

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO E DA NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO ENDURECIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420¹

Carlos Eduardo Pinedo²
Waldemar Alfredo Monteiro³

Resumo

O processo de nitretação tem sido usado com algumas limitações para elevar a resposta ao desgaste dos aços inoxidável martensítico tipo AISI 420. Os problemas estão relacionados à combinação entre endurecimento, resistência à corrosão, desempenho em desgaste e dureza do substrato após o tratamento superficial. Este trabalho apresenta um estudo sobre a combinação entre diferentes parâmetros de tratamento térmico com o tratamento superficial de nitretação sob plasma para o aço inoxidável martensítico AISI 420. Diferentes parâmetros de tratamento térmico foram previamente estudados para atingir durezas de substrato entre 38 – 50 HRC. As amostras foram nitretadas pelo processo de plasma pulsado. As temperaturas de nitretação variaram entre 480 – 560°C, por tempos de 1 a 4 horas. A caracterização microestrutural utilizou microscopia ótica e difração de raios-X. A dureza do substrato e da superfície foi determinada pelo método Rockwell e por microdureza Vickers. Os resultados mostram que a nitretação sob plasma promove um elevado nível de endurecimento, atingindo 1500 HV. Para substratos tratados para 50 HRC a temperatura de nitretação tem uma forte influência no endurecimento. Aumentado a temperatura de nitretação de 480 para 560°C, a dureza do substrato diminui consideravelmente e o endurecimento superficial esperado fica comprometido. Utilizando uma dureza de partida de 38 HRC o endurecimento superficial atinge seu potencial pleno para todas as temperaturas estudadas. Como consequência, diferentes rotas de tratamento térmico e superficial são discutidas.

Palavras-chave: Aço inoxidável martensítico; Tratamento térmico; Nitretação sob plasma.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND PLASMA NITRIDING PARAMETERS ON HARDENING MARTENSITIC STAINLESS STEEL AISI 420

Abstract

Nitriding has been used for martensitic stainless steels to increase surface hardness. However, problems may arise related to surface hardness, core hardness, corrosion and wear resistance. This work presents results on the relation between heat treatment and plasma nitriding parameters in order to obtain the best properties combination. Heat treatments were carried out to reach hardness between 38 – 50 HRC. Plasma nitriding were carried out on temperatures ranging 480 – 560°C, using times from 1 to 16 hours. X-ray diffraction, optical microscopy, Rockwell C hardness and Vickers microhardness were used to characterize the treatments. Results show that plasma nitriding increases surface hardness up to 1500HV. When substrate is quenched and tempered to 50HRC the plasma nitriding temperature has a strong influence on hardening behaviour. Increasing nitriding temperature from 480 to 560°C substrate hardness drops from 50 to 38 HRC. Otherwise, using start tempered and quenched core hardness close to 38 HRC full surface hardening is reached after plasma nitriding and no core hardness drop is verified. As a consequence different routes for heat treatment and plasma nitriding are discussed herein.

Key-words: Martensitic stainless steel; Heat treatment; Plasma nitriding.

¹ Contribuição técnica ao 8º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 11 e 12 de agosto de 2010, São Paulo, SP.

² Heat Tech Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda, Rodovia Índio Tibiriçá 1.555B, Suzano, SP e Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade da Mogi das Cruzes.

³ Universidade Presbiteriana Mackenzie, CCH, Rua da Consolação, 896, São Paulo, SP, e Centro de Ciência dos Materiais e Tecnologia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são amplamente utilizados em componentes que necessitam de elevada resistência mecânica e à corrosão, como em moldes para injeção de polímeros. Os moldes necessitam de tais aços porque a elevada dureza porque os polímeros de engenharia possuem (i) adição de carga com partículas altamente abrasivas, por exemplo, pelo reforço com fibra de vidro ou nylon ou são (ii) intrinsecamente abrasivos como os termofixos. Ainda, a resistência à corrosão é necessária na injeção de polímeros clorados, como o PVC, ou no caso de moldes com sistema de câmara quente.

O aço inoxidável martensítico tipo AISI 420 é um dos mais empregados na fabricação de moldes. A possibilidade de endurecimento no tratamento térmico de têmpera e revenimento é uma característica importante deste aço, atingindo durezas de até 50 HRC (~500 HV). A prática de tratamento térmico sugere uma temperatura de austenitização próxima de 1.025°C. O revenimento pode ser realizado na faixa de temperatura de 200°C ou após o poço de endurecimento secundário, acima de 500°C.⁽¹⁾ No caso da necessidade de tratamento superficial por nitretação o revenimento em temperatura elevada deve ser utilizado.

No caso do uso de tratamentos superficiais é importante pontuar que estes tratamentos não devem comprometer a resistência à corrosão.^(2,3) A nitretação tem sido utilizada com maior frequência para o endurecimento superficial do aço AISI 420 no sentido de elevar a resistência ao desgaste.^(2,4) Uma característica particular deste aço é o intenso potencial de endurecimento atingido na nitretação, obtendo-se dureza superior a 1.400 HV.^(5,6) Este forte endurecimento é consequência de uma intensa precipitação de nitretos de cromo na superfície nitretada. Neste trabalho serão abordados como diferentes parâmetros de tratamento térmico e de nitretação interação e as possíveis soluções para melhor combinar estes tratamentos.

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O material utilizado neste trabalho é aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, recebido no estado recozido. A composição química é apresentada na Tabela 1. A microestrutura recozida é composta de uma matriz ferrítica com dispersão de carbonetos esferoidizados.

Tabela 1. Composição química, % em massa

C	Mn	Si	Cr	Ni	V	N	P	S
0.40	0.50	0.95	13.50	0.21	0.27	0.0350	0.027	0.001

Antes dos tratamentos de nitretação todas as amostras foram previamente temperadas e revenidas. Para a tempera as amostras foram austenitizadas a 1.025°C e resfriadas em óleo. Os revenimentos foram realizados entre 200°C e 650°C. As amostras para nitretação foram previamente revenidas a 520 e 580°C, objetivando durezas de 50 HRC e 38 HRC respectivamente. Os revenimentos foram duplos de duas horas cada. Todos os tratamentos foram realizados sob vácuo.

Os tratamentos de nitretação sob plasma foram conduzidos em um reator de plasma pulsado-DC, com câmara quente. A remoção do filme passivo, de Cr₂O₃, fundamental em aços inoxidáveis, foi realizada por um bombardeamento iônico sob plasma de hidrogênio puro na temperatura de 400°C por 1 hora. A nitretação foi realizada entre 480°C e 550°C por tempos entre 1 hora e 16 horas. A mistura

gasosa utilizada foi 3N₂:1H₂, com pressão de trabalho de 250 Pa e tensão de 470V. Durante os tratamentos foram utilizados dois termopares embebidos nas amostras.

A microestrutura da camada nitretada foi observada por microscopia óptica após ataque com Nital 4%. A caracterização das fases presentes foi realizada por Difração de Raios-X em um difratômetro Philips utilizando radiação CuK α , $\lambda = 0,1542$ nm, em simetria convencional $\theta/2\theta$ de Bragg-Brentano. A avaliação do endurecimento foi realizada por medidas de microdureza Vickers. A dureza do substrato foi avaliada por dureza Rockwell C.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a curva de revenimento obtida na região do endurecimento secundário. A dureza máxima é atingida a 500°C, como consequência da precipitação de carbonetos complexos.⁽⁷⁾ Os resultados mostram que a temperatura de 520°C pode ser selecionada para atingir a dureza de 48-50 HRC, preferivelmente indicada para moldes de injeção de polímeros. A temperatura de 580°C foi utilizada para atingir dureza de 36 HRC para comparação e definição dos fenômenos relacionados ao endurecimento na nitretação.

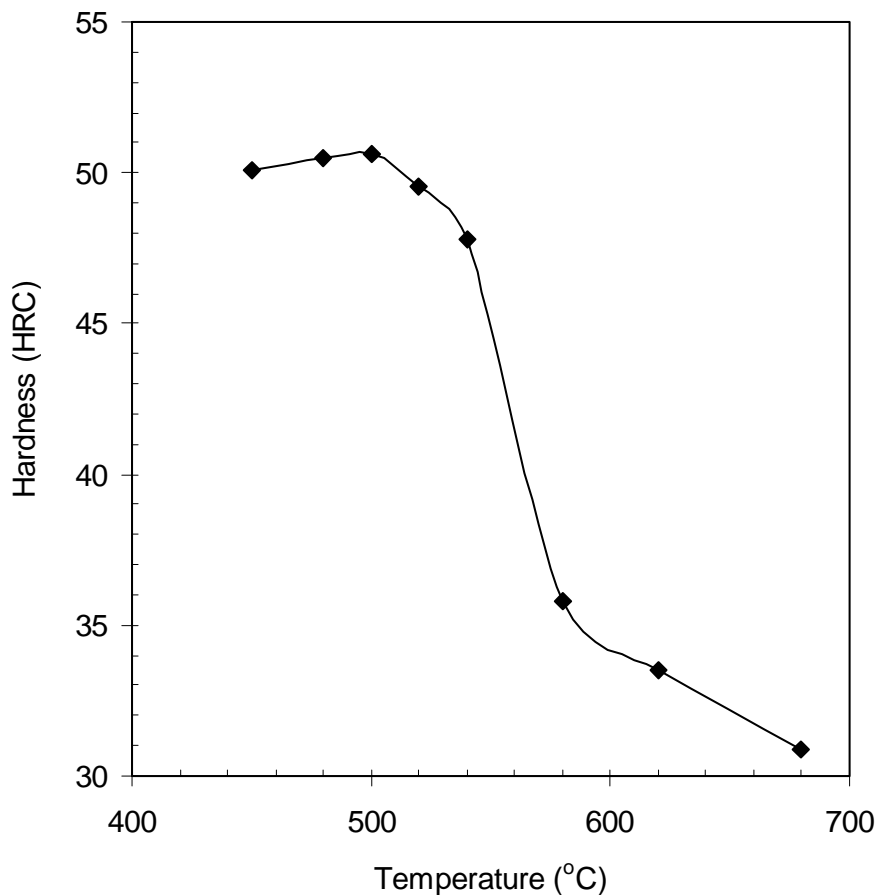


Figura 1. Curva de revenimento do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420.

A Figura 2 mostra as curvas de endurecimento obtidas após a nitretação sob plasma para amostras previamente revenidas a 520°C. A nitretação por 1 hora não é suficiente para atingir o endurecimento máximo. O máximo endurecimento é atingido após a nitretação por 4 horas. Para a nitretação por 16 horas a dureza

superficial é inferior a obtida para a nitretação por 4 horas. Comparando-se os resultados para 1 hora e 4 horas de nitretação a elevação de dureza observada corresponde ao comportamento esperado. Entretanto, este comportamento não se mantém para o aumento do tempo de 4 horas para 16 horas. Uma vez atingido o endurecimento máximo para 4 horas de tratamento seria de se esperar que a dureza máxima tivesse sido mantida, ou até mesmo elevada, com o tempo crescente de 16 horas de nitretação.

A dureza do substrato após a nitretação, observada para profundidades superiores a 0,2 mm mostra uma diminuição de dureza após o tratamento superficial. Para os tempos curtos de tratamento, 1 hora e 4 horas, a dureza do substrato é mantida nos níveis atingidos no revenimento, 470 HV é mantida. Entretanto, para 16 horas de nitretação observa-se claramente uma queda na dureza do substrato para 351 HRC. Nestas condições, o endurecimento superficial é acompanhado pela queda de dureza do substrato e o potencial máximo de endurecimento não pode ser atingido. Apesar disto, a profundidade de endurecimento aumenta com o aumento no tempo de nitretação.

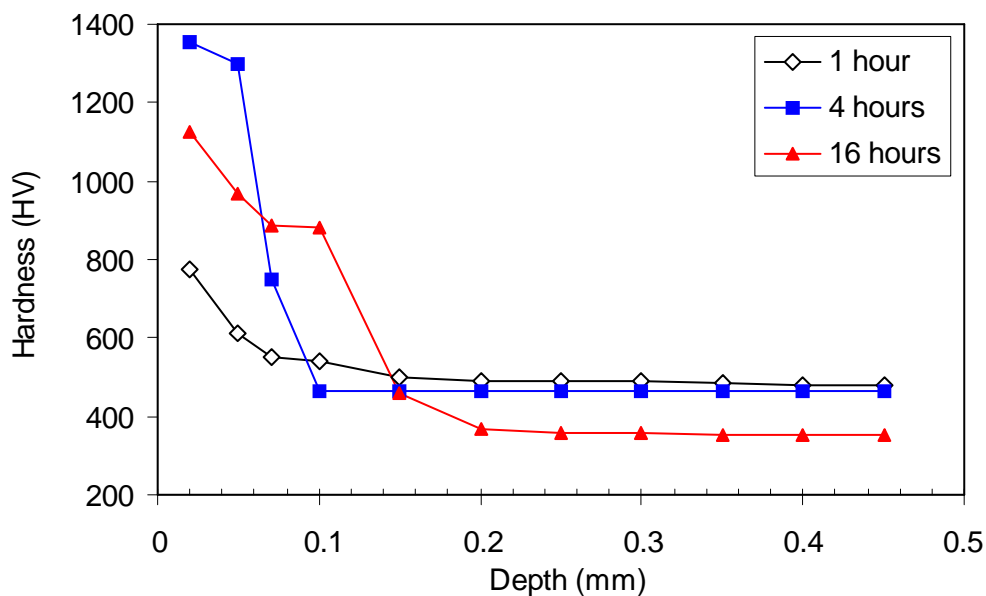


Figura 2. Perfis de dureza determinados após a nitretação sob plasma a 520°C.

Estes resultados mostram que a queda de dureza do substrato desempenha um papel importante no endurecimento deste aço por tempos prolongados. Para entender melhor esta queda de dureza durante a nitretação foram realizados tratamentos de envelhecimento por 20 horas em amostras previamente revenidas a 520°C. Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que a dureza obtida no revenimento não se modifica para envelhecimento a 500°C, mas apresentam uma forte queda de dureza para temperaturas superiores. Portanto, quando moldes para injeção de polímeros são tratados para 49 HRC (479 HV) o processo de nitretação deve ser controlado para (i) utilizar temperaturas máximas de 500°C e (ii) limitando o tempo de nitretação para temperaturas superiores.

Como comparação, quando se utiliza revenimentos em temperaturas elevadas, a queda de dureza com o tempo de nitretação a 520°C não deve ser observada. A Figura 4 mostra este comportamento para amostras revenidas a 580°C, 620°C e 680 °C e posteriormente envelhecidas a 520°C. Nestas condições

não de observa queda de dureza, permitindo uma maior flexibilidade na seleção de temperaturas e tempos de nitretação.

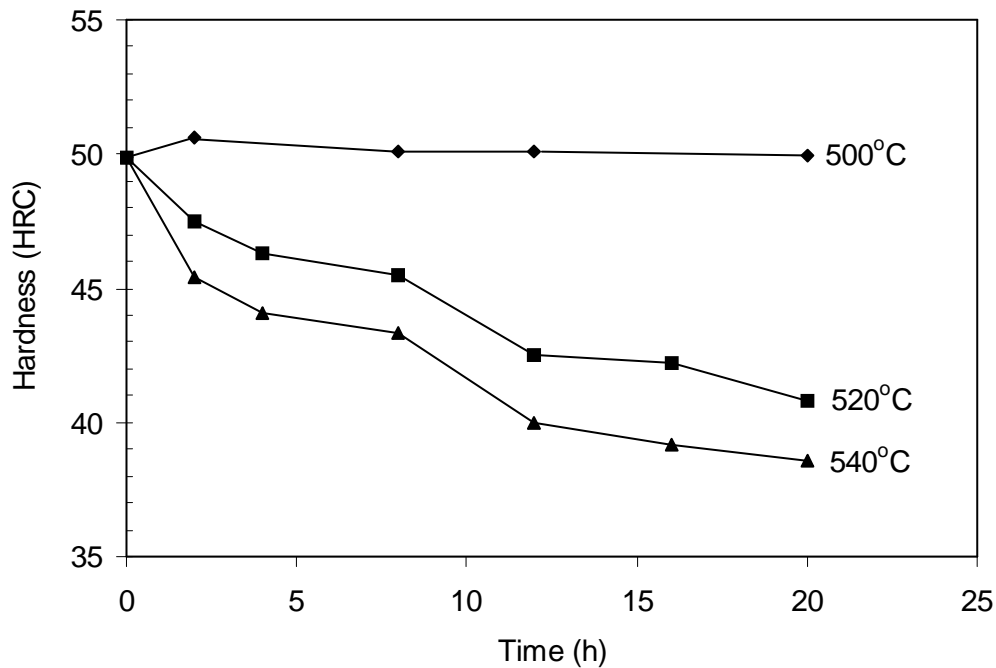


Figura 3. Envelhecimento para amostras revenidas a 520°C.

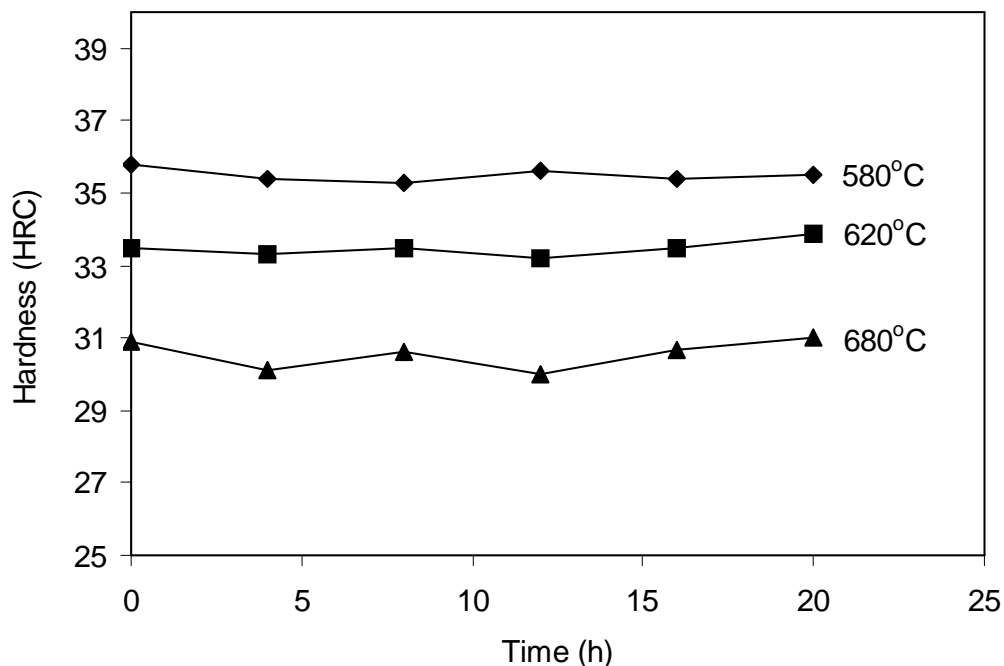


Figura 4. Envelhecimento a 520°C para amostras revenidas a 580, 620 e 680°C.

Para definir o mecanismo de endurecimento do aço AISI 420 na ausência do envelhecimento foram realizados tratamentos de nitretação sob plasma entre 480°C e 560°C, por 4 horas, em amostras temperadas e revenidas a 580°C, com substrato na dureza de 35,8 HRC (360 HV). As superfícies nitretadas são observadas na Figura 5. A nitretação a 480°C e 560°C levam a formação da camada de compostos, camada branca, insipiente para a menor temperatura. A Zona de Difusão aparece

fortemente atacada devido a intensa precipitação de nitretos de ferro e cromo nesta região. Esta precipitação é verificada pelos resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 6. A camada nitretada é composta por nitretos do tipo γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e CrN.

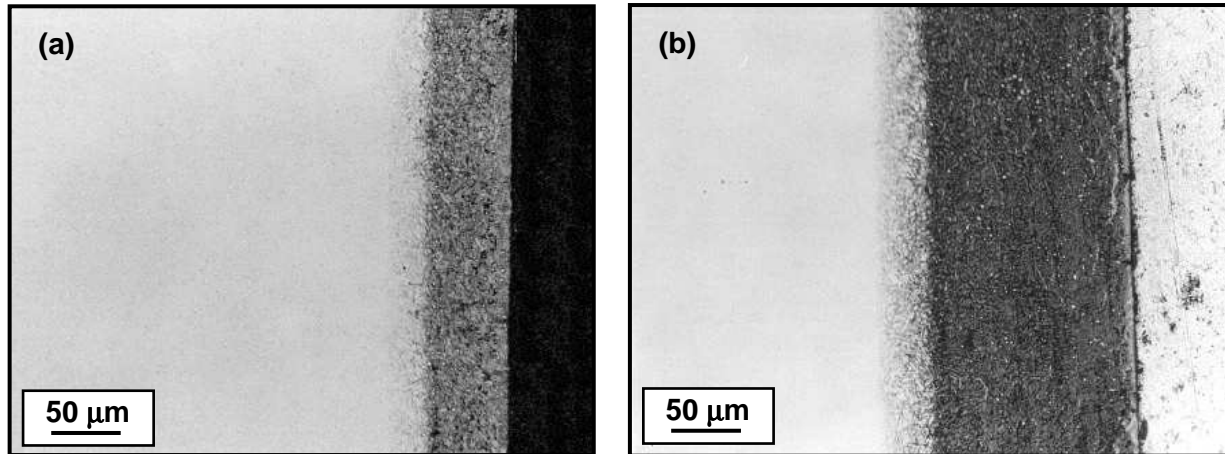


Figura 5. Microestrutura das superfícies nitretadas a 480°C (a) e 560°C (b). Reagente de Nital 10%.

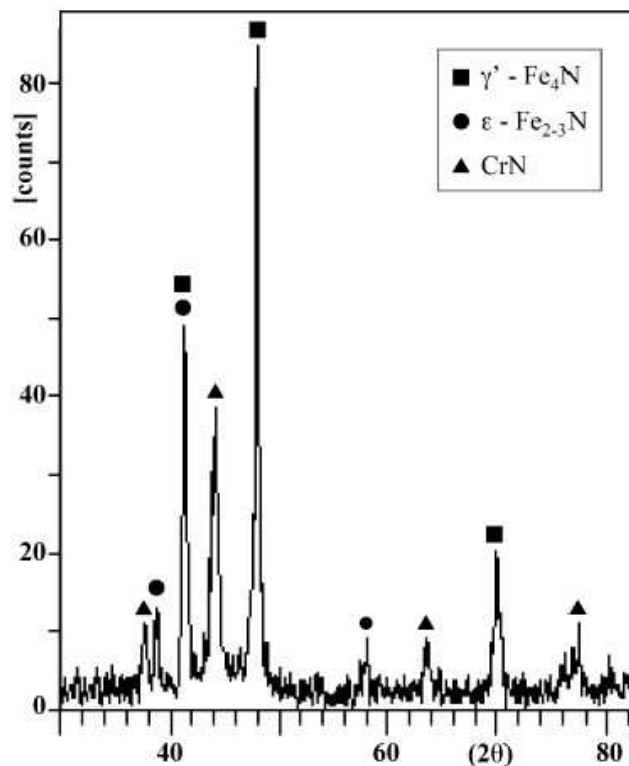


Figura 6. Espectro de difração de raios-X na superfície nitretada a 560°C.

Os perfis de dureza obtidos nesta condição, apresentados na Figura 7, mostram um intenso potencial de endurecimento para todas as temperaturas de nitretação. Este endurecimento é consequência da precipitação fina e homogênea de nitretos na Zona de difusão^(8,9) atingindo o valor máximo de 1.560 HV. É importante salientar que quando o substrato é revenido em temperaturas superiores a de nitretação, não apenas se atinge um máximo de endurecimento com também o endurecimento máximo se mantém por toda a extensão da Zona de Difusão apresentado uma forma plana. A profundidade da camada nitretada aumenta com o

aumento do tempo de nitretação. Outra característica importante é a forte queda de dureza após a região de endurecimento máximo, até atingir a dureza do substrato. Este comportamento é consequência da forte interação entre o cromo e o nitrogênio,^(10,11) responsável por reações complexas na interface de nitretação, como apresentado em trabalho anterior.⁽⁶⁾

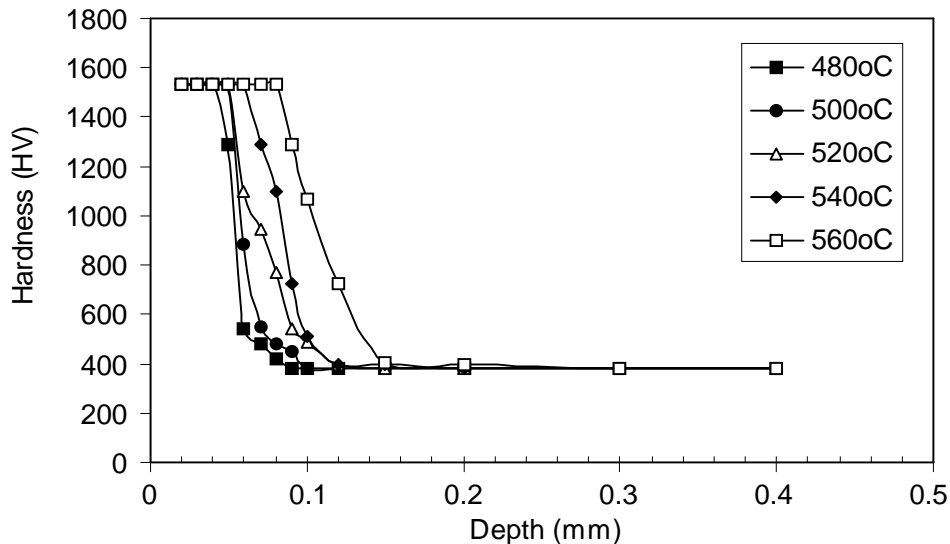


Figura 7. Perfis de endurecimento obtidos após a nitretação por 4 horas em diferentes temperaturas. Substrato revenido a 580°C.

Estes resultados mostram ainda que não ocorre modificação na dureza do substrato nas diferentes temperaturas de nitretação, mantendo-se em 390 HV. Este comportamento é consequência da maior temperatura de revenimento utilizada para o substrato no tratamento térmico.⁽⁵⁾

4 CONCLUSÕES

Os parâmetros de tratamento térmico e nitretação sob plasma devem ser otimizados de forma a atingir a máxima resposta ao endurecimento superficial. Considerando a aplicação em moldes para injeção de polímeros, que necessita de substratos com dureza próxima de 50 HRC, a nitretação sob plasma deve ser realizada em temperaturas inferiores a 520°C. Para substratos revenidos a 520°C, com dureza inicial de 500 HV, a nitretação promove um intenso endurecimento para tempos de até 4 horas. Aumentando o tempo de nitretação para 16 horas o potencial máximo de endurecimento não é mais atingido por consequência da queda de dureza do substrato por efeito do envelhecimento que ocorre simultaneamente.

Quando a dureza inicial do substrato é diminuída para 36 HRC, após revenimento a 580°C, obtém-se o máximo benefício da nitretação com relação ao envelhecimento. Para as temperaturas de nitretação utilizadas neste trabalho a superfície é composta de uma camada de compostos, camada branca, seguida da Zona de Difusão. A Zona de Difusão apresenta uma interface plana com o substrato, resultado do mecanismo de crescimento no processo de nitretação. A dureza máxima exibe um comportamento plano por toda a extensão da Zona de Difusão e atinge um valor de 1.560 HV.



REFERÊNCIAS

- 1 UNTERWISER, P.M., BOYER, H.E., KUBBS, J.J., "Heat Treater's Guide: Standards Practices and Procedures for Steels", Ed. ASM, 257 p., 1983.
- 2 XI, Y., LIU, D., Han, D., "Improvement of Corrosion and Wear Resistances of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using Plasma Nitriding at Low Temperature", Surface and Coatings Technology, V. 202, pp. 2577-2583, 2008.
- 3 LI, C.X., BELL, T., "Corrosion Properties of Plasma Nitrided AISI 420 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% NaCl Aqueous Solution", Corrosion Science, V. 48, pp. 2046-2049, 2006.
- 4 TUCKART, W., INSAUSTI, J., FORLERER, E., LURMAN, L., „Sliding Behaviour of Ion Nitrided AISI 420 Stainless Steel", Surface Engineering, V. 21, pp. 463-468, 2005.
- 5 PINEDO, C. E. & MONTEIRO, W. A., "Surface Hardening by Plasma Nitriding on High Chromium Alloy Steel", Journal of Materials Science Letters, V. 20, N° 2, pp: 147-149, 2001.
- 6 PINEDO, C. E. & MONTEIRO, W. A., "On the Kinetics of Plasma Nitriding a Martensitic Stainless Steel Type AISI 420", Surface and Coatings Technology, V. 179, pp: 119-123, 2004.
- 7 HONEYCOMBE, R.W.K., Structure and Strength of Alloy Steels, Climax Molibdenium Co Ltd, 36p. 1973.
- 8 STAGNO, E., PINASCO, M.R., IENCO, M.G., PALOMBARINI, G.F., BOCHINI, J., Behaviour of Sintered 410 Low Carbon Steel Towards ion Nitriding", Journal of Alloy Compounds, V. 247, pp. 172-179, 1997.
- 9 MARKEV, K., COOPER, C.V., GIESSEN, B.C., "Observation of Compound Layer With Very Thin Friction Coefficient in ion-Nitrided Martensitic 410 Stainless Steel", Surface and Coatings Technology, V. 99, pp. 229-233, 1998
- 10 JACK, D. H. – "Nitriding", Heat Treatment'73, Proc. Conf., London, UK, 12 - 13 December, p. 39-50, 1973.
- 11 LIGHTFOOT, J. & JACK, D. H – "Kinetics of nitriding With and Without Compound layer Formation", Heat Treatment'73, Proc. Conf., London, UK, 12 - 13 December, p. 59-65, 1973.