



NOVO PROCESSO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA APLICADO EM COMPONENTES DE MOLDES DE INJEÇÃO DE POLÍMEROS¹

Anderson Aparecido do Prado²
Rodrigo Magnabosco³
Carlos Eduardo Pinedo⁴

Resumo

Componentes de moldes como pinos e buchas extratoras estão sujeitos ao desgaste intenso provocado por ação de sua função de deslizamento. Estes componentes são tratados termicamente por têmpera e revenimento e acabados em forma e dimensão, mas, em geral, a dureza obtida não é suficiente para garantir o melhor desempenho no que se refere ao desgaste e engripamento. Decorrente das características críticas com relação à dimensão e forma, principalmente em buchas de paredes finas, o uso dos processos de nitretação convencionais promove; (i) variação de dimensão e forma ou (ii) deterioração do acabamento superficial que podem comprometer definitivamente o componente antes mesmo de entrar em serviço. Este trabalho apresenta um novo procedimento de nitretação sob plasma, desenvolvido para estes componentes críticos, capaz de promover o endurecimento superficial sem alteração dimensional, de forma ou de acabamento superficial.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; Moldes; Endurecimento; Corrosão.

NEW PLASMA NITRIDING PROCESS FOR PLASTIC INJECTION MOLD PARTS

Abstract

In injection molding of polymers, components such as pins and bushings for extraction are subject to wear caused by intense action of sliding. These components are heat treated by quenching and tempering and then finished in shape and size. However the hardness is not sufficient to ensure the best performance with regard to wear. As a consequence of critical features in relation to the size and shape, especially in thin wall bushings, the use of conventional nitriding processes promotes: (i) changes in size and shape, or (ii) deterioration of the coating that can compromise the final component prior even before the use. This paper presents a new procedure for plasma nitriding, developed for these critical components, capable of promoting the hardening maintaining unchanged dimension, shape and surface finishing.

Key words: Plasma nitriding; Mold steel; Hardening; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 10º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 8 a 10 de agosto de 2012, São Paulo, SP.

² Bacharelado em Química, Universidade de Mogi das Cruzes - UMC.

³ Doutor em Engenharia, Professor, Centro Universitário da FEI.

⁴ Doutor em Ciências, Diretor Técnico, Heat Tech Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda. e HTS Tecnologia em Revestimentos Ltda.



1 INTRODUÇÃO

A nitretação é um tratamento termoquímico amplamente empregado no tratamento superficial de aços e ligas. As principais vantagens do processo são o aumento nas propriedades de desgaste de atrito, corrosão e fadiga.⁽¹⁾ Dentre os processos atuais de nitretação, a Nitretação sob Plasma é o processo mais versátil. A possibilidade de controle sobre a metalurgia da superfície nitretada é a vantagem mais importante do processo de plasma sobre os processos convencionais de nitretação líquida e gasosa.^(2,3) Este controle é realizado pela correta seleção dos principais parâmetros do processo, como composição da mistura gasosa, temperatura e tempo.

Diversos componentes do segmento de moldes para a injeção de polímeros estão sujeitos à ação do desgaste. Este desgaste está relacionado ao contato entre diferentes partes metálicas de um molde em movimento relativo umas contra as outras, como por exemplo, pinos e buchas extratoras, no qual ocorre desgaste intenso provocado por ação de sua função de deslizamento. Ainda, as cavidades de moldes podem estar sujeitas à ação do desgaste em função do polímero que está sendo moldado, tendo em vista que os polímeros de engenharia tendem a ser mais abrasivos em decorrência da adição de elementos de reforço de carga, que tornam estes polímeros mais resistentes, mas em contrapartida, exigem mais das cavidades no momento da conformação. Não menos importante é a necessidade de resistência à corrosão, por consequência do polímero injetado, por exemplo, o PVC, ou por necessidades de projetos dos moldes, por exemplo, os de câmara quente.

Especificamente no caso de componentes como pinos e buchas extratoras, estes componentes são tratados termicamente por têmpera e revenimento e acabados em forma e dimensão, mas, em geral, a dureza obtida não é suficiente para garantir o melhor desempenho no que se refere ao desgaste e engripamento. Decorrente das características críticas com relação à dimensão e forma, principalmente em buchas de paredes finas, o uso dos processos de nitretação convencionais promove; (i) variação de dimensão e forma ou (ii) deterioração do acabamento superficial que podem comprometer definitivamente o componente antes mesmo deste entrar em serviço.

Neste cenário complexo, o processo de endurecimento superficial deve contemplar uma série de necessidades que devem ser satisfeitas simultaneamente e para isso o uso da Nitretação sob Plasma se oferece como opção viável em termos metalúrgicos e econômicos. Este trabalho apresenta um novo procedimento de nitretação sob plasma, desenvolvido para estes componentes críticos e cavidades, capaz de promover o endurecimento superficial sem alteração dimensional, de forma ou de acabamento superficial. Este processo, único no mercado, pode ser utilizado com sucesso em buchas fabricadas a partir de aços ferramenta tipo; AISI 420, AISI H13 e AISI P20. No caso de periféricos e cavidades fabricadas em aço inoxidável tipo AISI 420 o tratamento garante ainda a manutenção da resistência à corrosão do aço após o endurecimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado o aço Inoxidável Martensítico tipo AISI 420, muito aplicado na construção de moldes de injeção, devido sua elevada resistência após a têmpera e revenimento e sua elevada resistência à corrosão. A composição química do aço é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do aço AISI 420. (% em massa)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Dureza HRC
0,30	0,46	0,45	13,10	0,20	0,017	0,003	48 – 52

O aço AISI 420 foi previamente temperado e revenido para a sua dureza de aplicação (Tabela 1). O material foi seccionado para fornecer amostras para os tratamentos térmicos e/ou de nitretação sob plasma. Todas as superfícies das amostras se encontravam paralelas e retificadas, apenas uma das faces foi polida até diamante de 1 μm . A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de parede quente com fonte DC-pulsada. A ativação da superfície e a remoção do filme passivo de Cr_2O_3 foi realizada por um bombardeamento sob plasma de hidrogênio antes da nitretação. Foram realizados dois diferentes processos de nitretação. O primeiro processo foi efetuado a temperatura de 550°C por 12 horas, denominado Nitretação sob Plasma a Alta Temperatura (NPAT) e o segundo foi efetuado na temperatura de 380°C por 20 horas, denominado Nitretação sob Plasma a Baixa Temperatura (NPBT). Para as duas temperaturas a mistura gasosa teve composição de 75% de N_2 e 25% de H_2 . A temperatura foi controlada por dois termopares embutidos nas amostras. O resfriamento após nitretação foi efetuado com as amostras no interior da câmara sob vácuo até temperatura ambiente.

Para a análise microestrutural por Microscopia Óptica (MO), as amostras sofreram preparação metalográfica convencional até acabamento de diamante de 1 μm e então atacadas com Reagente de Villela ou Nital. As amostras foram imersas no reagente químico por aproximadamente 15 segundos. A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases presentes na matéria prima, nas superfícies nitretadas e revestidas. O DRX foi realizado em um Difratômetro Shimadzu XRD-7000, em simetria de Bragg-Brentano, operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Os espectros de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,02°/minuto e ângulo de varredura (2θ) de 20° a 120°. A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados do "The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)". Foram realizadas medidas de microdureza superficial e determinados perfil de endurecimento transversal, utilizando um equipamento Shimadzu, com indentador Vickers e carga de 25 gramas. A avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420, antes e após a NPBT, foi realizada por teste de imersão em solução aquosa contendo 10% NaCl, na temperatura ambiente, por tempo de 120 horas. A perda de massa foi avaliada por pesagens sucessivas em balança analítica. Antes das pesagens as amostras eram lavadas em banho de U-S e secas com acetona.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a microestrutura das camadas nitretadas a 380°C e a 550°C. Observa-se que a amostra nitretada a 380°C praticamente não é atacada pelo reagente de Villela, reagente típico para aços inoxidáveis martensíticos, existindo uma tênue marcação as Zona de Difusão entre as linhas tracejadas. Por outro lado, a amostra nitretada a 550°C exibe camada nitretada fortemente atacada, composta pela Zona de Difusão sem a formação da Camada de Compostos, com profundidade média de 70 μm . O ataque de amostra NPAT com Reagente de Villela levava a uma queima da região nitretada e para a sua visualização foi necessário



utilizar um reagente para aços comuns, Nital 4%. A morfologia da Zona de Difusão da amostra HTPN é típica dos aços inoxidáveis martensíticos a alta temperatura com coloração homogênea, sem o degrade típico dos aços de média liga, e com uma interface de crescimento plana com o substrato. O crescimento de camadas geradas a alta temperatura encontra-se bem discutido na literatura.⁽⁴⁻⁹⁾

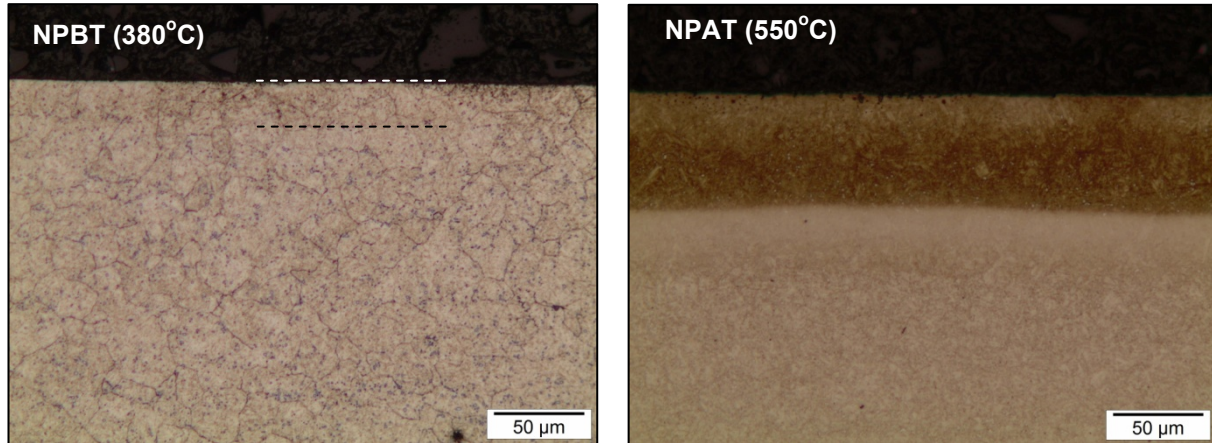


Figura 1. Microestruturas das superfícies nitretadas sob plasma. Reagente de Villela.

A diferença observada nas microestruturas é consequência direta do mecanismo de formação da camada nitretada nas diferentes temperaturas de processo e evidenciado pelos resultados de difração de Raios-X mostrados na Figura 2. Quando o aço AISI 420 é nitretado sob plasma na temperatura de 380°C, observa-se a precipitação apenas de nitretos de ferro, ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N, sem a precipitação de nitretos de cromo. Ainda, observa-se um pico para 43,18° indexado como sendo correspondente ao da martensita revenida expandida α'_N (110), já que comparando na condição não nitretada a reflexão do pico (110) ocorre para um valor de 2θ , originalmente 44,74°, com isso existe claramente um deslocamento da posição original de α' (110) evidenciado pela marcação na linha tracejada na Figura 2 (b). A formação da martensita expandida pelo nitrogênio é consequência da supersaturação do intersticial e ainda muito pouco discutida na literatura.⁽¹⁰⁻¹²⁾ Na nitretação sob plasma na temperatura de 550°C os resultados são distintos dos obtidos para 380°C, pois além da presença dos picos referentes ao nitreto de ferro tipo γ' -Fe₄N observam-se vários picos referentes à formação de nitretos de cromo tipo CrN e Cr₂N. Os picos da martensita revenida não sofrem deslocamento em decorrência do alívio de tensões na rede cristalina provocado da intensa precipitação de nitretos de ferro e cromo.

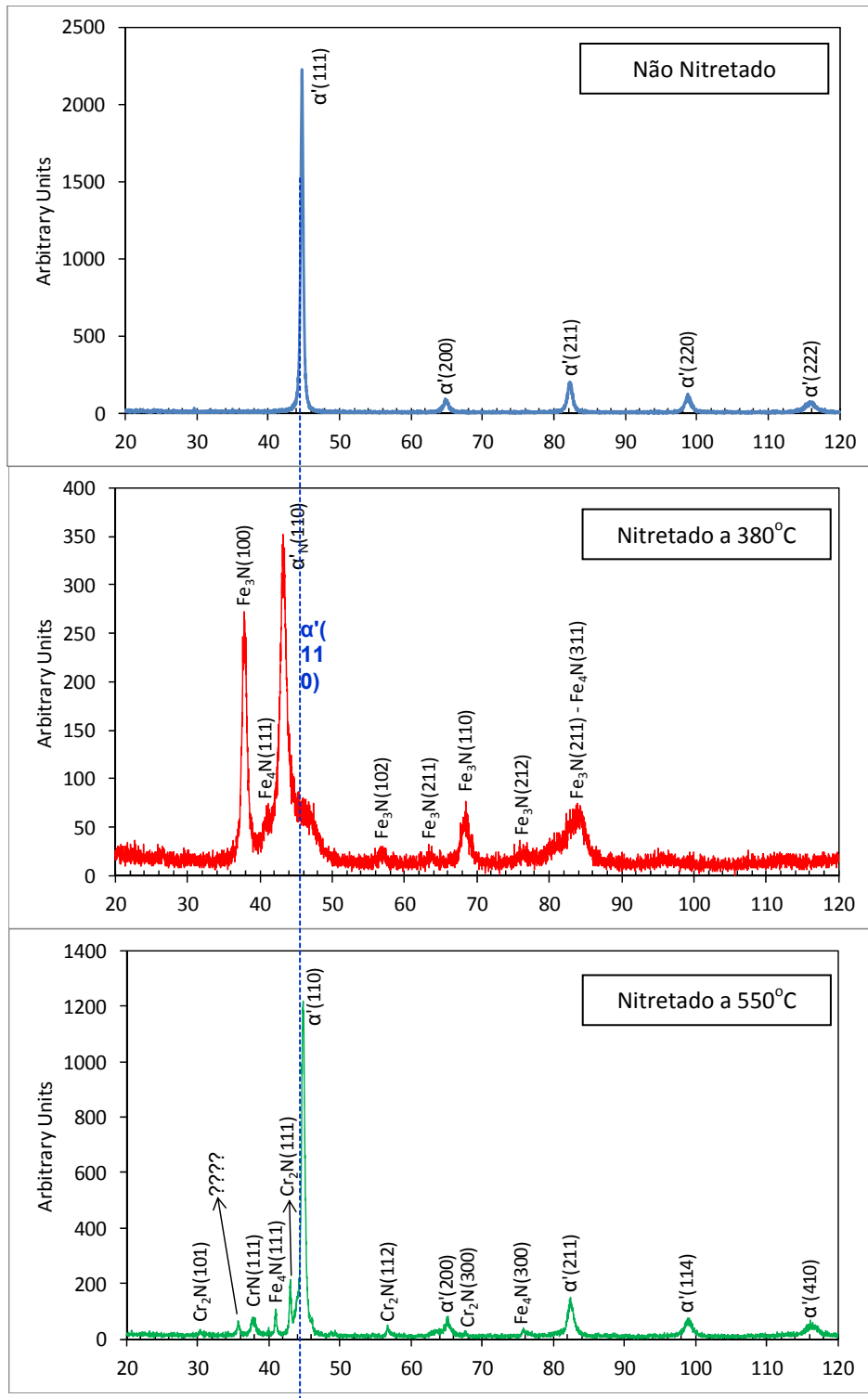


Figura 2. Espectros de DRX antes e após a nitretação sob plasma a 380°C e 550°C.

As transformações que ocorrem durante a nitretação sob plasma tem como objetivo principal promover o endurecimento superficial. A Figura 3 mostra a variação da dureza superficial do aço AISI 420 nas diferentes condições estudadas. Verifica-se que independente da temperatura de nitretação a dureza superficial é elevada com relação à dureza original do substrato temperado e revenido, com 590 HV0,025. Na nitretação a baixa temperatura a dureza atinge valor de 993 HV0,025 o que é um endurecimento considerável e causado pela presença da



“martensita revenida expandida” e pela precipitação de carbonetos de ferro, não sendo possível isolar a contribuição individual dos dois mecanismos. Na nitretação a 550°C o potencial de endurecimento é superior atingindo o valor de 1440 HV0,025 e provocado pela intensa precipitação de nitretos, principalmente de nitretos de cromo. O potencial de endurecimento na nitretação do aço AISI 420 após a nitretação a alta temperatura já é amplamente discutido na literatura,⁽⁴⁻⁸⁾ mas não após a nitretação a baixa temperatura.

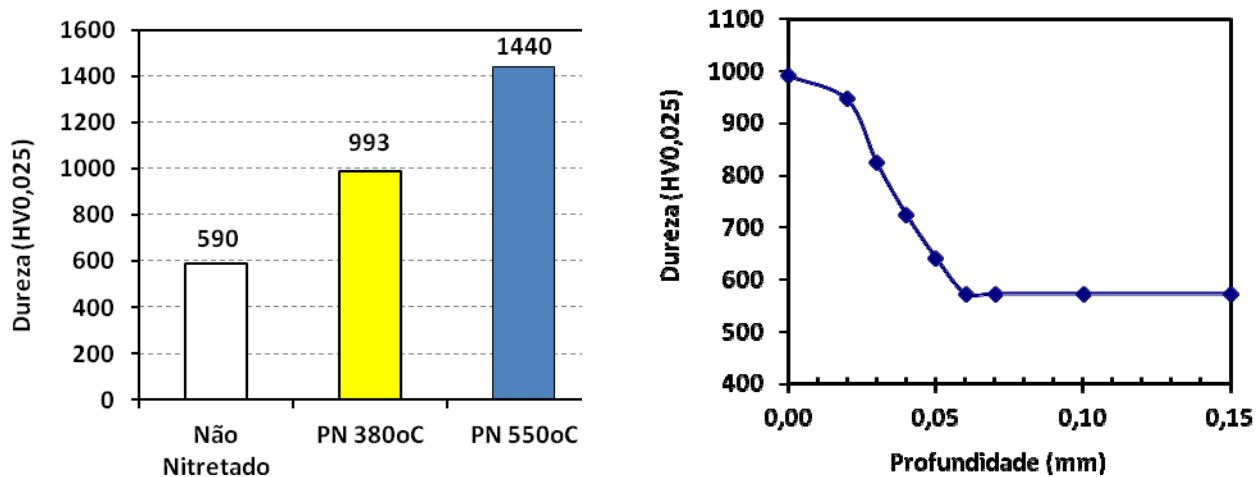


Figura 3. Dureza superficial e perfil de endurecimento no aço AISI 420.

O mecanismo de endurecimento nas diferentes temperaturas de nitretação reflete claramente a influência da temperatura de corrosão na resistência à corrosão. As microestruturas mostradas na Figura 1 mostram que a camada nitretada a 380°C sofre um ataque muito leve do reagente de Villela, mostrando a pouca influência na resistência à corrosão após a nitretação, no caso da nitretação a alta temperatura a corrosão da camada nitretada é tão intensa com ataque de Villela que a camada só pode ser observada com ataque por Nital, que não ataca a matriz inoxidável, mas ainda ataca fortemente a camada nitretada a 550°C. Os resultados dos ensaios de imersão em solução de 10% de HCl são apresentados a Figura 4. As curvas de corrosão da Figura 4(a) mostram que após a nitretação a 380°C a cinética de corrosão é inferior à condição não nitretada, fato decorrente da maior concentração de nitrogênio na matriz e a não formação de nitretos de cromo, o ajuste das medidas por um polinômio do segundo grau fornece $r^2 = 0,998$ nas duas condições de ensaio demonstrando uma excelente confiabilidade do ensaio. Comparando a perda de massa ao final do ensaio (Figura 4 b) a maior resistência à corrosão após a NPBT é claramente observada.

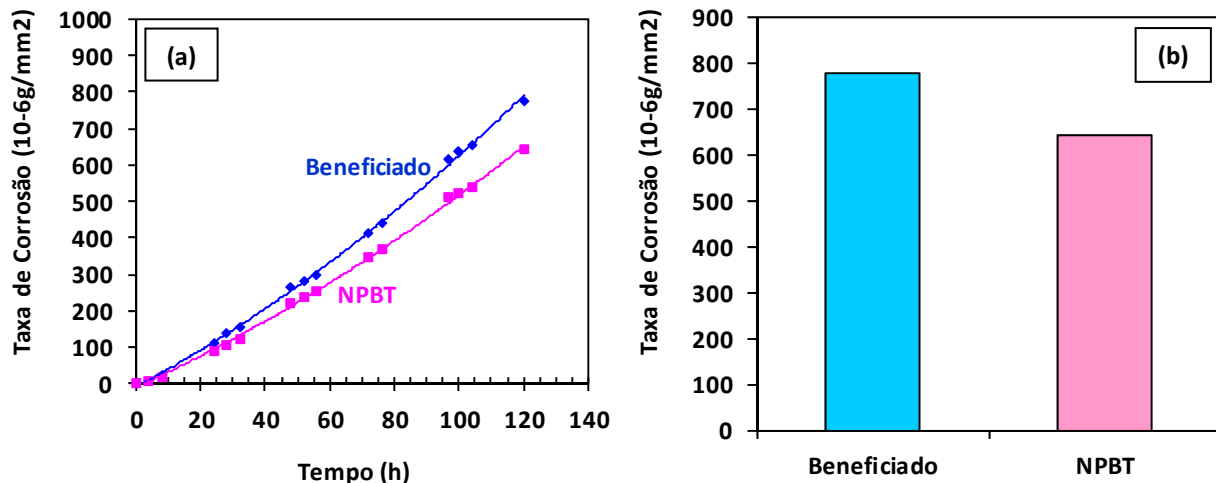


Figura 4. Comportamento do aço inoxidável AISI 420 em ensaio de corrosão por perda de massa em solução aquosa de 10% HCl na temperatura ambiente.

O processo de Nitretação sob Plasma a Baixa Temperatura demonstra uma combinação de propriedades de uso potencial e imediato em componentes de moldes de injeção de polímeros, sejam periféricos ou cavidades. Para o caso em que foi originalmente desenvolvida, a NPBT já é aplicada em buchas extratoras de parede fina. A Figura 5 mostra uma bucha de aço AISI 420 nitretada em temperatura elevada, com sua coloração típica de cinza clara e fosca. Na Nitretação sob Plasma a alta temperatura a resposta metalúrgica de endurecimento é homogêneo, mas a estabilidade dimensional e de forma são comprometidas, bem como a qualidade superficial. O comprometimento da estabilidade dimensional e de forma se deve ao uso da temperatura elevada e não do processo de plasma em si. Como a camada nitretada é mais espessa em temperatura elevada e formada sob intensa precipitação, gerando variação de volume interno, não é possível manter as necessidades dimensionais exigidas para o produto, visto que antes da nitretação as buchas encontram-se tratadas com aproximadamente 50 HRC e retificadas na medida final.

O uso de baixa temperatura de nitretação, possível apenas no processo de plasma, principalmente por restrições cinéticas, permite obter uma camada com dureza significativamente elevada, sem comprometimento da resistência à corrosão e, principalmente, com elevada estabilidade dimensional e de forma sem comprometimento da qualidade superficial do componente. As fotografias da Figura 5 mostram claramente a qualidade de buchas Nitretadas sob Plasma a Baixa Temperatura, nas quais após a nitretação as buchas mantêm aspecto claro e brilhante comprovando a qualidade do processo desenvolvido.

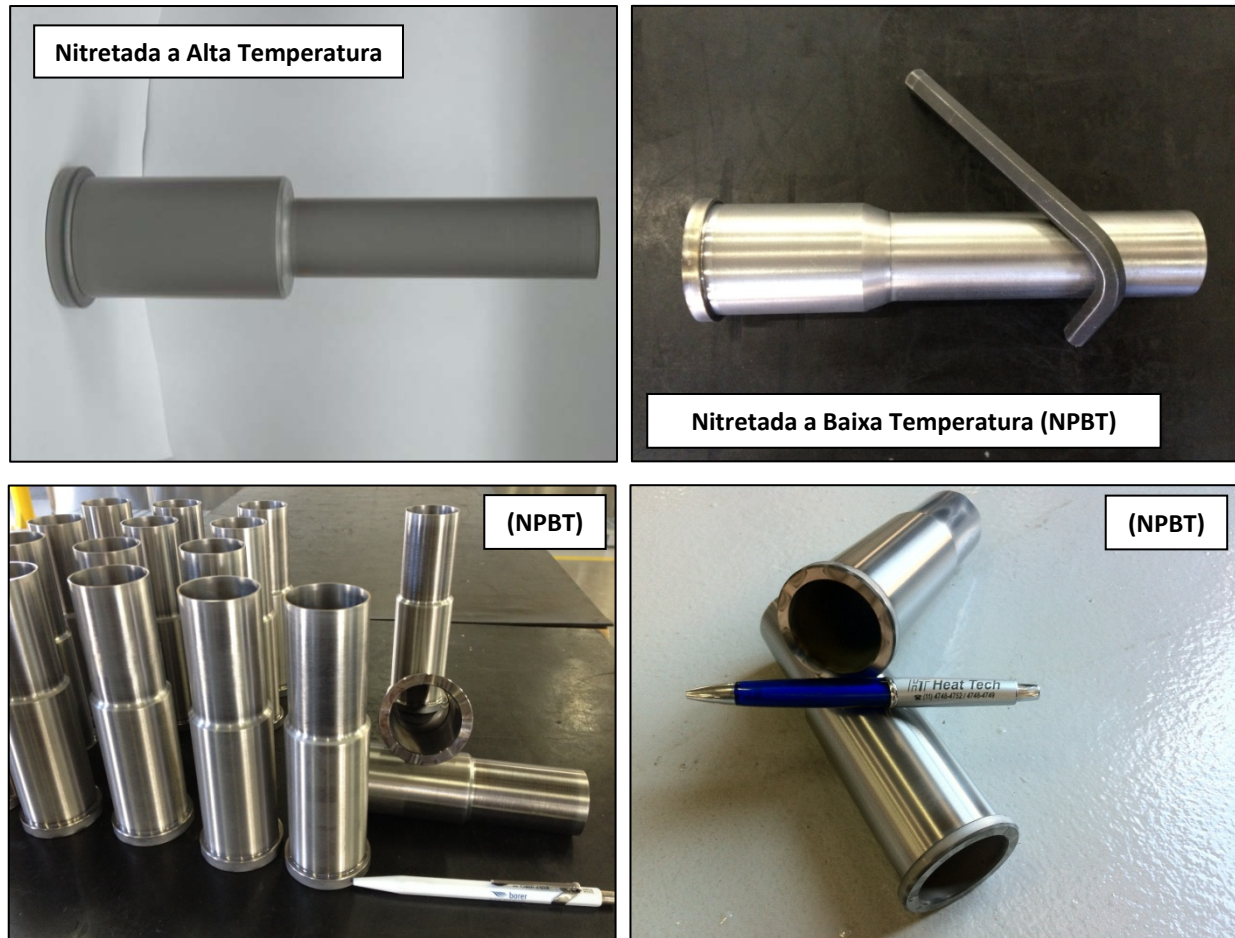


Figura 5. Fotografia de buchas em aço inoxidável AISI 420 após a Nitretação sob Plasma em Alta e baixa Temperatura.

4 CONCLUSÕES

O uso de diferentes temperaturas de nitretação sob plasma promove a formação de camadas nitretadas com diferentes características microestruturais, potencial de endurecimento e comportamento quanto à corrosão.

- A utilização do ciclo em baixa temperatura a 380°C promove a formação de uma camada nitretada composta de “*martensita revenida expandida*”, “ α'_N ”-cúbica, correspondendo à matriz de martensita revenida supersaturada em nitrogênio. Conjuntamente ocorre a precipitação de nitretos de ferro do tipo ε -Fe₃N e γ' -Fe₄N. Não se verifica a precipitação de nitretos de cromo. A utilização do ciclo em alta temperatura, a 550°C, não promove a formação de uma camada nitretada composta de “*martensita revenida expandida*”, “ α'_N ”. A martensita revenida se mantém sem expansão por consequência da intensa precipitação de nitretos de ferro, γ' -Fe₄N e de nitretos de cromo CrN e Cr₂N, que não permitem a supersaturação.
- O potencial de endurecimento é diferente para as diferentes condições de nitretação. O potencial de endurecimento na Nitretação a Baixa Temperatura é capaz de elevar a dureza original do substrato de 600HV para valores próximos de 1000HV sendo o endurecimento provocado pela expansão do reticulado da martensita revenida e pela precipitação de nitretos de ferro, não



sendo possível isolar a contribuição de cada fenômeno. Na Nitretação a Alta temperatura o potencial de endurecimento é substancialmente maior, elevando a dureza para cerca de 1400HV por consequência da intensa precipitação de nitretos na camada nitretada, principalmente dos nitretos de cromo.

- A resistência à corrosão é melhorada após a nitretação sob plasma a baixa temperatura. A supersaturação em nitrogênio, após a nitretação e decorrente de uma menor intensidade de precipitação de nitretos, deve ser a causa desta melhoria.
- O processo de Nitretação sob Plasma a Baixa Temperatura provou ser eficiente no tratamento de componentes e cavidades de moldes de injeção de polímeros conferindo excelente estabilidade dimensional, de forma e manutenção do acabamento superficial.

REFERÊNCIAS

- 1 SUN, T. & BELL, T. Plasma surface engineering. *Materials Science and Engineering*, v. 140, p. 419-434, 1991.
- 2 EDENHOFER, B. Physical and metallurgical Aspects of Ion Nitriding”, *Heat Treatment of Metals. Part 1*, v. 1, p. 23-28, 1974.
- 3 PINEDO, C. E. Nitretação por plasma. In: ANAIS DO I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE, Mogi das Cruzes, UMC, 1995, p.13-26.
- 4 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. Characterization of plasma nitrided case on martensitic stainless steel by scanning electron microscopy. *Acta Microscopica, Supplement A*, v. 1, p.315-316, 2001.
- 5 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n. 2, p. 147-149, 2001.
- 6 PINEDO, C.E. The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement. *Materials & Design*, v. 24, p.131-135, 2003.
- 7 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. *Surface and Coatings Technology*, v. 179, p.119-123, 2004.
- 8 PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. Tratamento térmico e nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420. *Tecn. Metal. Mater. Miner.*, v.8, p.1-5, 2011.
- 9 Card 00-054-0331, 410L – Stainless Steel, Ferrite, “The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)”.
- 10 KIM, S.K.; YOOA, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL M.P., Characteristics of martensitic stainless steel nitriding a low-pressure RF plasma, *Surface and Coatings Technology*, v. 163-164, p. 380-385, 2003.
- 11 Xi, Y-T.; Liu, D-X.; Dong, H.; Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, *Acta Metallurgica Sinica, Engl. Letter*, v. p. 21, 21-29, 2008.
- 12 Xi, Y-T.; Liu, D-X.; Dong, H.; Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 2577–2583, 2008.