



INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A PLASMA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DO AÇO FERRAMENTA AISI H13¹

André Caetano Melado²
 Wellington Azevedo Silva Junior³
 Flávio José da Silva⁴
 Adonias Ribeiro Franco Júnior⁴

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a influência do tempo de nitretação a plasma na resistência ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13. Os tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma foram realizados na temperatura de 500°C, por tempos variando de 30 minutos a seis horas, sob atmosferas gasosas de [10% N₂ + 90% H₂] e [20% N₂ + 80% H₂]. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio instrumentado de dureza e difração de raios-x para a caracterização das camadas nitretadas. A resistência ao desgaste abrasivo do material nitretado sob as diferentes condições foi avaliada por ensaio de desgaste microabrasivo do tipo esfera livre. Observou-se que as camadas nitretadas obtidas com o uso de 10% N₂ e por tempos de aproximadamente quatro horas apresentam maior resistência ao desgaste microabrasivo devido à formação de zonas de difusão relativamente espessas e livres de nitretos em contornos de grão da austenita prévia. Já as camadas nitretadas obtidas com 20% N₂ e por tempos mais longos, apesar de espessas, apresentam em sua estrutura uma camada branca dura e frágil, composta basicamente pelos nitretos Fe₄N-γ' e Fe₂₋₃N-ε. Os resultados mostram que nessas camadas o aumento do tempo de nitretação aumenta a quantidade de precipitados em contornos de grãos e promove o engrossamento do nitreto CrN, resultando em diminuição progressiva da resistência ao desgaste microabrasivo do material nitretado.

Palavras-chave: Nitretação a plasma; Desgaste microabrasivo; Aço ferramenta AISI H13.

INFLUENCE OF THE PLASMA NITRIDING TIME ON MICRO-ABRASIVE WEAR BEHAVIOUR OF AN AISI H13 TOOL STEEL

Abstract

This paper reports the influence of plasma nitriding time on the micro-abrasive wear behavior of an AISI H13 tool steel. Samples were nitrided at 500°C using [10% N₂ + 90% H₂] and (20% N₂ + 80% H₂) containing gas mixtures and nitriding times varying from one hour to six hours. Scanning electron microscopy (SEM), hardness testing and x-ray diffraction were used to characterize the nitrided layers. The effect of nitrided layer microstructure on abrasive wear resistance was evaluated using "free ball" micro-scale abrasion wear tests. It was observed that plasma nitriding carried out using 10% N₂ and for nitriding times of four hours promotes a higher micro-abrasive wear resistance due to the formation of thicker diffusion zones without grain boundary nitrides. Increasing % N₂ in gas mixture leads to the formation both of grain boundary precipitates and white layer on surface of the nitrided layer, decreasing the micro-abrasive wear resistance of the steel.

Key words: Plasma nitriding; Micro-abrasive wear; AISI H13 tool steel.

¹ Contribuição técnica ao 9º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 10 e 11 de agosto de 2011, São Paulo, SP.

² Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – IFES

³ Graduando em Engenharia Metalúrgica - IFES

⁴ Professor Doutor em Engenharia Mecânica - UFES



1 INTRODUÇÃO

A ação do desgaste tem sido um dos principais fatores de fim de vida de diferentes peças e componentes usados em diversos segmentos industriais, principalmente na indústria metal-mecânica. Nos últimos anos, para o endurecimento superficial de peças e ferramentas, foram desenvolvidas e aperfeiçoadas várias técnicas de tratamentos superficiais que incluem processos mecânicos, térmicos, físicos e químicos, as quais se consolidaram comercialmente por proporcionar o desenvolvimento de materiais de elevada dureza superficial aliada a um núcleo relativamente tenaz. A aplicação dessas técnicas permite aumentar a resistência ao desgaste abrasivo de componentes metálicos, mantendo uma adequada resistência ao impacto.

A nitretação a plasma é, entre essas técnicas, uma das mais efetivas para o aumento da resistência ao desgaste de superfícies de componentes metálicos. O endurecimento superficial se dá por solução sólida intersticial e por precipitação. Ela apresenta inúmeras vantagens frente aos processos convencionais de nitretação, tais como: baixa temperatura e baixo tempo de tratamento, controle e uniformidade da espessura da camada nitretada, não poluente e menor custo operacional.⁽¹⁾

Os tratamentos são conduzidos em câmara sob vácuo onde é introduzida uma mistura gasosa de H₂ e N₂ a baixa pressão (1 mbar a 10 mbar). O gás é ionizado devido à diferença de potencial elétrico entre o anodo (câmara) e o catodo (peça) e os íons de nitrogênio são acelerados contra a peça.⁽²⁾ A presença de H₂ no plasma atua na remoção de óxidos presentes na superfície das peças, provocando um aumento da população de espécies excitadas no plasma e, em consequência, aumento no suprimento de nitrogênio atômico para posterior difusão.^(3,4)

Como o processo é controlado por difusão, um dos fatores que influencia a morfologia da camada nitretada formada é o tempo de tratamento. Estudo de Castro, Fernández e Cid⁽⁵⁾ mostra um aumento da espessura da camada nitretada (zona de difusão) com o aumento do tempo de tratamento. Para tempos mais longos, na superfície do material há o surgimento de uma camada dura e frágil de nitretos (Fe₄N-γ'-e Fe₂₋₃N-ε), conhecida como camada branca.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta AISI H13 nitretado a 500°C, com o uso de duas misturas gasosas, uma com [10% N₂ + 90% H₂] e outra com [20% N₂ + 80% H₂], por tempos de tratamento variáveis de 30 minutos a seis horas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O aço ferramenta AISI H13 usado neste trabalho foi fornecido pela empresa Villares Metals S.A. na forma de barras cilíndricas com 28,5 mm de diâmetro e no estado recozido, com a composição química apresentada na Tabela 1. As amostras foram retificadas obtendo uma espessura final de aproximadamente 4,0mm. Essas amostras foram austenitizadas a 1.020°C por 30 minutos e temperadas em óleo e em seguida passaram por um duplo revenimento a 600°C por duas horas.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço AISI H13

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	Al	Ni	Co	Nb	Cu
0,42	0,46	1,03	5,22	1,28	0,82	0,05	0,03	0,44	0,03	0,02	0,05

Os tratamentos termoquímicos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Superfícies do IFES em equipamento de nitretação a plasma pulsado da marca SDS modelo *Thor NP 5.000*, com capacidade para nitretar peças de até 50 Kg. O reator é constituído por uma câmara cilíndrica, de 70 cm de altura por 50 cm de diâmetro, feita de aço inoxidável AISI 304L, sistema de vácuo, sistema para dosagem e alimentação dos gases de tratamento, dois eletrodos (sendo as paredes da câmara o anodo e o porta amostra o catodo - disco de 22 cm de diâmetro por 5 mm de espessura), fonte de potência de tensão máxima de 1.000 V e frequência de 4 KHz, além de um termopar para medidas de temperatura e de um medidor de pressão.

As nitretações foram realizadas a 500°C usando atmosferas gasosas contendo N₂: H₂ nas proporções 10% N₂:90% H₂ e 20% N₂:80% H₂. Sob essas duas diferentes condições de potencial de nitrogênio, foram conduzidos tratamentos por tempos de 30 min., uma hora, três horas e seis horas.

Para os testes de desgaste microabrasivo foi utilizado um equipamento de microabrasão do tipo “esfera livre” da marca *CSM Instruments* pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies do IFES. Os coeficientes de desgaste (*K*) foram calculados usando a equação de *Archard*.⁽⁶⁾

$$K = \frac{V}{L.F_N} = \frac{\pi.b^4}{32\phi.L.F_N} \quad (1)$$

onde *V* representa o volume desgastado, ϕ é o diâmetro da esfera de ensaio, *L* é a distância deslizada, *F_N* é a força normal aplicada (neste tipo de ensaio é ajustada pelo peso da esfera e pela inclinação da amostra) e *b* representa o diâmetro da calota de desgaste.

A esfera utilizada no ensaio possui um diâmetro de 25,4 mm. O abrasivo usado foi uma lama SiC de concentração de 0,75 g/cm³ com uma vazão de uma gota a cada três segundos. A carga aplicada foi de 0,27 N.

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura para a análise da microestrutura das camadas nitretadas e difração por raios-x para determinar as fases presentes na camada nitretada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tratamento com 10% de N₂ na Mistura Gasosa

A Figura 1 mostra os perfis de dureza das camadas nitretadas a 500°C, com uma mistura gasosa contendo 10% de N₂ e por diferentes tempos. Observa-se que a espessura da zona de difusão aumenta com o tempo de nitretação.

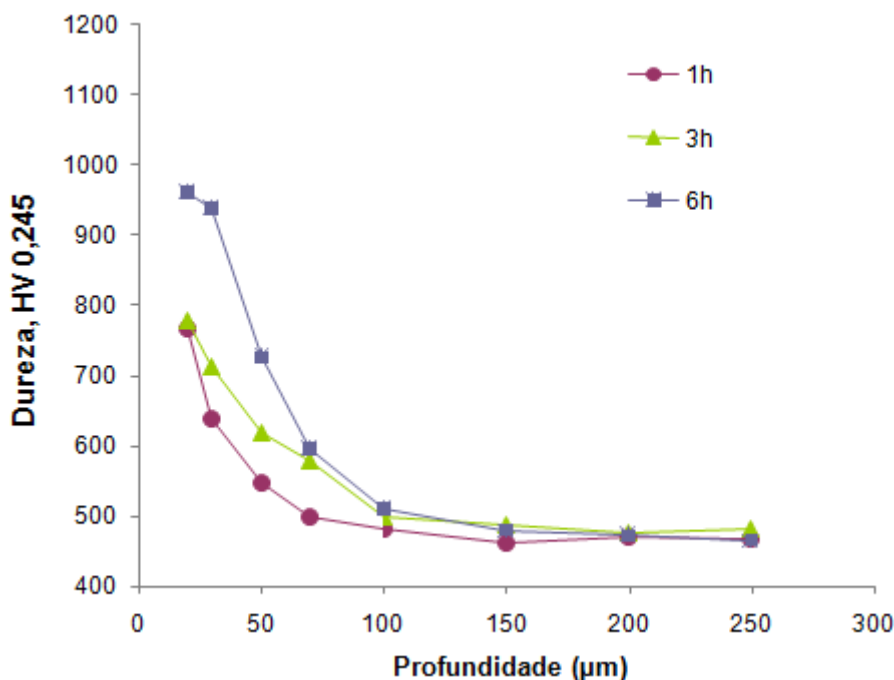


Figura 1. Perfis de dureza das camadas nitretadas obtidas a 500°C, com 10% de N₂, por diferentes tempos, para o aço ferramenta AISI H13.

A Tabela 2 apresenta os valores de espessura das camadas nitretadas a 500°C, com 10% de N₂ na mistura gasosa, por tempos de uma a seis horas. Aqui, o critério adotado para considerar o endurecimento do substrato pela camada de difusão obedeceu à norma DIN 50190,⁽⁷⁾ que define a profundidade de camada de difusão (NHT) como sendo a profundidade na camada onde a dureza está 50 HV acima da dureza do núcleo do substrato.

Tabela 2. Espessura das camadas nitretadas do aço ferramenta AISI H13 após nitretação a plasma a 500°C, com 10% de N₂ na mistura gasosa, por diferentes tempos

Camada nitretada	Espessura, µm
500°C, 10% N ₂ , 1h	63
500°C, 10% N ₂ , 3h	88
500°C, 10% N ₂ , 6h	98

A Figura 2 mostra a microestrutura da camada nitretada obtida após nitretação na temperatura de 500°C, com mistura gasosa contendo 10% de N₂ e por um tempo de seis horas. Não é observada a formação de camada branca na superfície da camada nitretada nessa condição.

As camadas nitretadas em menores tempos apresentaram apenas zonas de difusão constituídas também por martensita revenida e alguns precipitados de CrN.

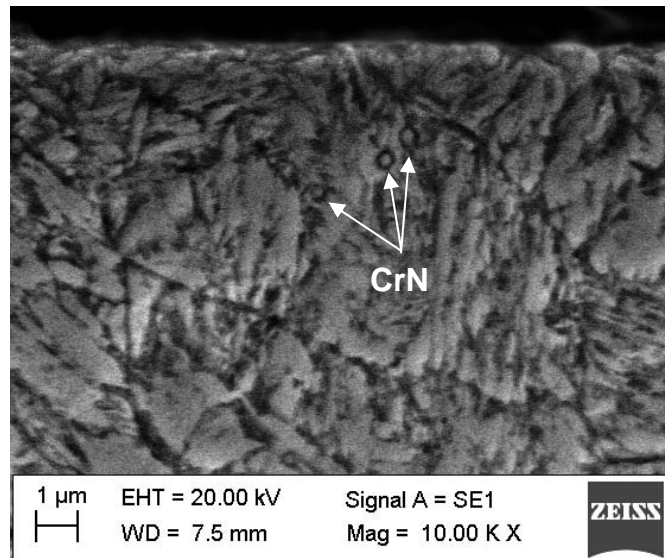


Figura 2. Microestrutura da camada nitretada do aço ferramenta AISI H13 obtida a 500°C, com 10% de N₂ na mistura gasosa, após seis horas.

A Figura 3 mostra as fases presentes na superfície das camadas nitretadas após nitretação a 500°C, com 10% de N₂ e por tempos de uma hora a seis horas.

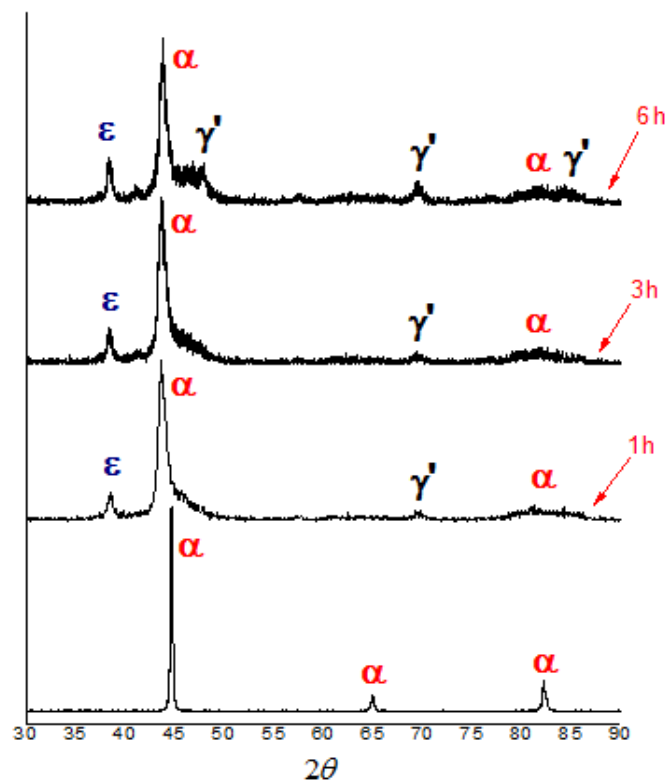


Figura 3. Fases identificadas na superfície do aço ferramenta AISI H13 nitretado a 500°C, com 10% de N₂, por tempos de uma a seis horas.

Picos correspondentes aos nitretos Fe₄N-γ' e Fe₂₋₃N-ε de maiores intensidades são evidenciados no tratamento realizado no tempo de seis horas, o que sugere tendência de crescimento de camada branca acima desse tempo.

3.2 Tratamento com 20% de N₂ na Mistura Gasosa

Para os tratamentos realizados na temperatura de 500°C e com misturas gasosas contendo 20% de N₂, as Figuras 4 e 5 apresentam as camadas nitretadas obtidas por tempos de respectivamente três horas e seis horas.

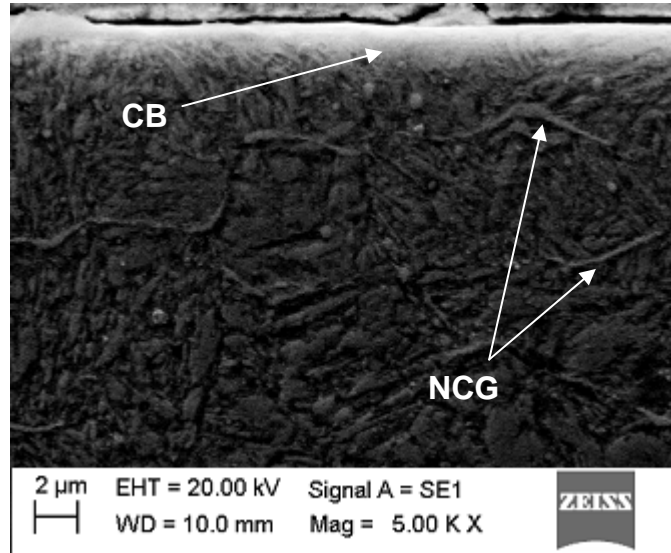


Figura 4. Microestrutura da camada nitretada obtida a 500°C, com 20% de N₂ e três horas.

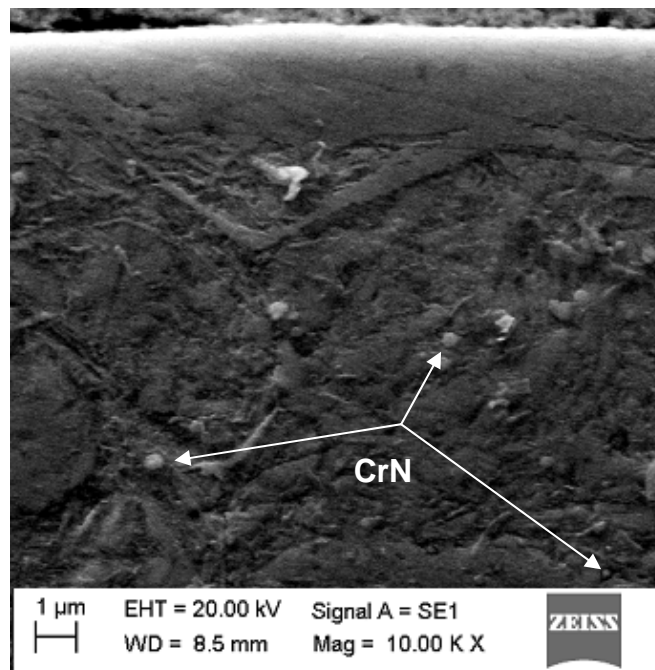


Figura 5. Microestrutura da camada nitretada obtida a 500°C, com 20% de N₂ e seis horas.

Quando se usa 20% de N₂ na mistura gasosa, após três horas de tratamento já está formada uma camada nitretada contendo camada branca (CB) totalmente fechada e com precipitados em contornos de grãos da austenita prévia (PCG) (Figura 4). Conforme mostra a Figura 5, com o aumento do tempo de tratamento para seis horas, a camada branca fica mais espessa e, além do crescimento de precipitados de nitretos em contornos de grão, nota-se houve um engrossamento dos precipitados de CrN.

A Figura 6 mostra o resultado das análises de difração de raios-x das amostras nitretadas com 20% de N_2 e na temperatura de $500^\circ C$. Após apenas uma hora de tratamento observa-se que o uso de misturas com 20% de N_2 já propicia o aparecimento de picos correspondentes aos nitretos γ' e ϵ . Assim, o aumento do potencial de nitrogênio na mistura gasosa de 10% para 20% de N_2 leva ao início de formação de camada branca em tempos de tratamento bem mais curtos.

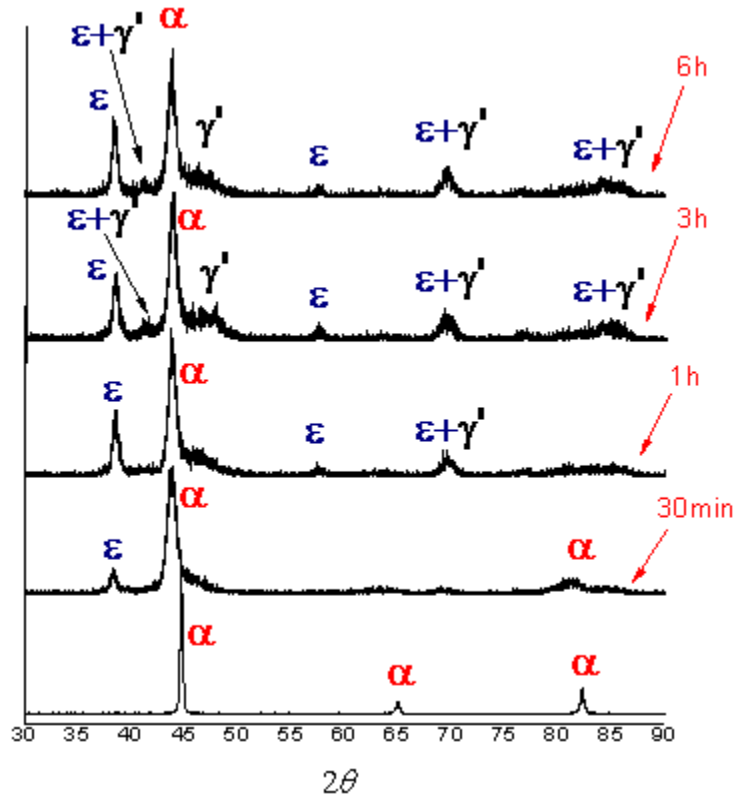


Figura 6. Fases identificadas na superfície do aço ferramenta AISI H13 nitretado a $500^\circ C$, com 20% de N_2 , por tempos de 30 min., uma hora, três horas e seis horas.

A Figura 7 mostra os perfis de dureza das camadas nitretadas geradas na temperatura de $500^\circ C$, com o uso de misturas gasosas contendo 20% de N_2 e por tempos variáveis de 30 min. a seis horas e a Tabela 3 apresenta as espessuras dessas camadas.

Comparando a espessura da camada produzida usando tempo de seis horas com a de uma produzida no mesmo tempo (seis horas), mas com 10 de N_2 (Tabela 2), verifica-se que as espessuras são aproximadamente iguais ($99 \mu m$ contra $98 \mu m$).

No entanto, para curtos tempos de tratamentos, como o de três horas, nota-se que é menor a espessura da camada formada usando potenciais de N_2 de 20% N_2 ($62 \mu m$ contra $88 \mu m$).

Portanto, para tempos mais curtos as espessuras de camada nitretada obtidas com 20% de N_2 são menores do que aquelas obtidas com 10% de N_2 .

Sabe-se que o coeficiente de difusão do N atômico através dos nitretos é bem menor, em cerca de duas ordens de grandeza, que através do Fe- α . Como já no início do tratamento ocorre na zona de difusão a formação de uma grande quantidade de nitretos quando se usa 20% de N_2 , a presença desses nitretos deve dificultar a penetração de N em direção ao núcleo não nitretado resultando em camadas de menores espessuras.



Com o aumento do tempo para seis horas, a espessura da camada gerada com 10% de N₂ tende a se igualar a da camada produzida com 20% de N₂, conforme se verifica comparando os valores mostrados nas Tabelas 1 e 2. É provável que esse efeito se deva ao engrossamento dos precipitados na zona de difusão e ao início de camada branca.

Portanto, é de se esperar que as espessuras de camadas obtidas em tempos superiores a seis horas, com potencial de 20% de N₂, sejam maiores que as obtidas com 10% de N₂, em razão de a primeira condição (20% de N₂) fornecer maior suprimento de nitrogênio atômico para difusão.

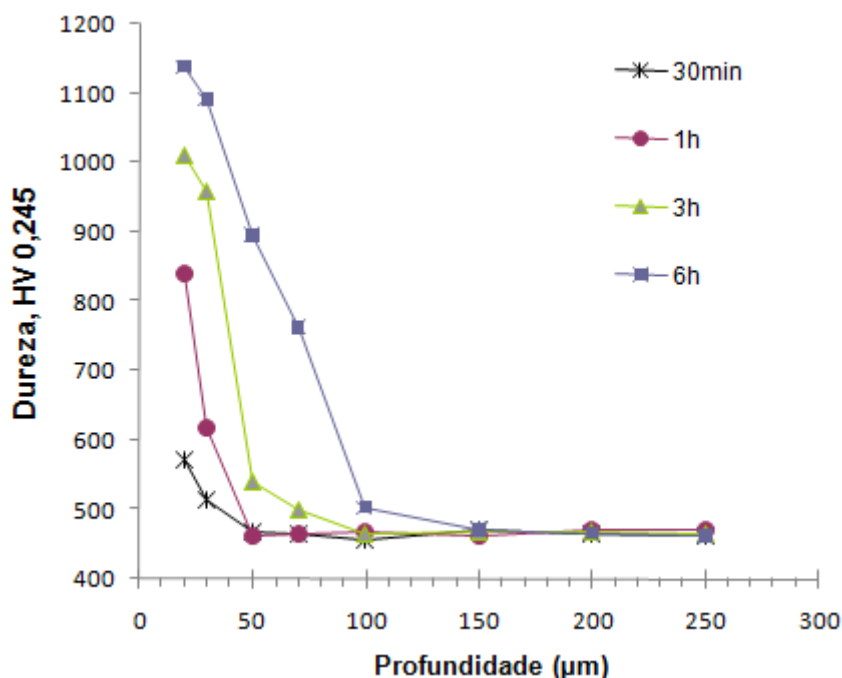


Figura 7. Perfis de dureza das camadas nitretadas obtidas a 500°C, com 20% de N₂ na mistura gasosa, por diferentes tempos.

Tabela 3. Espessura das camadas nitretadas do aço ferramenta AISI H13 após nitretação a plasma a 500°C, com 20% de N₂ na mistura gasosa, por diferentes tempos

Camada nitretada	Espessura, µm
500°C, 20% N ₂ , 30min	30
500°C, 20% N ₂ , 1h	43
500°C, 20% N ₂ , 3h	62
500°C, 20% N ₂ , 6h	99

3.3 Resistência ao Desgaste Microabrasivo

A Figura 8 mostra o coeficiente de desgaste em função da distância deslizada para o aço ferramenta AISI H13 apenas temperado e revenido. Observa-se que esse coeficiente tende a se estabilizar, passando pela etapa de *running-in*⁽⁸⁻¹⁰⁾ somente após uma distância percorrida de aproximadamente 260 m (após 40 minutos de ensaio). Para o aço H13 temperado e revenido, o coeficiente de desgaste microabrasivo determinado experimentalmente foi de aproximadamente $0,93 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$.

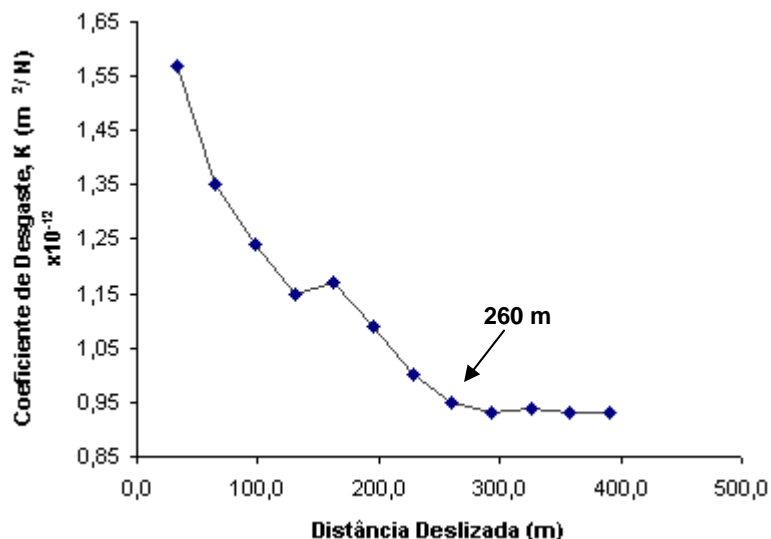


Figura 8. Coeficiente de desgaste microabrasivo em função da distância deslizada para o aço ferramenta AISI H13 temperado e revenido.

A Figura 9 mostra o volume total de desgaste, após distância de deslizamento de 260 m, em função do tempo de nitretação para as amostras nitretadas na temperatura de 500°C, sob os dois diferentes potenciais de N₂.

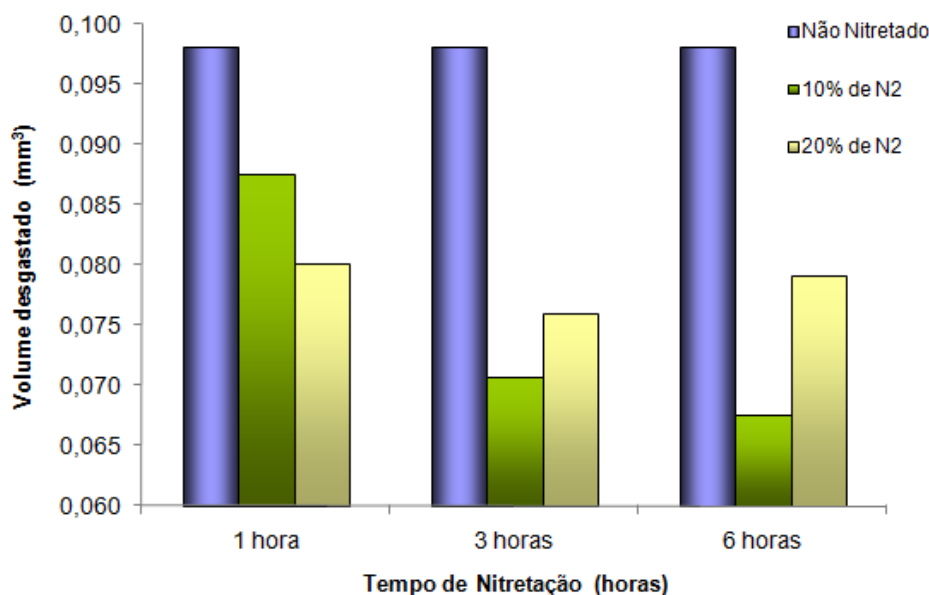


Figura 9. Volume desgastado em função do tempo de nitretação para as amostras nitretadas na temperatura de 500°C, com 10% de N₂ e 20% de N₂.

Verifica-se que o material nitretado com 10% de N₂ e seis horas é que apresentou a maior resistência ao desgaste microabrasivo. O seu volume de desgaste foi cerca de 31% menor que o do material não nitretado (apenas temperado e revenido).

Na Figura 10 mostra-se o coeficiente de desgaste microabrasivo em função do tempo de nitretação e do potencial de N₂.

Em ambas as condições (potencial de N₂ de 10% e de 20%), o aumento do tempo de tratamento até certo ponto promove uma melhoria crescente na resistência ao desgaste microabrasivo do material (Figura 10). Como se pode inferir, a máxima resistência ao desgaste é obtida quando os tratamentos são realizados com potencial de N₂ de 10% e por cerca de quatro horas. Acréscimos no tempo de

nitretação acima de quatro horas tendem a diminuir a resistência ao desgaste conforme se vê.

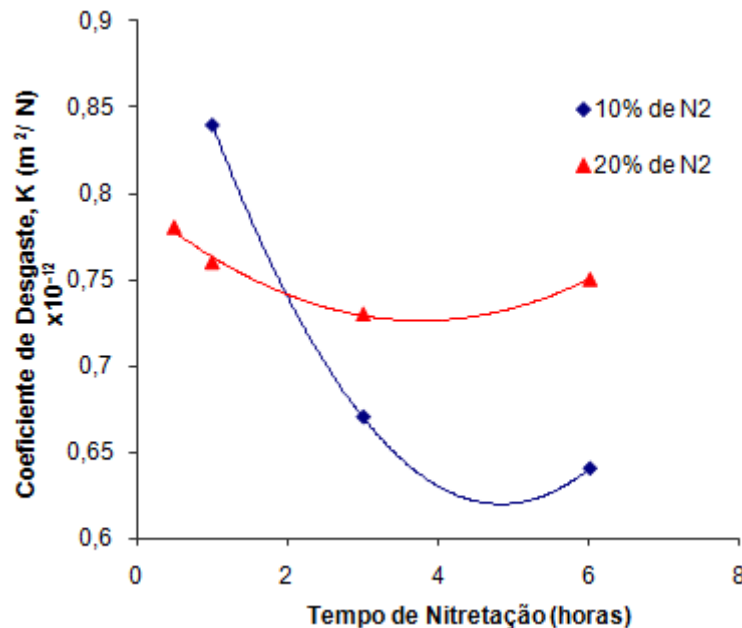


Figura 10. Coeficiente de desgaste microabrasivo em função do tempo de nitretação das camadas nitretadas obtidas a 500°C, com 10% de N₂ e 20% de N₂.

Estudando outros aços ferramenta, essa melhoria de resistência ao desgaste (diminuição no coeficiente de desgaste) com o tempo de nitretação também foi observada por Gobbi,⁽¹⁰⁾ Castro, Fernández e Cid⁽⁵⁾ e Devi, Chakraborty e Mohanty.⁽¹¹⁾ No presente trabalho, em tempos mais curtos também observa-se que a melhoria da resistência a abrasão está associada com o aumento de espessura das camadas nitretadas (Tabelas 2 e 3).

Conforme podem ser vistos nas Figuras 2 e 5, os nitretos presentes nos contornos de grão da austenita prévia e/ou na camada de compostos formada na superfície do material devem ter contribuído para a perda de resistência ao desgaste das camadas mais espessas, as quais foram produzidas em tempos mais longos.

A camada branca é polifásica, formada basicamente pelos nitretos ϵ e γ' conforme mostra a Figura 6. Segundo Edenhofer,⁽¹²⁾ em camadas assim constituídas existem elevadas tensões residuais na interface entre os nitretos ϵ (hexagonal) e γ' (cúbica). Por certo, neste trabalho a diminuição de resistência ao desgaste abrasivo verificada nas camadas produzidas em tempos mais longos está associada à fragilidade decorrente de tais tensões.

Portanto, a nitretação realizada usando 10% de N₂ e por tempos não superiores a quatro horas deverá conferir ao aço H13 a máxima resistência ao desgaste microabrasivo, em razão de serem geradas camadas que, além de apresentarem uma espessura relativamente grande (maior que 88 μm), não contêm nitretos em contornos de grão e nem camada branca.

4 CONCLUSÃO

O aço H13 nitretado na temperatura de 500°C apresenta a máxima resistência ao desgaste abrasivo quando nitretado com 10% de N₂ e por tempos em torno de quatro horas.



Nessa condição é gerada uma camada nitretada de espessura com cerca de 88 μm constituída por zona de difusão que não contém precipitados em contorno de grão e nem camada branca que são prejudiciais à resistência a abrasão.

O coeficiente de desgaste da condição otimizada está em torno de $0,62 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, o que se traduz em acréscimo de cerca de 37% da resistência ao desgaste frente ao material não nitretado.

Agradecimentos

O autor André Caetano Melado agradece à FACITEC - Fundo de Apoio à Ciência e Tecnologia do Município de Vitória - pela bolsa de mestrado concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 O'BRIEN, J.M.; GOODMAN, D. Plasma (Ion) Nitriding. In: ASM International Handbook Committee, **ASM Handbook: Heat Treating**, vol. 4, Utah, International Library Service, pp. 420-424, 1991.
- 2 PINEDO, C.E. Fundamentos da nitretação sob plasma para o tratamento superficial de aços e ligas especiais. II CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. Atibaia, São Paulo, 2004.
- 3 FIGUEROA, C.A.; WISNIVESKY, D.; ALVAREZ, F. Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel Nitriding. **Journal applied Physics**, vol. 92, pp. 764-770, 2002.
- 4 ZAGONEL, L.F. **Tratamentos de superfícies de uma liga ferrosa por íons de nitrogênio**. Tese de Doutorado. Instituto de Física "Gleb Wataghin". Campinas, SP, 2006.
- 5 CASTRO, G; FERNÁNDEZ, A.V; CID, J. Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process. **Wear**, v. 263, pp. 1375-1385, 2007.
- 6 GEE, M.G; GANT, A; HUTCHINGS, I; BETHKE, R; SCHIFFMAN, K; Van ACKER, K; POULAT, S; GACHON, Y; von STEBUT, J. Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, v. 255, pp. 1-13, 2003.
- 7 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, **DIN 50190**: Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after flame or induction hardening, 1979.
- 8 FRANCO JR, A.R. **Obtenção de Revestimentos Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramentas AISI D2 e AISI H13**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2003.
- 9 COZZA, R.A. **Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.
- 10 GOBBI, V.J. Influência da nitretação a plasma na resistência ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta AISI D2. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Tecnologia - UnB, Brasília, DF, 2009.
- 11 DEVI, M.U.; CHAKRABORTY, T.K; MOHANTY, O.N. Wear behavior of plasma nitrided tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, pp. 212-221, 1999.
- 12 EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding – Part 2. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, pp. 59-67, 1974.