

# NITRETAÇÃO SOB PLASMA DE AÇOS FERRAMENTA ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO<sup>1</sup>

Sandro Diniz de Oliveira<sup>2</sup>  
André Paulo Tschiptschin<sup>3</sup>  
Carlos Eduardo Pinedo<sup>4</sup>

Aços ferramenta endurecíveis por precipitação têm sido utilizados de forma crescente em ferramentas de injeção de metais e polímeros. Sua principal vantagem está relacionada ao seu mecanismo de endurecimento no tratamento térmico. Estes aços são fornecidos no estado solubilizado, com dureza máxima de 300 HB. Nesta condição as ferramentas podem ser facilmente usinadas em formas e dimensões complexas, muito próximas as finais. O endurecimento no tratamento térmico ocorre pelo processo de envelhecimento, no qual a precipitação fina e homogênea de partículas de intermetálicos eleva a dureza dos aços para níveis que podem atingir 55 HRC e confere elevada resistência ao desgaste. As temperaturas de envelhecimento situam-se na faixa de 480 – 520°C, dependendo do tipo de aço. Uma vantagem destes aços é a mínima variação de forma e dimensão associada ao tratamento de envelhecimento o que é fundamental no processo de fabricação da ferramenta.

Com temperaturas de envelhecimento inferiores a 520°C, a nitretação destes aços pelos processos convencionais de Gás e Sal é dificultada, considerando que estes processos trabalham em condição ótima com temperaturas superiores a 550°C. Desta forma, o uso do processo de Nitretação sob Plasma é o indicado para promover o endurecimento superficial desta família de aços, já que mesmo em baixas temperaturas a cinética de nitretação é elevada. Este trabalho irá descrever as características de nitretação sob plasma dos aços ferramenta VP50® e VART 300® (Maraging). A possibilidade de realizar o envelhecimento e a nitretação em um único ciclo é uma das principais vantagens deste processo que ainda alia elevação sensível de dureza e da resistência à corrosão.

Palavras-chave: aço ferramenta, nitretação sob plasma, envelhecimento.

---

<sup>1</sup> 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP.

<sup>2</sup> Engenheiro Mecânico e Mestre em Engenharia Metalúrgica. EMBRAER-LIEBHERR Equipamentos do Brasil S/A.

<sup>3</sup> Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica. Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

<sup>4</sup> Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista. Mestre em Engenharia Metalúrgica e Doutor em Ciências. Diretor Técnico da Heat Tech Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície.

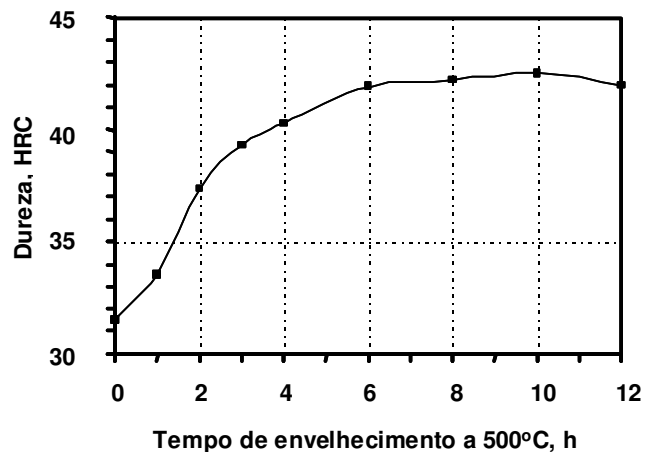
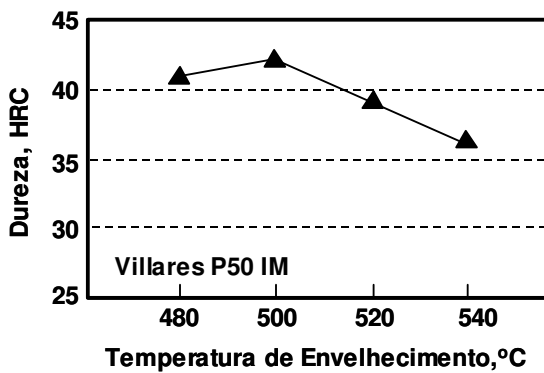
## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de novas opções em aços para a fabricação de moldes para injeção de polímeros tem se mostrado imediato nos últimos anos principalmente pelo surgimento de novos polímeros de engenharia, mais abrasivos e corrosivos, e pela necessidade de otimizar o ciclo de fabricação dos moldes, no que se refere a usinagem, tratamento térmico e tratamentos superficial [1]. Para satisfazer esta necessidade uma excelente opção tem sido encontrada em novos aços cuja metalurgia é baseada no endurecimento por precipitação após o tratamento térmico de envelhecimento. Estas ligas combinam um potencial de endurecimento acima por encontrados nos aços comuns tipo AISI P20 (~ 30 HRC) e AISI H13 (~ 45 HRC), aliando uma deformação mínima no tratamento de envelhecimento. Estes aços são fornecidos no estado solubilizado e após envelhecimento têm capacidade de endurecimento entre 42 – 55 HRC [2,3,4].

Dentre as ligas disponíveis comercialmente, podemos destacar os aços VP50® (Villares Metals), Thyroplast PH42® (Thyssen), Corrax® (Uddeholm) inoxidável e VART 300® (Villares Metals). Para atingir dureza próxima a 40 – 44 HRC, o aço VP 50 é envelhecido em temperaturas próximas a 500°C [2] e o aço CORRAX [5] é envelhecido a cerca de 600°C. O aço VART 300 é envelhecido a 480°C para dureza próxima de 52 – 55 HRC [3,4]. Para estas ligas, tratamentos posteriores em temperaturas superiores a de envelhecimento causam uma deterioração nas propriedades obtidas, seja por efeito de superenvelhecimento, seja por reversão da austenita no aço VART 300. Neste caso é fundamental controlar os parâmetros do processo de modo a permitir o tratamento em temperaturas próximas do pico de dureza no envelhecimento. A Figura 1 mostra a curva de endurecimento para o aço VP50. A Figura 2 mostra a variação de dureza em função do tempo de envelhecimento. Verifica-se um rápido aumento de dureza para tempos de até 4 horas. Após 6 horas a variação de dureza torna-se menos intensa. Estes resultados permitem projetar o tempo de nitretação de modo a não ocorrer queda de dureza no substrato para amostras anteriormente envelhecidas, pelo controle do tempo de tratamento termoquímico.

**Figura 1** – Curva de envelhecimento do aço VP50.  $t = 4$  horas [6].

controlar os parâmetros do processo de modo a permitir o tratamento em temperaturas próximas do pico de dureza no envelhecimento. A Figura 1 mostra a curva de endurecimento para o aço VP50. A Figura 2 mostra a variação de dureza em função do tempo de envelhecimento. Verifica-se um rápido aumento de dureza para tempos de até 4 horas. Após 6 horas a variação de dureza torna-se menos intensa. Estes resultados permitem projetar o tempo de nitretação de modo a não ocorrer queda de dureza no substrato para amostras anteriormente envelhecidas, pelo controle do tempo de tratamento termoquímico.



**Figura 2** – Variação de dureza no envelhecimento. Aço VP50 [6].

Uma melhoria adicional na resistência ao desgaste e nas propriedades de corrosão destes aços pode ser obtida pelo tratamento termoquímico de nitretação [7-9]. Entretanto, as características metalúrgicas especiais relacionadas ao tratamento de envelhecimento fazem com que os tratamentos convencionais de nitretação gasosa em amônia e líquida em banhos de sais não sejam adequados, principalmente pela limitação na temperatura de processo, em torno de 550°C. Nesta linha, a Nitretação sob Plasma se mostrou como um processo alternativo importante para o endurecimento superficial destes aços por permitir o uso de baixas temperaturas de trabalho com cinética aceitável e possibilidades adicionais de tratamentos combinados de envelhecimento e nitretação [10,11].

A nitretação sob plasma permite controlar a metalurgia da superfície nitretada de acordo com o tipo de aço e aplicação do ferramental. Com o controle dos principais parâmetros de processo como temperatura, tempo e composição da mistura gasosa é possível gerar superfícies com ou sem camada de compostos, ou seja, formadas apenas pela zona de difusão, e controlar a profundidade de endurecimento. A zona de difusão determina a dureza e a resistência à fadiga [12,13], enquanto que a camada de compostos determina o comportamento em desgaste e a resistência à corrosão [14].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química dos aços estudados é apresentada na Tabela 1. Os materiais foram recebidos em diferentes condições. O aço P50 foi recebido no estado solubilizado e o aço VART 300 no estado envelhecido.

*Tabela 1 - Composição química dos aços estudados (% em massa).*

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Co	Cu
<b>VP50</b>	0,17	0,40	1,54	0,29	2,92	0,26	0,98	-----	1,00
<b>VART 300</b>	0,01	0,06	-----	0,02	18,00	5,00	0,06	8,90	-----

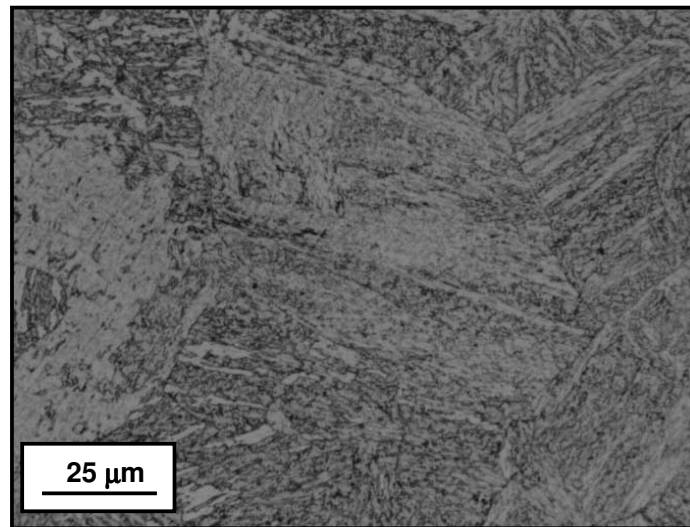
As amostras de aço VP50 foram utilizadas no estado recebido, solubilizado, e após envelhecimento a 500°C por 4 horas. O aço VART 300 foi utilizado no estado envelhecido. A temperatura de nitretação foi selecionada de acordo com as condições de envelhecimento de cada aço. O aço VP50 foi nitretado a 500°C por tempos de 2, 4, 6 e 8 horas utilizando mistura gasosa 3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub> e o aço VART 300 foi nitretado a 480°C por 24 horas com mistura gasosa 1N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>.

A dureza do núcleo antes e após a nitretação sob plasma foi determinada pelo método Rockwell C, a fim de verificar a variação da dureza do substrato após o tratamento superficial. Os perfis de microdureza foram obtidos pelo método Vickers com carga de 100g e a profundidade de endurecimento foi determinada pelo critério NHT da norma DIN 50.190 Standard [15]. A microestrutura foi avaliada por técnica de Microscopia Óptica. A resistência à corrosão foi estudada pelo método de polarização anódica, utilizando uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M) com pH 3,0 nos estados solubilizado e nitretado. Esta avaliação foi realizada apenas para o aço VP50.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Aço Ferramenta VP50

A microestrutura do aço VP50 no estado solubilizado é mostrada na Figura 3, sendo constituída de uma estrutura banítica/martensítica, própria de aços desta família. A dureza deste aço no estado solubilizado é de 31,5 HRC.



**Figura3** – Microestrutura do aço VP50 no estado solubilizado.

A Tabela II apresenta a dureza do aço P50 no estado prévio solubilizado e envelhecido após a nitretação sob plasma. É importante salientar que os tempos indicados referem-se ao tempo na temperatura de nitretação, 500°C, e não ao tempo total de processo. Pode-se observar que a nitretação sob plasma é eficiente em promover uma elevação da dureza do núcleo de amostras inicialmente solubilizadas para o nível de 40 HRC. Ainda, comparando os dados da Tabela II com a Figura 2 é possível notar que partindo-se do estado envelhecido não se verifica queda de dureza significativa no substrato de amostras previamente envelhecidas. A diferença de dureza entre as amostras envelhecidas em tratamento térmico e envelhecidas na nitretação sob plasma se deve ao tempo total do ciclo térmico de nitretação.

**Tabela II** – Dureza do substrato após a nitretação sob plasma. HRC.

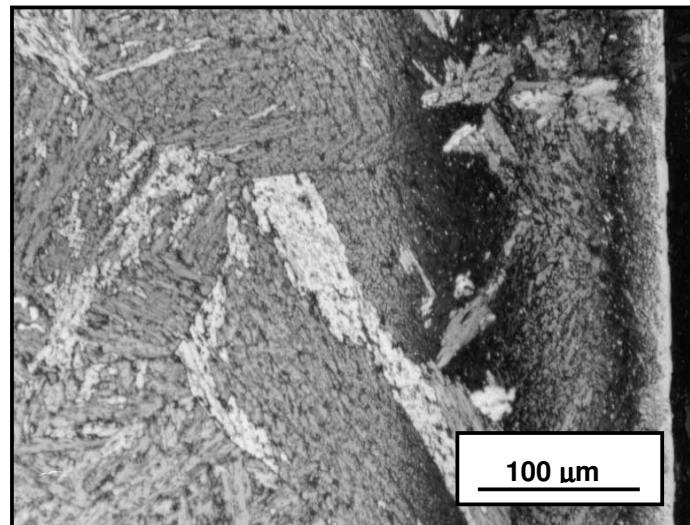
Condição de Partida	Tempo na temperatura, horas			
	2	4	6	8
Solubilizado	38,5	38,0	38,7	40,5
Envelhecido	40,6	39,4	39,8	39,9

Amostras nitretadas por duas horas, independente do estado de partida, apresentaram superfície composta apenas pela Zona de Difusão. Para tempos superiores ocorreu a formação da Camada de Compostos. A Tabela III

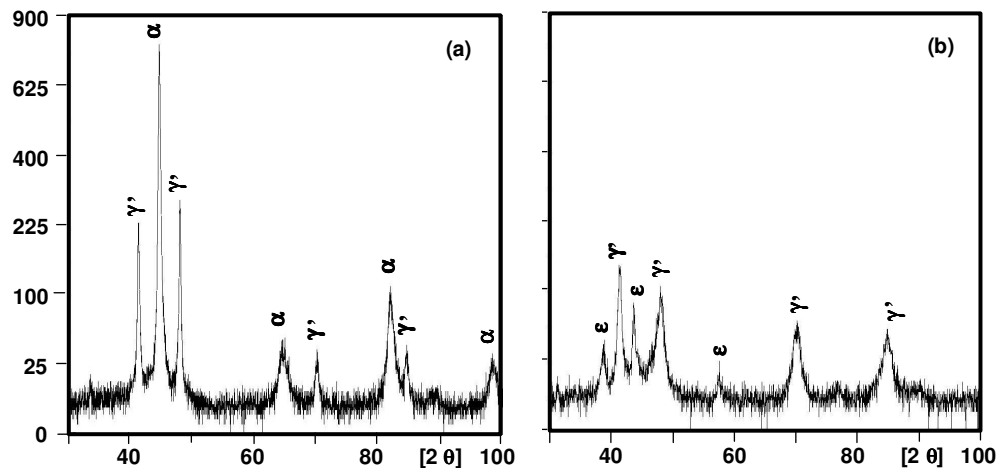
apresenta as propriedades obtidas após a nitretação, verificando-se que a nitretação sob plasma é capaz de nitretar e envelhecer simultaneamente moldes de aço VP50. A Figura 4 apresenta a microestrutura de uma amostra tratada por 4 horas na qual é nítida a Camada de Compostos (camada branca) mais externa seguida pela Zona de Difusão (região escurecida). Os espectros de DRX apresentados na Figura 5 mostram a evolução microestrutural com o tempo de nitretação. Em (a) observa-se a presença do nitreto tipo  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e da ferrita correspondendo a Zona de Difusão, já em (b) verifica-se apenas a presença dos nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) formando a Camada de Compostos.

**Tabela III** – Propriedades do aço P50, solubilizado, após nitretação a 500°C por 4 horas.

Dureza Antes da Nitretação	Dureza Após a Nitretação	Dureza Máxima, HV0,1	Camada de Compostos, $\mu\text{m}$	Zona de Difusão, mm
31,5	39,4	880	6,3	0,15



**Figura 4** – Microestrutura da superfície do aço P50 nitretada por 4 horas a 500°C.



**Figura 5** – Espectros de DRX para o aço P50 nitretado sob Plasma a 500°C.

A Figura 6 mostra os perfis de dureza obtidos para o aço na condição de partida solubilizada e envelhecida. A capacidade de endurecimento aumenta de 2 para 4 horas de nitretação e torna-se estável para tempos superiores a 4 horas, tanto para amostras previamente solubilizadas ou envelhecidas. As curvas para o estado solubilizado mostram durezas mais elevadas que na condição de partida envelhecida. Este fato pode se relacionado ao teor de alumínio disponível para a formação de nitretos. Para as amostras previamente envelhecidas uma parte do alumínio é consumida na precipitação do  $Ni_3Al$ , durante o tratamento de envelhecimento.

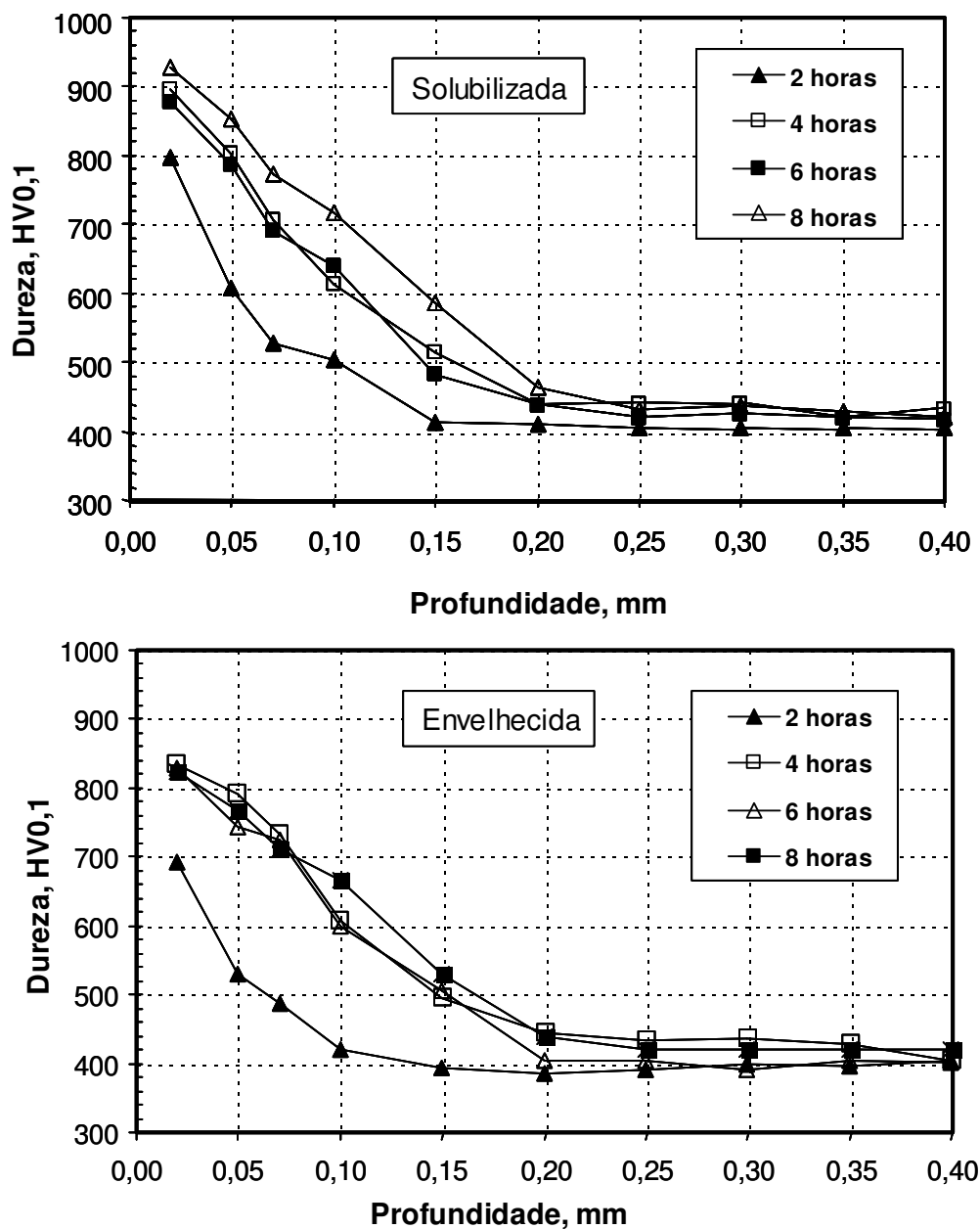
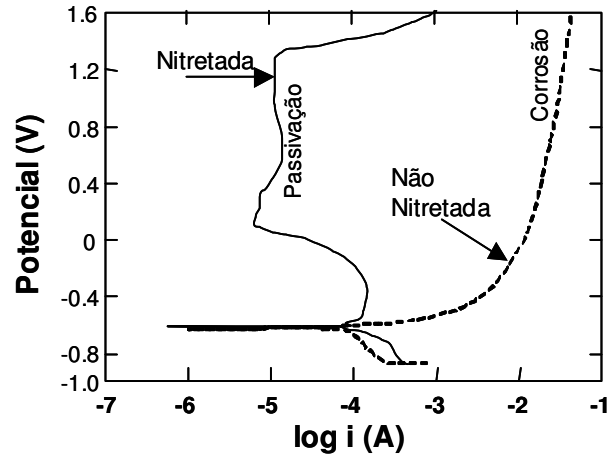


Figure 6 – Curvas de endurecimento do aço P50 após Nitretação sob Plasma a 500°C.

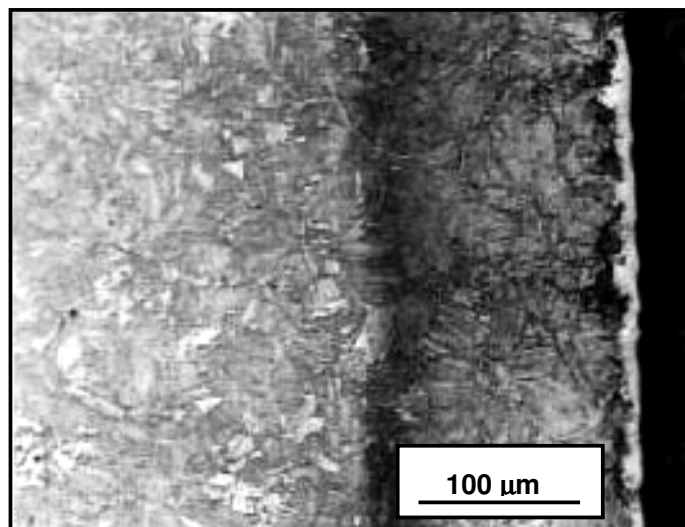
A Figura 7 apresenta as curvas de polarização nas condições nitretado por 4 horas a 500°C e sem nitretação. É possível observar que as amostras sem nitretação não apresentam características de passivação como ocorre na amostra nitretada. Na amostra nitretada uma ampla área passivação ocorre para uma densidade de corrente de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, demonstrando uma elevação clara na resistência à corrosão do aço P50 nitretado com camada de compostos, o que confere uma vantagem adicional para a vida de moldes. De acordo com Mankowski [14] a presença da região passiva, responsável pela elevação da resistência à corrosão após a nitretação sob plasma, é creditada a presença da camada de compostos. Ainda, segundo este autor, a resistência à corrosão da zona de difusão é muito baixa quando comparada com a da camada de compostos. O que nos leva a indicar a nitretação com camada de compostos para moldes sujeitos a ação de polímeros corrosivos ou condições de processo corrosivo.



**Figura 7** – Curvas de polarização do aço P50 antes e após Nitretação sob Plasma a 500°C por 4 horas.

### 3. 2 Aço Ferramenta VART 300 (Maraging)

A Figura 8 apresenta a microestrutura da superfície nitretada do aço VART 300. Observa-se que mesmo em temperatura baixa de nitretação a superfície é formada pela camada de compostos seguida da zona de difusão. Neste caso, a formação da camada de compostos ocorre pelo elevado teor de elementos de liga.

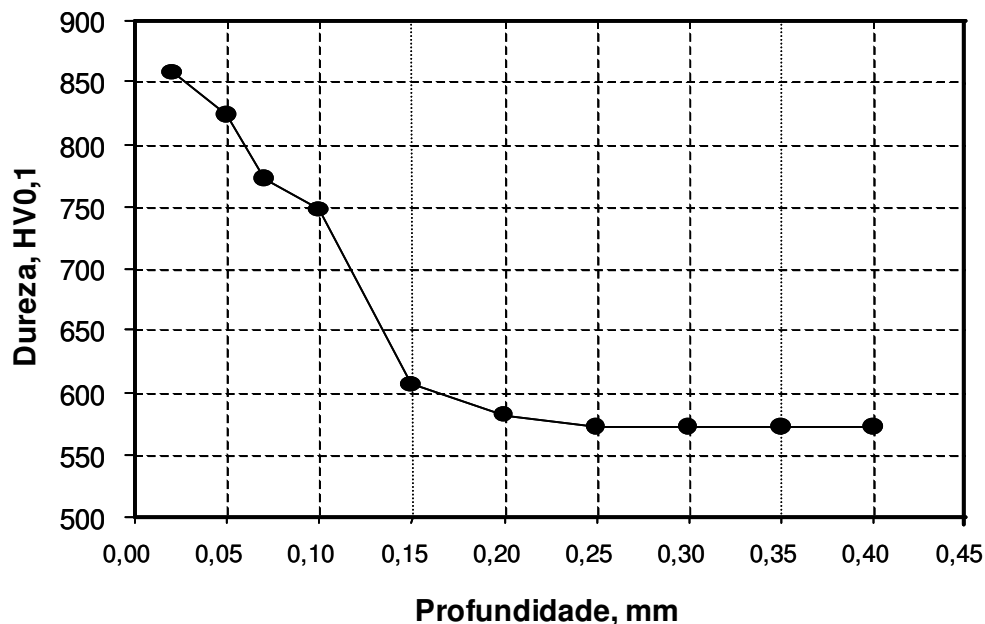


**Figura 8** – Microestrutura da superfície do aço VART 300 nitretado por 24 horas a 480°C.

A Tabela IV e a Figura 9 mostram as propriedades obtidas na nitretação com relação aos parâmetros microestruturais e de endurecimento. A dureza inicial do substrato envelhecido não sofre alteração após a nitretação, o que é fundamental para o desempenho da ferramenta, já que é fundamental evitar a reversão da austenita. Ainda, a nitretação é capaz de elevar a dureza na superfície para um valor máximo de 859 Vickers, medido a 0,02 mm de profundidade, ou aproximadamente 66 HRC em valor convertido. Em matrizes de fundição sob pressão estes resultados foram suficientes para elevar em 5 vezes a vida do ferramental para a injeção de Zamac. Assim sendo, para aplicações em polímeros de engenharia, principalmente os com elevada quantidade de carga, a vida dos moldes pode ser potencialmente elevada com a nitretação sob plasma.

**Tabela IV** – Propriedades do aço VART 300, Maraging, após Nitretação sob Plasma.

Dureza do Substrato Antes da Nitretação	Dureza do Substrato Após a Nitretação	Dureza Máxima, HV0,1	Camada de Compostos, $\mu\text{m}$	Zona de Difusão, mm
55,0	56,5	858	3,5	0,12



**Figure 9** – Curva de endurecimento do aço VART 300 após Nitretação sob Plasma a 480°C.

Os resultados aqui encontrados para os aços VP50 e VART 300 mostram que o processo de Nitretação sob Plasma é perfeitamente aplicável aos aços envelhecíveis, já que pode operar em temperaturas muito inferiores a dos processos convencionais de Sal e Gás, os quais possuem restrições cinéticas em baixas temperaturas. Adicionalmente, é possível realizar um tratamento combinado de envelhecimento e nitretação sob plasma, o que se constitui em uma vantagem adicional no custo de fabricação do molde.



#### 4. CONCLUSÕES

A superfície do aço VP50 nitretado a 500°C é constituída apenas pela zona de difusão em 2 horas de tratamento. Para tempos superiores ocorre a formação da camada de compostos, sendo esta constituída de nitretos tipo  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). A nitretação é capaz de elevar a dureza do substrato para valores próximos a 900 HV e em profundidades de até 0,15 mm.

Quando o aço VP50 é nitretado a 500°C, nos tempos estudados, a dureza do substrato previamente envelhecido não é alterada. Em substratos previamente solubilizados a dureza do substrato é elevada para níveis de 40 HRC, mostrando o envelhecimento simultâneo com a nitretação.

A resistência à corrosão do aço VP50 é substancialmente elevada, apresentando passivação, quando a microestrutura superficial é controlada de forma a gerar a camada de compostos.

Nas condições utilizadas, o aço VART 300 (Maraging) possui microestrutura superficial constituída de camada de compostos e zona de difusão. A dureza do substrato permanece inalterada na nitretação e a dureza da superfície atinge um máximo de 858 HV a 0,02 mm. A profundidade de endurecimento é de 0,12 mm.

Não ocorre diminuição de dureza do substrato na nitretação do aço VART 300, denotando que na temperatura de 480°C a nitretação não promove a reversão da austenita.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERSON, F. T. – “Fresh Approaches to Mould Steel Selection”, **Nickel Development Institute**, nº10062, 1991.
- [2] PINEDO, C. E. & BARBOSA, C.A. - "Aços Ferramenta Endurecíveis por Precipitação", **Anais do 50º Congresso Anual da ABM**, São Pedro - SP, 1995.
- [3] ANDRADE, A. H. P. & PADIAL, A. G. F. – “Alguns Aspectos da Metalurgia Física de um Aço Maraging sem Co”, **Seminário de Metalurgia Física e Tratamento Térmico – ABM**, pp: 83 – 104, 1992.
- [4] ORSINI, M. B & FALLEIROS, I. G. S. – “Efeito do Tratamento Térmico de Homogeneização da Resistência ao Impacto do Aço Maraging-18% Níquel Grau 1900 MPa”, **Seminário de Metalurgia Física e Tratamento Térmico – ABM**, pp: 105 – 116, 1992.
- [5] CATÁLOGO TÉCNICO - UDDEHOLM - “Corrax a Stainless Precipitation Hardening Steel”, 5 p.
- [6] OLIVEIRA, S. D. – **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, 147p., 1999.

- [7] HUCHEL, U., BRAMERS, S., CRUMMENAUER, J., DRESSLER, S. & KINKEL, S. – “Single Cycle, Combination Layers with Plasma Assistance”, **Surface and Coatings Technology**, v. 76, pp.: 211-217, 1995.
- [8] FRANCO, C. V., MITTELSTADT, F. G., MUZART, J., SOUZA, A. R. & CARDOSO, L. P. – “Plasma Surface Treatment of AISI 4140 Steel for Improved Corrosion Resistance”, **Journal of Materials Science**, v. 31 (2), pp.: 431-435, 1995.
- [9] RIE, K. T., - “Current Status of Plasma Diffusion Treatment Technique and Trends in New Application”, **International Conference on Ion Nitriding/Carburizing**, Proceedings, Materials Park, ASM International, pp45-54, Cincinnati, Ohio, 1989.
- [10] OLIVEIRA, S. D., TSCHIPTSCHIN, A. P. & PINEDO, C. E. – “Desenvolvimento de Tratamento Duplo de Nitretação por Plasma e Envelhecimento de um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação”, **Anais do 53º Congresso Anual da ABM**, Belo Horizonte – MG, 13-17 de setembro, 1998.
- [11] PINEDO, C. E., et al - “Nitretação por Plasma Pulsado do Aço Maraging - Um Caso Prático”, **Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, São Paulo, SP, 1997.
- [12] JACK, K.H.- “Nitriding”, **Heat Treatment '73**, Proceedings, The Metals Society, London, pp39-50, 1973.
- [13] JACK, D. H. & WINNIK, S. – “Effect of Process Variables on the Fatigue Resistance of Nitrided Steel”, **Heat Treatment '79**, Proceedings, The Metals Society, Birmingham, pp.: 170-177, 1979.
- [14] MANKOWSKI, J. & FLIS, J. – “Effect of Plasma and Conventional Gas Nitriding on Anodic Behaviour of Iron and Low-Alloy Steel”, **Proc. Conf. of 4<sup>th</sup> International Conference on Advances in Surface Engineering**, Ed. Royal Chemical Society, Newcatle, England, 1996.
- [15] **DIN 50190** – “Häteteife Wärmebehandelter Teile – Ermittlung der Nitriehätetiefe”, Teil 3, März, 1979.

## AGRADECIMENTO

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro concedido a um dos autores <sup>1</sup>. Processo N° 97/02332-6.

# **ON THE PLASMA NITRIDING A PRECIPITATION HARDENING TOOL STEELS**

**Sandro Diniz de Oliveira<sup>2</sup>**  
**Carlos Eduardo Pinedo<sup>3</sup>**  
**André Paulo Tschiptschin<sup>4</sup>**

Precipitation hardenable tool steels have been used for non-ferrous alloys and polymers injection moulds. The main advantage is related to the hardening mechanism on heat treatment. The hardening of the tools are performed on low temperature aging treatment. The homogeneous precipitation of fine particles increase the hardness up to 55 HRC. The aging temperatures range from 480 – 520°C.

For these low aging temperatures the conventional gas and liquid nitriding process are not applied, and the Plasma Nitriding process was developed for low temperature nitriding with kinetics advantages. This paper presents the plasma nitriding process and microstructures properties for two precipitation hardenable steels used for injection moulds, VP50 and VART 300 (Maraging). Simultaneous aging and nitriding treatments are one of the main advantages presented here. High hardness and corrosion resistance are obtained after nitriding.

**Key-words: tool steels, plasma nitriding, and aging.**