

Avaliação dos parâmetros de nitretação por laser de CO₂ no aço maraging 18Ni (300) para melhoria da resistência à oxidação

João Paulo Giacomelli¹

Filipe Estevão de Freitas¹

Adriano Gonçalves dos Reis²

Aline Capella de Oliveira¹

Vanessa Ribeiro dos Santos¹

Danieli Aparecida Pereira Reis^{1*} 

Resumo

O objetivo deste trabalho foi a avaliação dos parâmetros de nitretação por laser para o aumento da resistência a oxidação do aço *Maraging* 300 solubilizado. Para verificar as mudanças em suas propriedades, as amostras foram nitretadas por laser. Para a caracterização e análise fractográfica do material foram utilizadas técnicas de termogravimetria (TGA), microscopia óptica, difratometria de raios X e dureza, antes e após o tratamento de nitretação, a fim de comparar os ganhos em propriedade mecânica e térmica do material. As amostras foram nitretadas com laser de CO₂ com comprimento de onda de 10,6 μm e uma máxima potência de 100 W, com velocidade de 10 mm/s e 20 mm/s. Os resultados foram positivos quanto à formação de uma camada nitretada, menor índice de oxidação além de um real ganho em resistência a oxidação quando submetidas a análises termogravimétricas, especialmente para a amostra nitretada com velocidade de 20 mm/s no laser e sobreposição de 50% entre os passes, onde o ganho de massa (devido à oxidação) ficou na ordem de quatro vezes menor que a amostra controle.

Palavras-chave: Aço maraging; Oxidação; Nitretação; Laser CO₂.

Evaluation of CO₂ laser nitretation parameters on maraging 18Ni steel (300) to improve oxidation resistance

Abstract

The objective of this study was to validate the laser nitriding process to increase the oxidation resistance of solubilized Maraging 300 steel. In order to verify changes in their properties, specimens were laser-nitrided, with a laser beam. For the characterization and fractographic analysis of the material techniques of thermogravimetry, optical microscopy, X-ray diffraction, and hardness were used before and after the nitriding treatment in order to compare the gains in mechanical and thermal property of the material. The samples were treated by CO₂ laser with 10.6 μm wave-length and 100 W of power, the speeds used were 10 mm/s and 20 mm/s. The results were positives in relation to the formation of a nitrided layer, less oxidation rates in addition to a improvement in oxidation resistance when subjected to thermogravimetric analysis, especially for the sample submitted to nitriding in a laser speed of 20 mm/s with 50% overlap between passes, where the mass gain (due to oxidation) was in the order of four times smaller than the control sample.

Keywords: Maraging steel; Oxidation; Nitriding; CO₂ laser.

1 Introdução

O aço Maraging 300, uma liga de Ni-Co-Mo-Ti de ultra-alta resistência, já vem sendo amplamente utilizado em muitos outros países no setor aeroespacial para a produção, principalmente, de envelopes motores

de veículos espaciais e componentes estruturais de aeronaves [1].

Devido às dificuldades de importação de alguns de seus elementos de liga e devido as medidas impostas

¹Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, SP, Brasil.

*Autor correspondente: danieli.reis@unifesp.br



pelo governo brasileiro, a utilização do aço maraging no passado não era possível, sendo necessárias outras soluções para a sua substituição como, por exemplo, o aço 300M que foi desenvolvido no Brasil para este propósito. Ainda que suas características mecânicas atendessem os requisitos para aplicação na indústria aeroespacial, estes aços não possuíam todas as vantagens do Maraging 300 por serem mais caros e de difícil processabilidade [2,3]. Com novas políticas de importações que viabilizaram a utilização do Maraging 300 em território nacional, o seu estudo se tornou de grande interesse para órgãos governamentais e empresas do ramo espacial, sendo assim, os estudos envolvendo este material que apresenta uma alta resistência mecânica sem perder sua maleabilidade, vêm sendo amplamente difundidos [4].

Esforços vêm sendo aplicados principalmente no sentido de proteção a oxidação, uma vez que este material apresenta uma grande afinidade com o oxigênio. Estudos comprovaram ainda que o tratamento de nitretação por plasma neste material é suficiente para promover um ganho real em suas propriedades, principalmente em resistência a oxidação [5,6]. Quando aplicado em temperaturas até 480 °C o aço maraging possui uma taxa de oxidação estável, porém quando aplicado em temperaturas mais altas o aço maraging perde esta propriedade e estas taxas sobem gradativamente com o aumento da temperatura, apresentando uma alta taxa de oxidação a partir de 600 °C [7-9].

A nitretação surge então como alternativa de proteção superficial para melhorar tal deficiência do aço. Estudos comprovam a eficiência da tocha de plasma na produção de energia para a nitretação da camada externa do material além de promover um endurecimento superficial no aço após o processo, porém o tratamento com laser ainda é algo pouco estudado no maraging [5]. Desta forma, objetiva-se neste trabalho avaliar dos parâmetros de nitretação por laser para o aumento da resistência a oxidação do aço Maraging 300 solubilizado.

2 Materiais e métodos

O aço Maraging foi recebido na forma de uma chapa de 200 x 200 mm e 12 mm de espessura, foram retiradas as amostras dessa chapa de modo a aproveitar a sua espessura e minimizar a perda de material durante esta etapa. Ao final dos cortes realizados por eletroerosão, as amostras ficaram com 12 x 50 x 3 mm. Posteriormente as amostras foram solubilizadas a 820 °C por 1 hora, depois lixadas com lixa de SiC de 320 mesh e limpas em ultrassom

com acetona. A composição nominal (% peso) do aço Maraging 18Ni (300) utilizado neste trabalho corresponde a 19,00 % Ni, 9,37 % Co, 4,94 % Mo e 0,64 % Ti.

O tratamento superficial de nitretação foi realizado utilizando um equipamento de laser contínuo de CO₂ (Synrad, modelo Ti 100) com cabeçote de deflexão (scanhead, Raylase, miniscan 14) com um comprimento de onda de 10,6 µm e potência máxima de 100 W. O gás utilizado foi o N₂ (5.0 analítico), que foi injetado através de um difusor cilíndrico representado em corte na Figura 1, com pressão de saída de 2 bar. O gás permaneceu confinado ao redor da amostra.

Esta configuração possibilitou uma atmosfera rica em gás nitrogênio em toda a região onde a amostra foi fixada através no dispositivo de porta amostras, minimizando assim possíveis diferenças nas concentrações de N₂ das trilhas percorridas pelo laser. As condições de tratamento por laser CO₂ realizadas no aço maraging são listadas na Tabela 1.

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X, perfilometria óptica, microscopia óptica, análise de microdureza e termogravimetria (TGA).

A técnica de difratometria de raios X foi empregada para identificação das fases presentes na estrutura do material. Utilizou-se um difratômetro com fonte de radiação CuK-α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e um intervalo angular em 2θ de 35° a 90° à 5,0° por minuto de velocidade e 0,02° de passo. A análise foi realizada em temperatura ambiente com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O ataque químico utilizado nas amostras para as análises de microscopia óptica foi de cloreto férrico 10%. Realizou-se a medição do perfil de dureza Vickers utilizando uma linha perpendicular a partir da superfície, efetuando-se uma média de três medições para cada ponto com uma carga de 100 gf (HV 0,1). As análises de TGA foram realizadas na temperatura de 600 °C mantida constante por 7 horas.

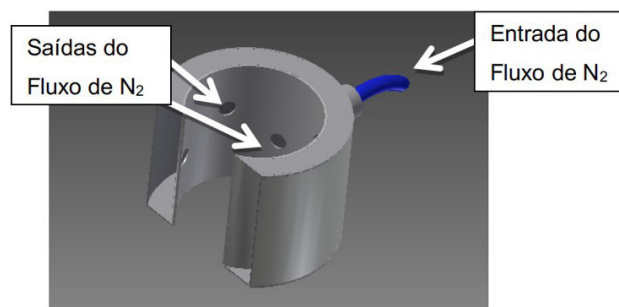


Figura 1. Representação do difusor para distribuição do gás N₂ durante a nitretação por laser CO₂.

Tabela 1. Condições de tratamento por laser CO₂ realizadas no aço maraging

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Trilha (µm)	Sobreposição (%)
1	100	10	160	0
2	100	10	80	50
3	100	20	80	50

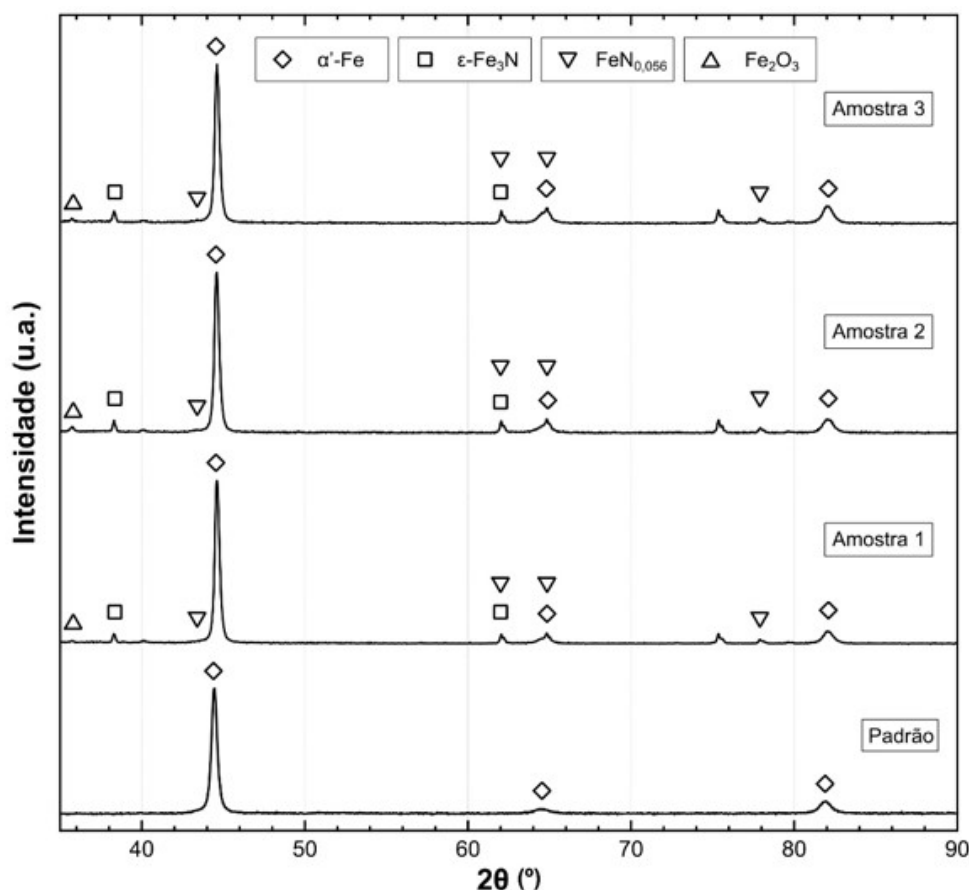


Figura 2. Difratogramas de raios X do aço maraging 300 após nitretação por laser CO₂.

3 Resultados e discussões

3.1 Difractometria de raios X

As três amostras nitretadas foram analisadas por difratometria de raios X (Figura 2) para identificação das fases bem como avaliação do surgimento de nitretos e óxidos. Para comparação dos resultados é apresentada uma amostra padrão não nitretada de maraging 300. Foi possível observar o surgimento de nitretos nas três amostras nitretadas.

O difratograma das amostras apresentam picos característicos de uma estrutura martensítica, α' -Fe (110), (200) e (211). Nos tratamentos de menor velocidade, picos correspondentes à fase austenita, γ -Fe, foram observados devido a passagem do laser a uma baixa velocidade e, conseqüentemente, um maior tempo de tratamento seguido de resfriamento ao ar, que favoreceu o mecanismo de reversão da fase martensítica para austenítica. Em todas as amostras tratadas foram encontradas a fase ϵ -Fe₃N.

Camadas nitretadas contendo a fase ϵ -Fe₃N aumentam a dureza superficial e promovem uma barreira para a difusão de oxigênio dentro da liga, reduzindo a taxa de oxidação e, conseqüentemente, melhorando o comportamento mecânico em elevadas temperaturas [10]. A fase FeN_{0,056} é uma fase de não equilíbrio, resultado da segregação do nitrogênio durante a refusão por laser [11].

Tabela 2. Valores de rugosidade medidos em perfilômetro óptico

Amostra	Ra [nm]	Rq [nm]	Rt [μ m]
1	354,92	454,31	5,94
2	530,14	668,19	6,39
3	523,76	655,15	5,91
Padrão	96,33	141,19	4,18

3.2 Perfilometria óptica

O mapeamento por perfilometria óptica foi realizado para avaliar a qualidade da superfície nitretada. Foram medidas as rugosidades médias (Ra), rugosidades quadráticas (Rq) e as rugosidades máximas (Rt) das três amostras e outra solubilizada e não nitretada (amostra padrão). A Tabela 2 apresenta os valores de rugosidade.

A rugosidade média (*Roughness Average* - Ra) representa a média aritmética dos valores absolutos dos pontos do perfil de rugosidade em relação ao plano médio da amostra. Ra é o parâmetro de medição de rugosidade mais utilizado e representa uma média; se um pico ou vale atípico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grandes alterações, ocultando esse tipo de defeito [12]. A rugosidade média quadrática (*Root Mean Square Roughness* - Rq) é definida como a raiz quadrada da média dos quadrados dos pontos do perfil efetivo em relação ao plano médio.

Comparado com Ra, este parâmetro demonstra um peso sobre valores altos, evidenciando os picos e vales, pois eleva ao quadrado esses valores. É utilizado em superfícies onde a detecção de picos ou vales se torna importante, porém, assim como o Ra, o Rq não define a forma das irregularidades [13]. A profundidade total da rugosidade (Rt) é definida como a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo dentro do comprimento total de avaliação. Como esse parâmetro considera todo o comprimento de avaliação é possível obter, por exemplo, informação de deterioração da superfície vertical da amostra. A desvantagem é que o Rt pode propiciar uma representação errônea da superfície, pois avalia erros, os quais, muitas vezes, não representam a superfície como um todo [14].

Foi possível observar a diferença entre as rugosidades na amostra não nitretada (padrão) e nas amostras nitretadas, porém entre as amostras 2 e 3 não houve uma grande diferença de rugosidade na camada nitretada, fato este que pode ser atribuído ao mesmo padrão de trilha percorrida pelo laser (ambas com 50% de sobreposição) diferindo apenas em suas velocidades.

A Figura 3 apresenta as imagens topográficas 2D e 3D da superfície da amostra 1, nesta análise topográfica os picos são apresentados em tons de vermelho, os vales em tons azul e o substrato é apresentado em tons de verde. A grande presença de colorações laranja e vermelhas nesta amostra está correlacionada ao aumento na rugosidade obtido nestas condições de nitretação.

A Figura 4 mostra a análise topográfica da amostra 2, nesta análise os tons de azul são mais expressivos, juntamente com tons de laranja. Esta maior diferença entre picos e vales foi observada também nos maiores valores de rugosidade encontrados nesta amostra em relação a todas as outras analisadas.

Como era esperado na amostra 3, que teve seus valores de rugosidade próximos aos da amostra 2, também houve grandes diferenças entre picos e vales, porém diferente da amostra 2, esta não apresentou uma grande concentração da coloração azul (vales) e sim das colorações laranja e vermelha (picos). Este padrão de cores é apresentado na Figura 5.

A amostra solubilizada e não nitretada (padrão) apresentou os menores valores de rugosidades, e não houve

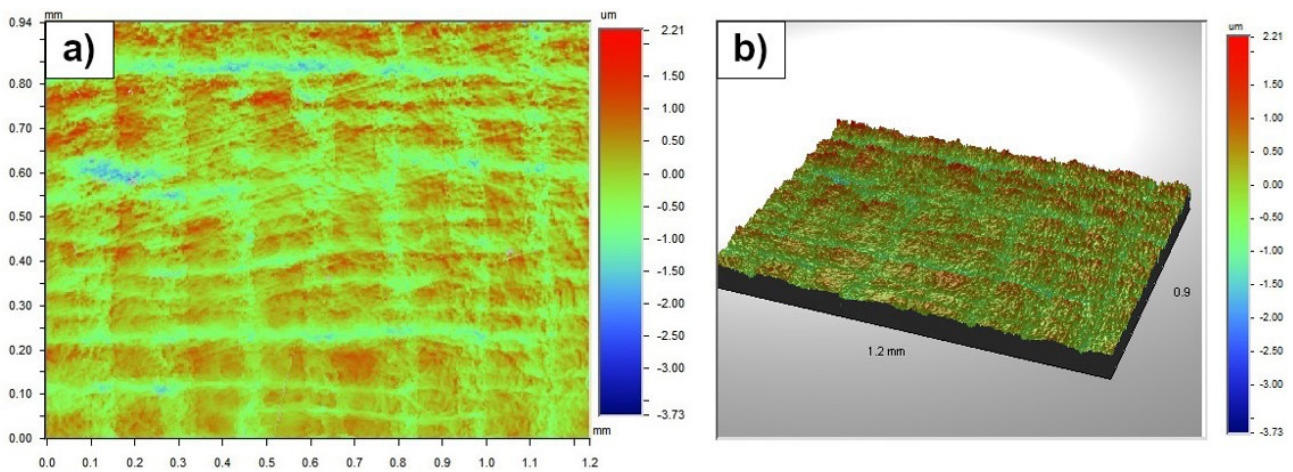


Figura 3. Imagens topográficas obtidas no modo 2D (a) e 3D (b) da amostra 1.

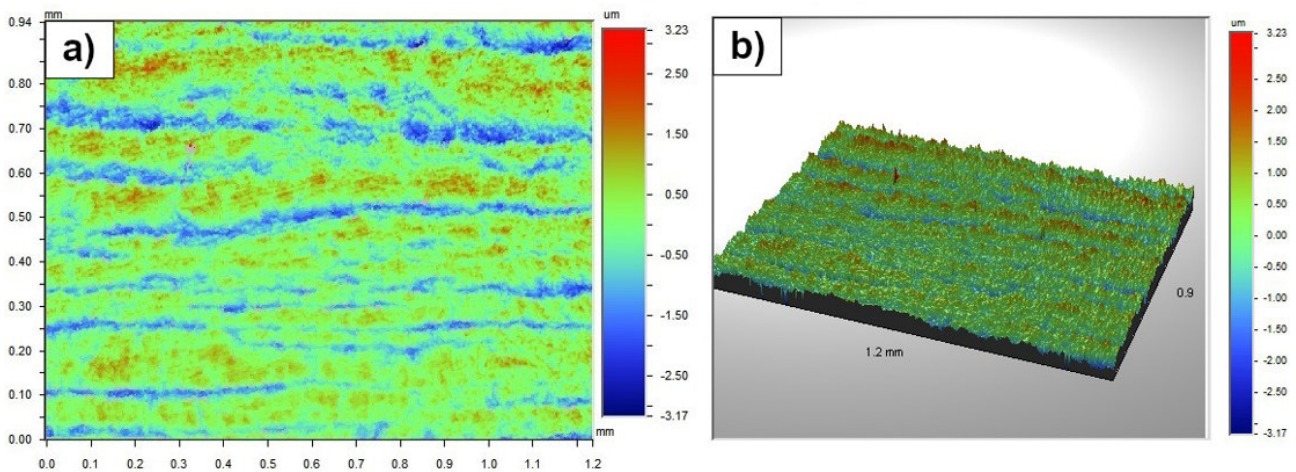


Figura 4. Imagens topográficas obtidas no modo 2D (a) e 3D (b) da amostra 2.

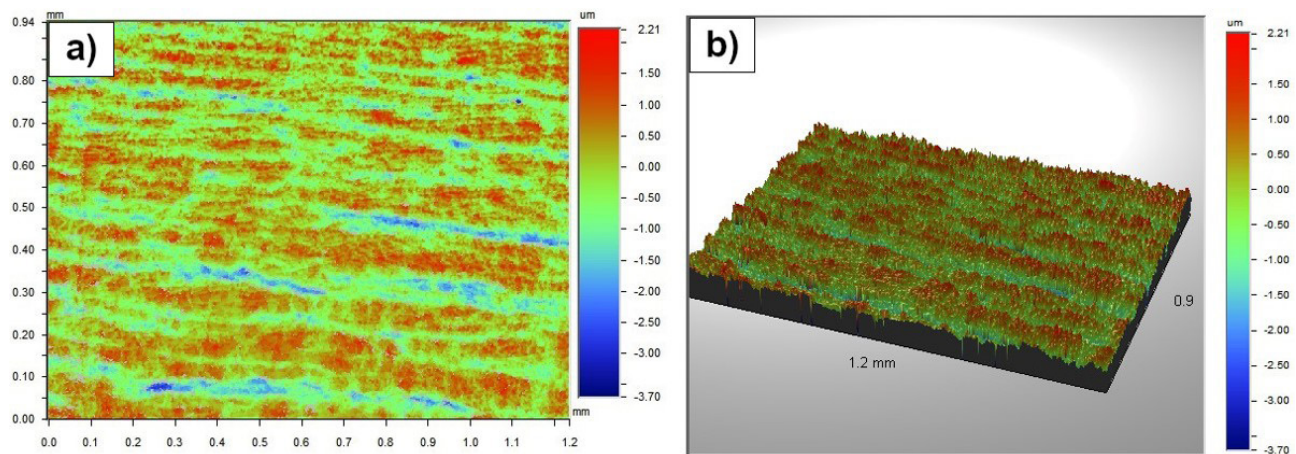


Figura 5. Imagens topográficas obtidas no modo 2D (a) e 3D (b) da amostra 3.

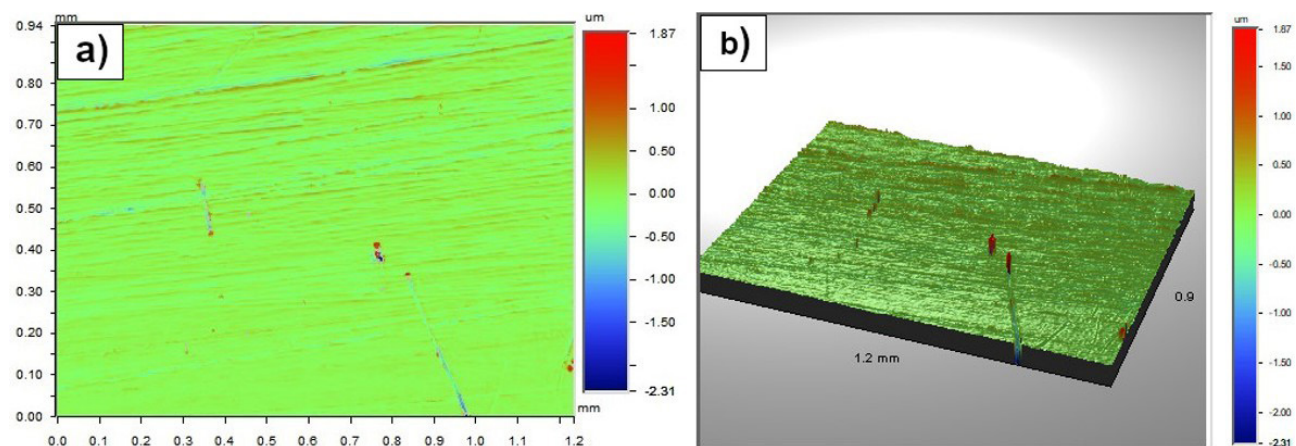


Figura 6. Imagens topográficas obtidas no modo 2D (a) e 3D (b) da amostra padrão.

a identificação de vales nem picos em tamanhos expressivos e as imagens topográficas da Figura 6 tem praticamente domínio da coloração verde em sua estrutura.

Em perfilometria óptica, muitas vezes, a presença de vales pode ser entendida como sendo micro trincas ou pequenos poros superficiais [13], porém para confirmar a maior presença destes defeitos nas condições de nitretação da amostra 2 uma análise de microscopia óptica foi realizada.

3.3 Microscopia óptica

A Figura 7 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica do aço maraging 300, das três amostras nitretadas e da amostra padrão.

Foi possível observar nas quatro imagens apresentadas na Figura 7 a presença de riscos paralelos nas amostras, estes riscos eram esperados devido a preparação metalográfica antes do tratamento de nitretação por laser. Os riscos em menor número e não paralelos aos demais podem ser entendidos como sendo trincas superficiais provocadas na camada pelo superaquecimento localizado devido a uma velocidade de nitretação mais baixa ou a sobreposição das

trilhas, por este motivo a maior presença destas trincas está justamente na condição da amostra 2 (velocidade de 10 mm/s com sobreposição de 50% das trilhas).

Realizou-se a análise por microscopia óptica das amostras cortadas em perfil e preparadas metalograficamente (Figura 8). Estas imagens mostram a espessura da camada bem como a condição do substrato do material após tratamento.

A microscopia de perfil da amostra 1 após ataque químico revelou a camada nitretada e a presença de incrustações em todo o substrato do material. Pode ser verificado nestas imagens a maior profundidade da camada nitretada na amostra 2, conforme verificado pela perfilometria óptica. A amostra 3 apresentou a menor espessura de camada nitretada dentre estas três condições analisadas.

Foi possível observar ainda que a microestrutura lamelar típica dos aços maraging não sofreu alterações no substrato das três amostras, se mantendo semelhante à condição de controle. Somente na amostra 2 houve a presença de uma região maior afetada termicamente (ZTA - zona termicamente afetada) que pode ter tido suas características metafísicas comprometidas devido ao maior tempo de exposição ao calor/laser.

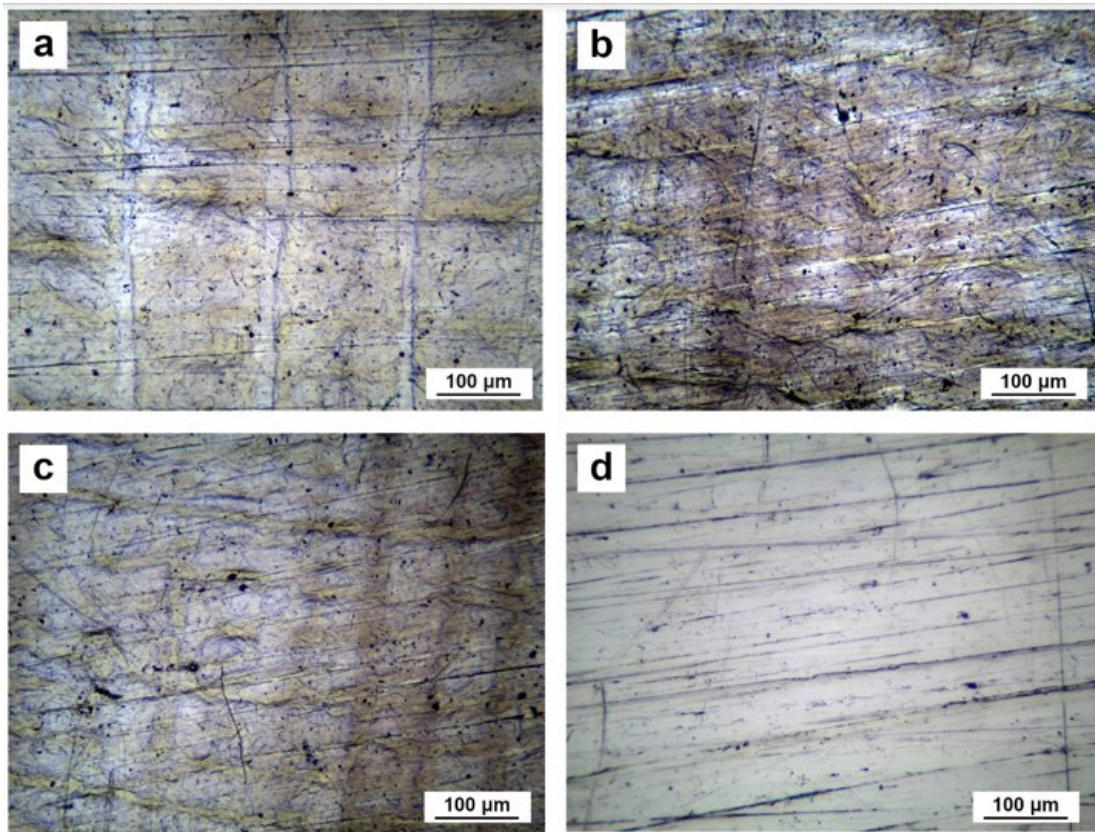


Figura 7. Imagens obtidas por microscopia óptica de topo na camada nitretada das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e padrão (d).

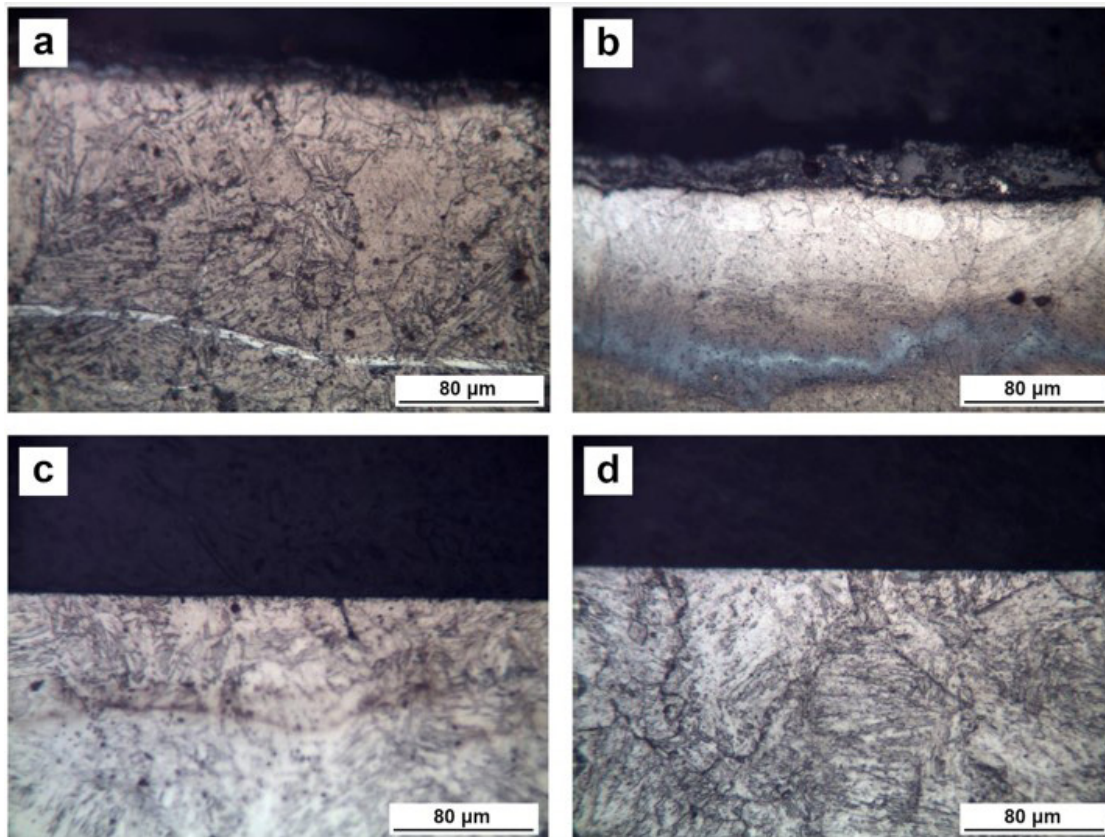


Figura 8. Imagens obtidas por microscopia óptica de perfil na camada nitretada das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e padrão (d).

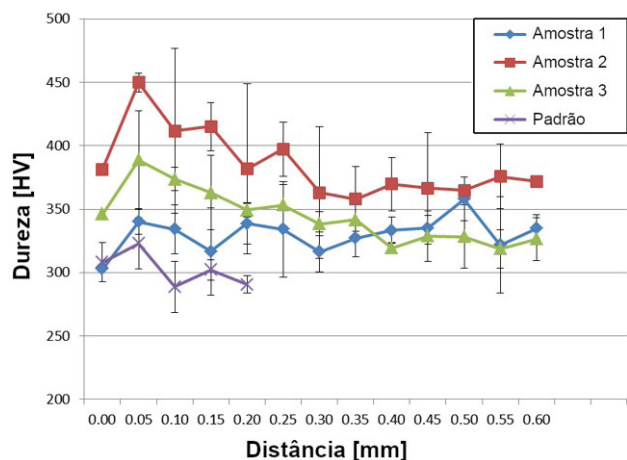


Figura 9. Comparação dos valores de dureza das amostras 1, 2, 3 e padrão.

3.4 Dureza

A Figura 9 apresenta o perfil de dureza das amostras analisadas no presente trabalho.

O valor da dureza média na amostra padrão ensaiada foi de 300 ± 6 [HV] como mostra a Figura 9. Este valor é compatível com o valor de dureza encontrado na literatura para o aço maraging 300 solubilizado, 330 ± 5 [HV] [9]. Pode-se observar na Figura 9 um aumento na dureza do material após a nitretação por laser, mesmo na região da zona fundida do material (próximo a 0,05 mm).

Analisando a Figura 9 observa-se que a amostra 1 apresenta os menores valores de dureza, isso pode ter ocorrido devido a pequena área da camada nitretada, identificada por microscopia óptica do perfil da amostra. A amostra 2 foi a condição com as maiores durezas encontradas, devido a menor velocidade de tratamento de laser em relação a amostra 3 e a sobreposição das trilhas em relação a amostra 1. Na amostra 3 as medidas de dureza apresentaram-se de forma semelhante a amostra 1, onde as indentações foram tomadas na região de transição entre a zona fundida e a ZTA, e por isso houve uma proximidade nas medidas destas duas amostras.

3.5 Análise de termogravimetria (TGA)

A análise de termogravimetria (TGA) foi realizada para avaliar se a camada nitretada formada promoveu melhoria significativa na resistência à oxidação do aço maraging 300.

Na Figura 10 é apresentado um gráfico com os valores encontrados na análise de termogravimetria (TGA), juntamente com o valor para uma amostra de material padrão não nitretado em uma isotérmica a 600 °C por 7 horas.

Foi possível verificar uma queda inicial na massa durante o aquecimento do equipamento, esta queda foi devido a desidratação do material e da balança, sendo o valor interessante para análise a partir do menor valor medido até o último.

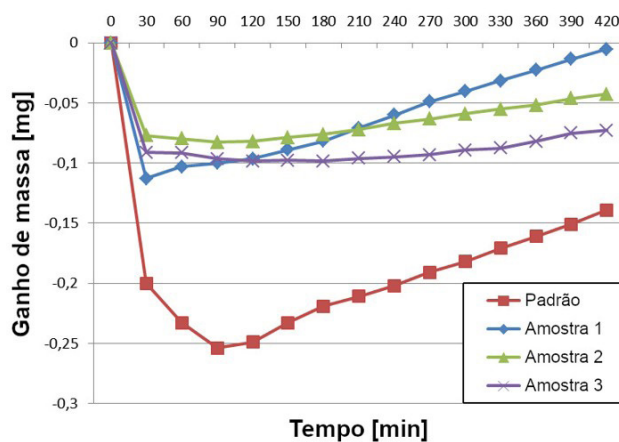


Figura 10. Gráfico contendo valores de ganho de massa em análise realizada por TGA nas amostras 1, 2, 3 e padrão.

Quando analisado a diferença de massa entre o início do ganho de massa e o final do ensaio (oxidação) entre a amostra 1 e a amostra controle observou-se uma ineficiência da camada nitretada para esta condição, pois a diferença entre as duas amostras se manteve muito próxima, na ordem de 0,1 mg em ambos os casos.

Já nas condições nitretadas nas amostras 2 e 3 observou-se um ganho em resistência à oxidação, já que a diferença entre valores para estas amostras ficaram menores que na amostra padrão. A amostra 3 foi a que apresentou a maior resistência, sendo o seu aumento de massa na ordem de aproximadamente 0,025 mg apenas contra aproximadamente 0,050 mg da amostra 2. Este fato pode ser explicado pela amostra 2 ter sido aquela que apresentou mais trincas, verificado na análise por perfilometria óptica. E mesmo apresentando a maior camada nitretada, as trincas na camada protetora contribuíram para um aumento na oxidação do material durante a análise de TGA. A maior velocidade do laser durante a nitretação da amostra 3, 20 mm/s, promoveu uma camada sem trincas e a sobreposição de 50% entre os passes do laser resultou em uma camada nitretada mais homogênea e por isso com maior resistência a oxidação.

4 Conclusões

Avaliou-se os parâmetros de nitretação por laser para o aumento da resistência a oxidação do aço Maraging 300 solubilizado, conduzindo-se às seguintes conclusões:

- A análise por difratometria de raios X mostrou a presença de nitretos nas condições das amostras tratadas.
- Na análise de rugosidade, observou-se um aumento da rugosidade de todas as amostras após o tratamento por laser. Isso ocorreu devido à modificação superficial característica do processamento por laser. Também verificou-se um aumento mais significativo da rugosidade nas amostras com sobreposição do feixe de laser de 50%.

- O tratamento por laser gerou trincas superficiais em todas as amostras nitretadas. Verificou-se que as amostras 2 e 3 apresentaram, respectivamente, a maior e menor espessura da camada nitretada dentre as condições analisadas. Somente na amostra 2 houve a presença de uma zona termicamente afetada que pode ser atribuído ao maior tempo de exposição ao laser. Em todas amostras observou-se uma microestrutura lamelar típica dos aços maraging e que o tratamento por laser não alterou a microestrutura.
- A rápida interação entre laser de CO₂ e o aço maraging 300 não foi suficiente para que ocorresse toda a cinética de envelhecimento deste aço, mantendo seu valor de dureza perto dos valores encontrados na literatura para o material solubilizado (331 ± 5 HV). Houve, relativamente, um pequeno aumento da dureza na zona termicamente afetada (em torno de 400 HV) devido à presença de precipitados, porém estes foram pontuais sem que houvesse um

envelhecimento homogêneo e completo nesta região. Desta forma, caso altas durezas sejam requeridas na aplicação do aço maraging 300, um tratamento de envelhecimento convencional ainda se faz necessário se este for submetido a uma nitretação por laser.

- Embora as três condições de nitretação por laser testadas tenham apresentado relativo ganho em resistência à oxidação comparadas com a amostra padrão, a condição de tratamento utilizada na amostra 3, com potência de 100 W, velocidade de 20 mm/s e sobreposição de 50%, foi aquela que apresentou maior resistência a oxidação pela análise de TGA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), processo 403070/2016-3, pelo apoio financeiro.

Referências

- 1 Shetty K, Kumar S, Rao PR. Ion-nitriding of Maraging steel (250 Grade) for Aeronautical application. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008;100(6):062013.
- 2 Reis AG, Reis DAP, Moura C No, Barboza MJR, Silva CRM, Piorino F No, et al. Influence of laser treatment on the creep of the Ti-6Al-4V Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2011;42:3031-3034.
- 3 Freitas FE, Briguente FP, Reis AG, Vasconcelos G, Reis DAP. Investigation on the microstructure and creep behavior of laser remelted thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*. 2019;369:257-264.
- 4 Abdalla AJ, Santos D, Vasconcelos G, Baggio-Scheid VH, Silva DF. Changing in Fatigue Life of 300 M Bainitic Steel After Laser Carburizing and Plasma Nitriding. *MATEC Web of Conferences*. 2018;165:21002.
- 5 Freitas FE, Reis AG, Reis DAP. Evaluation of creep behavior of Ti-6Al-4V alloy with thermal barrier coating deposited by air plasma spray. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2019;16(esp):45.
- 6 Reis AG, Reis DAP, Abdalla AJ, Otubo J, Couto AA, Piorino F No. Hot tensile behavior and fracture characteristics of a plasma nitrided maraging 300 steel. *Materials Science Forum*. 2017;899:436-441.
- 7 Reis AG, Reis DAP, Abdalla AJ, Couto AA, Otubo J. An in situ high-temperature X-ray diffraction study of phase transformations in maraging 300 steel. *Defect and Diffusion Forum*. 2017;371:73-77.
- 8 Reis AG, Reis DAP, Abdalla AJ, Couto AA, Otubo J. Short-term Creep Properties and Fracture Surface of 18Ni(300) Maraging Steel Plasma Nitrided. *Materials Research*. 2017;20:2-9.
- 9 Reis AG, Reis DAP, Abdalla AJ, Otubo J. High-temperature creep resistance and effects on the austenite reversion and precipitation of 18 Ni (300) maraging steel. *Materials Characterization*. 2015;107:350-357.
- 10 Reis AG, Reis DAP, Abdalla AJ, Couto AA, Otubo J. Short-term creep properties and fracture surface of 18 Ni (300) maraging steel plasma nitrided. *Materials Research*. 2016;20(suppl 20):1-8.
- 11 Panfil D, Kulka M, Wach P, Michalski J. Microstructure and wear resistance of gas-nitrided steel after laser modification. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2017;85(1):12-20.
- 12 Vakis AI, Yastrebov VA, Scheibert J, Nicola L, Dini D, Minfray C, et al. Modeling and simulation in tribology across scales: an overview. *Tribology International*. 2018;125:169-199.
- 13 Bhardwaj T, Shukla M. Direct metal laser sintering of maraging steel: effect of building orientation on surface roughness and microhardness. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(9):20485-20491.
- 14 Cabeza M, Castro G, Merino P, Pena G, Román M. Laser surface melting: a suitable technique to repair damaged surfaces made in 14 Ni (200 grade) maraging steel. *Surface and Coatings Technology*. 2012;212:159-168.

Recebido em: 4 Jun. 2020

Accito em: 5 Nov. 2020