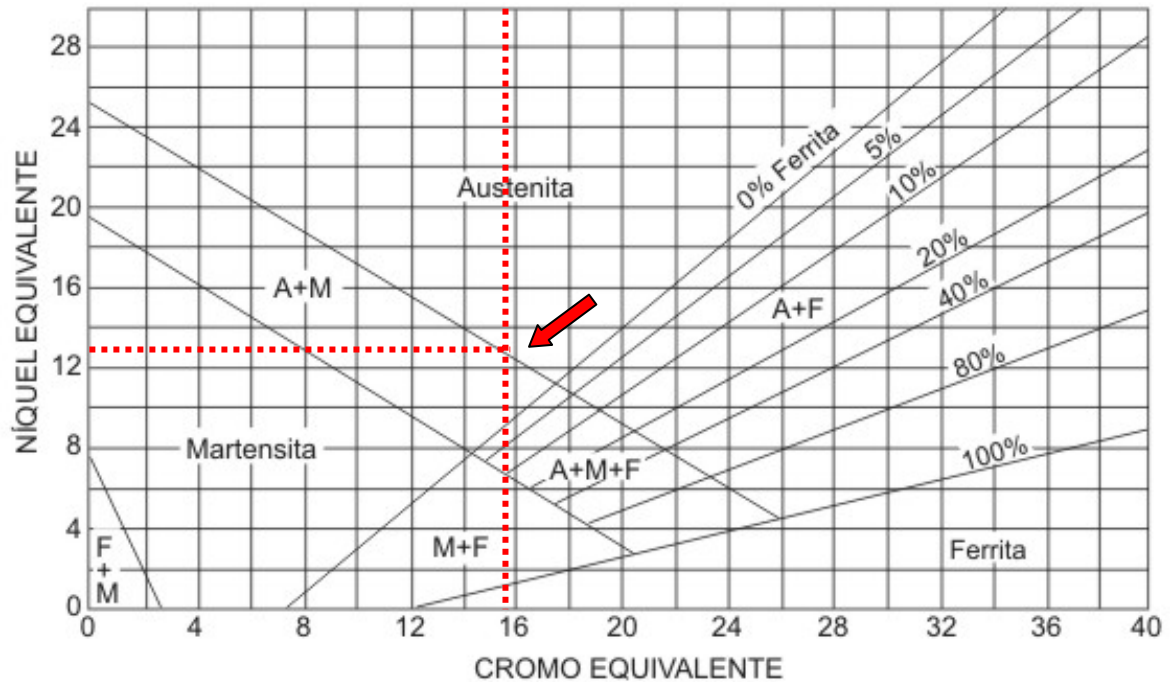


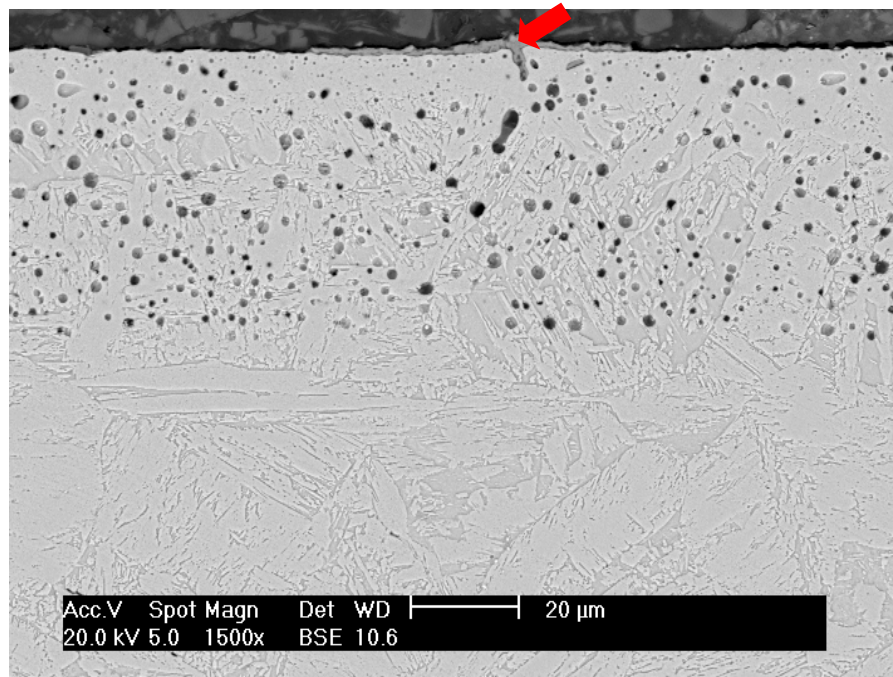
Figura 4.13 – Diagrama de Espy. A seta (←) indica valores de Cr e Ni equivalentes para a composição química do 15-5PH enriquecido com 0,35% de nitrogênio.

Pela análise da Figura 4.11a fica claro que na região que se estende desde a superfície até a profundidade aproximada de 250 μm o teor de nitrogênio alcançou, ou ultrapassou, o valor necessário para a estabilização da austenita. Assume-se então, com base nas equações propostas no diagrama de Espy que o teor de nitrogênio na região austenítica para o material solubilizado a 1125°C, apresentado na Figura 4.11a, é de pelo menos 0,35%.

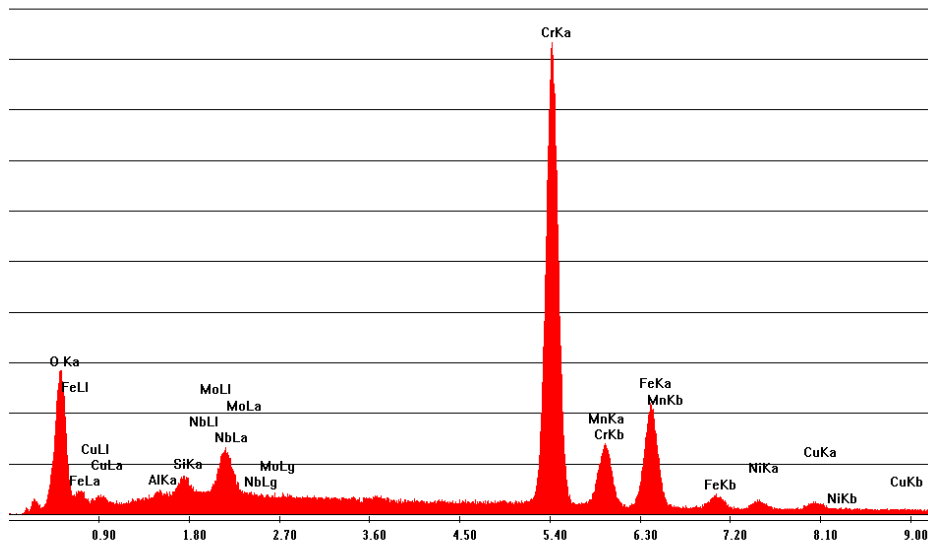
Nas micrografias das Figuras 4.11a-b também é possível observar variações na morfologia da martensita formada em função da profundidade. As martensitas formadas logo abaixo da camada austenítica na amostra NS1125₁ e na superfície da amostra NS1225₁ apresentam morfologia diferente da martensita em ripas do núcleo. É possível observar nas microestruturas que a martensita existente até aproximadamente 500 μm tanto em NS1125₁ quanto em NS1225₁ apresenta uma morfologia mista de ripas e agulhas, característica de aços com médio teor de carbono. Neste caso, no entanto, a alteração foi causada pela presença do

nitrogênio. Estas observações concordam com Gavriljuk e Berns (1999) que citam que as morfologias da martensita de alto e baixo nitrogênio são similares às da martensita de alto e baixo carbono.

A realização da solubilização em tubos de quartzo evacuados minimizou a oxidação na superfície das amostras quando comparada ao resultado obtido na etapa de ensaios preliminares, no entanto não foi possível extinguí-la. É possível que esses óxidos tenham se formado durante o contato da água com a amostra a elevada temperatura. A presença de oxidação na superfície pode ser observada melhor na Figuras 4.12a-b por meio de microscopia eletrônica de varredura MEV. Na Figura 4.14a é mostrada a mesma região da Figura 4.12b mas agora utilizando a imagem gerada por elétrons retroespalhados. Com essa técnica a presença de óxidos fica evidenciada por sua coloração mais escura que o substrato metálico. Na figura 4.14b é apresentado o espectro obtido por espectrometria de energia dispersiva de raios-x, o qual demonstra a elevada concentração de oxigênio na região indicada pela seta na Figura 4.14a, confirmando que o “depósito” trata-se de um óxido.



(a) NS1225₁



(b) NS1225₁

Figura 4.14 – (a) Detalhe da formação de óxido na superfície, (b) Microanálise por EDX da região indicada.

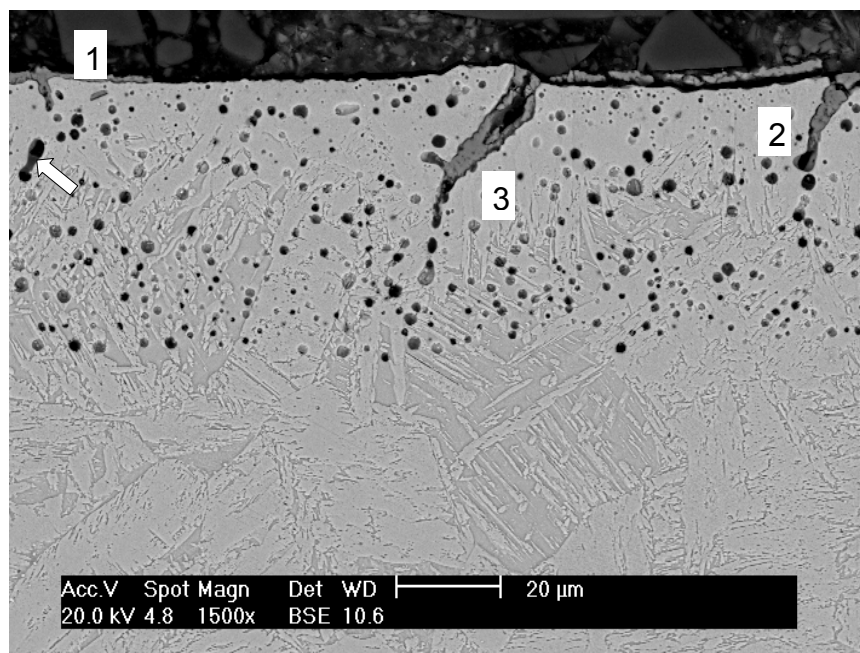
É possível observar também na Figuras 4.12a-b a presença de poros na região onde existia a camada nitretada e algumas trincas superficiais. Acredita-se que os

poros sejam resultado da variação volumétrica causada pela dissolução dos nitretos que haviam se formado na camada de compostos durante a nitretação. A presença de poros causada pela decomposição de nitretos é um fenômeno bem conhecido e reportado por outros autores, como relatam Chyou e Shih (1990). Estes poros já haviam sido observados na etapa de ensaios preliminares.

Já as trincas podem ter sido formadas segundo a seguinte seqüência de eventos:

- formação de óxido na superfície;
- crescimento do óxido para o interior do material o que, devido ao maior volume ocupado pelo óxido, causa um efeito de cunha na matriz metálica
- avanço do crescimento para o poro adjacente mais próximo.

Na Figura 4.15 pode ser vistos três óxidos de tamanhos diferentes crescendo da superfície para o interior do material. Nos três casos pode-se ver a forma de cunha do óxido e a extremidade da trinca apontando na direção dos poros vizinhos, o que suporta a seqüência de eventos proposta anteriormente. Além disso, em algumas regiões o avanço da trinca pode ser auxiliado pelo coalescimento de poros, com logo abaixo do óxido da região 1, indicada pela seta, na Figura 4.15.



NS1225₁

Figura 4.15 – MEV das condições nitretadas + solubilizadas.

Outro aspecto relativo a trincas que merece destaque é que nas amostras solubilizadas não foi encontrada nenhuma trinca exclusivamente paralela à superfície, como aquelas observadas na condição nitretada (Figura 4.3b). Após a solubilização sempre que se observou alguma trinca paralela à superfície ela na verdade tratava-se da extensão de uma trinca iniciada na superfície. Visto que trincas previamente existentes não podem ser fechadas no tratamento de solubilização, conclui-se que as trincas observadas na Figura 4.3b são de fato oriundas do processo de corte da amostra, como já proposto por Bernardelli (2007).

O perfil de microdureza em função da profundidade da camada obtido após o tratamento de solubilização é apresentado na Figura 4.16. A curva mostra a mesma tendência às obtidas nos ensaios preliminares, porém agora com menos dispersão nos dados e com as diferenças entre elas mais evidentes.

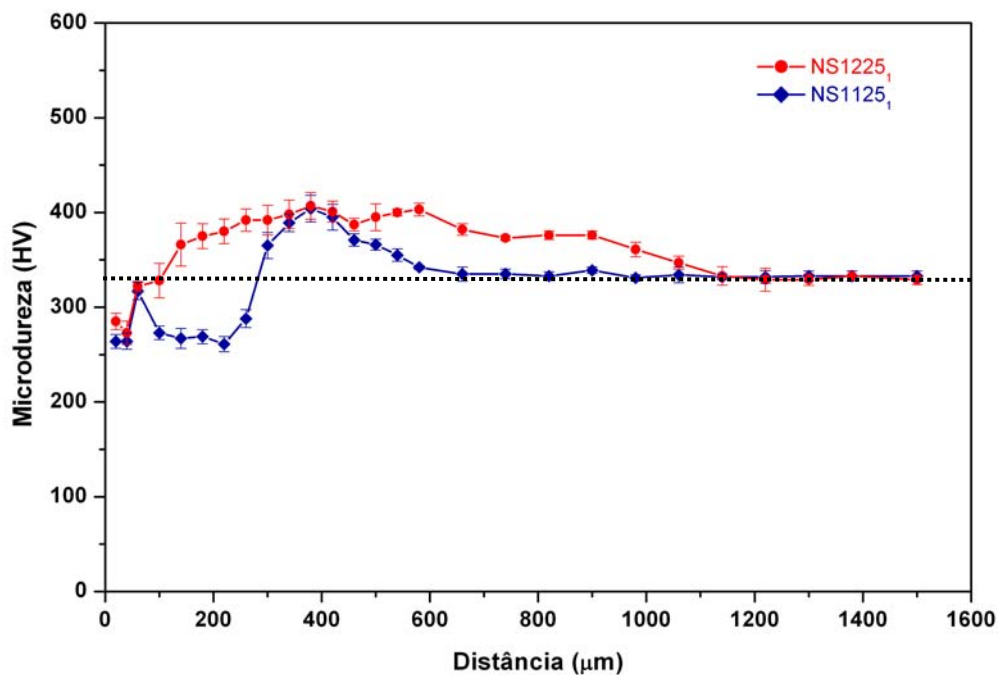


Figura 4.16 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas e solubilizadas.

A curva da amostra solubilizada à temperatura de 1125°C mostra uma região de dureza inferior à dureza do núcleo até aproximadamente 260 μm de profundidade. Estes valores de aproximadamente 250 HV condizem com a micrografia da Figura 4.11a, onde esta profundidade corresponde à região

austenítica. Valores semelhantes foram encontrados por Reis (2007) em estudo de aço austenítico e por Garzón e Tschiptschin (2005) em estudo de aço martensítico com camada austenítica ambos com nitrogênio em solução sólida. Entre 300 μm até aproximadamente 600 μm houve um ganho de dureza provavelmente ligado a presença de nitrogênio incorporado em solução sólida na microestrutura martensítica. Este resultado concorda com a microestrutura da Figura 4.11a, pois nesta região a martensita apresenta uma morfologia mista de agulhas e ripas característica de martensita com teores médios de nitrogênio conforme discutido anteriormente. A partir de 600 μm os valores de dureza são iguais aos valores de dureza normalmente obtidos para este material no estado solubilizado e semelhantes aos obtidos no tratamento de solubilização da etapa de ensaios preliminares.

A curva da amostra solubilizada à temperatura de 1225°C mostra um ganho de dureza em relação ao núcleo a partir de 60 μm até aproximadamente 1060 μm . Como discutido anteriormente, nesta temperatura espera-se uma taxa de difusão maior do que em 1125°C fazendo com que o nitrogênio atinja profundidades maiores e, conseqüentemente, tenha um perfil de concentração menos abrupto que a 1125°C. A partir de 1060 μm a dureza no núcleo é igual em ambas as amostras. Apesar de ser possível perceber o efeito da difusão de nitrogênio sobre a dureza até a profundidade de 1060 μm , as alterações na microestrutura (Figura 4.11b) podem ser observadas neste caso até aproximadamente 600 μm .

Da mesma forma que nos ensaios preliminares, na região que se estende desde a superfície até aproximadamente 50 μm os valores de dureza podem estar sofrendo a influência da porosidade da região. A medição de dureza em materiais porosos é discutida por autores como Esper e Sonsino (1994), mas em geral pode-se dizer que a presença de porosidade tende a aumentar a dispersão dos valores de microdureza, uma vez que neste caso o tamanho da indentação produzida no ensaio é da mesma ordem de grandeza que a porosidade existente no material.

As amostras nitretadas e solubilizadas foram submetidas à análise de difração de raios-x para identificação das fases presentes próximo à superfície.

Uma questão sempre relevante nas análises por difração de raios-x refere-se à profundidade até a qual o feixe pode penetrar no material a ser analisado ou, em termos mais práticos, a qual profundidade referem-se as informações fornecidas no difratograma (CULLITY, 1978). Na verdade, não existe uma profundidade definida, uma vez que a penetração da radiação incidente cai exponencialmente com a distância abaixo da superfície. Cullity (1978) fornece um método para a determinação da fração da intensidade total difratada que corresponde a uma determinada profundidade. Pode-se também arbitrar uma fração da intensidade total (como 50%, 90 ou 95%) e sabe-se qual é a espessura da camada da superfície do material que está contribuindo com o montante arbitrado. A resolução desse problema depende do coeficiente de absorção linear da radiação incidente pelo material que se está investigando e do ângulo, θ , de incidência do feixe. Assumindo a simplificação de que o material usado neste trabalho consiste unicamente de ferro e considerando como referência a posição na qual se tem o pico mais intenso de difração da fase γ , o valor estimado da espessura da camada de material de onde vêm 95% da intensidade difratada é de aproximadamente 2,5 μm . Assim sendo, no caso dos difratogramas deste trabalho, as informações são oriundas de uma região muito menor do que a extensão da microestrutura alterada pela introdução de nitrogênio.

Nas Figuras 4.17 e 4.18 encontram-se os difratogramas das condições NS1125₁ e NS1225₁. Os cartões utilizados para caracterização foram: α – 06.0696, γ – 31.0619, γ^{N} – 75.2128 e Fe_3O_4 – 88.0315.

Na solubilização realizada a 1125°C os picos de maior intensidade são referentes às fases γ e γ^{N} e em menor intensidade é possível identificar a presença de α . Os picos dos nitretos CrN e γ' formados durante a nitretação não são mais presentes, concordando com os resultados de microscopia discutidos anteriormente.

A dissolução dos nitretos CrN e γ' enriquece a matriz em nitrogênio o que conduz ao aparecimento das fases γ e γ^{N} (austenita expandida). Este resultado é coerente com a microestrutura isenta de camada de compostos e com morfologia austenítica próximo a superfície e corrobora as hipóteses discutidas anteriormente para as amostras solubilizadas nesta temperatura.

A transformação de ferrita em austenita expandida foi observada por Larisch, Brusky e Spies (1999) para um aço duplex ferrítico-austenítico nitretado a plasma em temperatura de 350°C.

Na solubilização realizada a 1225°C os picos de maior intensidade são referentes à fase α , no entanto em menor intensidade também é possível observar a presença das fases γ e γ^N . Para esta condição os resultados também mostram que os picos referentes ao CrN e a γ' foram suprimidos. A microestrutura próxima à superfície apresenta uma morfologia predominantemente martensítica coerente com o resultado do DRX.

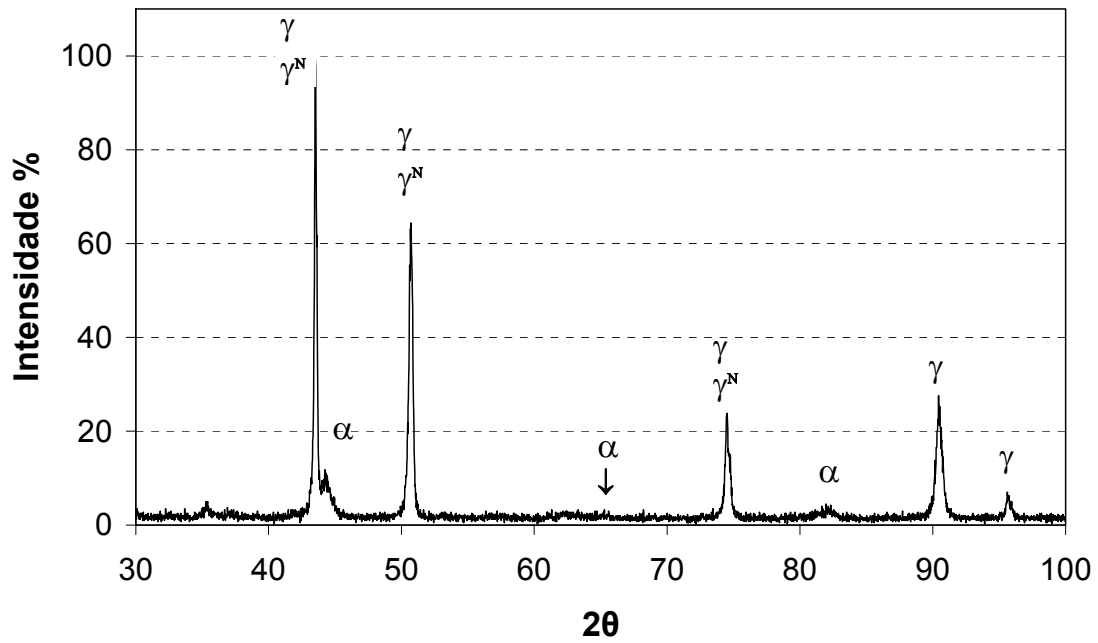


Figura 4.17 – Difratoograma para condições NS1125₁.

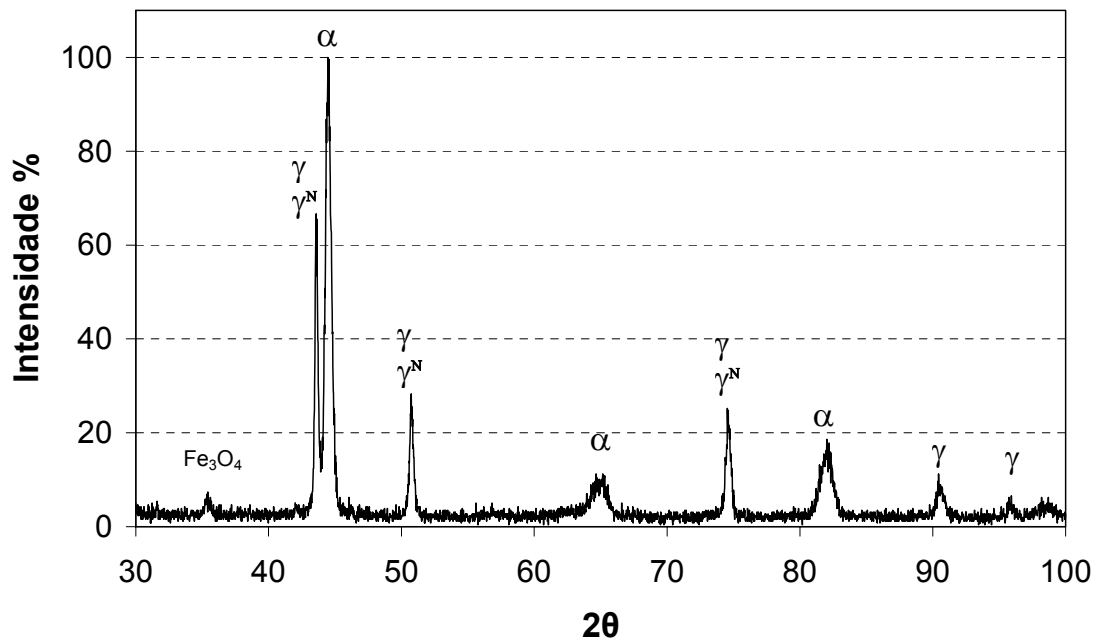


Figura 4.18 – Difratoograma para condições NS1225₁.

4.5. Tratamento de Envelhecimento

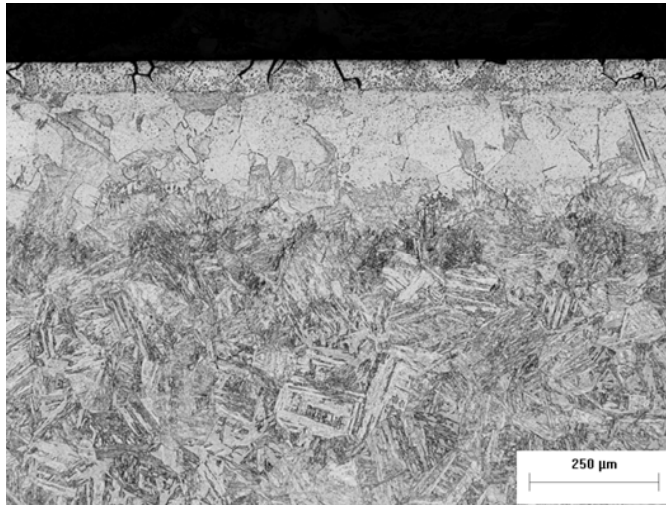
Conforme discutido no item 4.4, os parâmetros do tratamento de envelhecimento, definidos na etapa dos ensaios preliminares, possibilitaram obter os ganhos de dureza esperados tanto na camada com a presença de nitrogênio quanto no núcleo. Nesta etapa a temperatura de tratamento foi mantida e acrescentou-se o tempo de tratamento de 24 horas. O objetivo do tratamento de 24 horas foi avaliar a possibilidade de superenvelhecimento.

As Figuras 4.19a-d e 4.20a-d mostram as microestruturas resultantes dos diferentes tempos de tratamento das amostras envelhecidas que foram previamente solubilizadas a 1125°C e a 1225°C, respectivamente.

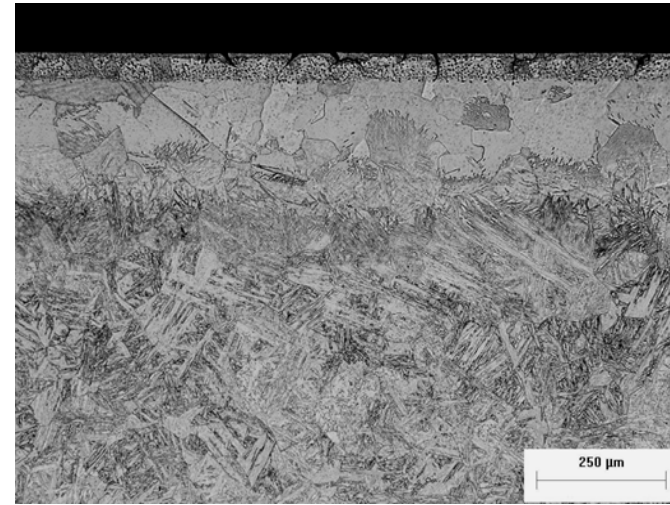
Quanto às micrografias, quando se considera um conjunto de amostras solubilizado a mesma temperatura (1125°C ou 1225°C) não é possível observar alterações morfológicas significativas entre as condições solubilizada e envelhecida. Tão pouco se observa distinção entre os tempos de envelhecimento estudados (2, 4, 8, 12 e 24h).

As amostras solubilizadas a 1125°C permaneceram com uma superfície predominantemente austenítica, levando a crer que durante o envelhecimento não houve difusão suficiente para que até, aproximadamente, 250 µm o teor de nitrogênio fosse reduzido a ponto de causar a transformação da austenita em martensita. Em outras palavras, a região austenítica formada na solubilização permaneceu estável durante o envelhecimento.

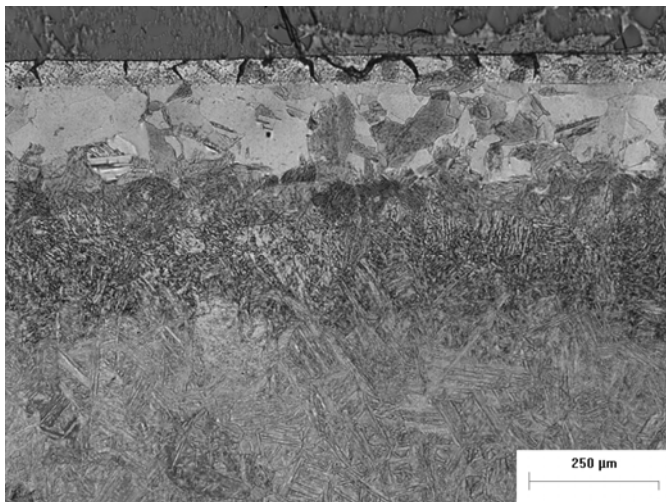
Na Figura 4.21 as imagens de MEV das amostras envelhecidas por 24h ainda é possível visualizar os carbonetos de nióbio, não sendo identificada, no entanto, a presença de nitretos.



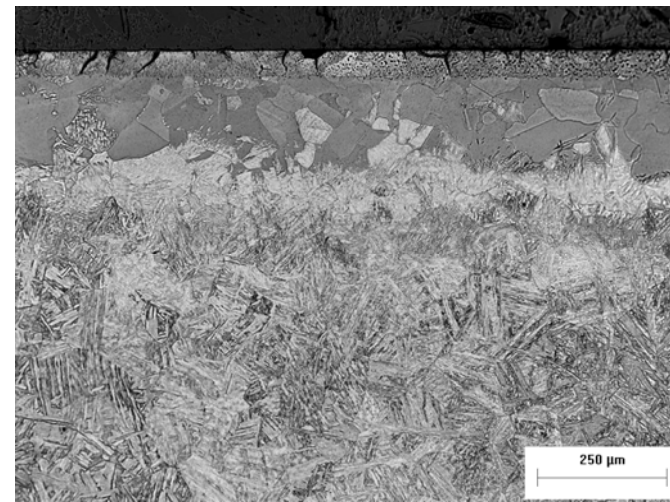
(a) NS1125₁E₄



(b) NS1125₁E₈

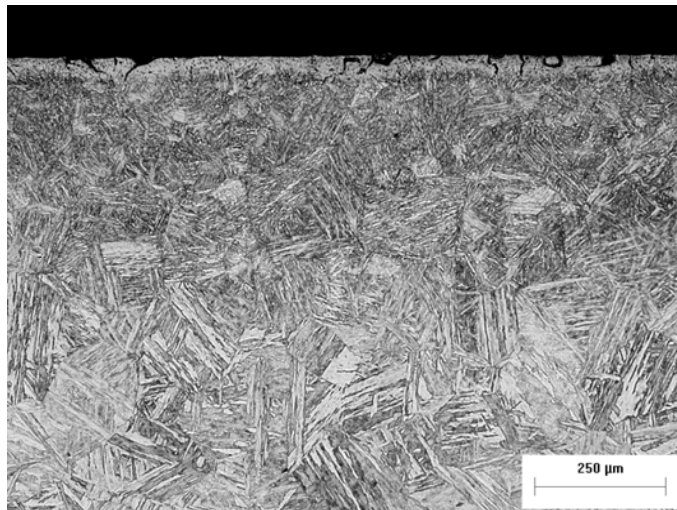


(c) NS1125₁E₁₂

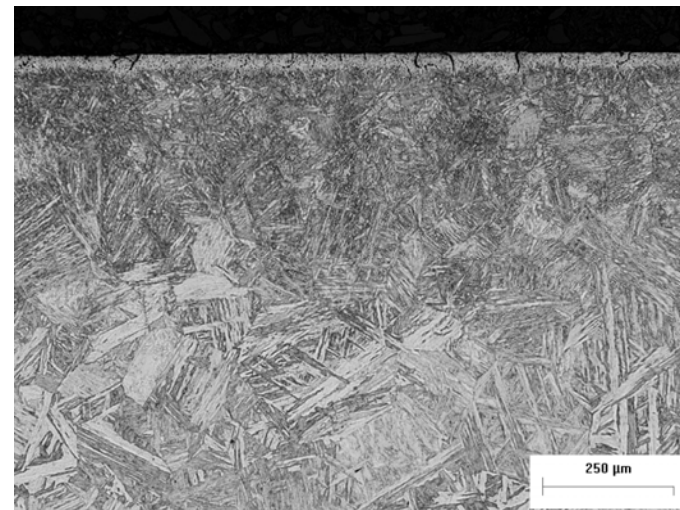


(d) NS1125₁E₂₄

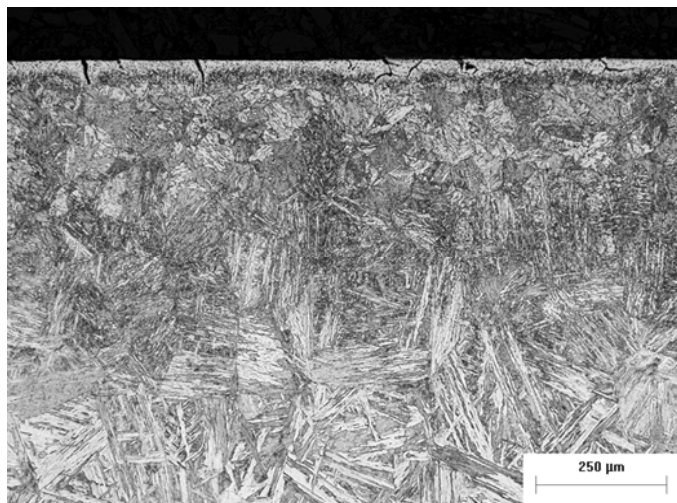
Figura 4.19 – Micrografia das condições nitretadas + solubilizadas+ envelhecidas.



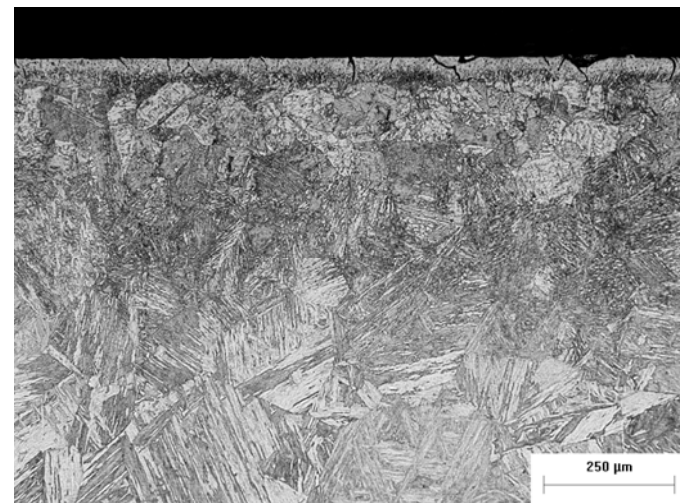
(a) NS1225₁E₄



(b) NS1125₁E₈

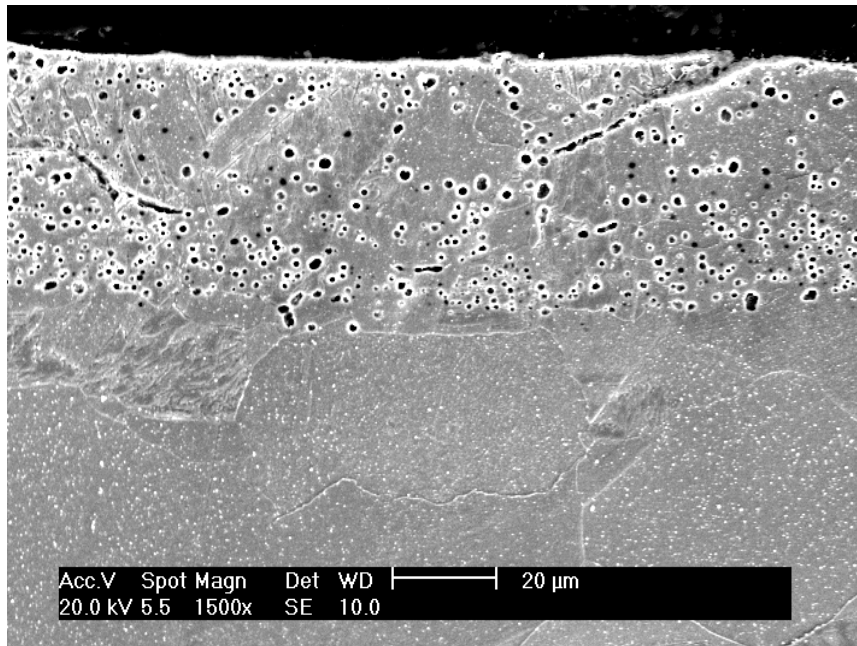


(c) NS1125₁E₁₂

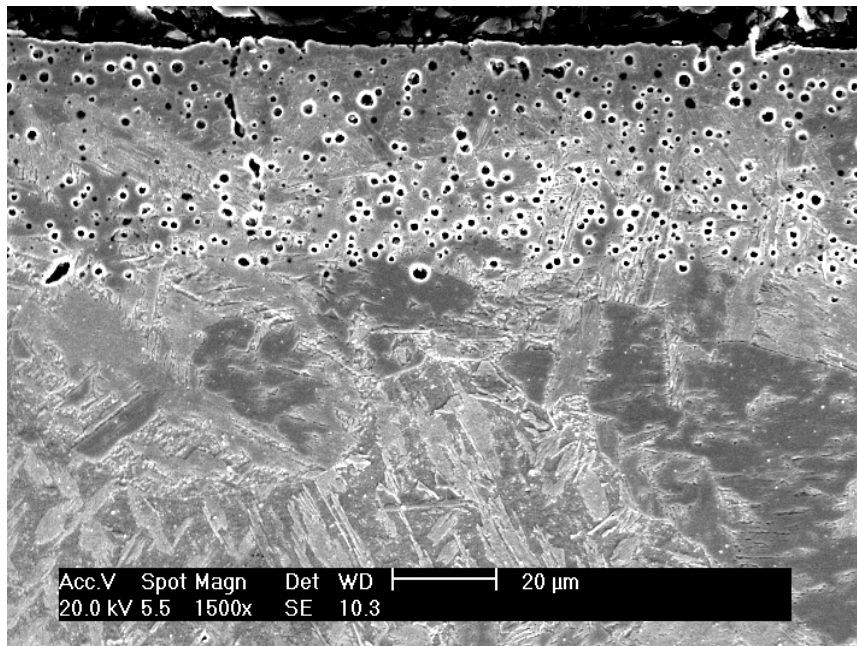


(d) NS1125₁E₂₄

Figura 4.20 – Micrografia das condições nitretadas + solubilizadas+ envelhecidas.



(a) NS1125₁E₂₄



(b) NS1225₁E₂₄

Figura 4.21 – MEV das condições nitretadas, solubilizadas e envelhecidas por 24 horas.

Os perfis de microdureza obtidos após o tratamento de envelhecimento são apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23. As curvas mostram a mesma tendência das obtidas com o processo de solubilização, porém pode-se notar o ganho de dureza devido ao endurecimento por precipitação (envelhecimento).

Os valores de dureza alcançados no núcleo após os tratamentos de precipitação não apresentaram diferenças significativas com relação ao tempo de envelhecimento, tão pouco entre as condições NS1125₁ e NS1225₁. De modo geral observa-se que a dureza do núcleo de todas as amostras envelhecidas aumentou cerca de 80 HV em relação ao tratamento de solubilização. No entanto, os valores de dureza no núcleo após o tratamento de envelhecimento estão de acordo com os valores de recebimento do material, lembrando que o mesmo foi fornecido pelo fabricante na condição solubilizado e envelhecido. Considerando que todos os tempos de envelhecimento utilizados (4, 8, 12 e 24h) conduziram a mesma dureza do núcleo pode-se esperar que em tempos mais longos, à mesma temperatura, venha a ocorrer um pico de endurecimento.

É possível observar que para a condição NS1125₁ (Figura 4.22) não houve diferença significativa no ganho de dureza entre os tratamentos realizados em 4, 8, 12 e 24h. Considerando-se apenas o endurecimento causado pelo tratamento de envelhecimento seria esperada uma translação vertical de todo o perfil de durezas quando comparadas as curvas das amostras envelhecidas com a da solubilizada. O que se percebe, no entanto, é que próximo a superfície a dureza das amostras envelhecidas tendem a se aproximar do perfil da amostra solubilizada. Atribui-se parte desse comportamento ao fato de durante o tratamento de envelhecimento ocorrer um pouco mais de difusão da superfície para o interior do material, fazendo com que o efeito de endurecimento por solução sólida do nitrogênio nessa região seja reduzido.

Já para condição NS1225₁ (Figura 4.23), verifica-se a translação dos perfis de dureza referida anteriormente, se considerarmos as amostra envelhecidas por 4, 8 e 12 horas. Neste caso acredita-se que a mudança de dureza foi causada predominantemente pelo efeito da precipitação, já que o gradiente inicial de concentração nitrogênio na amostra NS1225₁ deve ser menor que na amostra NS1125₁. Este fato conduz a uma menor difusão de nitrogênio e, por conseqüência, a uma menor variação de seu efeito de endurecimento por solução sólida.

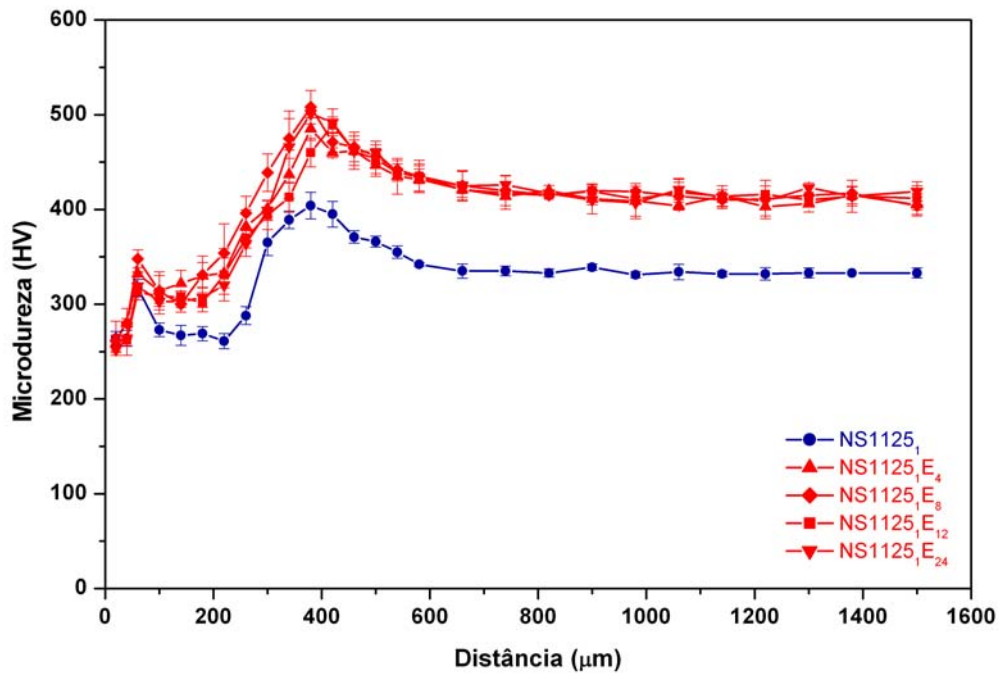
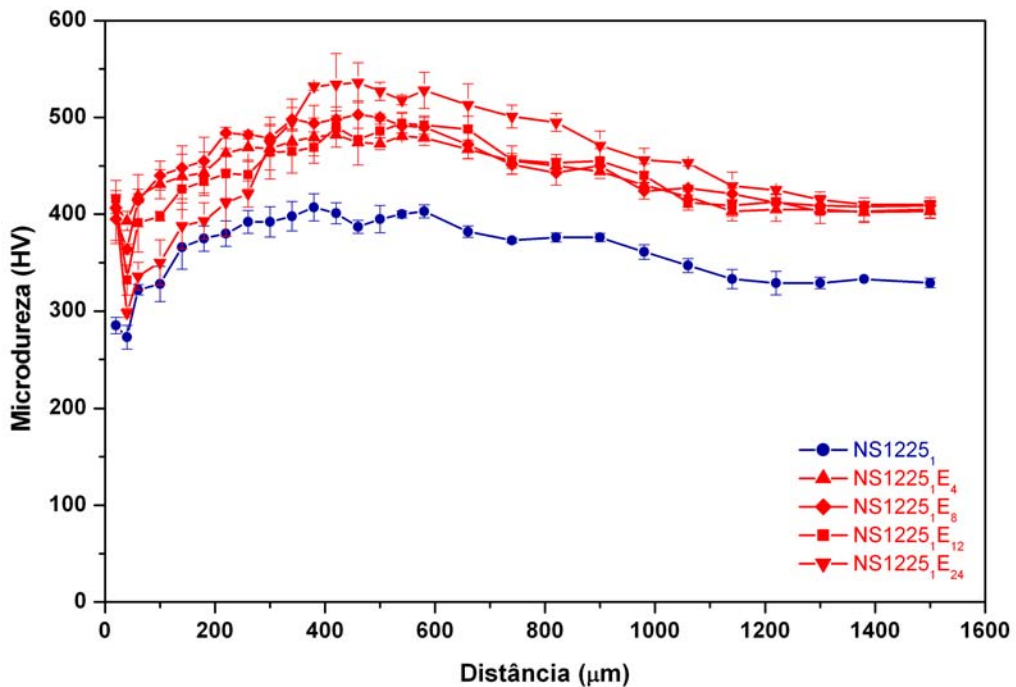


Figura 4.22 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas a 1125°C e envelhecidas.



4.23 – Perfil de microdureza Vickers para condições nitretadas, solubilizadas a 1225°C e envelhecidas.

As amostras das condições NS1125₁E₂₄ e NS1225₁E₂₄ foram submetidas a análise de difração de raios-x para identificação das fases presentes próximo à superfície.

Nas Figuras 4.24 e 4.25 encontram-se os difratogramas das condições NS1125₁E₂₄ e NS1225₁E₂₄. Os cartões utilizados para caracterização foram: α -06.0696, γ -31.0619, γ^N -75.2128 e Fe₃O₄-88.0315.

O difratograma referente à amostra NS1125₁E₂₄ (Figura 4.24) mostra que as fases existentes na amostra solubilizada a 1125°C (Figura 4.17) são as mesmas identificadas após o envelhecimento e as pequenas alterações nas intensidades de alguns picos não permitem concluir sobre variações nas quantidades das fases presentes. No entanto, pode-se dizer que as fases indicadas no difratograma da Figura 4.24 concordam com a microestrutura da amostra, a qual apresenta uma superfície predominantemente austenítica (Figura 4.19d).

Por outro lado, o difratograma da amostra NS1225₁E₂₄ (Figura 4.25) apresenta uma inversão na intensidade dos picos referentes à $\gamma+\gamma^N$ e α , o que significa que o envelhecimento produziu uma diminuição da quantidade de α em relação a quantidade de $\gamma+\gamma^N$. Esse resultado concorda com a região inicial da curva de dureza da amostra NS1225₁E₂₄ (Figura, 4.23), em que o ganho de dureza por precipitação foi contrabalançado por uma perda de dureza conseqüente do aumento da quantidade de fase γ . No entanto, não está clara a razão para a redução da quantidade de α durante o processo de envelhecimento.

Finalmente, é importante destacar o fato de que nos tratamentos envelhecimento por 24 horas tanto da amostra solubilizada em 1125°C, quanto da solubilizada em 1225°C, não foi verificada por difração de raios-x qualquer precipitação de compostos contendo nitrogênio.

Os resultados de microscopia referentes a não observação de nitretos, corroborados pelos resultados de DRX, são importantes quando se considera que grande parte dos efeitos benéficos da adição de nitrogênio aos aços, como resistência à corrosão e à cavitação, estão ligados à presença desse elemento em solução sólida. Adicionalmente, a não existência de CrN precipitado também é benéfica, não apenas pela ótica do nitrogênio em solução sólida, mas também do

croto, o qual constitui-se no principal elemento responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

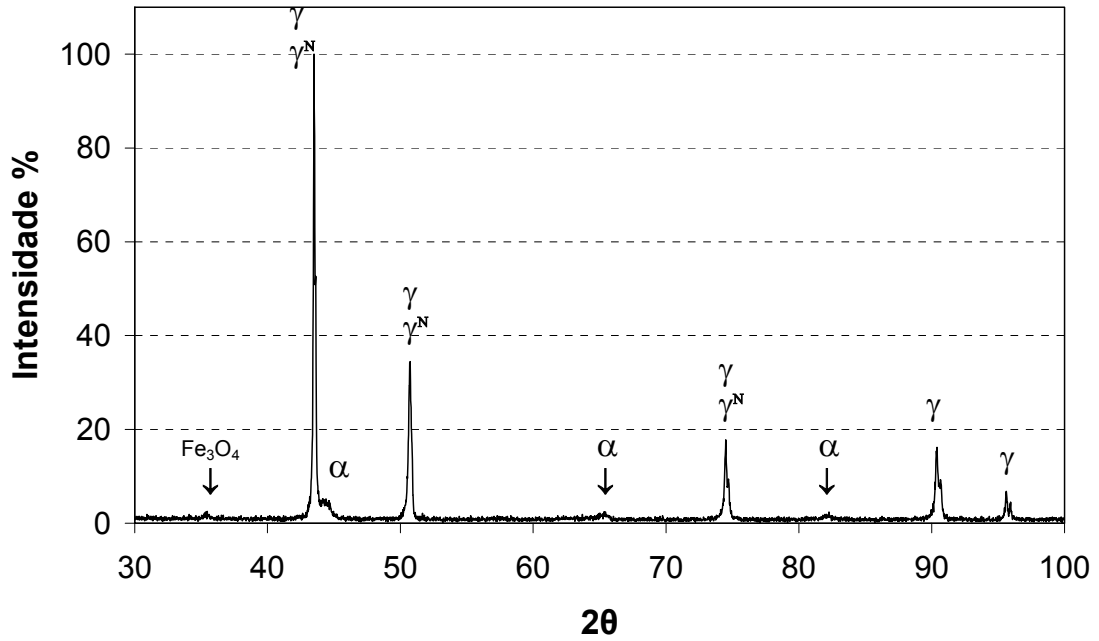


Figura 4.24 – Difratograma da amostra NS1125₁E₂₄.

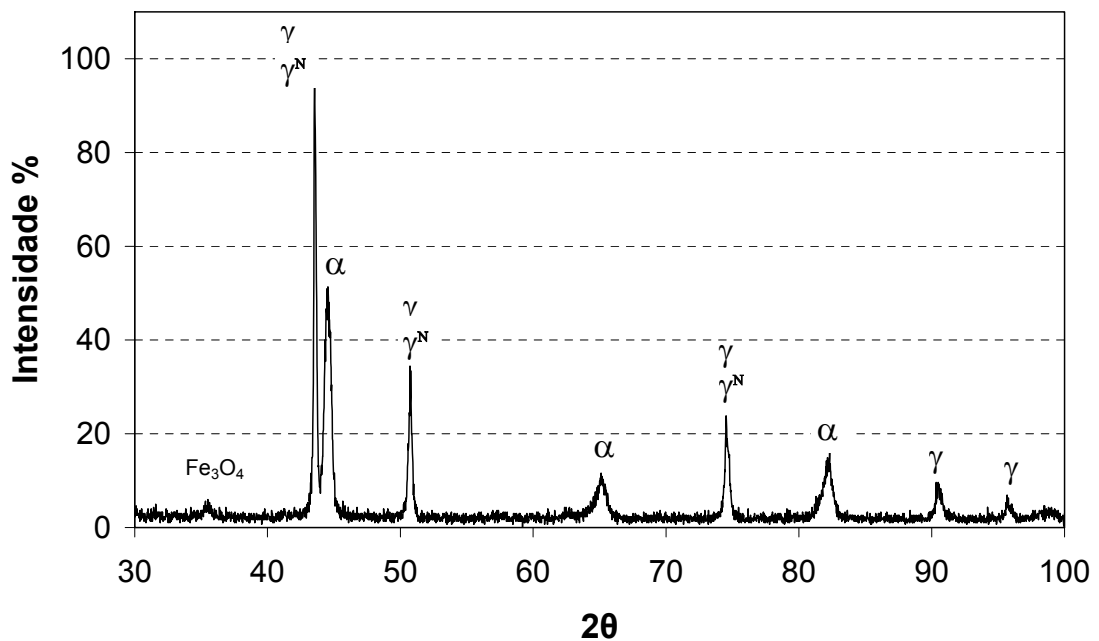


Figura 4.25 – Difratograma da amostra NS1225₁E₂₄.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados tratamentos de nitretação a plasma, solubilização e envelhecimento do aço 15-5PH com o objetivo de avaliar a viabilidade e o efeito da introdução de nitrogênio em solução sólida na microestrutura e dureza desse material. Com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que:

- Com os parâmetros do processo de nitretação à plasma definidos foi possível obter uma compacta e homogênea camada de compostos, com aproximadamente 50 μ m de espessura e rica em nitrogênio na forma dos nitretos CrN e γ' (Fe₄N).
- No tratamento de solubilização foi possível dissolver os nitretos formados durante o tratamento de nitretação tanto para a temperatura de 1125°C quanto para a temperatura de 1225°C, indicando a incorporação do nitrogênio em solução sólida.
- O tratamento de envelhecimento na temperatura de 390°C foi capaz de causar o endurecimento por precipitação do aço 15-5PH, sem que tenha ocorrido a precipitação de compostos contendo nitrogênio, ou seja, o nitrogênio permaneceu em solução sólida após este tratamento.
- A ocorrência de microestrutura austenítica ou martensítica na superfície da amostra, em função dos parâmetros de solubilização, indica que a microestrutura superficial pode ser selecionada com base na aplicação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência à corrosão do processado segundo as diferentes condições deste trabalho.
- Medir o teor de nitrogênio segundo a profundidade utilizando técnicas de análise química localizada.
- Como as condições de solubilização e envelhecimento utilizadas neste trabalho não conduziram à máxima dureza possível de ser obtida no núcleo do aço 15-5PH, sugere-se o estudo de novos parâmetros de envelhecimento, sempre observando que não ocorra a formação de precipitados grosseiros de nitrogênio e/ou cromo.

REFERÊNCIAS

- ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.
- AMERICAN SOCYTE METALS. Heat Treating. In: **Metals Handbook**, vol. 3, 1992.
- AMERICAN SOCYTE METALS. Alloy Phase Diagrams. In: **Metals Handbook**, vol. 4.p. 2173, 1991.
- AMERICAN SOCYTE METALS. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. In: **Metals Handbook**, vol. 1, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais Metálicos: Determinação da Dureza Vickers. In: **NBR 6672**, 1981.
- ASTM E44-84. **Standart Definitions of Terms Relating to Treatment of Metals**, 1992.
- BABA, H., KODAMA, T., KATADA, Y. Role of Nitrogen on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 2393-2407, 2002.
- BAJGUIRANI, H.R.H. The Effect of Ageing Upon the Microstructure and Mechanical Properties of Type 15-5 PH Stainless Steel. **Materials Science & Engineering**, p. 142-159, 2002.
- BAJGUIRANI, H.R.H., JENKINS, M.L. High-Resolution Electron Microscopy Analysis of the Structure Copper Precipitates in a Martensitic Stainless Steel of Type PH 15-5. **Philosophical Magazine Letters**, p. 155-162, 1996.
- BERNARDELLI, E. A, **Tratamento concomitante de Nitreção e Envelhecimento à Plasma do Aço 15-5PH. 2007**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

BLAWERT, C., MORDIKE, B.L., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., TENDYS, J. Influence of Process Parameters on the Nitriding of Steels by Plasma Immersion Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, p. 240–247, 1998.

BORGES, P. C., ROCHA, J., MUZART, J.L.R., KLEIN, A.N., FRANCO, C.V. Estudo da Influencia da Atmosfera de Nitretação por Plasma na Resistência à corrosão dos aços ABNT 1020 e Sinterizados MPIF F-000, In: **2nd NACE Latin American Régio Corrosion Congress**, Rio de Janeiro, Brazil, 9-13, 1996.

CALLISTER, W.D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5 ed., 2002.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. Ed. John Wiley & Sons, New York – EUA, 1980.

CHYOU, S. D., SHIH, H.C. Structure and Electrochemical Properties of Plasma-nitrided Low Alloy Steel. **Material Science and Engineering**, p. 109-117, 1990.

COHEN, A., BOAS, M., ROSEN, A. The Influence of Ion Nitriding Parameters on the Hardness Layer of 15-5 PH Stainless Steel. **Metallurgical and Protective Coatings**, p. 53-58, 1985.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison Wesley Publishing Company, 2a.ed, London, 1978.

EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 1. **Heat Treatment of Metals**, p. 23-28, 1974a.

EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 2. **Heat Treatment of Metals**, p. 59-67, 1974b.

ESPY, R.H. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. **Welding Journal**, p148s-156s, 1982.

ESPER, F.J., SONSINO, C.M. **Fatigue Design for PM components**. Shrewsburi: EPMA, 1994.

- FONTANA, L.C. **Nitreção Iônica em Aços Baixo Carbono, 1991**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.
- FRIDMAN, A., KENNEDY, L.A. **Plasma Physics and Engineering**. Ed. Taylor & Francis, New York, 2004.
- GAVRILJUK, V. G. & BERNIS, H. **High nitrogen steels**. Berlin: Springer – Verlag, 1999.
- GARZÓN, C. M., TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitreção gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. **Revista Matéria**, v. 10, nº 4, p. 502 – 525, 2005.
- GARZÓN, C.M., THOMAS, H., SANTOS, J.F., TSCHIPTSCHIN, A. P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. **Wear**, p.145-153, 2005.
- GRAJALES, D.H.M. **Propriedades mecânicas e de superfície de aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio. 2001**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.
- HABIBI, H.R. Atomic Structure of the Cu Precipitates in Two Stages Hardening in Maraging Steel. **Materials Letters**, p. 1824-1827, 2005.
- JEONG, B.Y., KIM, M.H. Effects of Pulse Frequency and Temperature on the Nitride Layer and Surface Characteristics of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface and Coatings Technology**, p. 249-254, 2001.
- LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J. Plasma Nitriding of Stainless Steel at Low Temperature. **Surface & Coatings Technology**, p. 205 – 211, 1999.
- LAWALL, I.T., MUZART, J.L., KÜHN-ARROYO, I., SOUZA, A.R. Otimização dos Parâmetros de Processo na Nitreção Iônica do Aço ABNT 4340. In: **Congresso Anual da ABM – Internacional**, São Paulo, SP, Brasil, 1993.
- LEE, T.H., HO, C.S., KIM, S.J. Effects of nitrogen on deformation-induced martensitic transformation in metastable austenitic Fe-18Cr-10Mn-N steels. **Scripta Materialia**, v.58, p.110-113, 2008.

LIANG, W. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding. **Applied Surface Science**, p. 308-314, 2003.

LIANG, W., BIN, X., ZHIWEI, Y., YAQIN, S. The Wear and Corrosion Properties of Stainless Steel Nitrided by Low Pressure Plasma-Arc Source Ion Nitriding at Low Temperatures. **Surface & Coatings Technology**, p. 304 – 308, 2000.

MACHADO, I.F., PADILHA, A.F. Efeitos do Nitrogênio nos Aços Inoxidáveis Austeníticos. In: **III Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**. São Paulo, SP. Brasil, 1996.

MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos – austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio. 1999.** Tese (doutorado), EP-USP, São Paulo,SP.

MALISKA, A.M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados. 1995.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

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.

MENTHE, E., RIE, K.T., SHULTZE, J.W., SIMSON, S. Structure and properties of plasma-nitriding stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v.75 p. 412-416, 1995.

METIN, E., INAL, O.T. Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding. **Journal of Materials Science**, p. 2783-2788, 1987.

OLIVEIRA, S. D. **Tratamento Duplo de Envelhecimento e Nitretação por Plasma Pulsado em um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação. 1999.** Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

PRODUCT DATA SHEET 15-5 PH STAINLESS STEEL. Produced by AK Steel Corporation. Disponível em:<http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/15-5_PH_Data_Sheet.pdf>. Acesso em: 30 de março de 2008.

REIS, R.F. **Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1. 2007.** Tese (Doutorado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

REMBGES, W. Control of Influencing Parameters in Plasmanitriding and Plasmacarburing to Achieve Desired Product Properties. **Industrial Heating**, p. 39-45, 1993.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física.** Ed. Guanabara Dois, ed. 2, Rio de Janeiro, 1982.

SOUZA, S.D., OLZON-DIONYSIO, M., MIOLA, E.J., PAIVA-SANTOS, C.O. Plasma nitriding of Sintered AISI 316L at several temperatures. **Surface & Coatings Technology**, v.184, p. 176-181, 2004.

SPALVINS, T. Frictional and Structural Characterization of ion-nitrided low and high chromium steels. **Journal Science Vacuum Technology**, v.3, p. 2329-2333, 1985.

UHLEMANN, M., SHEHATA, M.F., MUMMERT, K. Influence of Hydrogen on Material Behavior of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel. **Materials Science Forum**, p. 318-320, 1999.

UPADHYAYA, G.S., DUBE, R.K. **Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics.** Pergamon Press, Oxford, 1977.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)