

# MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE AÇOS FERRAMENTA POR NITRETAÇÃO SOB PLASMA PULSADO

Sandro Diniz de Oliveira <sup>1</sup>  
Geleci Ribeiro da Silva <sup>2</sup>  
Carlos E. Pinedo <sup>3</sup>

Os aços ferramenta são amplamente utilizados na indústria metal/mecânica na fabricação de ferramentas que abrangem operações de: corte/conformação a frio e a quente, fundição de ligas não ferrosas e injeção de polímeros. A fabricação destes ferramentais utiliza os mais diferentes tipos de aços ferramenta, específicos para cada tipo de operação.

Na utilização de aços ferramenta, o desgaste é um dos fatores mais importantes que conduz ao fim de vida de ferramentas. Portanto, a vida de uma ferramenta e sua integridade depende principalmente das propriedades mecânicas da sua superfície. A Nitretação é um dos processos utilizados para otimizar a vida de ferramentas. Este trabalho pretende apresentar o processo de Nitretação sob Plasma Pulsado como um tratamento eficaz para a modificação superficial de aços ferramentas, com vantagens em relação aos tratamentos convencionais de nitretação gasosa ou líquida.

Os resultados mostram que a nitretação por plasma produz superfícies com boas características de dureza e microestrutura. O controle dos parâmetros de nitretação pode conduzir a superfícies nitretadas com diferentes microestruturas em um mesmo tipo de aço. Vantagens com relação a nitretação de aços inoxidáveis e endurecidos por precipitação também são mostradas.

Palavras-chave: Aços Ferramenta, Nitretação por Plasma, Endurecimento.

---

Trabalho apresentado no “1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes”, 29 – 30 de outubro de 2003. São Paulo/SP.

- (1) Mestre em Engenharia, Embraer-Liebherr Equipamentos do Brasil S/A.
- (2) Técnico Metalurgista. Anteriormente na Universidade de Mogi das Cruzes.
- (3) Professor Doutor da Universidade de Mogi das Cruzes e Pesquisador do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas/UMC. Diretor Técnico da *HEAT TECH* - Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfície Ltda.

## 1. INTRODUÇÃO

Operações de conformação, fundição e corte são extensivamente utilizadas na produção de componentes, particularmente pela indústria automobilística. Estes processos, tais como: fundição sob pressão, forjamento, extrusão, corte de chapas, corte por remoção de cavaco, entre outros, necessitam de ferramental apropriado, fabricados a partir de aços desenvolvidos especialmente para cada aplicação de modo a atingir o desempenho desejado. Em praticamente todos os processos citados, a principal causa de fim de vida de ferramenta é o desgaste da cavidade ou da face de corte [1,2].

A engenharia de superfície tem crescido em todo o mundo como um método alternativo de elevar as propriedades tribológicas de materiais convencionais, em busca de uma elevação no desempenho de ferramentais. Processos como nitretação, revestimentos, difusão, laser, entre outros, estão em uso ou em desenvolvimento. O processo de nitretação é extensivamente empregado na modificação da superfície de ferramentas e o uso da Nitretação sob Plasma é um método alternativo que pretende manter em destaque este tratamento termoquímico [3-8].

A nitretação é um tratamento termoquímico que eleva a dureza da superfície, a resistência à fadiga, a resistência ao desgaste e a corrosão dos aços. Este tratamento é realizado em baixas temperaturas, na região monofásica da ferrita, sem a presença de transformação de fase [9]. As modificações que ocorrem na superfície nitretada são entendidas com o uso do diagrama de fases Ferro-Nitrogênio [10]. Nas temperaturas de processo a solubilidade máxima de nitrogênio na matriz ferrítica é de 0,1% em massa. Quando o teor de nitrogênio excede este valor, ocorre a formação de nitretos. O primeiro nitreto a se formar é o nitreto tipo  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N, Tetragonal, estável até aproximadamente 6,1 % em massa de nitrogênio. Acima deste teor, ocorre a formação do nitreto tipo  $\epsilon$ - Fe<sub>2-3</sub>N, Hexagonal. Em geral, a superfície nitretada é vista no microscópio óptico como tendo uma camada de compostos, camada branca, na região mais externa da superfície, seguida pela zona de difusão.

Os processos de nitretação tradicionalmente utilizados na indústria, classificados de acordo com o meio nitretante, são a Nitretação Gasosa com Amônia e a Nitretação em Banho de Sais. Entretanto, estes processos são limitados com relação ao controle sobre a metalurgia da superfície nitretada, na manutenção da integridade superficial e possuem restrições do ponto de vista ambiental e da saúde humana. Berghaus foi o pioneiro em propor a tecnologia de nitretação por plasma no início da década de 30 [9]. Entretanto, as limitações tecnológicas da época impediram o desenvolvimento pleno do processo. Os novos desenvolvimentos com o controle computadorizado do processo e a automação permitiram o desenvolvimento da nitretação por plasma e seu uso em escala industrial.

Durante o processo uma diferença de potencial é imposta entre a parede do forno (anodo) e a peça (catodo). Sob condições controladas de temperatura, pressão e mistura gasosa é possível geral uma descarga incandescente, o plasma, que cobre completamente a superfície das peças. A elevada energia cinética com que os íons colidem com a superfície do substrato, na região da bainha do plasma, é

transformada em calor e é suficiente para promover a limpeza, a depassivação e a ativação da superfície. Com isto, promove-se as reações na superfície e a difusão do nitrogênio no interior do substrato [3].

A maior vantagem da nitretação por plasma é a possibilidade de controlar a metalurgia da camada nitretada [11]. Para um mesmo aço, este processo permite variar o tipo de nitreto formado na camada de compostos e até mesmo impedir a formação desta camada. Para isto, deve se controlar precisamente: a composição da mistura gasosa, a temperatura e o tempo de nitretação [12]. O controle da profundidade de nitretação é realizado pelo controle da temperatura e do tempo de processo. A nitretação sem a camada de compostos é realizada utilizando-se um baixo potencial de nitrogênio e/ou tempos curtos de nitretação. Elevando-se o potencial de nitrogênio, bem como adicionando-se metano, forma-se preferencialmente camada de compostos com nitreto do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. É muito importante ter em mente que a composição química do substrato desempenha um papel importante sobre a metalurgia da superfície nitretada [13].

Além das vantagens metalúrgicas e de processo oferecidas pela Nitretação por Plasma, é importante salientar que esta tecnologia encontra-se plenamente adequada às novas exigências ambientais requisitadas pela norma ISO 14.000 [5].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para este estudo foram selecionados os aços ferramenta mais utilizados no Brasil nos mais diversos tipos de ferramental. Os materiais selecionados para o estudo foram: AISI H13, AISI 420, AISI D2, MARAGING e NM P40. A composição química de cada um destes aços encontra-se na Tabela I e os ciclos de tratamento térmico utilizados para os substratos são apresentados na Tabela II.

O reator de nitretação sob plasma utilizado neste trabalho possui dimensões internas de 400 mm de diâmetro por 850 mm de altura, podendo tratar peças de até 500 kg. O processo é conduzido a vácuo e utiliza como gases o nitrogênio (99,999%), hidrogênio (99,999%), metano e argônio (99,995% para ambos). Este reator possui como características principais, uma fonte de tensão pulsada como solução para problemas de abertura de arco e redução do efeito de catodo oco [14] e uma câmara aquecida, opção importante para reduzir a intensidade de plasma necessária ao processo e assegurar o melhor perfil térmico dentro no interior do forno [15]. Os parâmetros utilizados nos diferentes tratamentos de nitretação por plasma são apresentados na Tabela III.

**Tabela I** – Composição química dos aços estudados (% em massa).

Aço	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Ni	Al	Cu	Ti	Co
H13	0,40	1,00	-----	5,00	1,20	-----	1,00	-----	-----	-----	-----	-----
420	0,40	0,80	-----	13,5	-----	-----	0,25	-----	-----	-----	-----	-----
D2	1,50	0,40	-----	12,0	1,00	-----	0,40	-----	-----	-----	-----	-----
Maraging	0,01	0,06	-----	0,02	5,00	-----	-----	18,0	0,06	-----	0,70	8,90
NM P40	0,17	0,40	1,54	0,29	0,26	-----	-----	2,92	0,98	1,00	-----	-----

**Tabela II** – Condições de tratamento térmico do substrato para cada aço.

Aço	Austenitização	Revenimento	Envelhecimento
H13	1025°C/30min/óleo	(3x2h)/605°C/ar	-----
420	1025°C/30min/óleo	(2x2h)/520°C/ar	-----
D2	1080°C/30min/óleo	(3x2h)/540°C/ar	-----
Maraging	-----	-----	490° C/4h/ar
NM P40	-----	-----	500° C/4h/ar

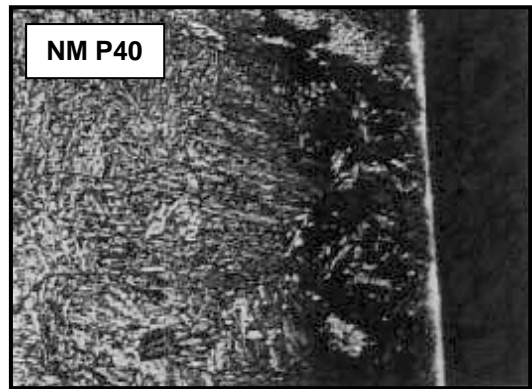
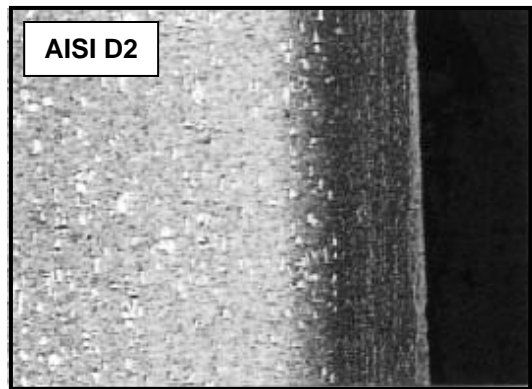
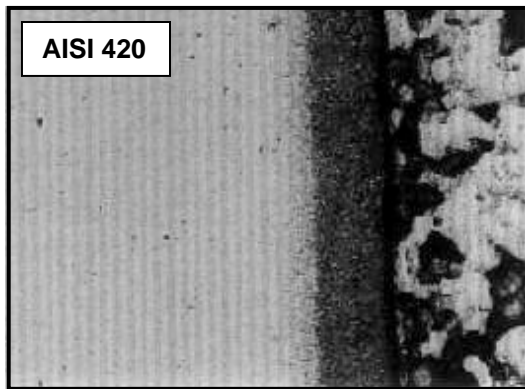
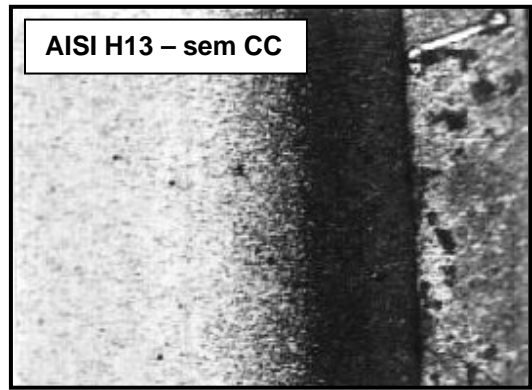
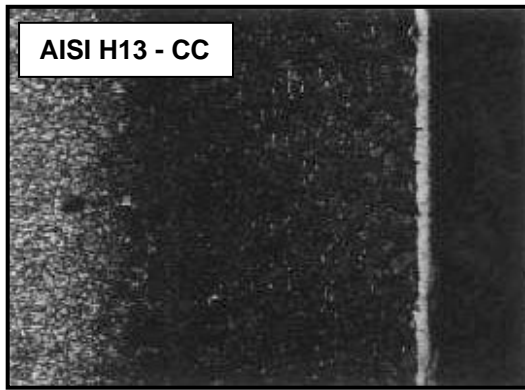
**Tabela III** – Parâmetros de Nitretação por Plasma.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
H 13 (a)	540	4,0	↓	↑
H 13 (b)	520	12,0	↑	↓
420	520	4,0	↓	↑
D 2	520	12,0	↓	↑
Maraging	475	24	↓	↓
NM P40	500	4	↓	↑

Após os tratamentos superficiais de nitretação as amostras foram seccionadas e preparadas metalograficamente na seção perpendicular a superfície nitretada. A microestrutura foi avaliada por microscopia óptica. A dureza do substrato antes e após a nitretação foi avaliada por medidas de dureza Rockwell C. O perfil de dureza da superfície nitretada foi determinado por medidas de microdureza Vickers, utilizando carga de 100 g. Após a avaliação dos perfis foi determinada a profundidade de endurecimento utilizando o critério especificado pela Norma DIN [16], a qual considera a profundidade de nitretação, NHT, como sendo a correspondente ao endurecimento de 50 HV com relação a dureza do substrato.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microestruturas das superfícies nitretadas em cada aço são apresentadas na Figura 1. Verifica-se que em todas a presença da zona de difusão e apenas no caso do aço AISI H13 tratado pelo ciclo (a) não ocorre a formação da camada de compostos (camada branca). Nos outros aços a nitretação se dá com a formação da camada de compostos seguida pela zona de difusão. Os perfis de dureza obtidos para cada material/tratamento são apresentados na Figura 2. Os resultados obtidos nos tratamentos de Nitretação por Plasma encontram-se resumidos na Tabela IV.



**Figura 1** – Microestruturas após a Nitretação por Plasma. Nital 4%. 180x.

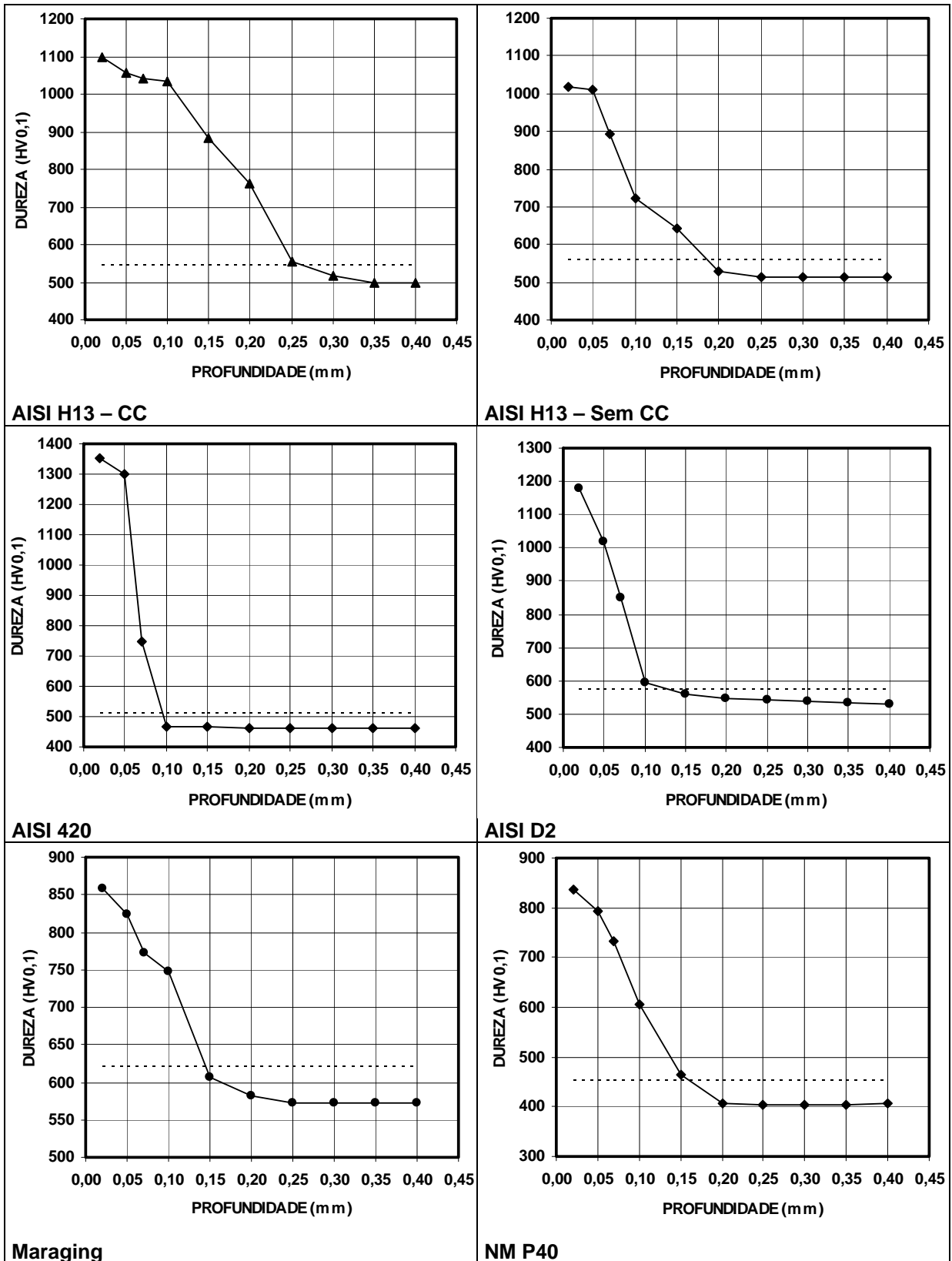


Figura 2 – Perfis de microdureza HV0,1.

**Tabela IV** – Propriedades após a Nitretação por Plasma.

	<b>H13 (a)</b>	<b>H13 (b)</b>	<b>420</b>	<b>D2</b>	<b>MAR</b>	<b>NM P40</b>
<b>HRC<sub>SA</sub></b>	47,5	47,5	49,0	59,5	55,0	40,3
<b>HRC<sub>NT</sub></b>	47,1	46,5	46,5	58,0	56,5	40,1
<b>HV<sub>MÁX.</sub></b>	1097	1018	1350	1179	858	836
<b>CC<sub>E</sub></b>	8,0	-----	-----	-----	3,5	6,5
<b>NHT</b>	0,26	0,13	0,10	0,11	0,12	0,16

HRC<sub>SA</sub> = Dureza do substrato antes da nitretação (HRC).

HRC<sub>NT</sub> = Dureza do substrato antes da nitretação (HRC).

HV<sub>MÁX.</sub> = Dureza máxima a 0,02 mm de profundidade.

CC<sub>E</sub> = Espessura da Camada de compostos (µm).

NHT = Profundidade de Nitretação (mm).

O controle dos parâmetros de nitretação é o responsável pela possibilidade de se obter camadas diferentes no aço AISI H13. No tratamento realizado pelo ciclo (a) utilizou-se uma mistura gasosa rica em nitrogênio e uma temperatura elevada. A contrário, no tratamento (b) o potencial de nitrogênio utilizado foi substancialmente menor, bem como a temperatura. Para este caso, como previsto na literatura, a diminuição do potencial de nitrogênio e a diminuição da temperatura suprimem a formação da camada de compostos [17-18]. O uso de uma maior temperatura no tratamento (a) leva a uma maior profundidade de nitretação que a do ciclo (b), mesmo para um tempo três vezes menor, o que se espera pela dependência do coeficiente de difusão com a temperatura [17].

Um dos fatores mais importantes na nitretação do aço AISI 420 é a possibilidade de remoção da camada passivada apenas pelo bombardeamento iônico com hidrogênio nas etapas que precedem a nitretação. No caso dos tratamentos convencionais, a remoção da camada passiva deve ser realizada de forma mecânica ou química antes da nitretação, o que se transforma em uma dificuldade tecnológica técnica e de custo [18]. Verifica-se que nas condições utilizadas não ocorre a formação da camada de compostos e que a zona de difusão apresenta-se isenta de nitretos em contornos de grão. O elevado potencial de endurecimento deste aço é conseqüente do seu teor de cromo. O cromo é um forte formador de nitreto e com isto eleva o potencial de endurecimento do aço [19].

Na nitretação do aço AISI D2 verifica-se novamente a presença da camada de compostos fina e uma zona de difusão com a mesma profundidade da do aço AISI 420, como esperado pelo uso do mesmo ciclo de nitretação. Entretanto, apesar de seu elevado teor de cromo, a dureza máxima deste aço é inferior a do AISI 420. Isto se deve ao fato de que no aço AISI D2 o cromo encontra-se em grande parte na forma de carbonetos primários tipo M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [20] o que diminui sensivelmente a oferta deste elemento para a formação de nitretos tipo CrN. A zona de difusão encontra-se isenta de nitretos precipitados em contornos de grão, o que é fundamental para evitar o deslocamento desta região em decorrência da elevada fragilidade, principalmente em operações que exigem boa adesão.

Um aspecto importante na nitretação do aço maraging é a possibilidade de nitretação a baixa temperatura, com uma cinética aceitável, oferecida pelo processo de plasma. A temperatura selecionada, 475°C, é fundamental para garantir que não ocorra uma diminuição de dureza do substrato pelo efeito de reversão da austenita retida, fato constatado neste trabalho. Ainda, para se obter uma profundidade de nitretação de 0,12 mm foi necessário um tempo de nitretação de 24 horas, já a temperatura é baixa e o elevado teor de elemento de liga em solução também diminui a cinética de nitretação [9]. A dureza máxima encontrada foi de 860 HV. A formação da camada de compostos é consequência do elevado tempo de nitretação. Matrizes para a fundição sob pressão de alumínio nitretadas neste ciclo, obtiveram um aumento de vida superior a 10 vezes quando comparado com o mesmo material sem nitretação [21]. Neste caso, o aumento de vida é particularmente interessante em decorrência do elevado custo da matéria prima.

No caso do aço NM P40 tem-se a mesma preocupação com o substrato que no caso do aço maraging. Verifica-se que a dureza do substrato é preservada contra efeitos de super-envelhecimento na nitretação a 500°C. A dureza máxima é elevada devido a presença de alumínio em excesso ao estequiométrico para formar o intermetálico no envelhecimento, estando livre para a formação de nitretos tipo AlN [21-23].

#### **4. CONCLUSÕES**

O tratamento de nitretação por plasma mostrou-se eficiente para o endurecimento de todos os tipos de aço ferramenta testados neste trabalho: AISI H13, AISI 420, AISI D2, MARAGING e NM P40.

A modificação dos parâmetros de nitretação, principalmente da composição gasosa, controlam a metalurgia da superfície nitretada no aço AISI H13. Para potencial elevado de nitrogênio ocorre a formação da camada de compostos e para potenciais baixos de nitrogênio a superfície apresenta apenas a zona de difusão. No aço AISI D2, a zona de difusão cresce sem a formação de nitretos em contornos de grão.

A possibilidade de bombardeamento iônico, prévio a nitretação, é eficiente para depassar o aço inoxidável AISI 420 de modo a permitir sua nitretação de forma eficiente.

O uso de temperaturas de nitretação abaixo das normalmente exigidas nos processos convencionais, permite a nitretação segura de aços endurecíveis por precipitação como o Maraging e o NM P40, endurecendo a superfície sem a alteração de dureza do substrato.



## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] Seidel, R. & Luig, H.; **Materials, Processes, Experiences for Tooling**, Proc. Conf., Interlaken, Suíça, 7-9 September, pp.: 467-480, 1992.
- [02] Wells, M. B. & Semiatin, S. L.; **Forging Handbook**, Ed. ASM, pp. 215-224, 1985.
- [03] Pinedo, C.E. ; **Anais do I Seminário Internacional de Engenharia se Superfície**, Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da UMC, pp.: 13-26, 1995.
- [04] Pinedo, C.E. e colaboradores; **Anais do 51º Congresso Anual da ABM**, Porto Alegre - SP, 1996.
- [05] Strämke, S. & Dressler, S.; **Industrial Heating**, September, pp.: 18 - 20, 1985.
- [06] Haberling, E. & Rasche, K.; **New Materials, Processes, Experiences for Tooling**, Proc. Conf., Interlaken, Suíça, 7-9 Sept., pp.: 369-392, 1992.
- [07] Wendel, F.; **Thyssen Edelst. Techn. Ber.**, Special Issue, May, pp.: 82-99, 1990.
- [08] Verma, R. & Podob, M.; **Industrial Heating**, September, pp.: 14-17, 1985.
- [09] Thelning, K.E.; **Steel and its Heat Treatment**, 2<sup>nd</sup> Ed., Ed. Butterworth, 1985.
- [10] Metals Handbook; **Metallography, Structures and Phase Diagrams**, 8<sup>th</sup> Ed., V. 08, p.: 303 e 360, 1969.
- [11] Edenhofer, B.; **Heat Treatment of Metals**, Vol.1, Parte 1, pp.: 23-28, 1974.
- [12] Bell, T. e colaboradores; **Advanced Metals & Materials**, V. 152, N 8, pp.: 40Y-40BB, 1996.
- [13] Jones, C.K. et al; **Heat Treatment'73**, Proc. Conf., London, 12-13 December, Ed. The Metals Society, pp.: 71 – 77, 1973.
- [14] Huchel, U. & Dressler, S.; **Proc. Conf., Heat Treatment Conference**, Chicago/Illinois, April, Ed. ASM International, 1994.
- [15] Dessler, S.; **Ion Nitriding and Ion Carburizing**, Proc. Conf., Ed. ASM International, 18-20 September, Cincinnati-OH, USA, pp.: 183-193, 1989.
- [16] **DIN 50190** – “Häteteife Wärmebehandelter Teile – Ermittlung der Nitriehätetiefe”, Teil 3, März, 1979.
- [17] Lightfoot, J. & Jack, D.H.; **Proc. Conf., Heat Treatment'73**, 12-13 December, London – UK, Ed. Trhe Metals Society, pp.: 59-65, 1973.
- [18] Pinedo, C.E. & Huchel, U.; **Anais do XV Seminário Nacional de Forjamento**, Porto Alegre - RS, 1995.
- [19] Pinedo, C.E. & Monteiro, W.A.; **Journal of Materials Science Letters**, V. 20, No 2, pp.: 147-149, 2001.
- [20] Mendanha, A. & Pinedo, C.E.; **2º Conferência Internacional de Forjamento**, 19-22 de outubro, Porto Alegre - RS, 1998.
- [21] Pinedo, C.E., et al; **Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, São Paulo, SP, 1997.
- [22] Oliveira, S.D., Pinedo, C.E., Tschiptschin, A. P. e Pannoni, F .D.; **Anais do 54º Congresso Anual da ABM**, São Paulo-SP, 23-25 de Julho, 1999.
- [23] Oliveira, S. D. – **Dissertação de Mestrado**, 147p., 1999.
- [24] Oliveira, S. D., Pinedo, C. E. e Tschiptschin, A. P.; **Metal-Mecânica**, Ano 7, N° 42, junho/julho, pp. 78-80, 2002.

## AGRADECIMENTO

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro a um dos autores <sup>1</sup> através do Processo No 97/02332-6.

# **SURFACE MODIFICATION OF TOOL STEELS BY PULSED PLASMA NITRIDING PROCESS**

**Sandro Diniz de Oliveira**<sup>1</sup>  
**Geleci Ribeiro da Silva**<sup>2</sup>  
**Carlos E. Pinedo**<sup>3</sup>

**Tool steels are widely used on tooling for variety applications such as, hot and cold cutting and forming, light metals die casting and plastic injection molding. For each application the correct tool steel must be selected in order to achieve the best performance. Wear is the major aspect related to the end of tool life. Therefore, the tool surface must be considered as a region of major importance for the wear phenomena and to control the tool life. Nitriding have been used as a surface treatment to increase the tools performance.**

**In this paper the pulsed plasma nitriding treatment is used for the surface treatment of tool steels with advantages over the conventional gas and salt bath nitriding. Steels grades AISI H13, D2, 420 and the precipitation hardening type Maraging and NM P40 were studied. The results show that the surface microstructure is controlled by the plasma parameters as temperature, time and nitrogen potential. Hardening effect is attained for all the steels reaching up to 1000 HV. Plasma nitriding is indicated process for the martensitic stainless steel, because it is possible to remove the passive film on the previous hydrogen-sputtering step. For the maraging type steels the plasma nitriding treatment is the unique process available for low temperature nitriding with acceptable kinetics and hardening effect without impairing the substrate microstructure and properties.**

**Key words: tool steels, plasma nitriding, hardening.**