

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA TÉRMICA DO AÇO AISI H13 NITRETADO  
PELOS PROCESSOS GASOSO E POR PLASMA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**GUSTAVO EMILIANO FALCÃO FERREIRA**

**Novembro de 2001**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA TÉRMICA DO AÇO AISI H13 NITRETADO  
PELOS PROCESSOS GASOSO E POR PLÁSMAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**GUSTAVO EMILIANO FALCÃO FERREIRA**

**Novembro de 2001**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA TÉRMICA DO AÇO AISI H13 NITRETADO  
PELOS PROCESSOS GASOSO E POR PLASMA**

**GUSTAVO EMILIANO FALCÃO FERREIRA**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

-----  
**Prof. JOEL LOUIS RENÉ MUZART, Dr Sc. – Orientador EMC/UFSC**

-----  
**Prof<sup>a</sup>. ANA MARIA MALISKA, Dra. Eng.  
EMC/UFSC**

**COORDENADORA DO CURSO**

**BANCA EXAMINADORA**

-----  
**Prof. BEREND SNOEIJER, Dr. Ing.**

-----  
**Prof. CARLOS V.SPELLER, Dr.ès-Sc.Phys  
EMC/UFSC**

-----  
**Prof<sup>a</sup>. ANA MARIA MALISKA, Dra. Eng.  
EMC/UFSC**

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência, e para chegar onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso antes de mais nada querer.”

(Amyr Klink)

À minha querida esposa Andréia pelo seu amor, carinho e dedicação por esta conquista;  
À meus pais Adolfo e Alaise por sua dedicação;  
Aos meus Tios Horst e Xênia por sua amizade;  
A Deus por me iluminar.

## **AGRADECIMENTOS**

À Sociedade Educacional de Santa Catarina – Joinville/SC por ter contribuído e dado a mim a oportunidade de realizar este Mestrado, em especial agradecimento aos meus amigos José Hary Schneider e Luiz Fernando Bublitz;

À GERDAU Aços Finos Piratini por ter contribuído com o material e equipamentos utilizados;

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF-UFRGS) pela utilização dos reatores em especial atenção ao Prof<sup>o</sup> Dr. Augusto Kunrath – Coordenador do Centro de Nitretação Iônica, Ricardo Marinho – aluno de mestrado do LAMEF e Fabiano Dorneles estagiário do LAMEF;

Ao Prof<sup>o</sup> Joel Muzart, por ter orientado-me da melhor maneira possível dadas as dificuldades logísticas existentes durante toda a realização deste curso;

Ao Prof<sup>o</sup> Berend Snoeijer pela orientação, correção e valiosa contribuição para este trabalho;

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste curso.

## RESUMO

O processo de nitretação é usado para conferir ao material resistência ao desgaste, resistência à fadiga térmica e mecânica em componentes de engenharia como eixos e matrizes para injeção de metais como alumínio. Dos métodos comerciais de nitretação existentes o gasoso e o iônico são os menos agressivos ao meio ambiente, os mais efetivos e os mais utilizados. Durante o processo de nitretação é formada uma camada de difusão constituída por nitretos de ferro e de elementos de liga com afinidades com o nitrogênio, adquirindo elevadas durezas. Também durante o processo, uma fina camada de nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , comumente chamada de camada branca, é formada na superfície dos ferramentais. Esta camada, faz com que a superfície do ferramental se torne frágil e quebradiça, levando a ocorrência de falhas e trincas prematuras. Portanto, esta deve ser removida quando exige-se solicitação de fadiga térmica através de tratamentos adequados como polimento ou tratamento térmico posterior ao processo de nitretação para que a camada branca seja dissolvida em parte ou na sua quase totalidade, aumentando assim a resistência à fadiga térmica do material.

Nesta dissertação, estudou-se a resistência à fadiga térmica do aço AISI H13 nitretado pelos processos gasoso e iônico submetidos ou não ao processo de reaquecimento para dissolução de camada branca. Os resultados mostram que a resistência à fadiga térmica é aumentada ao se reaquecer o material já nitretado de maneira a difundir-se os nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  formadores de camada branca. Tal procedimento leva ao aumento de pelo menos 20 a 30% da vida útil dos ferramentais de injeção de alumínio nitretados pelo processo gasoso e de pelo menos 80 a 100% quando submetidos ao processo iônico.



## ABSTRACT

The nitriding process is used to confer to the material, wear and fatigue resistance in engineering components as shafts and aluminum injection dies and for thermoplastics injection dies. From the nitriding commercial methods existed, the gaseous and plasma nitriding are the less aggressive to the environment, the most effective and the most useful. The formation of a diffusion layer composed by iron, chromium molybdenum, vanadium and aluminum nitrides results in an increase of mechanical properties as high hardness. During the process a thin compound layer, usually called white layer, is formed on the tooling surface turning it fragile and brittle. As a result, the formation of failures and premature heat checking were observed. Thus, the white layer should be removed by polishing or heat treatment after nitriding.

Gaseous and ionic nitriding processes are less aggressive to the environment and the most effective. However, to obtain an effective result, a post heating step after the nitriding process is necessary, resulting in a partial or total dissolution of the white layer and thus increasing the thermal fatigue resistance of the material.

In this work the thermal fatigue resistance of the steel AISI H13 when nitrided by the ionic and gaseous process submitted or not by the reheating process to dissolve the white layer was studied. The results showed that the thermal fatigue resistance increased after nitriding and heat treatment at least, 20 to 30% when submitted to the gaseous process and 80 to 100% for plasma nitriding.

**SUMÁRIO**

<b>RESUMO</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	x
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 – Propriedades do Aço para Trabalho a Quente.....	3
2.1.1 - Aço para Injeção e Extrusão de Metais a Quente – AISI H13.....	3
2.1.2 – Fadiga Térmica.....	4
2.1.3 – Parâmetros que Controlam a Fadiga Térmica.....	6
2.1.3.1 – Ciclo Térmico.....	6
2.1.3.1.1 – Temperatura Máxima e Mínima.....	6
2.1.3.1.2 – Taxa de Aquecimento e Resfriamento e tempo sob Temperatura.....	9
2.1.3.2 – Propriedades do Aço para Trabalho a Quente.....	9
2.1.3.2.1 – Resistência a Quente.....	10
2.1.3.2.2 – Limite de Ductilidade e Dureza Inicial.....	10
2.1.3.2.3 – Tenacidade.....	13
2.1.3.2.4 – Pureza e Homogeneidade da Matriz.....	13
2.2 – Tratamento Térmico.....	14
2.2.1 – Tratamento Térmico Superficial.....	20

2.2.1.1 – Nitretação .....	20
2.2.1.1.1 – Nitretação Gasosa.....	22
2.2.1.1.2 – Nitretação Iônica.....	26
32.21.1.3 – Composição da Camada Nitretada.....	29
2.2.1.1.4 – Difusão.....	32
2.2.1.2 – Comparativo entre os Processos Gasoso e Iônico.....	34
<b>4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
4.1 – Preparo das Amostras.....	37
4.2 – Tratamento Térmico de Têmpera e Revenimento.....	38
4.3 – Nitretação gasosa.....	39
4.4 – Nitretação por Plasma.....	39
4.5 – Análise Metalográfica, Perfil de Microdureza e Difração por Raios-X.....	42
4.6 – Ensaio de Fadiga Térmica.....	43
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
5.1 – Caracterização da Camada Nitretada.....	46
5.1.1 – Nitretação Gasosa.....	46
5.1.2 – Nitretação por Plasma.....	57
5.2 – Fadiga Térmica.....	67
<b>6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>

<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>
--	-----------

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Efeito da temperatura de pico no aumento das trincas térmicas.....	8
Figura 2 – Influência da temperatura máxima e mínima no número de ciclos.....	8
Figura 3 – Influência da temperatura de austenitização sob a ductilidade.....	11
Figura 4 - Influência da temperatura de austenitização sob o tamanho de grão.....	12
Figura 5 – Diagrama CCT para o aço para trabalho a quente AISI H13.....	15
Figura 6 – Efeito prejudicial da precipitação de carbonetos com o aumento da temperatura de austenitização.....	16
Figura 7a – Efeito da temperatura de austenitização sob a dureza no estado temperado.....	17
Figura 7b – Efeito do percentual de carbonetos com o aumento da temperatura de austenitização na dureza do material.....	18
Figura 8 – Efeito da temperatura de austenitização nas curvas de revenimento.....	19
Figura 9 – Diagrama Ferro-Nitrogênio.....	23
Figura 10 – Esquema representativo do processo de nitretação gasosa.....	24
Figura 11 – Esquema representativo do processo de nitretação por plasma.....	27
Figura 12 – Zonas resultantes do processo de nitretação.....	29
Figura 13 – Energia potencial de migração dos átomos como função de sua posição na rede.....	32
Figura 14 – Difusividade de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita.....	34
Figura 15 – Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de fadiga térmica.....	38
Figura 16 – Esquema representativo do equipamento de nitretação por plasma.....	41
Figura 17a – Esquema representativo do equipamento utilizado para o ensaio de fadiga térmica.....	44

Figura 17b – Equipamento utilizado para o ensaio de fadiga térmica.....	44
Figura 18 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 hs a 500 °C sem reaquecimento.....	46
Figura 19 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 hs a 500 °C sem reaquecimento.....	47
Figura 20 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 hs a 500 °C com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	47
Figura 21 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 4 hs.....	48
Figura 22 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 8 hs.....	48
Figura 23 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 8 hs a 500 °C sem reaquecimento.....	49
Figura 24 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 8 hs a 500 °C com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	49
Figura 25 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 12 hs a 500 °C sem reaquecimento.....	50
Figura 26 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 12 hs a 500 °C com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	50
Figura 27 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 12 hs.....	51
Figura 28 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 4 hs sem reaquecimento.....	53

Figura 29 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 4 hs com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	54
Figura 30 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 8 hs sem reaquecimento.....	54
Figura 31 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 8 hs com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	55
Figura 32 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 12 hs sem reaquecimento.....	55
Figura 33 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 12 hs com reaquecimento de 2 hs a 500 °C.....	56
Figura 34 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs sem reaquecimento.....	57
Figura 35 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs com reaquecimento por 2 hs a 500 °C.....	58
Figura 36 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs sem reaquecimento.....	58
Figura 37 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs com reaquecimento por 2 hs a 500 °C.....	59
Figura 38 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 25% N <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs sem reaquecimento.....	59
Figura 39 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 25% N <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub> a 500 °C por 4 hs com reaquecimento por 2 hs a 500 °C.....	60
Figura 40 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo iônico por 4 hs sem reaquecimento para difusão de nitretos.....	60

Figura 41 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo iônico por 4 hs com reaquecimento para difusão de nitretos.....	61
Figura 42 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> .....	63
Figura 43 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs com reaquecimento de 2 hs utilizando mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> .....	63
Figura 44 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> .....	64
Figura 45 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs com reaquecimento de 2 hs utilizando mistura gasosa de 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> .....	64
Figura 46 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 25% N <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub> .....	65
Figura 47 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 hs com reaquecimento de 2 hs utilizando mistura gasosa de 25% N <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub> .....	65
Figura 48 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 4 hs.....	67
Figura 49 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 8 hs.....	68
Figura 50 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 12 hs.....	68
Figura 51 – Representação esquemática da quantidade de precipitados nos contornos dos grãos em função do tempo de processo.....	70
Figura 52 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação por plasma por 4 hs sem reaquecimento.....	71
Figura 53 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação por plasma por 4 hs com reaquecimento a 500 °C por 2 hs.....	71



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Resultados de espessura de camada branca em material nitretado sob processo gasoso.....	52
Tabela 1 – Resultados de espessura de camada branca em material nitretado sob processo iônico.....	62

## 1 - INTRODUÇÃO

A unificação dos mercados mundiais pela globalização das economias, ocorrida mais intensamente, a partir do início da década de noventa, trouxe implicações para a indústria, tal como a competitividade necessária, na busca de processos de fabricação e pesquisas, objetivando redução de custos industriais. Para o caso da indústria metal-mecânica, em especial a indústria de moldes e matrizes para injeção de alumínio, vem aumentando a procura por tratamentos térmicos no sentido de melhorar a produtividade e vida útil destes ferramentais, reduzindo com isso, os custos industriais.

Neste sentido tem-se mostrado como promissor o tratamento por nitretação, colocando-o em um patamar de grande interesse para a resolução de problemas associados aos fenômenos de fadiga térmica e engripamento, principalmente quando o componente custo aponta na direção de sua redução.

No caso particular dos moldes e matrizes para injeção de alumínio, onde os ferramentais são expostos à erosão devido à fadiga térmica, ao engripamento e à corrosão devido ao freqüente contato com o metal líquido, trincas de origem térmica e oxidação surgem no decorrer de sua vida útil. Para suportar tal solitação e ter sua vida útil prolongada, os ferramentais devem obedecer a uma correta seleção do aço a ser empregado em sua confecção, bem como tratamento térmico e tratamento termoquímico adequados.

Por utilizar temperaturas inferiores à 550 °C, a nitretação produz menor distorção, possuindo também uma menor tendência a causar trincas térmicas ao material [1,2], encontrando assim ampla aplicação. Mesmo apresentando uma série de vantagens, o tratamento apresenta alguns problemas,

como por exemplo, a formação de uma fina camada de nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , ou camada branca, que leva à fragilização do material, podendo causar o aparecimento de trincas térmicas e engripamento de metal.

Vários métodos foram propostos no sentido de prevenir ou até mesmo remover esta camada branca. Métodos preventivos como o controle do potencial da atmosfera nitretante foi assunto de vários artigos citados por Czelusniak et al [3]. Mais recentemente, realiza-se reaquecimento no material já nitretado no sentido de remover, através de difusão atômica, os nitretos formadores da camada branca [4].

Para a redução desta camada, realizam-se ciclos curtos de nitretação seguido de reaquecimento à mesma temperatura do processo de nitretação. Desta maneira obtém-se uma total ou parcial dissolução desta camada branca e, conseqüentemente, uma maior camada de difusão. Como resultado, há o conseqüente aumento da vida útil dos ferramentais.

O estudo realizado nesta dissertação mostrará os ganhos e perdas em vida útil do aço para trabalho a quente AISI H13 nitretados sob processo gasoso e por plasma, com e sem difusão de camada branca, com avaliação da resistência à fadiga térmica deste material.

---

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta primeira parte, serão apresentados tópicos sobre as propriedades do aço para trabalho a quente, fadiga térmica e seus parâmetros mais importantes, tratamento térmico, tratamento termoquímico superficial de nitretação gasosa, por plasma e difusão.

### 2.1 – PROPRIEDADES DO AÇO PARA TRABALHO A QUENTE

#### 2.1.1 - AÇO PARA INJEÇÃO E EXTRUSÃO DE METAIS A QUENTE – AISI H13

O aço AISI H13 é um aço para trabalho a quente contendo cromo, vanádio, silício e molibdênio conforme composição química de acordo com NADCA [5]:

	C	Mn	Si	Cr	V	Mo
Mínimo	0,37	0,20	0,80	5,00	0,80	1,20
Máximo	0,42	0,50	1,20	5,50	1,20	1,75
Composição química expressa em % peso						

O aço H13 foi desenvolvido para moldes de injeção e extrusão de metais a quente como alumínio, zinco e cobre, bem como para conformação a quente em prensas e martelos. Devido à sua composição química, o aço H13 apresenta:

- Grande temperabilidade
- Grande resistência ao amolecimento pelo calor
- Boa resistência ao desgaste em temperaturas elevadas
- Excelente tenacidade
- Boa usinabilidade na categoria de aços ferramenta
- Excelente resistência à choques térmicos devidos à aquecimentos e resfriamentos contínuos, fazendo com que surgimento de trincas térmicas seja reduzido [6,7,8].

### **2.1.2 - FADIGA TÉRMICA**

As tensões que produzem falha por fadiga em temperaturas elevadas não são necessariamente provenientes de esforços mecânicos como oriundos do atrito entre materiais. A falha por fadiga pode ser também provocada por tensões geradas em consequência de flutuações térmicas.

Caso a falha aconteça devido a uma variação brusca de temperatura, diz-se que ocorreu *choque térmico*. Todavia, se a falha ocorrer após repetidas tensões térmicas com expansões e contrações do material, diz-se que houve *fadiga térmica* [1].

Durante o aquecimento, a superfície da cavidade aumenta de temperatura causando uma expansão volumétrica e resultando assim, em um estado de tensão compressivo na superfície da matriz. Quando a tensão gerada é superior ao limite de escoamento, o material se deforma plasticamente.

Quanto maior a temperatura atingida, maior será a dilatação. Como a resistência do material é menor, ter-se-á então uma maior deformação plástica. Durante o resfriamento subsequente, o material irá então se deformar sob estado de tensão trativo e em uma temperatura de menor ductilidade. Dependendo do nível destas tensões e do número de ciclos, podem então surgir as trincas de fadiga térmica[8,9].

Alterações na microestrutura, no volume e uma oxidação interna e externa estão associadas com os diferentes estados de tensões a que está submetido o material durante sua trajetória de trabalho em função das diferentes temperaturas [1,10].

O conhecimento dos mecanismos que levam à fadiga térmica nos processos industriais que utilizam matrizes para trabalho a quente é fundamental, uma vez que esta fadiga é o principal mecanismo de falha que limita a vida destas matrizes [9].

As trincas de fadiga térmica, também chamadas de trincas térmicas ou *heat checking*, podem ocorrer com pouco uso de uma matriz, marcando o material de forma microscópica e muitas vezes macroscópica. Também durante o processo de injeção de alumínio, o fluxo de metal ocasiona a erosão da superfície do ferramental gerando trincas. Estas crescem continuamente durante os ciclos de trabalho tornando-se tão grosseiras que o mau aspecto da superfície do produto não seja mais aceitável ou até mesmo podem levar a matriz à fratura catastrófica [9].

De acordo com Ribeiro [9], são as propriedades mecânico-metalúrgicas do material que controlam o estado de tensão-deformação para uma condição de trabalho e fluxo de calor fixos. Para reduzir esse estado de tensão-deformação que o material tem de suportar, é necessário que haja:

- Mínimo coeficiente de expansão térmica para reduzir a deformação.
- Máxima condutividade térmica para que em um mesmo ciclo térmico de trabalho, o calor da superfície possa ser melhor dissipado e resulte em um menor  $\Delta T$ .

Como a fadiga térmica é causada pelo estado de tensão-deformação resultante do  $\Delta T$ , tem-se que para uma mesma condição de trabalho, as propriedades do material que influenciam o nível de trincas térmicas são:

- Quanto mais elevada a tensão de escoamento a quente, menor será a deformação plástica resultante e portanto, menos trincas térmicas ocorrerão.
- Como a fadiga térmica envolve deformação plástica, quanto maior a ductilidade do material, mais ciclos serão necessários para o início da trinca e portanto, menor a probabilidade de ocorrência de trincas em um número pequeno de ciclos.

### **2.1.3 - PARÂMETROS QUE CONTROLAM A FADIGA TÉRMICA**

#### **2.1.3.1 - CICLO TÉRMICO**

##### **2.1.3.1.1 - TEMPERATURAS MÁXIMAS E MÍNIMAS**

A temperatura é o principal parâmetro que controla a fadiga térmica. A temperatura pode influenciar a fadiga térmica do material de diferentes formas:

- 
- Causando expansão volumétrica
  - Causando tensão compressiva ou expansiva
  - Reduzindo a resistência do material
  - Causando transformações metalúrgicas nas microestruturas

A temperatura máxima ou de pico tem dois efeitos:

- Físico: Temperaturas de trabalho mais elevadas sempre causam aumento do  $\Delta T$  com consequente aumento do nível de tensão.
- Metalúrgico: O aumento da temperatura diminui a tensão de escoamento, a resistência à fluência e pode ainda acarretar perda de dureza por revenido na microestrutura do aço.

Desta forma, a temperatura é o parâmetro mais crítico na fadiga térmica. As figuras 1 e 2 mostram o efeito da temperatura de pico no aumento do dano das trincas térmicas em um aço para trabalho a quente similar ao usado neste estudo.

Segundo Ott [11], para cada 50 °C de incremento na temperatura máxima, o risco de falha aumenta como pode ser observado nas figuras 1 e 2 [9]. Ainda, o número de ciclos que precedem à falha varia inversamente com a temperatura.

Ainda, em se tratando de elevadas temperaturas, acima de 500 °C ocorre oxidação interna e externa e com o tempo, a perlita sofre uma decomposição, reduzindo assim a resistência à fadiga térmica [1].



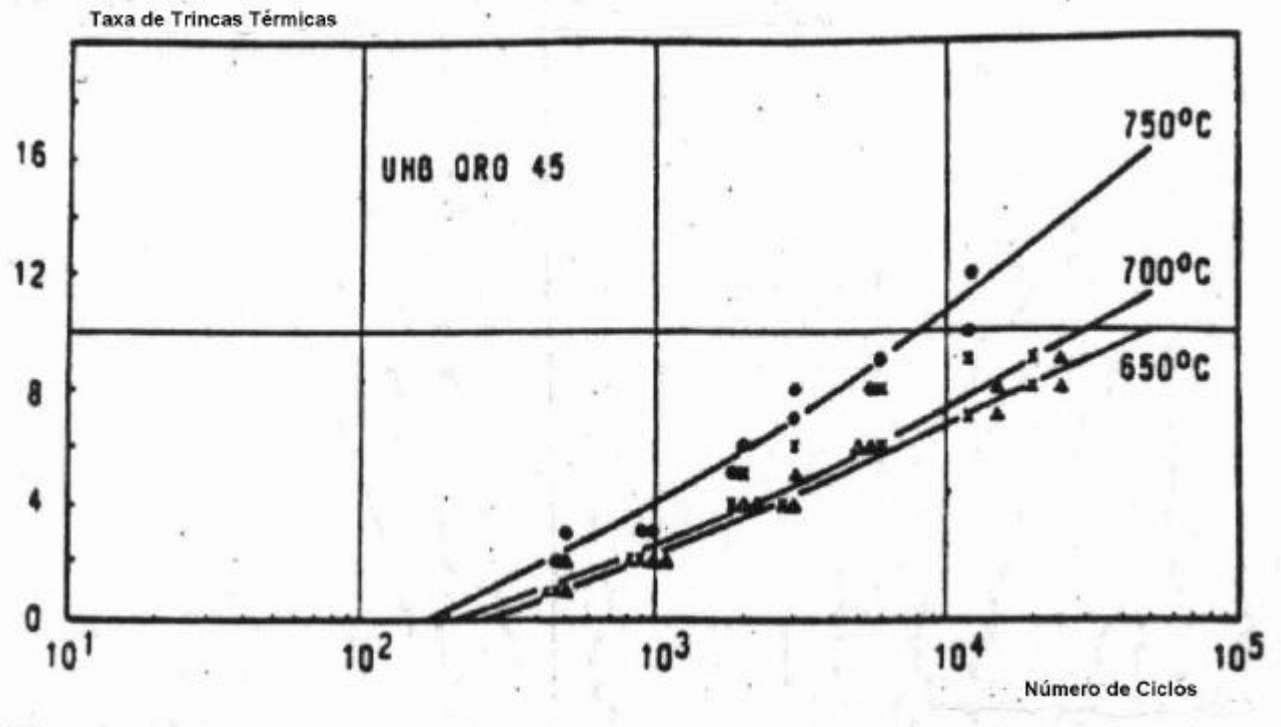


Figura 1 – Efeito da temperatura de pico no aumento das trincas térmicas [9]

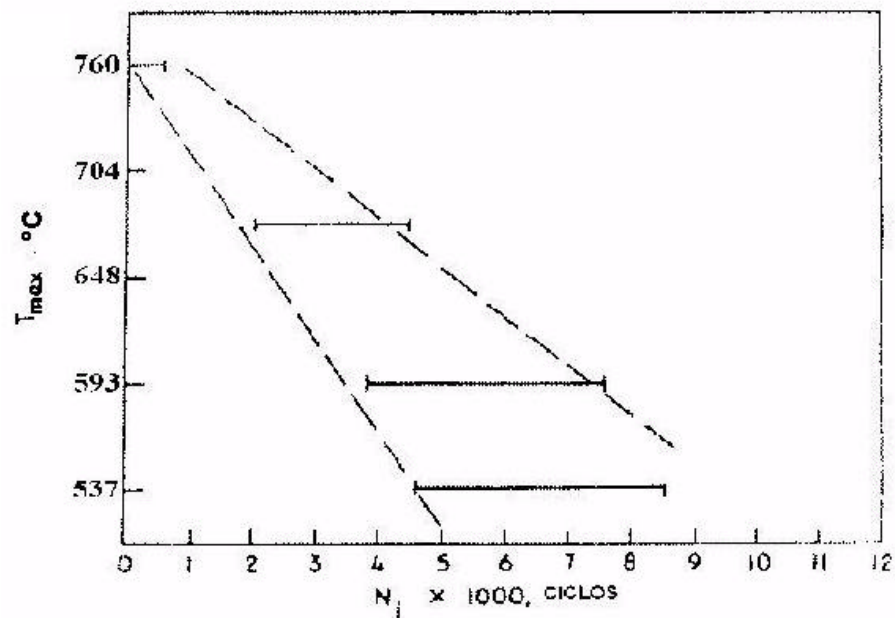


Figura 2 – Influência da temperatura máxima e mínima no número de ciclos [9]

### **2.1.3.1.2 - TAXA DE AQUECIMENTO, RESFRIAMENTO E TEMPO EM TEMPERATURA**

O rápido aquecimento ou resfriamento aumenta a taxa de variação da temperatura ( $\Delta T/t$ ) aumentando assim o estado de tensão, que por sua vez leva a uma condição mais crítica de fadiga térmica [4,9].

O tempo em que o material é mantido em temperatura, na faixa de pico, pode levar a transformações metalúrgicas, tal como o aumento do tamanho de grão e precipitação de carbonetos secundários. A camada superficial da cavidade da matriz pode perder dureza por efeito de revenido .

A grandeza da tensão de escoamento gerada na temperatura de pico do ciclo térmico, é diretamente proporcional a quantidade de deformação plástica na superfície da cavidade durante o ciclo térmico. Esta deformação por sua vez é a causadora direta das trincas térmicas.

Se o material sofre perda de dureza por efeito de revenido, a deformação plástica irá aumentar na mesma proporção. Uma correta previsão da vida útil de matrizes, deverá considerar o efeito de revenido e utilizar as reais propriedades do material ao longo dos ciclos térmicos.

### **2.1.3.2 - PROPRIEDADES DO AÇO PARA TRABALHO A QUENTE**

A resistência final à fadiga térmica será o balanço de cada propriedade do material relacionado com o ciclo térmico aplicado. O aço H13 é um exemplo de material com um bom conjunto de propriedades resultando em uma boa resistência à fadiga térmica. De uma forma geral, pode-se dizer que se alguma das propriedades for muito baixa, a resistência à fadiga térmica

também se reduzirá. Por outro lado, quando uma das propriedades é melhorada, sem reduzir as outras, a resistência a fadiga térmica melhorará.

#### **2.1.3.2.1 - RESISTÊNCIA A QUENTE**

Conforme exposto por Ribeiro [9], uma elevada tensão de escoamento irá reduzir a deformação plástica, que é a causa principal de ocorrência de trincas térmicas. Como consequência desta elevada tensão de escoamento, pode-se reduzir ou até mesmo evitar a fadiga térmica. Entretanto, nos aços ferramentas para aplicações como forjamento ou injeção sob pressão, o aumento da tensão de escoamento é limitado se for acompanhado de decréscimo de ductilidade e de tenacidade, pois quando estas propriedades são baixas, trazem o risco de fratura catastrófica.

#### **2.1.3.2.2 - DUCTILIDADE E DUREZA INICIAL**

O início das trincas térmicas é diretamente relacionado à ductilidade do material na temperatura mínima do ciclo [9].

A temperatura de austenitização do aço é de fundamental importância nas propriedades do mesmo após tratamento térmico. No sentido de se obter uma maior tensão de escoamento, deve-se procurar evitar um crescimento de grão no processo de austenitização já que isto levaria a uma fragilização da martensita e possíveis surgimentos de trincas. A presença de vanádio atua positivamente no controle do tamanho de grão da austenita, assim sendo, a temperatura de austenitização deve garantir a dissolução dos elementos cromo e molibdênio, porém deve evitar a

total dissolução do vanádio. Desta forma, se garante um pequeno tamanho de grão da martensita após o resfriamento do aço. No tratamento térmico de revenido se busca então, através da precipitação de carbonetos secundários, obter as propriedades desejadas, ou seja, elevada tensão de escoamento associada ao máximo de ductilidade.

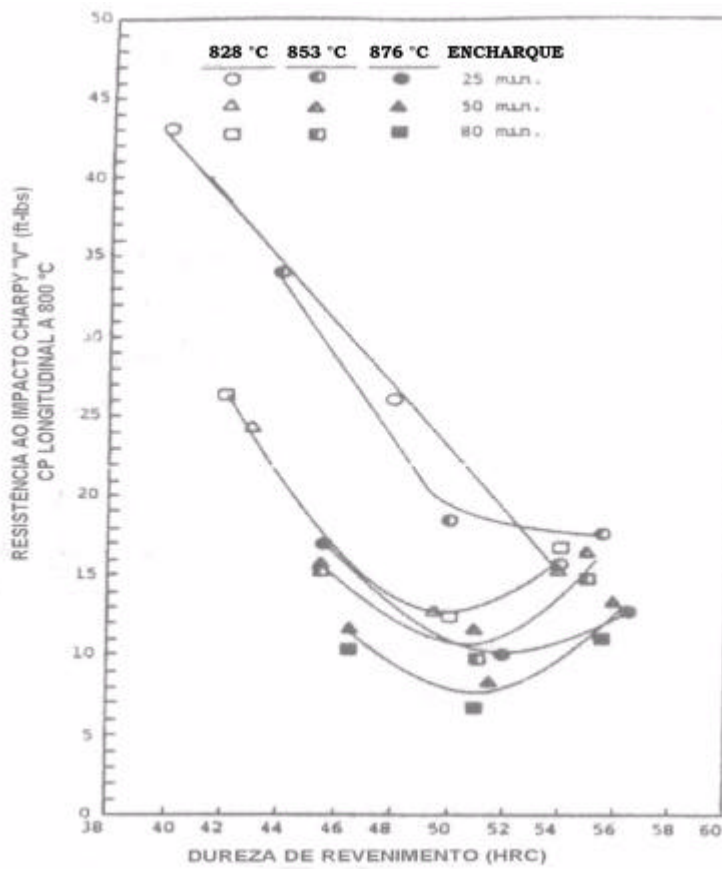


Figura 3 – Influência da temperatura de austenitização sob a ductilidade [9]

Para o projeto de uma matriz como um todo, também deve ser considerado que o uso de altas temperaturas de austenitização além de reduzir a ductilidade e a tenacidade, causando ainda aumento do tamanho de grão. A utilização de tempos de encharque reduzidos tendem a minimizar esses efeitos conforme mostra figura 4 [9].

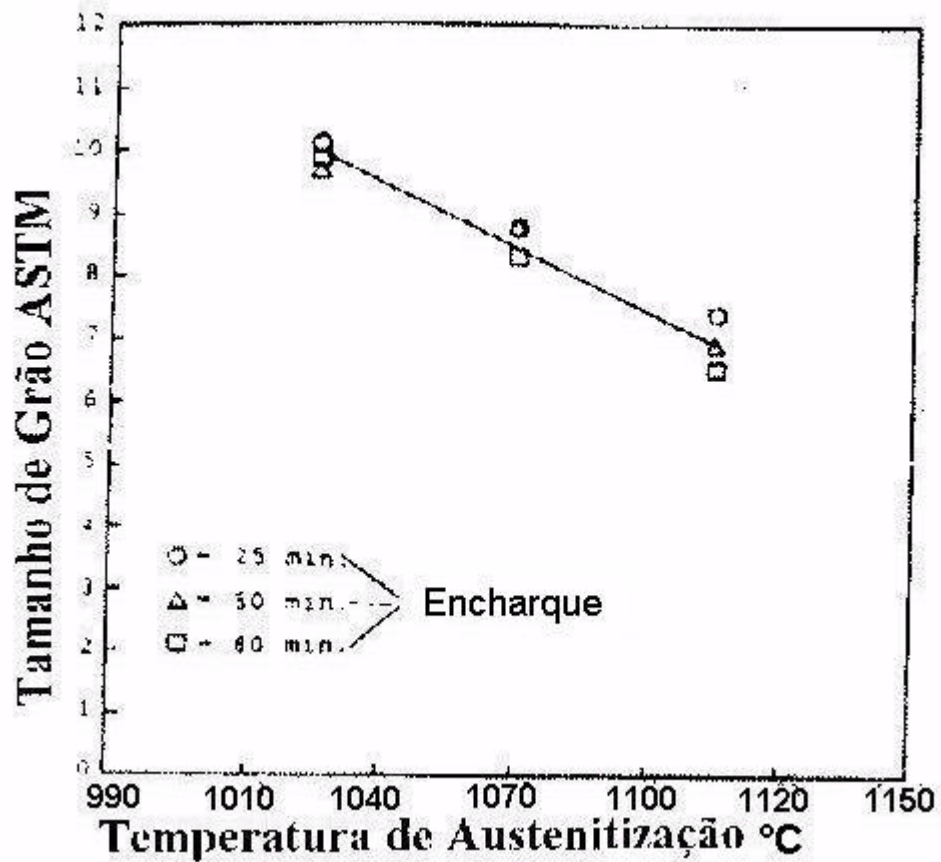


Figura 4 – Influência da temperatura de austenitização sob o tamanho de grão [9]

Práticas adequadas de tratamento térmico, como a melhor temperatura de austenitização, irão proporcionar uma maior ductilidade ao material, promovendo a este uma maior vida útil.

### **2.1.3.2.3 - TENACIDADE**

Um material tenaz permite que a matriz trabalhe com um alto índice de trincas térmicas e tensão, sem correr o risco de ocorrer fratura frágil [9].

### **2.1.3.2.4 - PUREZA E HOMOGENEIDADE DA MATRIZ**

Os aços para trabalho a quente, especialmente o aço H13, tem recebido contínuas melhorias nos processos de fabricação. Melhorias que, juntamente com acordos feitos com associações como NADCA [5] resultaram na aceitação de uso do aço H13 com qualidade *premium* pelo mercado de ferramentarias. Pureza, homogeneidade e composição química estão entre os pontos mais relevantes, diretamente relacionados com as melhorias das propriedades mecânicas do aço, resultando em um melhor desempenho no processo de injeção.

Uma correta escolha do alinhamento de corte em relação ao fibramento da estrutura e utilização da cavidade, pode resultar em menores esforços em uma determinada direção. Neste caso, uma melhoria nas propriedades da seção transversal do bloco, que tende a ser inferior para materiais convencionais, irá refletir diretamente na vida do ferramental. Uma maior pureza do aço e uma homogeneidade microestrutural aumentam a ductilidade do aço H13.

---

## 2.2 - TRATAMENTO TÉRMICO

De acordo com Ribeiro [9], inclusões não metálicas (óxidos, sulfetos), carbonetos primários e redes de carbonetos grosseiros, podem causar significativa redução na ductilidade. Já a tenacidade é reduzida pelo tamanho de grão elevado, precipitação em contorno de grão, presença de bainita ou perlita ao invés de martensita e presença de traços de elementos fragilizantes de revenido. Por outro lado, inclusões não-metálicas não influenciam significativamente a tenacidade, a menos que estes estejam alinhados ou em rede.

Em pesquisas feitas por Ribeiro [9] e em acompanhamentos em empresas feitos por Ferreira [4], verificou-se que a baixa velocidade de resfriamento na têmpera, foi o parâmetro mais crítico como resultado da redução da tenacidade e em algumas vezes da ductilidade.

A baixa velocidade de resfriamento, resultante do uso de equipamentos inadequados ou de uma geometria complexa do ferramental, produz dois efeitos importantes:

- Precipitação de carbonetos nos contornos de grão
- Formação de bainita superior e/ou inferior

Observando o diagrama de transformação contínua da figura 5 [6], nota-se que o tempo disponível para se evitar os problemas de precipitação e formação de bainita ficam ao redor de 10 minutos. O pequeno tempo disponível para que não ocorram tais problemas, faz com que as curvas de resfriamento de menor velocidade, como resfriamento ao ar ou blocos de grandes seções, cruzem as linhas críticas de precipitação de carbonetos ou formação de bainita. Desta maneira, práticas adequadas de tratamento térmico são de fundamental importância.

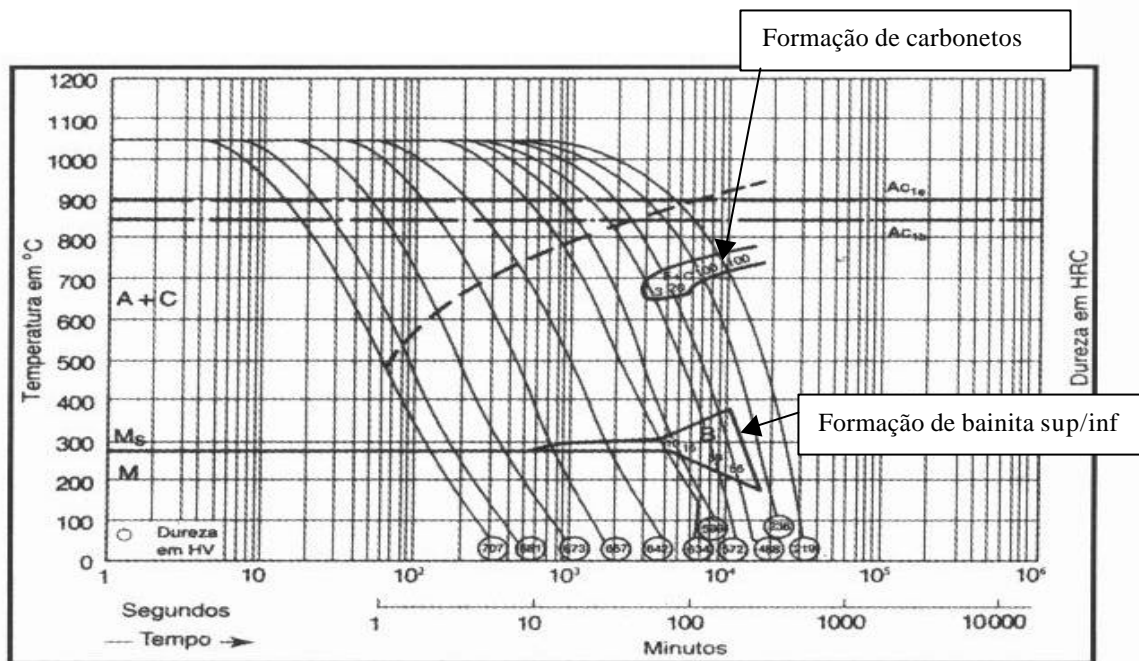


Figura 5 – Diagrama CCT do aço para trabalho a quente AISI H13 [6]

A figura 6 [9] mostra um exemplo de redução de tenacidade devido à precipitação de carbonetos nos contornos de grãos [9]. Nota-se que, quando não há precipitação de carbonetos, a resiliência do material gira em torno de 40 a 80 Joules. Já quando há precipitação de carbonetos, a resiliência decresce para em torno de 10 a 15 Joules.

Importante lembrar que, práticas inadequadas de elaboração e forjamento do aço podem gerar precipitação de carbonetos primários. Estes, devido a sua morfologia, tem dificuldade de se dissolver durante o tempo em que o material é austenitizado no tratamento de têmpera. A heterogeneidade da estrutura resultante reduz a fadiga térmica.



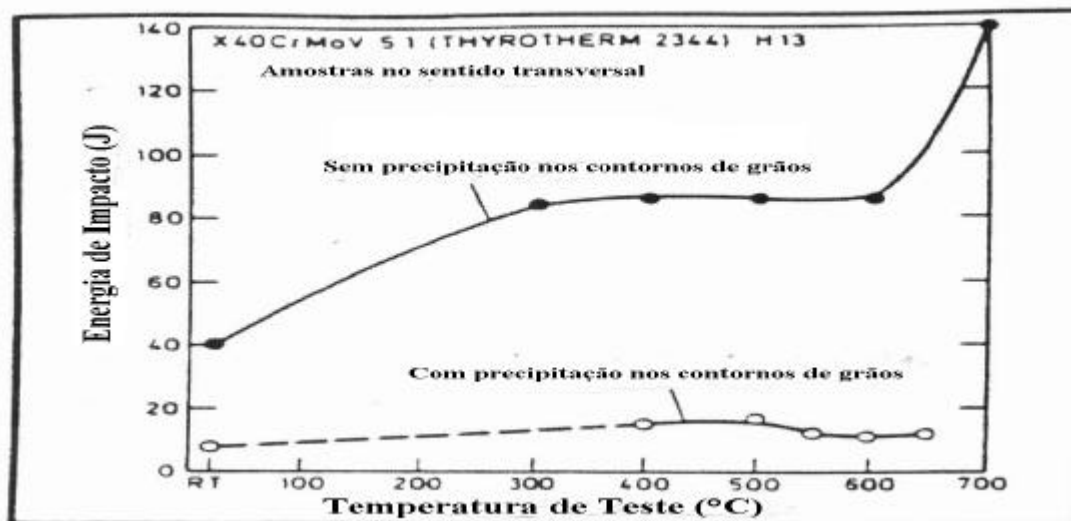


Figura 6 – Efeito prejudicial da precipitação de carbonetos nos contornos de grão [9]

Conforme observou-se na figura 4, o aumento da temperatura de austenitização causa aumento de tamanho de grão que leva à redução da dureza. Porém, não se pode, em uma prática de tratamento térmico, apenas considerar a temperatura de austenitização, mas também o tempo à temperatura (encharque). Considerando que as reações na temperatura de encharque ocorrem com altas velocidades (termicamente ativadas) e visando evitar o aumento do tamanho do grão, é mais recomendável reduzir um pouco a temperatura e aumentar o tempo, garantindo a máxima heterogeneidade da estrutura com um mínimo de crescimento de grão.

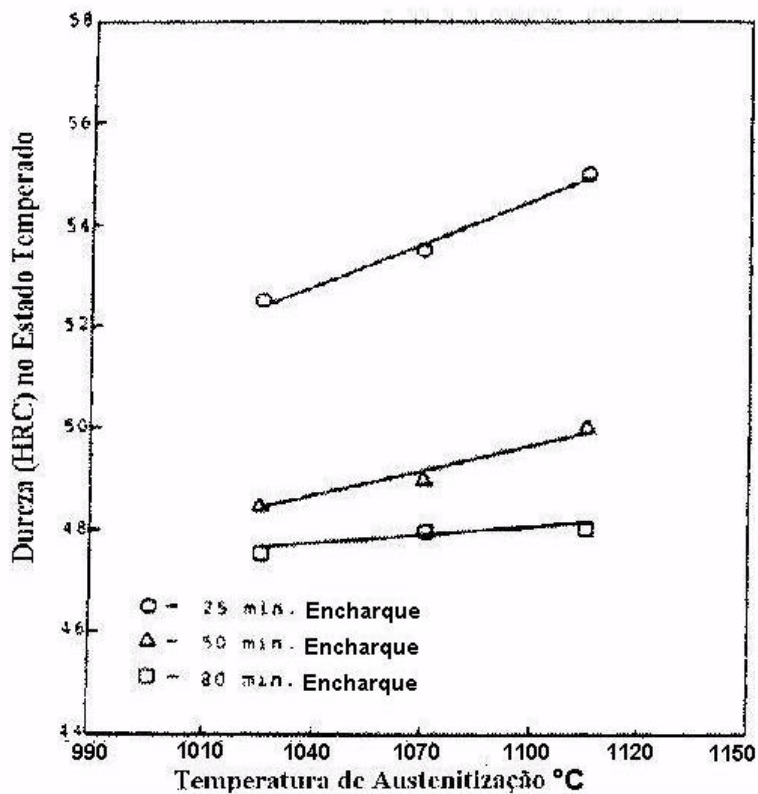


Figura 7a – Efeito da temperatura de austenitização sob a dureza no estado temperado [9]

Por outro lado, a medida que se aumenta a temperatura de austenitização, diminui-se a quantidade de precipitados de carbonetos secundários na matriz por dissolução, o que faz com que a dureza do material diminua [9] resultando em uma melhor tenacidade do material. A figura 7b [9] mostra este efeito do percentual de carbonetos dissolvidos versus temperatura de austenitização.

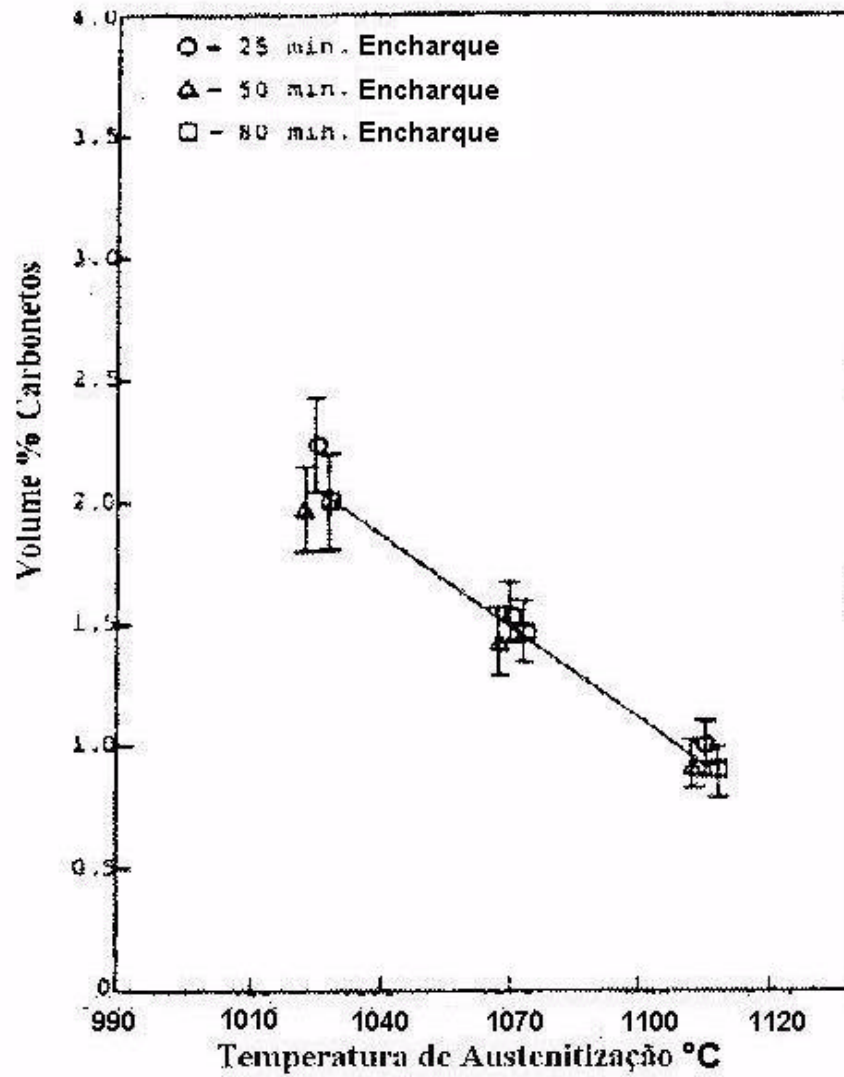


Figura 7b – Efeito do percentual de carbonetos com o aumento da temperatura de austenitização na dureza do material [9]

Na figura 7a, mostrou-se que o aumento da temperatura de austenitização, quando mantido em um tempo de encharque baixo, resulta em uma dureza maior. Já na etapa de revenimento, observa-se na figura 8 [9] que existe efeito similar ao do aumento da dureza, em função do aumento da temperatura, quando se realiza o revenimento até 540 °C, mostrando aqui um efeito de dureza secundária. A medida que se aumenta a temperatura de revenimento a partir de 540 °C, a dureza do material decresce.

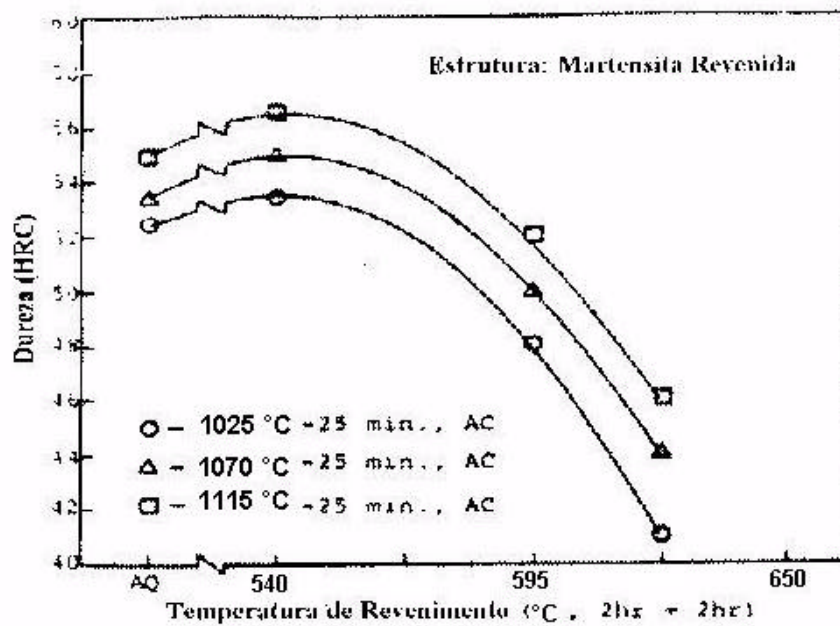


Figura 8 – Efeito da temperatura de austenitização nas curvas de revenimento [9]

Cabe lembrar que práticas de tratamento térmico resultam no balanço ideal entre temperatura de austenitização, tempo de encharque e temperatura de revenimento e que, juntamente com condições ideais do aço, como pureza e homogeneidade, é possível obter-se as melhores propriedades mecânicas e principalmente os melhores resultados em serviço.

### **2.2.1 - TRATAMENTO TÉRMICO SUPERFICIAL**

O tratamento de superfície permite combinar diferentes propriedades como tenacidade e resistência a deformação plástica, de modo a satisfazer diferentes solicitações como elevada tensão de escoamento, resistência à corrosão, desgaste e fadiga térmica. Dentre os diversos tratamentos superficiais existentes, a nitretação se apresenta como alternativa mais econômica e de alta eficiência [1,2,3,4,9,12,13,14,15].

#### **2.2.1.1 - NITRETAÇÃO**

A nitretação é um processo termoquímico de endurecimento superficial dos aços através da introdução de nitrogênio atômico para o interior do reticulado cristalino [1,2,12,16]. Para que o processo seja feito de maneira efetiva, existem três fatores básicos a saber:

1. Uma fonte de calor capaz de elevar as temperaturas à aproximadamente 500 °C (temperatura usual de nitretação). Deve-se tomar cuidado com as temperaturas a serem

utilizadas na nitretação pois, conforme exposto na figura 8, utilização de temperaturas acima de 540 °C levam a redução de dureza.

2. Uma fonte de nitrogênio.

3. Aço com elementos de liga que possuem alta afinidade com o nitrogênio (cromo, molibdênio, vanádio, alumínio) os quais favorecem a formação de nitretos.

Devido à morfologia dos nitretos, formados durante a nitretação, os aços nitretados exibem uma superfície com alta dureza, aproximadamente 1000 HV, interessante para o incremento da resistência à fadiga térmica assim como um aumento na resistência à corrosão [17]. Várias propriedades físicas são melhoradas com o uso da nitretação as quais são atrativas para o uso em engenharia, como:

- Alta dureza superficial
- Incremento da resistência ao desgaste
- Incremento da resistência à fadiga térmica e mecânica
- Incremento da resistência à corrosão
- Baixa ou quase nenhuma distorção dimensional

A razão fundamental do aumento da resistência à fadiga, dos aços nitretados, deve-se ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica. Com a formação da camada de compostos, por diferenças de coeficientes de expansão térmica, e precipitados na camada de difusão através da distorção do reticulado, são geradas tensões residuais compressivas nas camadas mais externas do material.

---

Devido a distorção do reticulado cristalino é que se tem o aumento da dureza superficial do material [18]. Estas tensões compressivas diminuem a magnitude das tensões efetivas geradas na peça em trabalho, aumentando assim, sua resistência à fadiga [13,19].

Müller citado por Pizzolatti em estudo feito por Edenhofer [18] também sugeriu a “Teoria do desbloqueio do deslizamento” que assume que o nitrogênio dissolvido no reticulado e o nitrogênio nos contornos dos grãos, eleva a rugosidade das superfícies de deslizamento do reticulado. Deste modo tem-se um aumento no limite elástico, pois tensões mais elevadas são requeridas para iniciar o processo de deslizamento dos planos cristalinos, ocorrendo um aumento na resistência à fadiga.

#### **2.2.1.1.1 - NITRETAÇÃO GASOSA**

O mecanismo de nitretação gasosa é resultante da decomposição da amônia de maneira a dissociar o nitrogênio da molécula  $\text{NH}_3$  levando-a para a superfície do aço.

O processo é realizado em uma faixa de temperatura de 500 a 590 °C de modo que ocorra a dissolução da amônia (pelo menos 500 °C) e não ocorra nenhuma mudança de fase do aço (temperatura máxima de 590 °C) conforme observado na figura 9 [1]. O nitrogênio na forma atômica é produzido pela decomposição da amônia quando entra em contato com a superfície quente do material de acordo com a reação descrita abaixo (equação 1). A figura 10 [20] faz uma representação esquemática das reações e fenômenos da nitretação.



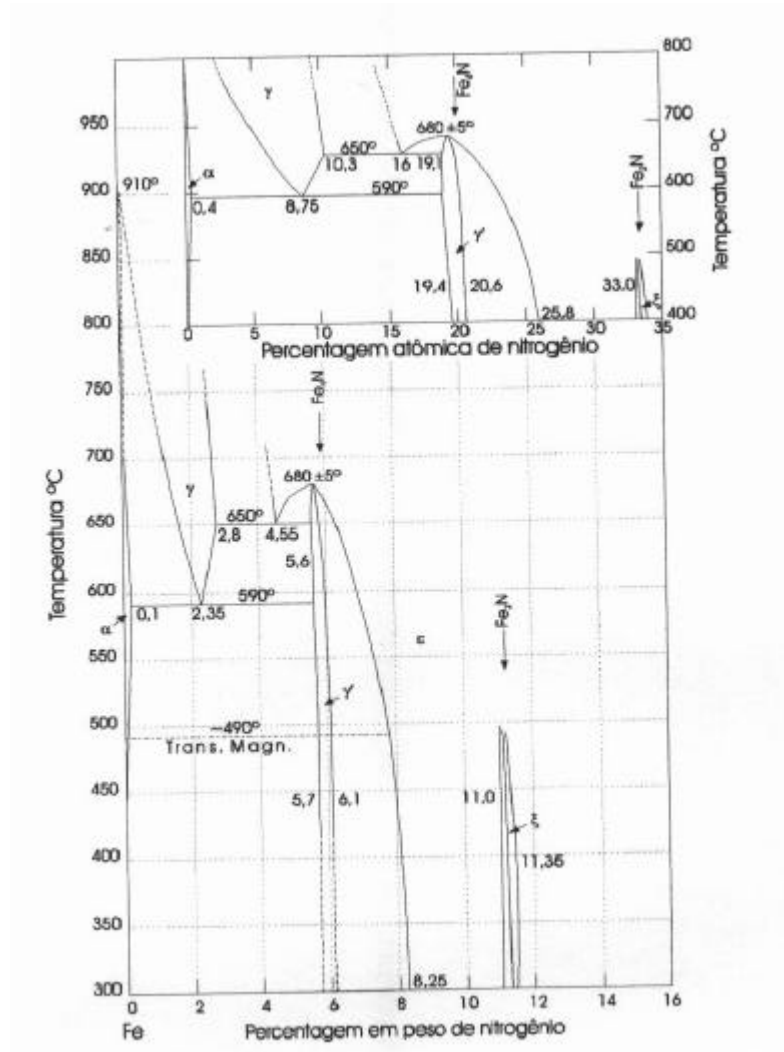


Figura 9 – Diagrama Ferro-nitrogênio [1]



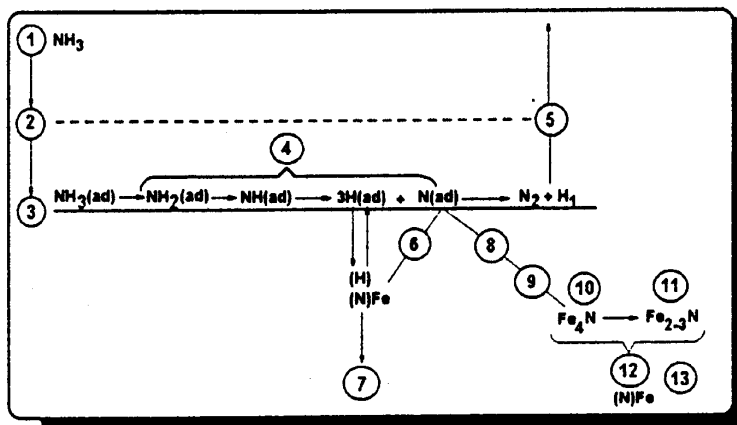


Figura 10 – Esquema representativo do processo de nitretação gasosa onde (ad) = adsorvido [20]

O mecanismo de quebra da amônia e a subsequente difusão do nitrogênio na superfície do aço em direção ao núcleo, foi apresentado em estudo feito por Lerche [20], que, conforme esquematizado na figura 10, envolve uma série de passos:

1. Transporte das moléculas de  $\text{NH}_3$  para a zona de transição imediatamente adjacente a superfície do componente.
2. Difusão de  $\text{NH}_3$  através desta zona de transição.
3. Adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  pela superfície do aço.
4. Quebra catalítica das moléculas de  $\text{NH}_3$  em moléculas de  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{N}$  e  $\text{H}$ .

- 
5. Transporte de nitrogênio recombinação e moléculas de hidrogênio através da zona de transição. Este nitrogênio recombinação é resultante da saturação do material, e não sendo absorvido, será perdido juntamente com hidrogênio para a atmosfera.
  6. Transporte do nitrogênio adsorvido para o aço.
  7. Difusão do nitrogênio da superfície do aço em direção ao núcleo deste.
  8. Nucleação localizada de nitretos  $\gamma'$  e/ou  $\epsilon$  na superfície, onde a máxima concentração de Fe- $\alpha$  já tenha sido saturado.
  9. Crescimento de núcleos de nitretos.
  10. Formação e crescimento de fase compacta  $\gamma'$ .
  11. Formação e crescimento de fase compacta  $\epsilon$ .
  12. Aumento da espessura da camada superficial constituída por nitretos  $\gamma'$  e/ou  $\epsilon$ .
  13. Difusão do nitrogênio da interface nitreto/ Fe- $\alpha$  para o substrato e formação de camada de difusão.

Para um determinado tempo de tratamento, a profundidade da camada de difusão e da zona de compostos dependerá da velocidade de dissociação da amônia e esta depende por sua vez da velocidade do fluxo de amônia e da temperatura da peça.

### 2.2.1.1.2 - NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação iônica ou por plasma, é um processo termo-físico-químico que permite a introdução de nitrogênio atômico na superfície do material com a conseqüente formação de nitretos conferindo-lhes melhores propriedades mecânicas e tribológicas.

Um modelo de nitretação iônica, apresentado por Kolbel e descrito por Edenhofer [18], envolve uma série de mecanismos descritos a seguir e apresentado esquematicamente na figura 11.

1. O processo é realizado em uma câmara sob vácuo, à pressões de 1 a 10 torr onde o material é submetido a uma descarga elétrica de alta tensão na forma de tensão pulsada entre 200 e 1000V. Esta tensão é aplicada entre os dois eletrodos existentes no reator e é usada para formar o plasma, onde os íons de nitrogênio são acelerados para a superfície do material.
2. Devido a aceleração dos íons, há bombardeamento destes íons com a superfície do material, fazendo com que o material se aqueça e haja uma limpeza da superfície e pulverização catódica (*sputtering*) de átomos de Ferro.
3. Em seguida, ocorre a reação do nitrogênio atômico com o Fe pulverizado.
4. Ocorre retrodeposição de FeN. Em razão de colisões com átomos ou moléculas na fase gasosa, parte do FeN formado é retrodepositado.
5. Decomposição de FeN metaestável em Fe<sub>2</sub>N – Fe<sub>3</sub>N com a formação da fase ε, ou até decomposição de FeN em Fe<sub>4</sub>N (fase γ').
6. Após a decomposição de FeN metaestável em Fe<sub>2-3</sub>N ou Fe<sub>4</sub>N, o nitrogênio excedente por difusão no material forma a camada de difusão.

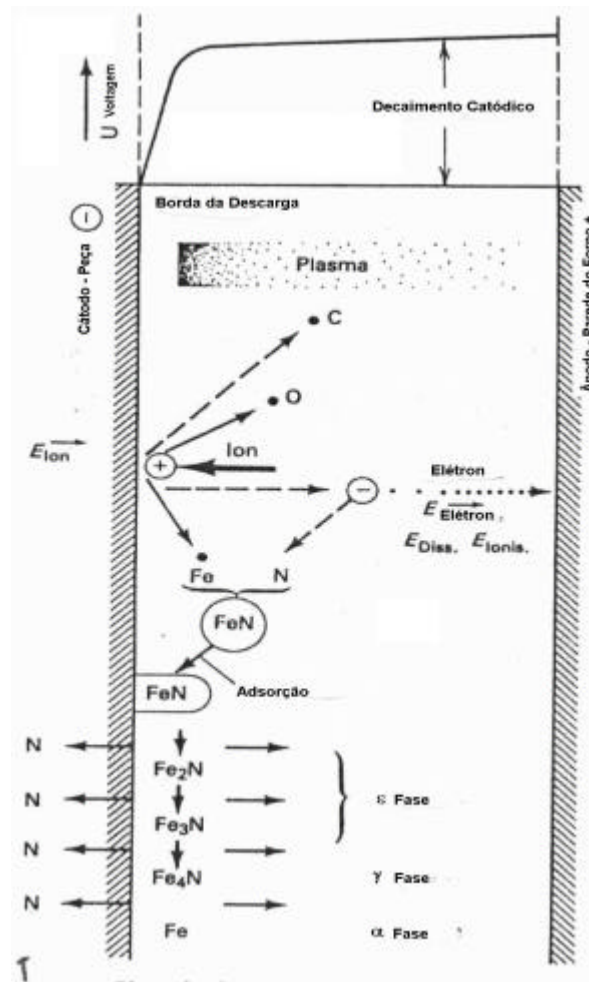
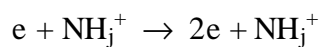
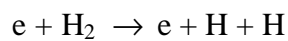
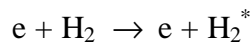
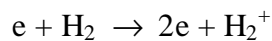
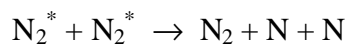
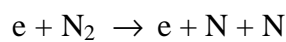
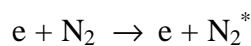
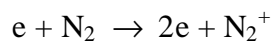


Figura 11 – Esquema representativo do processo de nitretação por plasma [14]

Outro modelo proposto por Hudis [27] é baseado na produção de espécies reativas no plasma, principalmente  $\text{NH}_j^+$ . Durante a descarga elétrica, ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio de reação. Assim, elétrons livres ganham energia, do campo elétrico entre os eletrodos, e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas e átomos leva à formação de uma variedade de espécies reativas, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas conforme descrito abaixo.



Os íons positivos produzidos ao atingirem o cátodo, participam, entre outros, dos seguintes eventos [23]:

- Limpeza e ativação superficial através da pulverização da superfície ou *sputtering*
- Aquecimento do substrato pelo bombardeamento de íons energéticos
- Reação dos íons e espécies reativas com os átomos
- Difusão do nitrogênio no substrato

Na interface plasma-metal ocorrem fenômenos que permitem que o nitrogênio se combine com o ferro do substrato formando nitretos  $\text{FeN}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

### 2.2.1.1.3 - COMPOSIÇÃO DA CAMADA NITRETADA

A composição da camada nitretada é formada por duas zonas distintas como mostrado pela figura 12 [1]:

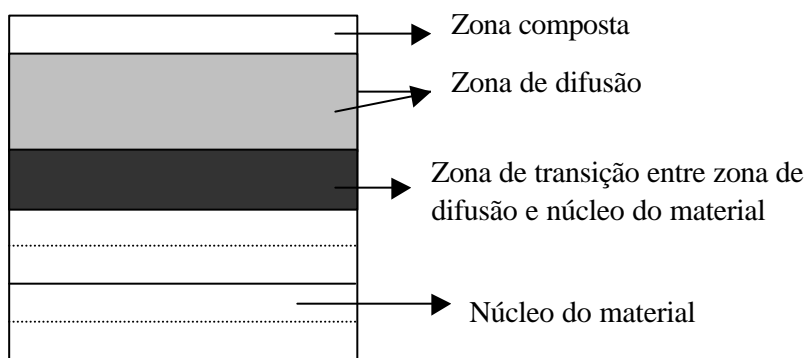


Fig.12 – Zonas resultantes do processo de nitretação [1]

A difusão atômica do nitrogênio no aço forma uma camada composta e próximo à esta, uma camada de difusão [24]. Como resultado da nitretação, esta camada composta sempre estará presente [2].

A camada composta, também chamada de camada branca, é constituída de nitretos de ferro  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) quando em concentrações excedentes a 5,5% (em peso) N e não mais que 6,1% (em peso) N e/ou  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ) quando em concentrações acima de 7,35% (em peso) N conforme mostra figura 9 [1,3].

---

A camada branca, devido à sua morfologia, pode levar o ferramental à quebra prematura diminuindo a vida útil do material [25]. A camada branca tem as seguintes características:

- Fase  $\epsilon$  : microconstituente duro.
- Fase  $\gamma'$  : microconstituente tenaz.

Comparando-se as estruturas da camada branca resultante dos dois processos, iônico e gasoso, pode-se dizer que em relação ao processo gasoso, a formação desta camada é dada pela formação das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  resultando em uma camada frágil e quebradiça. Esta mistura de fases na camada branca é devida a variação na dissociação da amônia e como consequência, do potencial nitretante. A variação da taxa de dissociação pode ser explicada da seguinte forma: com a zona de compostos se formando, a dissociação de amônia torna-se mais lenta sem a ação catalisadora da superfície do aço. Assim, quando ambas as fases existem na camada branca, ela é denominada camada de dupla fase (fase  $\gamma'$  e fase  $\epsilon$ ). Em razão da fraca adesão entre as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  e a diferença de expansão de térmica entre elas, esta combinação faz com que o material seja mais susceptível à fratura [13,26].

Desta forma, camadas demasiadamente espessas ou que são submetidas a variações de temperatura em serviço estão sujeitas a falhas. Outro mecanismo de enfraquecimento na camada branca do processo gasoso é a porosidade na superfície do material como mostrado por Czelusniak et al [3] e Rocha [13].

Já a camada formada pelo processo iônico é constituída por uma estrutura distinta de fase  $\gamma'$  , ou fase  $\epsilon$ , ou ainda uma mistura de ambas as fases. A composição da camada branca depende da mistura gasosa utilizada no processo [21,27].

Abaixo da camada branca, é formado uma camada de difusão constituída por nitretos formados pela reação do nitrogênio com elementos com maior afinidade com o nitrogênio tais como ferro, cromo, vanádio, alumínio, molibdênio [1,2,21]. A camada de difusão também dependente do tempo e da temperatura e pode ser formada com espessuras acima de 0,16 mm. Ainda, é nesta região que as resistências à fadiga térmica e mecânica são determinadas [1].

A zona de difusão de uma camada nitretada pode ser melhor descrita como sendo a microestrutura original do núcleo com algumas soluções sólidas e precipitações de nitretos [13,18,28]. Os átomos de nitrogênio encontram-se em solução sólida intersticial até que o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro seja excedido formando depois agulhas de  $Fe_4N$ .

A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo a uma dada temperatura e da composição química do material e está diretamente ligada à quantidade de elementos de liga com afinidade com o nitrogênio no substrato. Quanto maior a quantidade destes elementos, menor será a profundidade de camada alcançada, uma vez que a presença destes diminui a difusão do nitrogênio em direção ao núcleo em função da rápida formação de nitretos na superfície [15,18]. Com o aumento da concentração de nitrogênio, o limite de solubilidade é excedido, resultando em precipitados finos de nitretos de ferro, cromo, alumínio, molibdênio e vanádio [13] e podem ser localizados nos contornos dos grãos.



#### 2.2.1.1.4 - DIFUSÃO

A ocorrência de diversos fenômenos de transporte de massa dentro de um sólido e entre sólido-sólido, ou até mesmo entre um sólido-líquido e sólido-gás são controlados por difusão.

A difusão é um movimento de átomos, íons ou moléculas como resultado da agitação térmica (vibração atômica) [29], sendo um processo muito rápido entre gases e líquidos, porém muito lento entre sólidos, onde o movimento é muito restrito. Apesar disto, a difusão é a responsável pela maioria das reações sólido-sólido.

A difusão é um processo espontâneo [25], resultando na diminuição da energia livre ou, alternativamente, aumentando a entropia do sistema.

Para qualquer átomo ou molécula se mover de uma posição para outra da estrutura do cristal, é preciso: a) ultrapassar a barreira de energia potencial; e b) deve haver um lugar na estrutura para onde o átomo possa ir (figura 13) [30]. Isto requer que haja uma certa energia de ativação que origine a vibração térmica dos átomos ou moléculas, e a presença de vazios na estrutura ou defeitos no cristal.

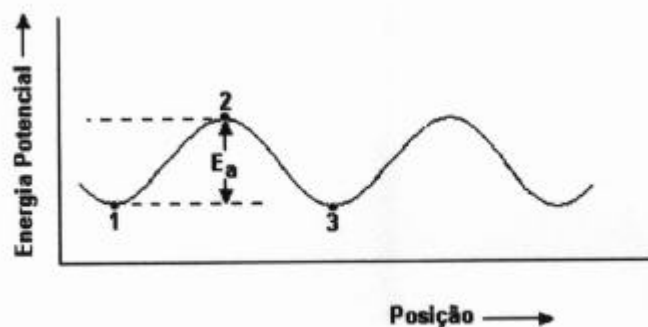


Figura 13 – Energia potencial de migração dos átomos como uma função de sua posição na rede [30]

---

A difusão através de sólido é governada pela lei de Fick (equação 3) e é conhecida com a Primeira Lei de Fick.

$$J = -D (\partial c / \partial x) \quad (3)$$

onde:

- J é o fluxo ou densidade da corrente difusiva, ou seja, é a quantidade de material (conjunto do número de átomos) difundindo por unidade de tempo por unidade de área perpendicular ao eixo x;
- A constante de proporcionalidade D é o coeficiente de difusão;
- c é a concentração do volume dos átomos e x é a distância ao longo da direção em que ocorre a difusão.

A figura 14 permite comparar a difusividade dos elementos carbono, nitrogênio e hidrogênio, que são elementos intersticiais, com elementos substitucionais como Mo, Si, Cr. Pode-se observar que os elementos intersticiais tem difusividade maior em relação aos átomos substitucionais no Ferro- $\alpha$  [30]. Devido ao fato de que o elemento atômico nitrogênio ter uma alta difusividade, o processo de nitretação se torna atrativo para formação de camadas superficiais. E, devido ao mesmo fato de o nitrogênio possuir esta característica, o processo de reaquecimento para difusão dos nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  formadores da camada branca propostos por Ferreira [4] e discutidos neste estudo é por demais importante no aumento da vida útil das ferramentas para injeção de alumínio.

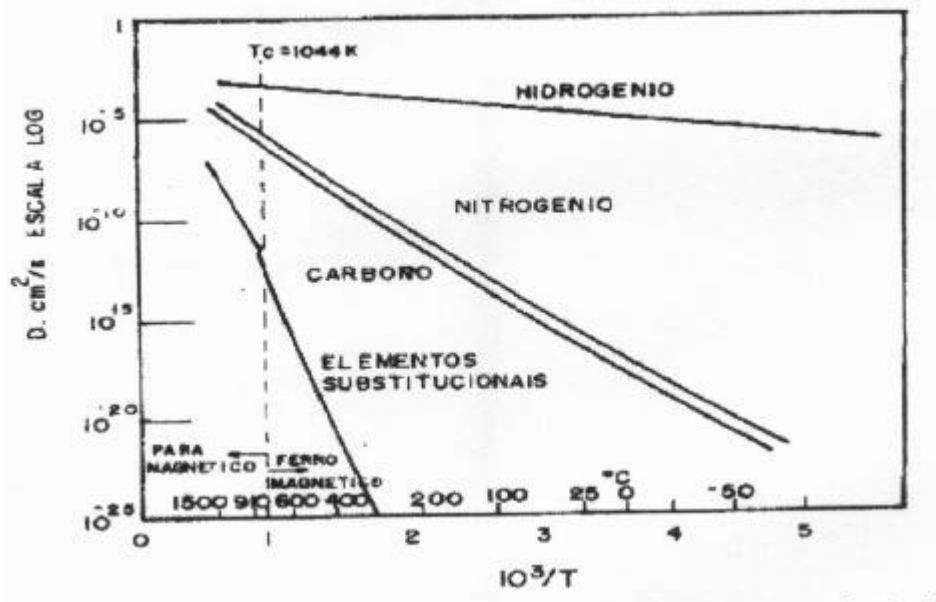


Figura 14 – Difusividade de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita [30]

### 2.2.1.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS GASOSO E IÔNICO

O processo iônico apresenta algumas vantagens com relação ao processo gasoso. A começar pela eficiência do controle do processo que este possibilita, dando com isso, uma repetibilidade de propriedades metalúrgicas e controle das camadas resultantes do processo [1,2,12,13,21]. O processo iônico possibilita ainda uma grande estabilidade dimensional por trabalhar com temperaturas mais baixas que o processo gasoso, além de resultar em um ótimo acabamento superficial.

---

São vantagens ainda da nitretação iônica em relação a nitretação gasosa:

- Não agressão ao meio ambiente, por utilizar gases puros em câmara de vácuo. Ao contrário do que ocorre com a nitretação gasosa que utiliza gás amônia.
- Possui alta flexibilidade e fácil automação.
- Possibilidade de influenciar no tipo de camada composta ( $\gamma'$  ou  $\epsilon$ ).
- Fácil variação nos parâmetros do processo.
- Consumo reduzido de gases e energia elétrica.
- Possibilidade de redução do tempo de processo: a alta concentração de nitrogênio reativo na superfície metálica é o principal fator para a acelerada difusão deste através dos mecanismos de difusão intercrystalina juntamente e intergranular [18]. Assim é possível obter a mesma característica superficial com um tempo reduzido [15,33].

Na nitretação gasosa, a concentração superficial de nitrogênio é estabelecida gradualmente, primeiro em solução sólida na ferrita e então, conversão para nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . O abundante suprimento de nitrogênio na nitretação iônica, resulta em uma saturação muito rápida da ferrita, de tal modo que somente alguns minutos mais tarde, camadas de nitretos são formadas em equilíbrio com o ferro saturado [13,34]. No entanto, com o aumento das fases coerentes de nitretos na nitretação a gás, os gradientes de concentração nos dois processos tornam-se similares. Deste modo, o comportamento descrito para a difusão no início do processo de nitretação iônica, não pode sozinho descrever as aceleradas taxas de difusão em comparação ao processo gasoso.

Vários estudos experimentais mostraram que outro fator importante em relação à profundidade de penetração do nitrogênio é a taxa de difusão do nitrogênio no ferro, a qual depende

da temperatura e que pode ser positivamente influenciada pelas características do processo de nitretação iônica [13].

Por ser um processo que requer um equipamento de alto investimento e ótimos conhecimentos físico-químicos por parte dos operadores do equipamento, a nitretação iônica perde para a nitretação gasosa em termos de custo sendo esta a única desvantagem deste processo.

### **3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Nos tópicos seguintes serão apresentados os métodos de preparo das amostras e tratamentos térmicos utilizados. Serão também descritos os equipamentos utilizados para realizar os ensaios de microdureza, difratometria por raios-X e fadiga térmica.

#### **3.1 – PREPARO DAS AMOSTRAS**

As amostras confeccionadas para a realização de ensaio de fadiga térmica basearam-se em estudo feito por OTT [11], conforme dimensões apresentadas na figura 15. Em um primeiro momento, as amostras sofreram processos de usinagem, para depois sofrerem tratamento térmico de têmpera e revenimento. Após este tratamento, as amostras foram polidas em retífica para que seu acabamento superficial buscasse simular condição superficial idêntica aos moldes e matrizes para injeção de alumínio. Possíveis rugosidades existentes, caso não seja feito o polimento, provocam o surgimento de microtrincas durante o processo de nitretação.

A partir destas amostras foram realizados todos os demais ensaios os quais serão descritos a seguir.

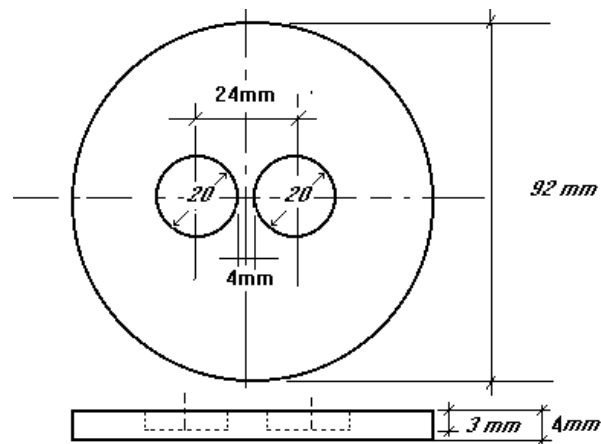


Fig.15 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de fadiga térmica [11]

### 3.2 – TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E REVENIMENTO

O processo de tratamento de têmpera e revenido foram realizados conforme parâmetros definidos de acordo com NADCA [1] e descritos abaixo:

1. Pré aquecimentos à 850, 950 °C durante 60 minutos
2. Austenitização à 1050 °C durante 15 minutos
3. Revenimentos à  $590 \pm 10$  °C durante 120 minutos, de modo a obter-se dureza dentro da faixa de 44 a 48 HRC.

Foi utilizado neste estudo a faixa de dureza de 44 a 48 HRC, por ser a faixa utilizada comercialmente e exigida pelas indústrias injetoras de alumínio, bem como pela NADCA [5]. Foi obtido dureza de  $45 \pm 1$  HRC.

### 3.3 – NITRETAÇÃO GASOSA

Para o processo de nitretação gasosa, as amostras foram primeiramente limpas com desengraxante vegetal específico para esta finalidade e em seguida tratadas sob uma atmosfera gasosa de  $\text{NH}_3 + \text{N}_2$  a uma temperatura de  $500 \pm 10$  °C durante 4, 8 e 12 horas com uma mistura gasosa de aproximadamente de 75% de  $\text{NH}_3$  e 25% de  $\text{N}_2$ . A mistura gasosa trabalhada neste etapa do estudo, é a utilizada pelo tratamento térmico da SOCIESC-Serviços Industriais – Joinville/SC e medida através de padrões próprios.

O gás  $\text{N}_2$  utilizado aqui tem a finalidade de reduzir a atmosfera oxidante existente no forno.

Após o resfriamento, algumas amostras foram reaquecidas à temperaturas de 500, 530 e 560 °C durante 2 e 4 horas em forno de circulação de ar forçado do tipo poço, para ocorrer a difusão do nitrogênio com a consequente dissolução da camada branca.

A temperatura de  $500 \pm 10$  °C foi selecionada a partir de experiências práticas utilizadas em processo na SOCIESC-Serviços Industriais – Joinville/SC onde apresentaram, para os aços ferramentas, nenhuma variação dimensional.

### 3.4 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

Para o processo de nitretação por plasma, as amostras foram tratadas em uma atmosfera gasosa de  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  em diferentes misturas gasosas, listadas a seguir, a uma temperatura de 500 °C durante 4 horas. O tempo escolhido foi determinado em função dos resultados obtidos na nitretação gasosa onde obteve-se os melhores resultados com tempos de nitretação de 4 horas.



As amostras foram limpas sob vibração por ultra-som em banho de acetona por cerca de 20 minutos antes destas serem colocadas no reator.

Durante o processamento, os parâmetros de tensão e corrente foram variados dependendo das misturas gasosas utilizadas, concentrando-se entre 400-600 V e 500-1500 mA respectivamente. A pressão utilizada em todas as misturas foi de 3,6 torr.

Após a nitretação, o resfriamento foi realizado dentro do reator e posteriormente as amostras foram reaquecidas à temperatura de 500 °C durante 2 horas em forno tipo poço com circulação de ar forçado para dissolução de camada branca.

Os parâmetros determinados na nitretação iônica partiram dos melhores resultados obtidos na nitretação gasosa para fins comparativos.

As misturas gasosas utilizadas foram as seguintes:

- Mistura gasosa – 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>

Tempo - 4h

- Mistura gasosa – 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>

Tempo - 4h

- Mistura gasosa – 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>

Tempo - 4h

O equipamento utilizado para a nitretação iônica é mostrado na figura 16.

As composições das misturas gasosas foram determinadas para que houvesse a ocorrência de maior de camada branca com maior % N<sub>2</sub> e menor camada com maior % H<sub>2</sub>. Júnior et al [14] e

Rocha et al [23] em seus estudos, utilizaram misturas semelhantes a fim de obterem os mesmos fins que neste estudo, a presença de camada branca ou não.

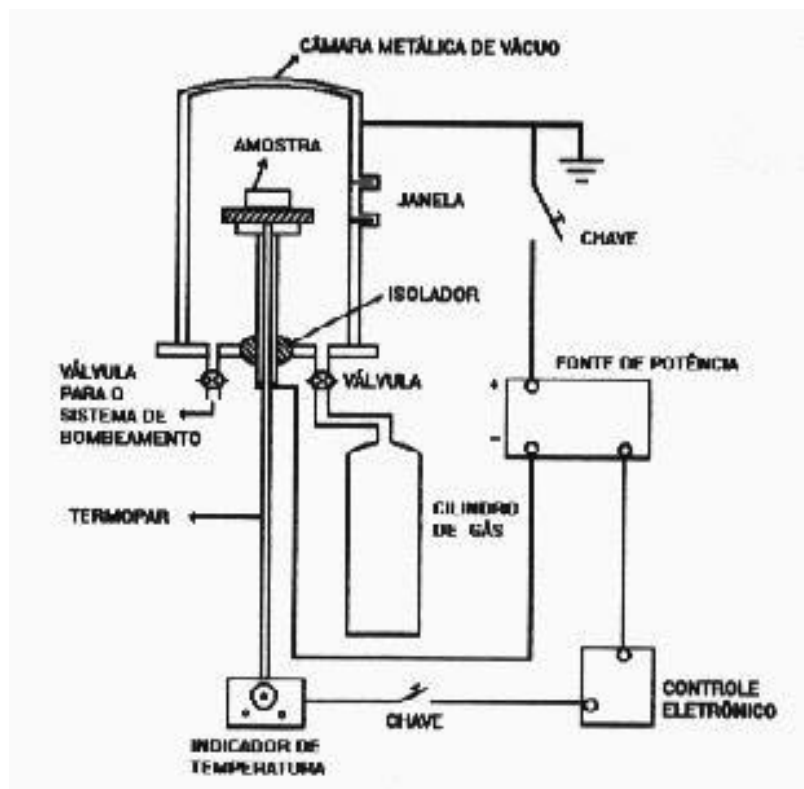


Fig.16 – Esquema representativo do equipamento de nitretação por plasma

---

### **3.5 – ANÁLISE METALOGRÁFICA, PERFIL DE MICRODUREZA E DIFRAÇÃO POR RAIOS-X**

Para as análises metalográfica, medição de perfil de microdureza e profundidade de camada, as amostras foram inicialmente preparadas com lixas 120, 320, 600 e 15  $\mu\text{m}$ , respectivamente, seguido de polimento com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ . Devido à dureza das amostras, principalmente da camada nitretada, ocorreu abaulamento da superfície durante o polimento das amostras.

As amostras para o ensaio de difração por raios-X foram preparadas conforme metodologia própria para este ensaio e realizados no laboratório de microscopia do LabMat da UFSC.

A medição do perfil de dureza foi feita utilizando-se o microdurômetro Leitz e carga de 300 gf, seguindo norma técnica ASTM E384-04 [37]. A carga utilizada foi para que os erros de medição fossem os menores possíveis sendo feitos uma média de 05 medidas com uma variação de 0,5-1%.

A determinação da profundidade de camada e análise metalográfica foi realizada utilizando-se microscópio óptico Leitz e microscópio eletrônico de varredura LEO 400.

Para a realização de difratometria por raios X, foi utilizado difratômetro Phillips X'Pert MPD.

---

### 3.6 – ENSAIO DE FADIGA TÉRMICA

As amostras para ensaio de fadiga térmica foram dispostas em aparato próprio (figuras 17a e 17b) sugerido por OTT [11].

Este aparato é formado por um cilindro metálico que sustenta o corpo de prova verticalmente de forma que possa ter sua face usinada aquecida e a outra face resfriada.

Os corpos de prova foram submetidos a gradientes de temperatura que variavam de 50 à 500 °C. Estas temperaturas de ensaio foram determinadas em função das utilizadas normalmente em moldes para injeção de alumínio, buscando assim, reproduzir-se o mais próximo possível a realidade industrial.

O teste consistiu em aquecer a face usinada do corpo de prova por uma chama proveniente da queima de GLP misturado a oxigênio até a temperatura de 500 °C. Neste momento era ligada a água na face oposta de maneira a resfriar-se a amostra. Durante o resfriamento o aquecimento pela chama não era suspenso. A taxa de resfriamento utilizada neste estudo foi de 90 °C/segundo.

As temperaturas eram medidas por termoelemento de contato do tipo k na superfície resfriada de cada corpo de prova próximo à região central.

O teste era interrompido quando surgia na face aquecida uma trinca que unia os dois rebaixos circulares a qual podia ser vista a olho nu.

Cada fase de resfriamento, era contado como sendo 01 (um) ciclo térmico.

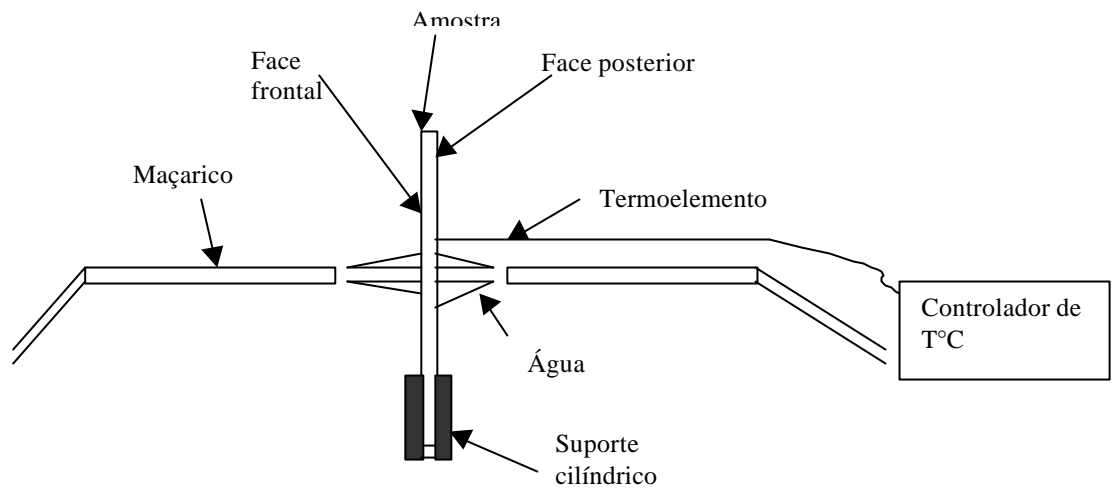


Figura 17a – Esquema representativo do equipamento utilizado para o ensaio de fadiga

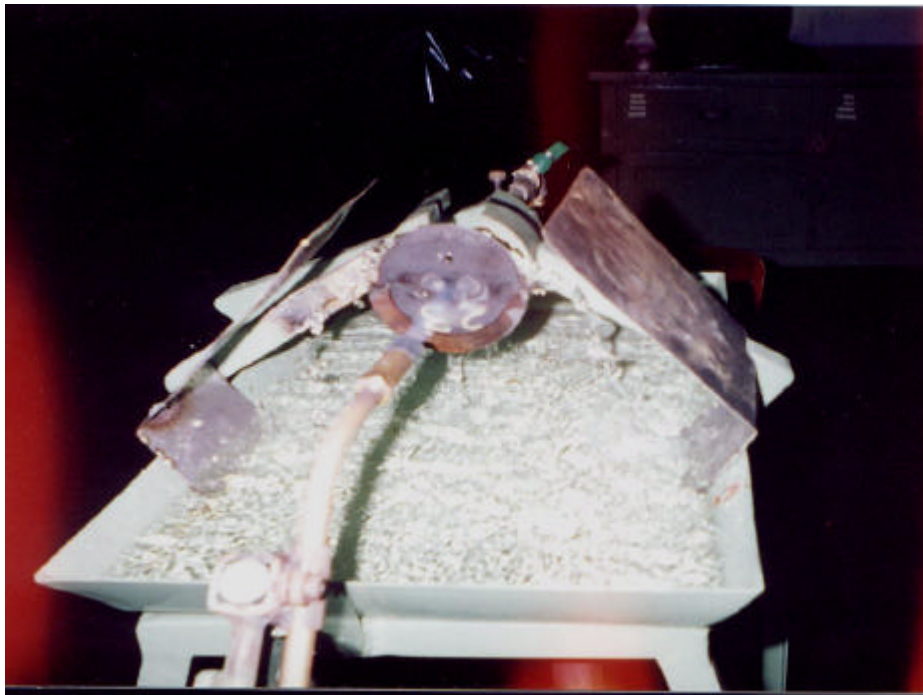


Figura 17b – Equipamento utilizado para o ensaio de fadiga térmica

Foi utilizado neste estudo o método desenvolvido por OTT [11] na sua tese de mestrado.

Para o ensaio de fadiga térmica, foram utilizadas, para cada condição avaliada, 05 (cinco) amostras o que garantiu a repetibilidade dos ensaios.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de fadiga térmica, perfil de microdureza, profundidade de camada, difratometria por raios X e microscopia, e os mesmos serão discutidos. Em um primeiro momento, serão discutidos os perfis de microdureza e profundidade de camada, seguidos dos resultados de difratometria e finalmente os resultados de fadiga térmica.

### 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA NITRETADA

#### 4.1.1 – NITRETAÇÃO GASOSA

As figuras 18 e 19 mostram as micrografias das amostras nitretadas pelo processo gasoso por 4 h a 500 °C sem reaquecimento. Já a figura 20 mostra a micrografia da amostra nitretada pelo mesmo processo, porém com reaquecimento por 2 h a 500 °C e a figura 21 mostra o perfil de microdureza das camadas nitretadas deste processo .

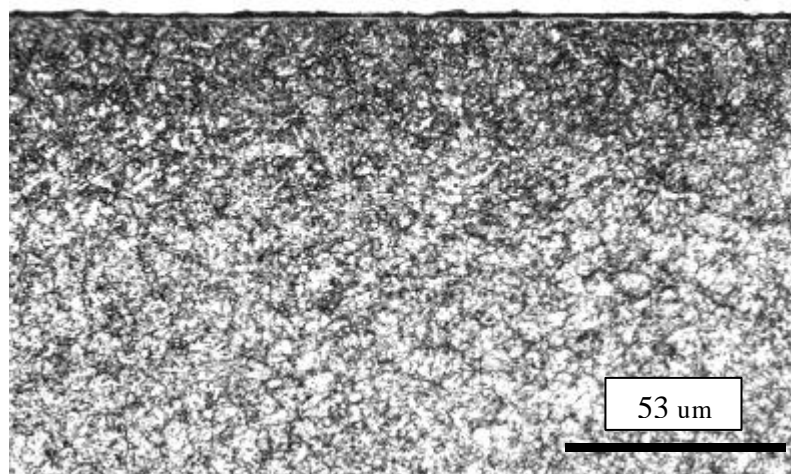


Figura 18 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 h a 500 °C sem reaquecimento

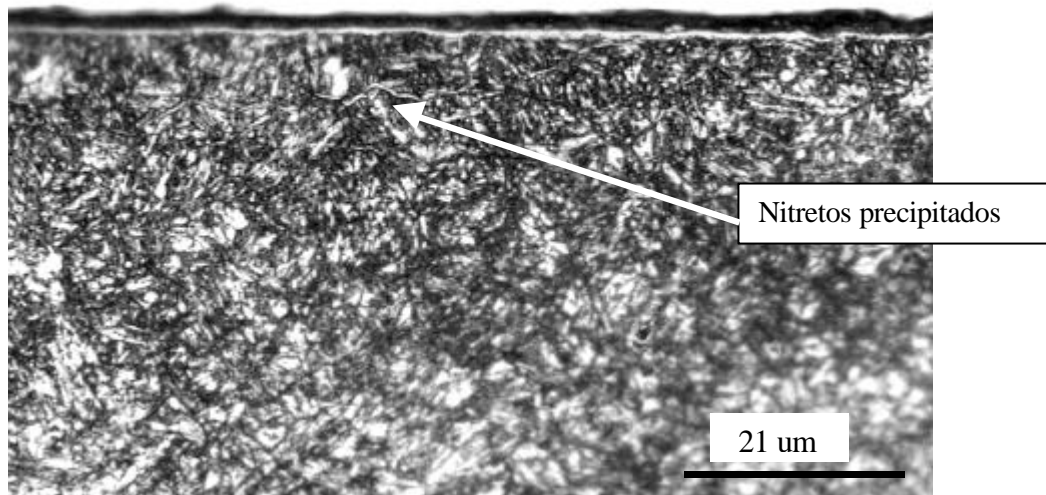


Figura 19 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 h a 500 °C sem reaquecimento

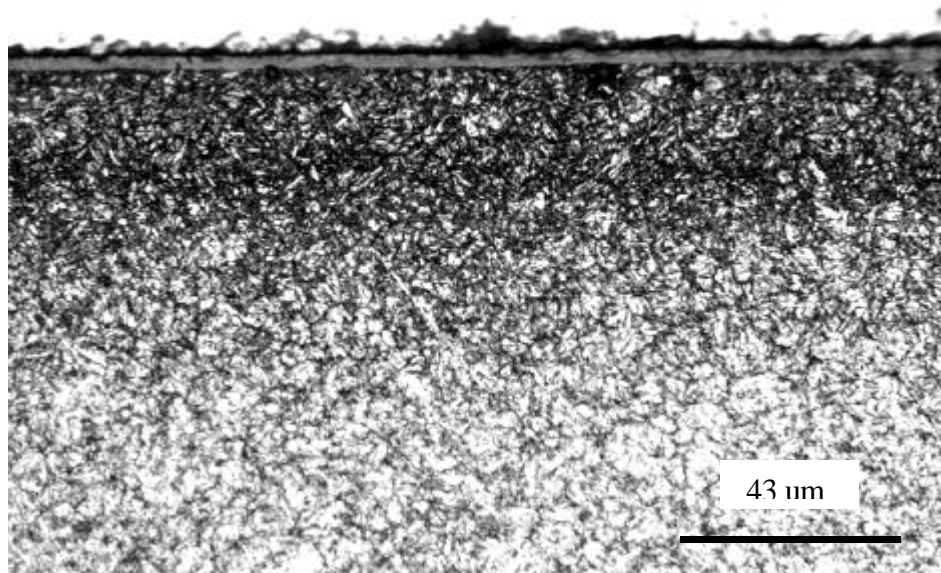


Figura 20 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 4 h a 500 °C com reaquecimento de 2 h a 500 °C



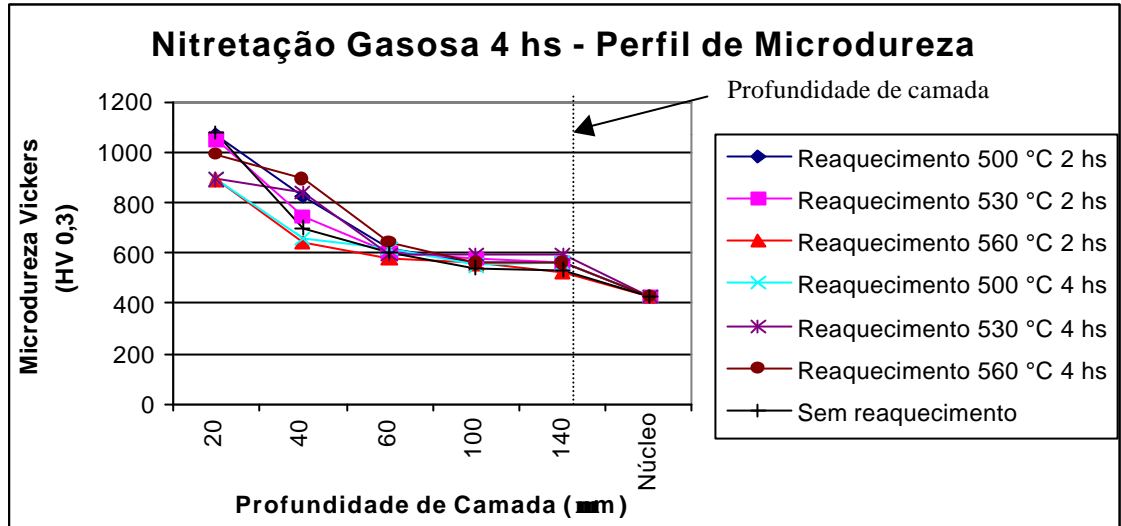


Figura 21 – Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 4 h.

As figuras 22 a 24 mostram o perfil de microdureza e as micrografias da camada nitretada para as amostras nitretadas sob processo gasoso durante 8 h.

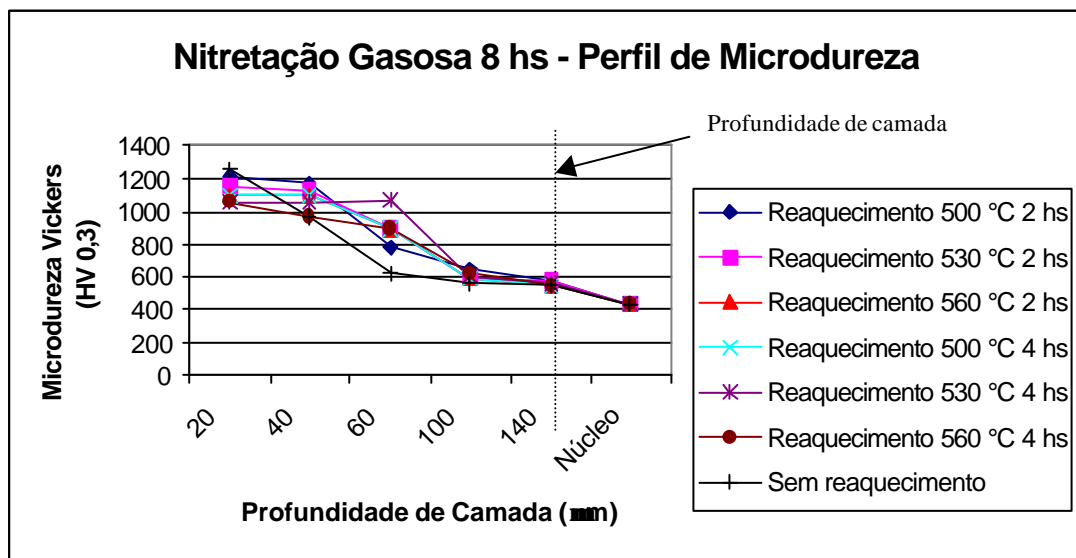


Figura 22 - Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 8 h.

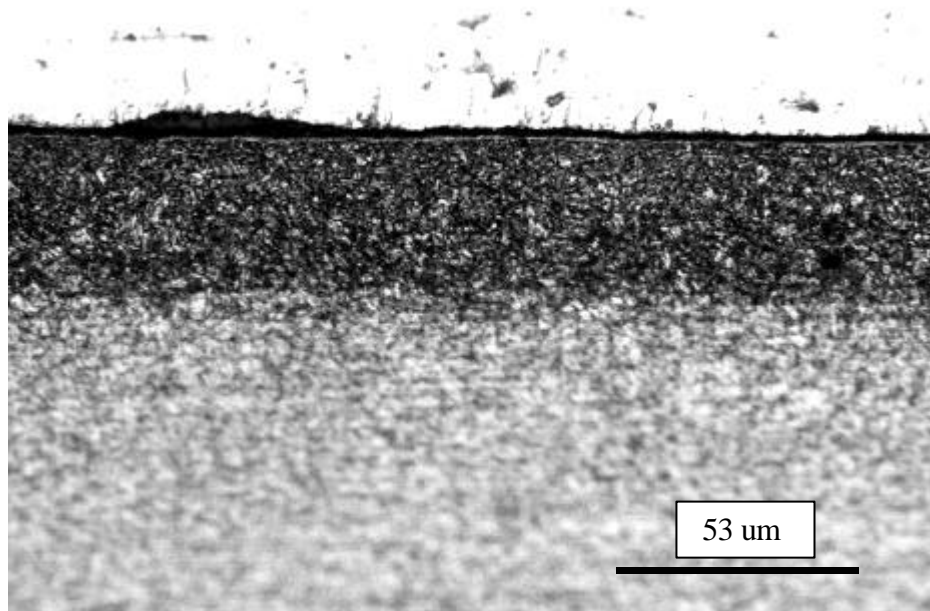


Figura 23 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 8 h a 500 °C sem reaquecimento

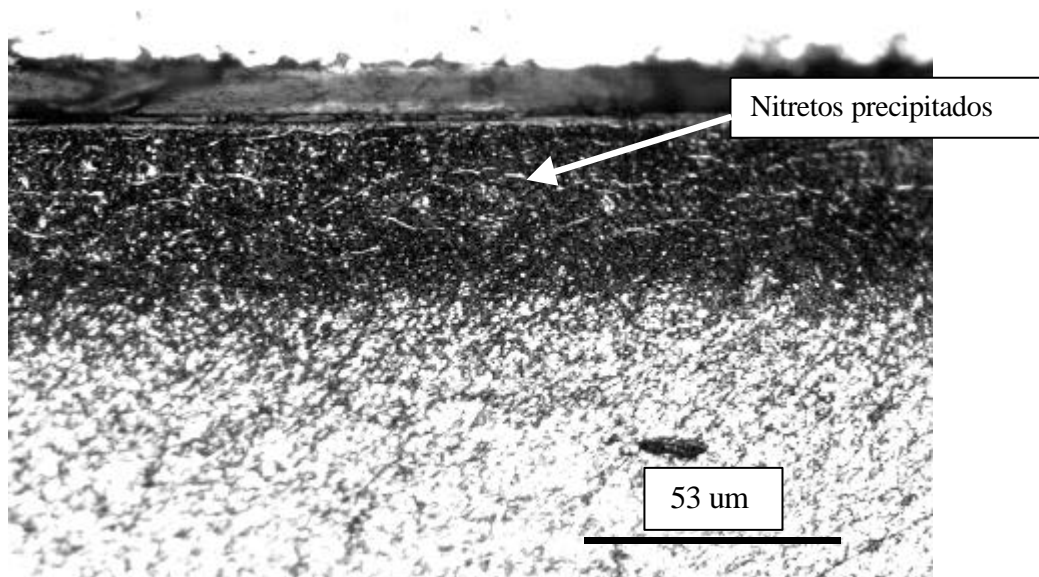


Figura 24 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 8 h a 500 °C com reaquecimento de 2 h a 500 °C

As figuras 25 a 27 mostram as micrografias e o perfil de microdureza da camada nitretada para as amostras nitretadas sob processo gasoso durante 12 h.

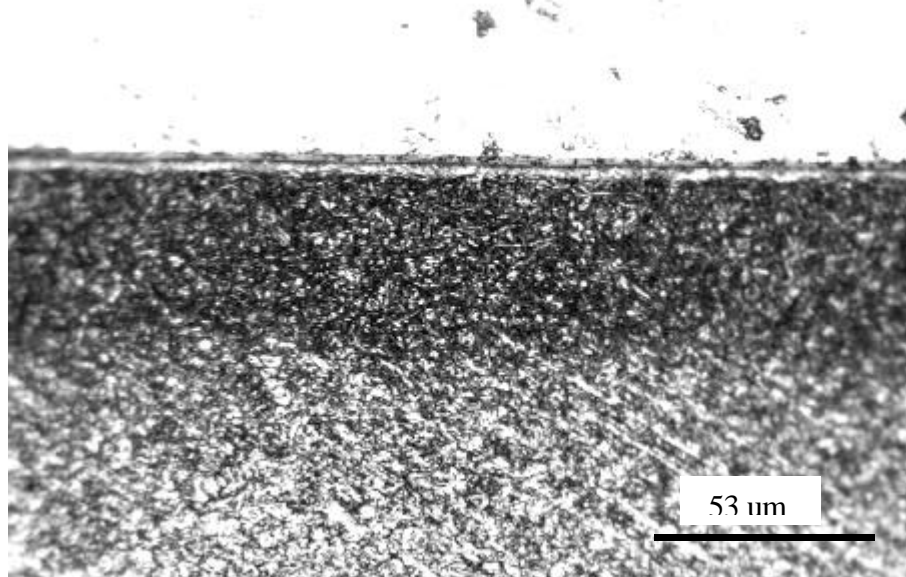


Figura 25 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 12 h a 500 °C sem reaquecimento

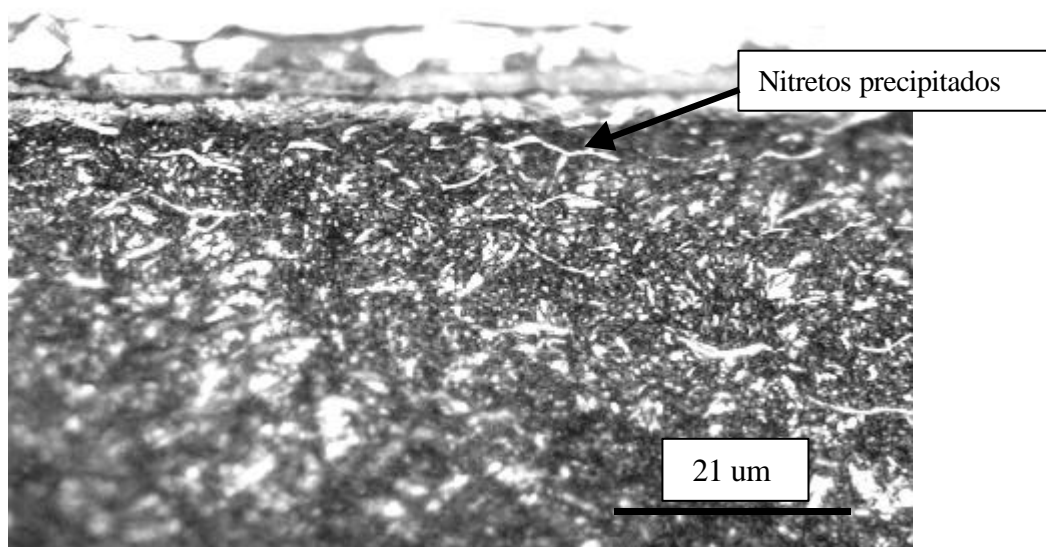


Figura 26 – Microestrutura resultante do processo de nitretação gasosa por 12 h a 500 °C com reaquecimento de 2 h a 500 °C

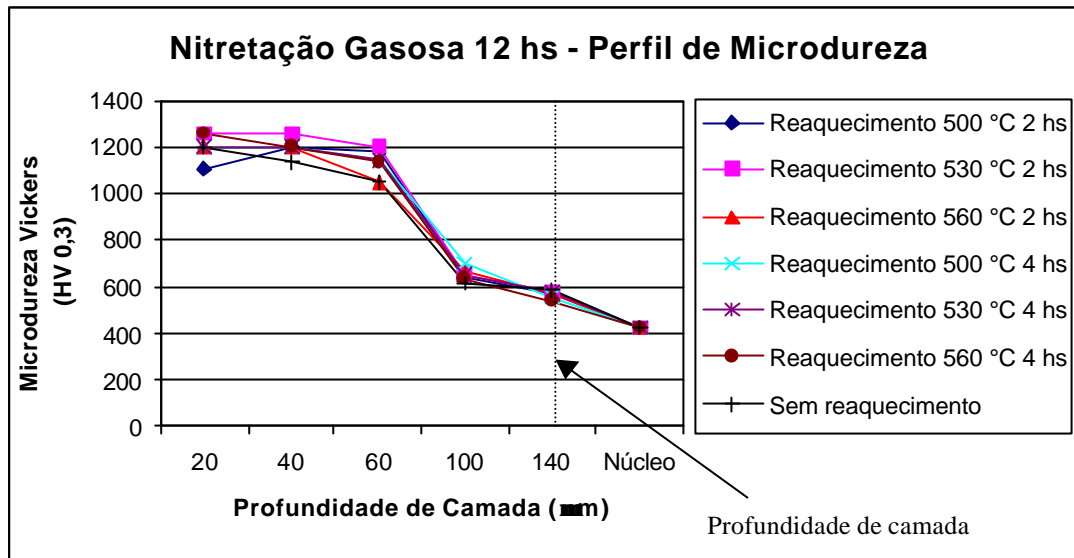


Figura 27 - Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo gasoso por 12 h.

O critério de espessura de camada nitretada foi definido para uma profundidade com um aumento de 50% da dureza do núcleo. No caso presente, como o núcleo tem 400 HV, a profundidade da camada resulta em 600 HV.

Os perfis de microdureza e as micrografias de camada obtida no processo de nitretação gasosa mostram que as espessuras da camada são em torno de 100-140 µm.

Ao contrário do que se imaginava, o aumento do tempo de nitretação não faz com que haja aumento da espessura da camada nitretada e sim, apenas aumento da espessura da camada branca e leve aumento de dureza superficial. Este resultado é atribuído ao alto teor de cromo, molibdênio e vanádio contidos no aço os quais, devido a alta afinidade destes com o nitrogênio, formam nitretos estáveis, dificultando a difusão do nitrogênio. As espessuras da camada branca variaram entre 1-2 µm conforme aumenta o tempo de processo (vide tabela 1).

A partir das figuras 18 a 20, 23 a 26 foi observado que a camada nitretada é da ordem de 100 a 140  $\mu\text{m}$ . No entanto, se o tempo de processo não é fator determinante para o aumento da camada nitretada, é possível observar que o aumento deste tempo acarreta precipitação de nitretos nos contornos de grãos. A precipitação é tanto maior quanto maior é o tempo de processo em função do maior contato com o nitrogênio da mistura, resultados também observados por Karamis [35] e Dashfield [36]. Como será visto nos resultados de fadiga térmica, esta maior ou menor precipitação foi fator importantíssimo.

Tabela 1 – Resultados de espessura de camada branca em material nitretado sob processo gasoso.

Ciclo térmico	Espessura de Camada Branca ( $\mu\text{m}$ )
Reaquecimento 2h 500 °C – 4h nitretação	<1
Reaquecimento 2h 530 °C – 4h nitretação	<1
Reaquecimento 2h 560 °C – 4h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 500 °C – 4h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 530 °C – 4h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 560 °C – 4h nitretação	<1
Sem reaquecimento – 4 h nitretação	1
Reaquecimento 2h 500 °C – 8h nitretação	<1
Reaquecimento 2h 530 °C – 8h nitretação	<1
Reaquecimento 2h 560 °C – 8h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 500 °C – 8h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 530 °C – 8h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 560 °C – 8h nitretação	<1
Sem reaquecimento – 8 h nitretação	2
Reaquecimento 2h 500 °C – 12h nitretação	2
Reaquecimento 2h 530 °C – 12h nitretação	2
Reaquecimento 2h 560 °C – 12h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 500 °C – 12h nitretação	2
Reaquecimento 4h 530 °C – 12h nitretação	<1
Reaquecimento 4h 560 °C – 12h nitretação	<1
Sem reaquecimento – 12 h nitretação	2

Da tabela 1 pode-se observar que para o processo de nitretação de 4 h, é observado que a camada branca fica em torno de 1  $\mu\text{m}$  e que com qualquer tempo e temperatura de reauecimento, esta camada branca é sempre menor do que 1  $\mu\text{m}$ . Efeito similar é observado na nitretação de 8 h a exceção do ciclo sem reauecimento onde se obteve uma camada de 2  $\mu\text{m}$ . Para as amostras nitretadas por 12 h, é observado que a camada branca é menor do que 1  $\mu\text{m}$  somente para a temperaturas de reauecimento a 560  $^{\circ}\text{C}$  por 2 h e a 530  $^{\circ}\text{C}$  ou mais, com 4 h onde a dissolução desta camada se dá em função de um dado tempo e temperatura maiores.

As figuras 28 a 33 mostram os difratogramas para as amostras nitretadas sob processo gasoso com e sem reauecimento.

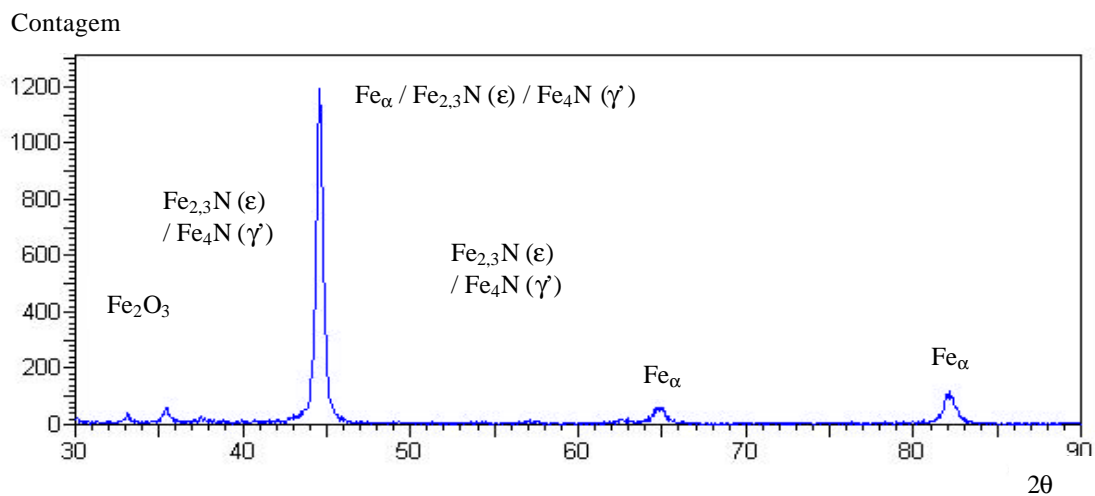


Figura 28 – Difratograma do processo de nitretação gasosa de 4 h sem reauecimento.

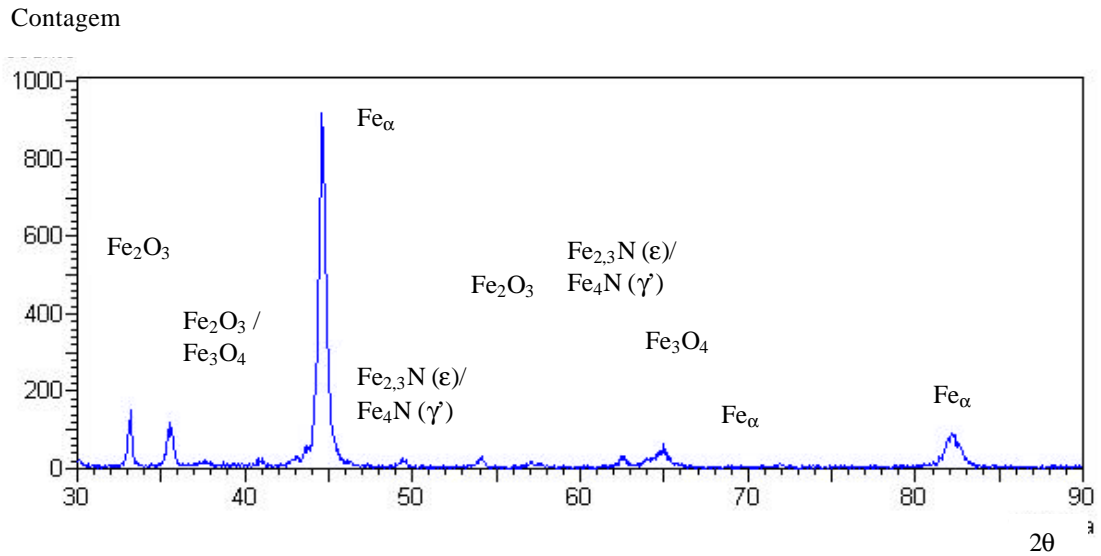


Figura 29 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 4 h com reaquecimento de 2 h a 500 °C.

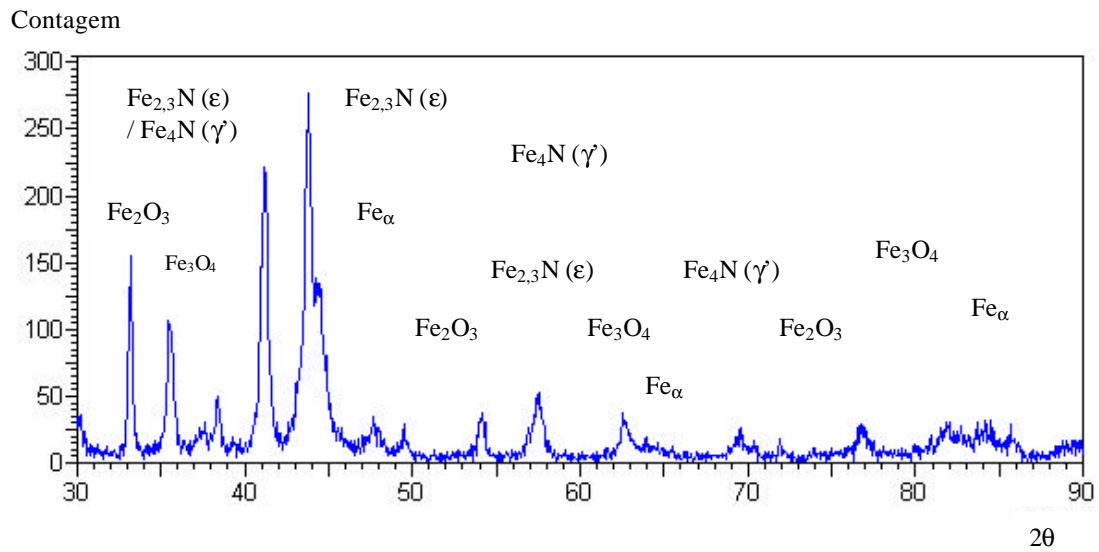


Figura 30 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 8 h sem reaquecimento.

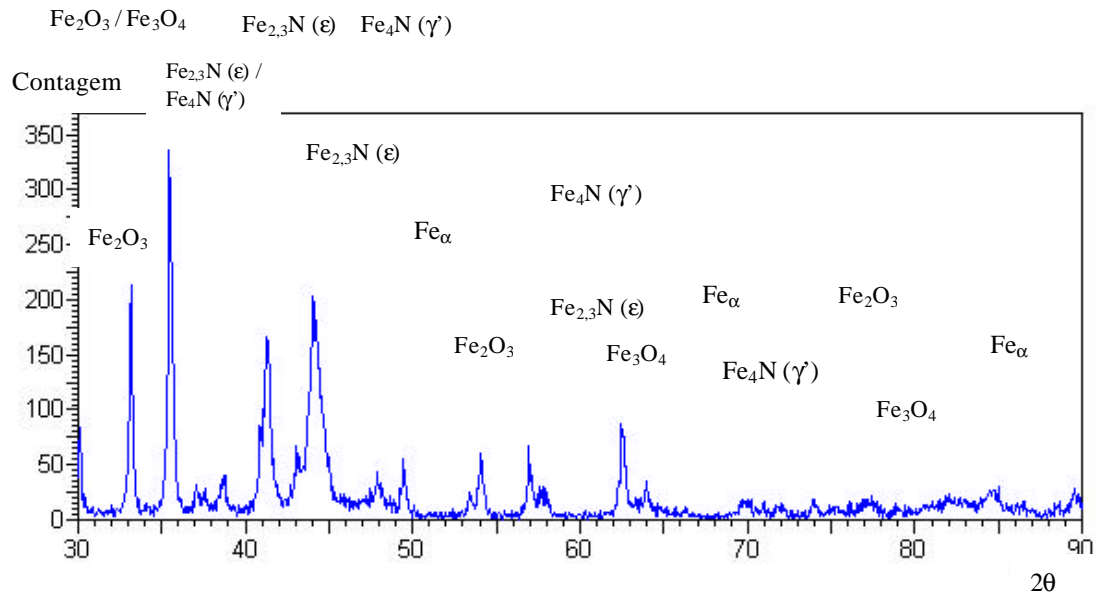


Figura 31 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 8 h com reaquecimento de 2 h a 500 °C.

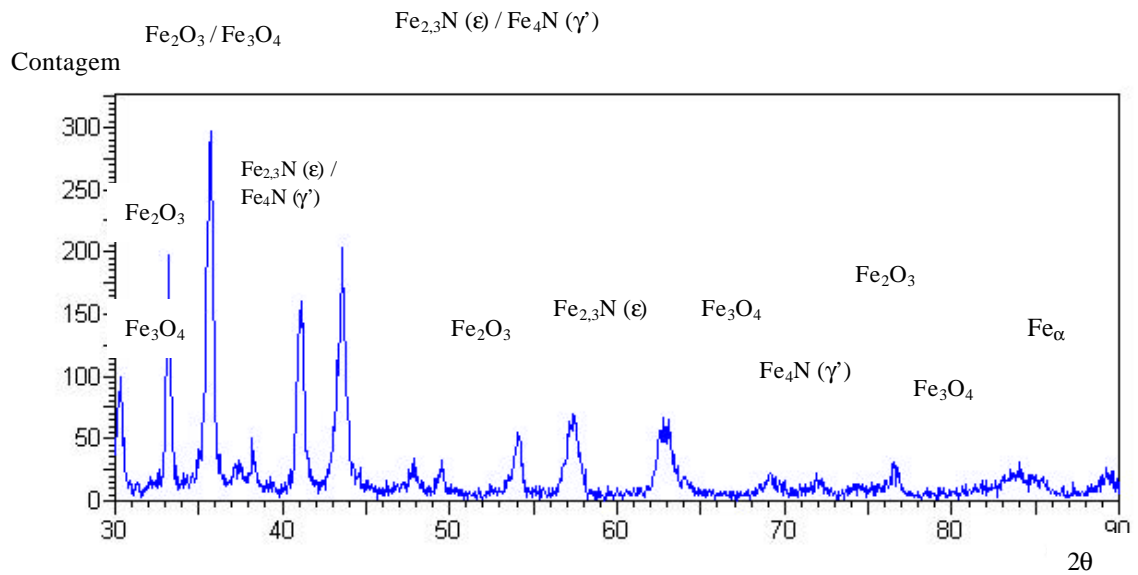


Figura 32 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 12 h sem reaquecimento.



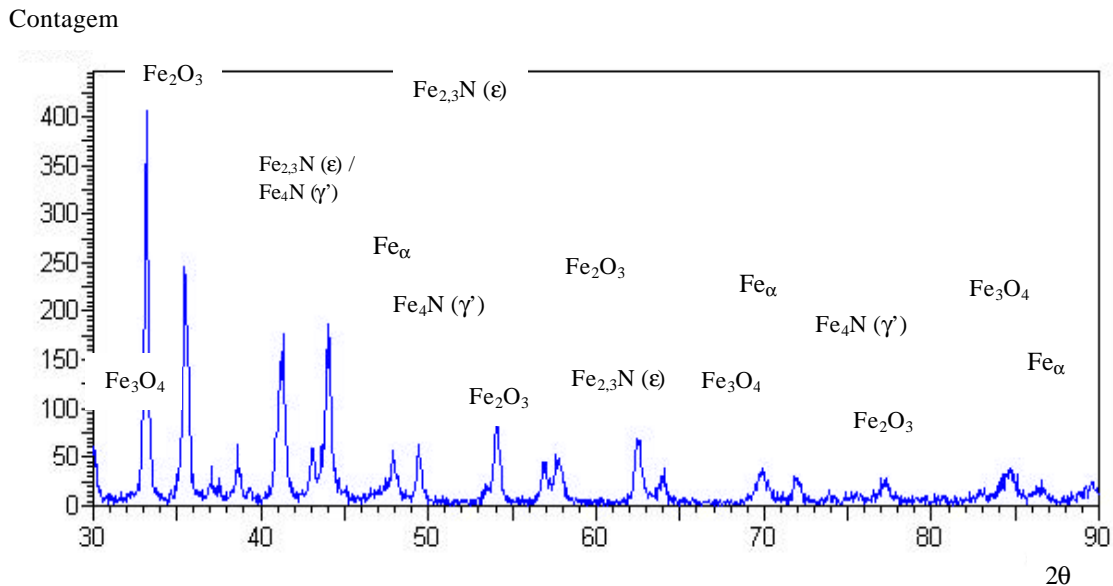


Figura 33 – Difratoograma do processo de nitretação gasosa de 12 h com reaquecimento de 2 h 500 °C.

É observado nas figuras apresentadas acima que o reaquecimento para dissolução dos nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  é efetivo. Verifica-se que há ainda uma pequena quantidade destes nitretos quando o material é nitretado por 8 e 12 h, devido ao tempo de processo e à saturação de nitrogênio na superfície do material serem maiores. Foi observado também que, à medida que o tempo de reaquecimento aumenta, a intensidade dos picos de nitretos diminui. Este resultado está coerente com a diminuição da camada branca observado na tabela 1 em função do aumento do tempo de reaquecimento. Já no processo de nitretação durante 4 h a formação destes nitretos foi praticamente inexistente, fato este que, como se verá mais adiante, apresentou uma resposta superior no ensaio de fadiga térmica.

A presença de óxidos de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nas amostras, se deve ao tipo de forno utilizado para o reaquecimento. Nesta fase de reaquecimento foi utilizado forno do tipo poço com circulação de ar forçada, sem proteção da atmosfera, portanto, o contato com o oxigênio do ar era inevitável.

Nas amostras que não sofreram reaquecimento, nota-se também a presença de oxidação, fato este que pode ser atribuído ao forno de nitretação gasosa que apresentou falhas de vedação e também por não ter uma atmosfera sob vácuo como acontece na nitretação por plasma; mesmo que se use nitrogênio líquido juntamente à amônia no processo para reduzir a oxidação, o contato com o oxigênio é inevitável.

Segundo Ribeiro [9], a presença de oxidação interna ou externa tem influência na resistência à fadiga térmica do material. Por não ter sido objeto de estudo neste trabalho, não se avaliou esta influência devendo a mesma constituir sugestão para trabalhos futuros.

#### 4.1.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

As figuras 34 a 41 mostram as micrografias e as figuras 40 e 41 o perfil de microdureza da camada nitretada para as amostras nitretadas por plasma durante 4 h.

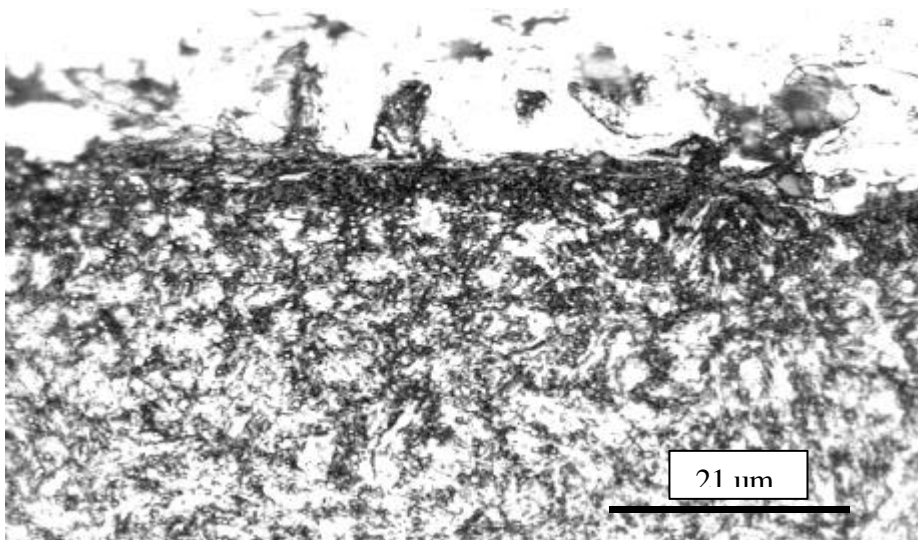


Figura 34 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h sem reaquecimento

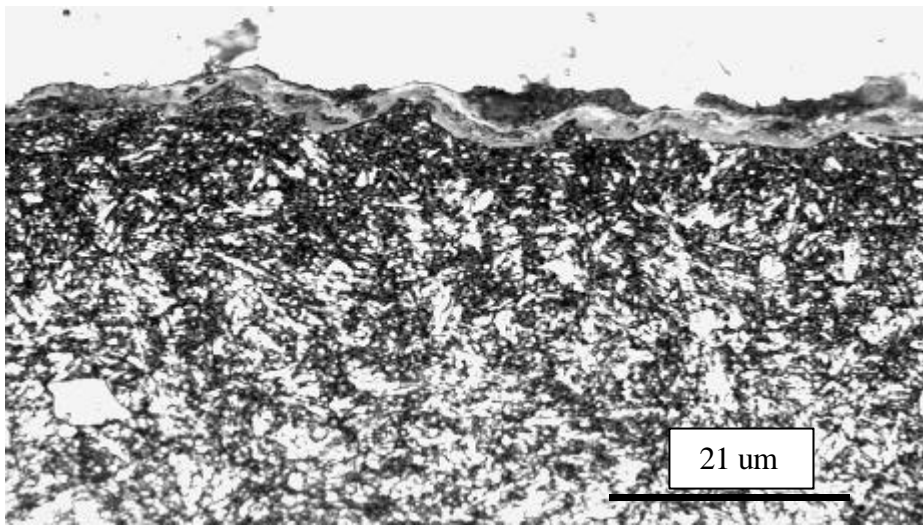


Figura 35 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h com reaquecimento por 2 h a 500 °c

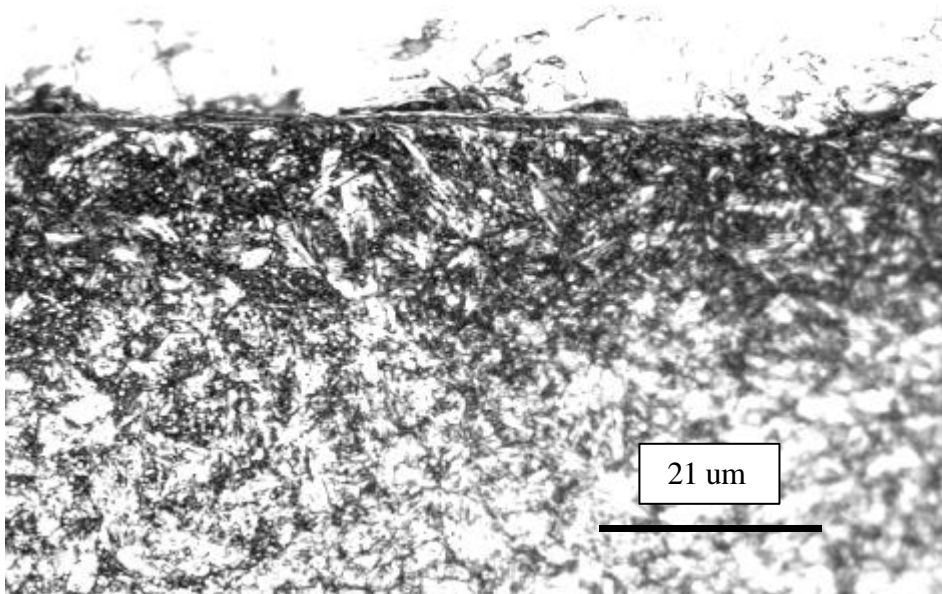


Figura 36 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h sem reauecimento

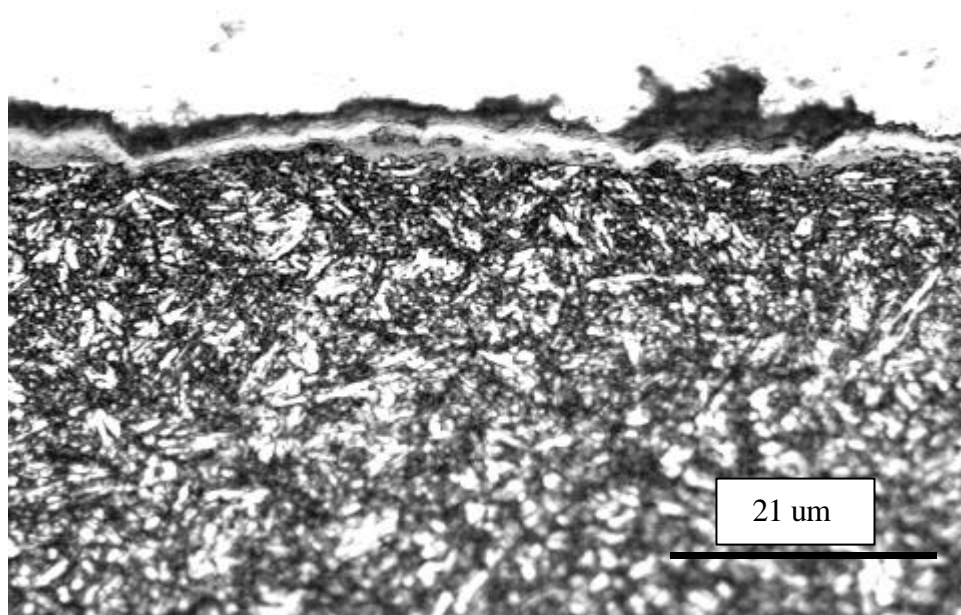


Figura 37 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h com reaquecimento por 2 h A 500 °c

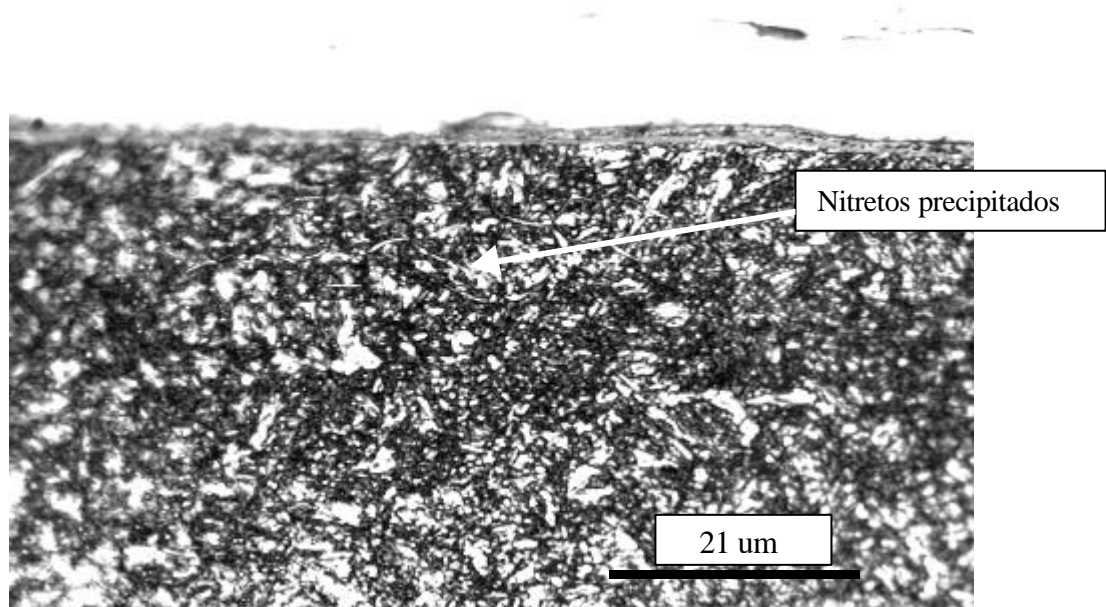


Figura 38 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h sem reaquecimento

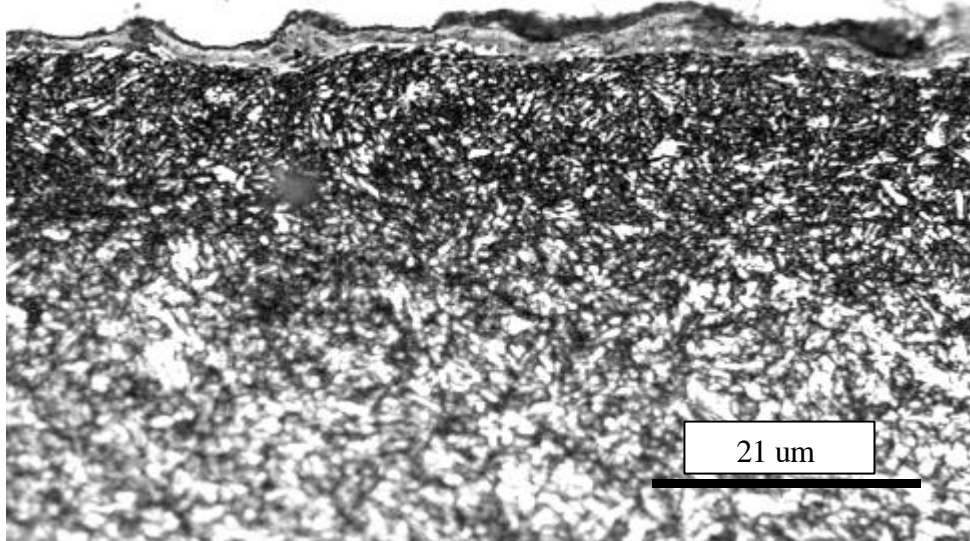


Figura 39 – Microestrutura resultante do processo de nitretação por plasma 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub> a 500 °C por 4 h com reaquecimento por 2 h a 500 °C

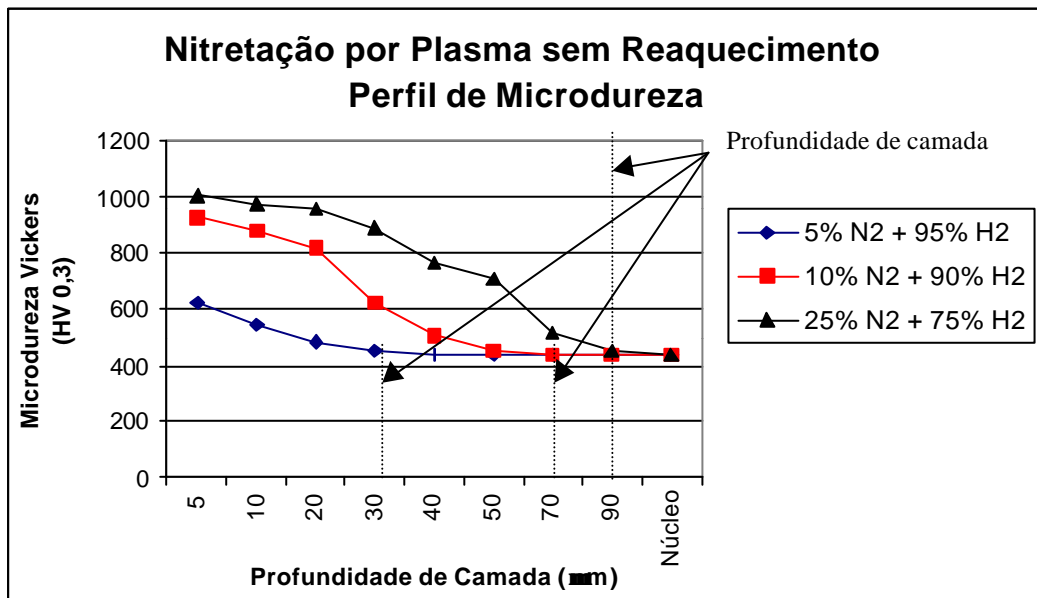


Figura 40 - Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo iônico por 4 h sem reaquecimento para difusão de nitretos

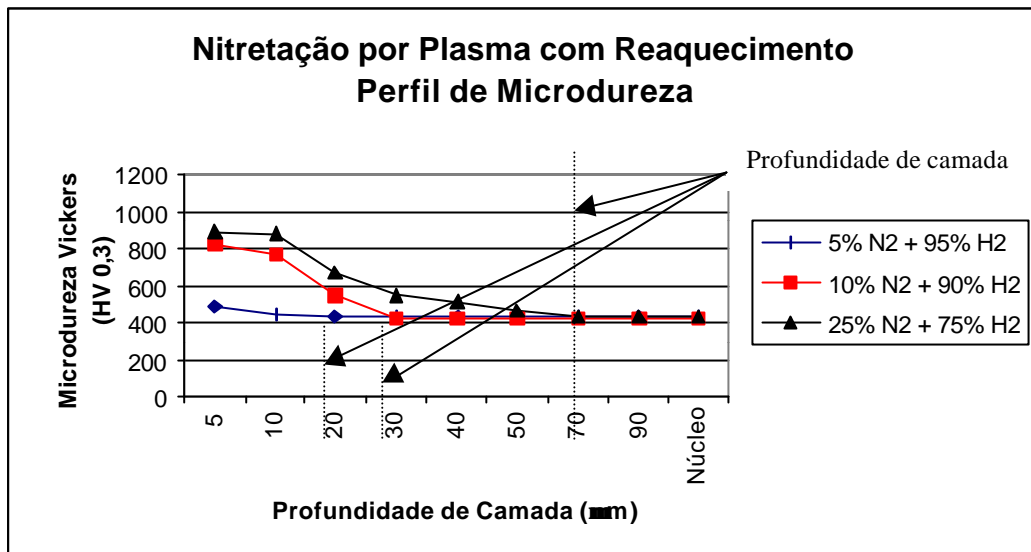


Figura 41 - Perfil de microdureza e profundidade de camada nitretada pelo processo iônico por 4 h com reaquecimento para difusão de nitretos

As figuras 40 e 41 respectivas ao processo de nitretação por plasma sem e com reaquecimento, respectivamente, mostram que, à medida que a quantidade de nitrogênio da mistura gasosa aumenta, maior é a espessura da camada variando entre 30-90 µm. Valem aqui, os mesmos critérios adotados no processo gasoso, já explicados anteriormente.

Neste estudo não foram avaliados tempos diferentes de processamento, como no processo gasoso, de modo a mostrar a saturação de nitrogênio na camada. Entretanto, a caracterização das amostras nitretadas em diferentes misturas gasosas mostraram que, de acordo com a tabela 2, a espessura de camada branca chegou a 4 µm quando foi utilizado a mistura de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>. Observa-se que a quantidade de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são diretamente influenciados pela quantidade de nitrogênio promovida na mistura.

As micrografias das figuras 34 a 39, mostram as espessuras de camada nitretada obtidas bem como a microestrutura resultante.

Karamis [35] e Dashfield [36] apresentam em seus estudos que a nitretação por plasma seria uma alternativa para se evitar a precipitação de nitretos em contornos de grãos. Observa-se, no entanto, no âmbito deste trabalho, que isto somente ocorreu para as misturas de 5 e 10 %  $N_2$ , não ocorrendo para a mistura de 25%  $N_2$ , onde houve precipitação. De onde pode-se concluir que a precipitação é diretamente influenciada pelo teor de nitrogênio na mistura gasosa.

Ainda, as diferentes misturas gasosas resultam em durezas superficiais entre 600-1000 HV de modo que à medida que a quantidade de nitrogênio aumenta, a dureza superficial também. Da mesma maneira que no processo gasoso, o reaquecimento do material faz com que a dureza superficial do material diminua, devido à difusão dos nitretos de ferro, variando entre 500-900 HV.

De acordo com os difratogramas apresentados nas figuras 42 a 47 a camada branca do processo iônico para as misturas gasosas contendo 5%  $N_2$  + 95%  $H_2$  e 10%  $N_2$  + 90%  $H_2$  é composta apenas pelos nitreto de ferro  $\epsilon$  e a mistura gasosa contendo 25%  $N_2$  + 75%  $H_2$  é composta pelos nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$ .

Tabela 2 - Resultados de espessura de camada branca em material nitretado sob processo iônico.

Mistura Gasosa	Tempo (horas)	Profundidade de camada branca sem reaquecimento ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade de camada branca com reaquecimento ( $\mu\text{m}$ )
5% $N_2$	4	< 1	0
10% $N_2$	4	< 1	< 1
25% $N_2$	4	2 – 4	< 1

As figuras 42 a 47 mostram os difratogramas para as amostras nitretadas sob processo iônico com e sem reaquecimento.

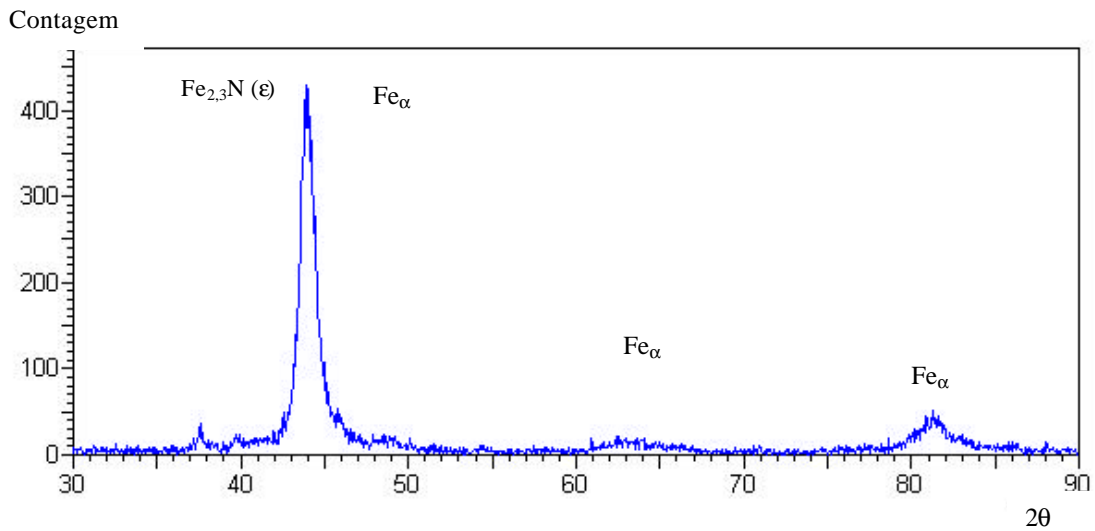


Figura 42 – Difratograma do processo de nitretação por plasma de 4 h sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 5%  $\text{N}_2$  + 95%  $\text{H}_2$ .

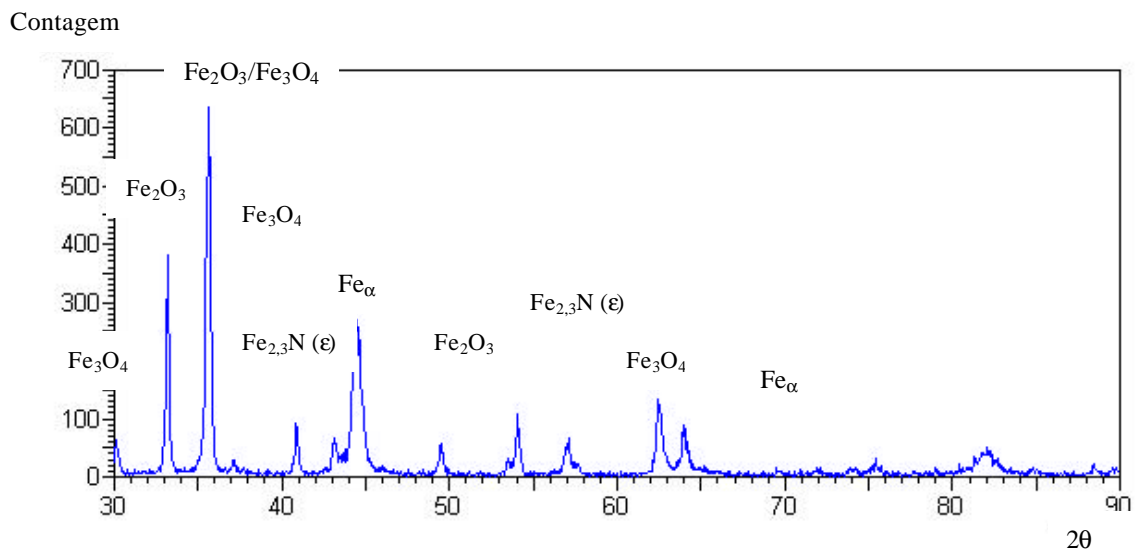


Figura 43 – Difratograma do processo de nitretação por plasma de 4 h com reaquecimento de 2 h utilizando mistura gasosa de 5%  $\text{N}_2$  + 95%  $\text{H}_2$ .



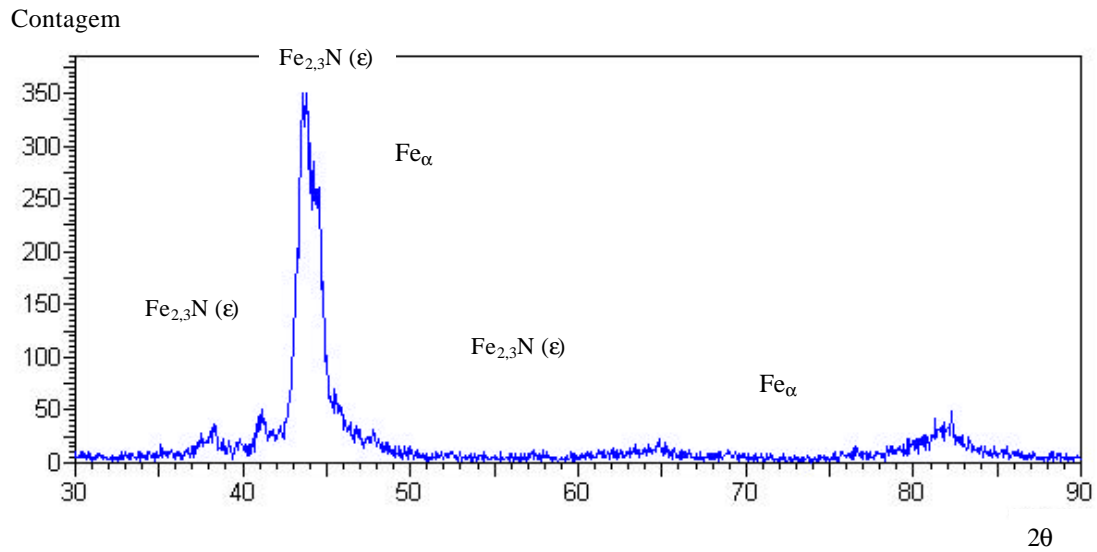


Figura 44 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 h sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>.

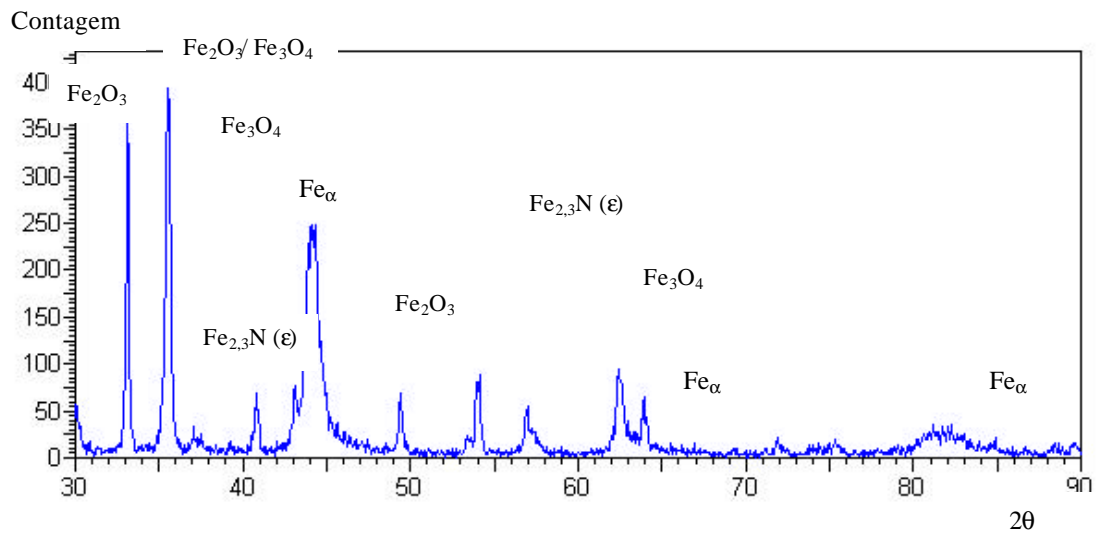


Figura 45 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 h com reauecimento de 2 h utilizando mistura gasosa de 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>.

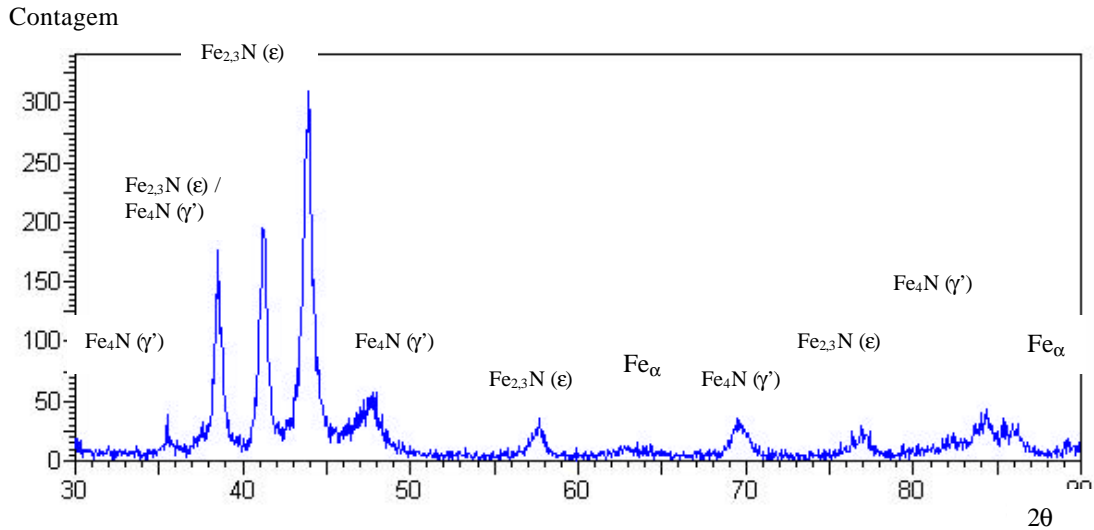


Figura 46 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 h sem reaquecimento utilizando mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>.

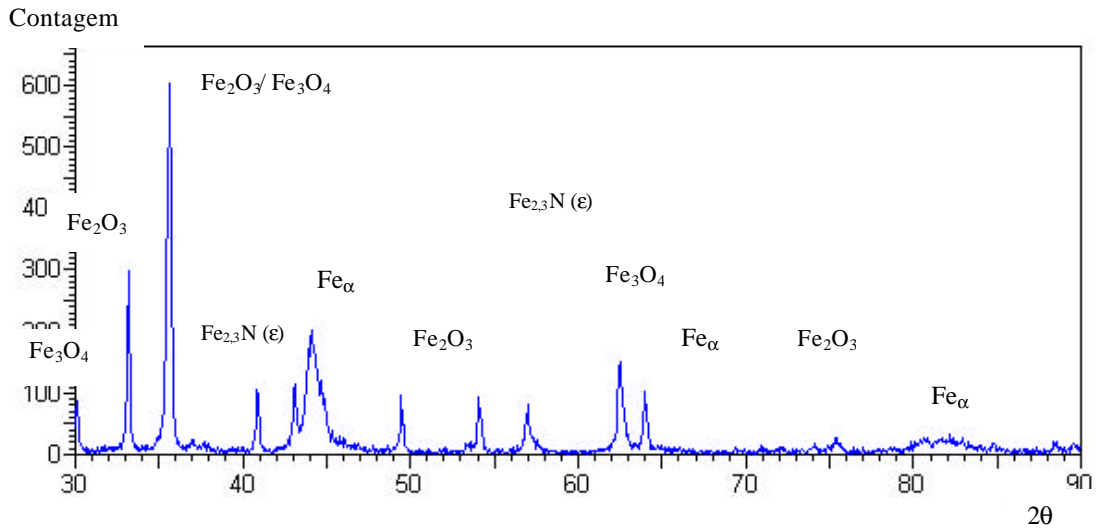


Figura 47 – Difratoograma do processo de nitretação por plasma de 4 h com reaquecimento utilizando mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>.

Como pôde ser observado na figura 42, no processo de nitretação iônica com mistura gasosa de 5%  $N_2 + 95\% H_2$ , são formados apenas nitretos de ferro  $\epsilon$ . Com o reaquecimento do material, há a dissolução quase total destes nitretos conforme observado pela redução da intensidade dos picos (vide figura 43).

Para as amostras nitretadas com uma mistura de 10%  $N_2 + 90\% H_2$  há a presença, como na mistura de 5%  $N_2 + 95\% H_2$ , de nitretos de ferro  $\epsilon$  em uma quantidade maior (vide figura 44). Da mesma maneira, o reaquecimento faz com que haja uma dissolução quase total destes nitretos conforme figuras 37 e 45.

Já para as amostras nitretadas com uma mistura gasosa de 25%  $N_2 + 75\% H_2$ , é observado a presença não somente nitretos  $\epsilon$ , mas também de nitretos de ferro  $\gamma'$  (vide figura 46). Com o reaquecimento das amostras, notou-se que houve uma dissolução total dos nitretos de ferro  $\gamma'$  e uma dissolução parcial dos nitretos  $\epsilon$  (vide figura 47).

Com base no exposto acima pode-se concluir que:

- A medida que a quantidade de nitrogênio vai aumentando na mistura gasosa, há o surgimento de nitretos de ferro  $\gamma'$ .
- É observado na nitretação por plasma com mistura gasosa de 25%  $N_2 + 75\% H_2$  que os nitretos  $Fe_{2-3}N$  após o reaquecimento não são dissolvidos em sua totalidade. Por outro lado, os nitretos  $Fe_4N$  são totalmente dissolvidos. Este fato pode ser atribuído à maior quantidade de nitrogênio existente na fase  $\epsilon$  em relação a fase  $\gamma'$ .

O aparecimento de óxidos de ferro nas amostras se deve ao fato do processo de reaquecimento ter sido feito em forno do tipo poço com circulação ocorrendo contato com oxigênio do ar como já discutido para o processo gasoso.

Em resumo, é observado que:

- Há uma maior dureza superficial na nitretação gasosa do que no processo iônico.
- Há uma maior camada branca no processo gasoso do que no processo iônico.
- Há uma precipitação de nitretos nos contornos dos grãos na nitretação gasosa sendo observada mesmo após o reaquecimento, enquanto que na nitretação por plasma, esta não é mais observada após o reaquecimento.

## 4.2 - FADIGA TÉRMICA

As figuras 48 a 50 mostram os resultados de fadiga térmica para as amostras nitretadas no processo gasoso.

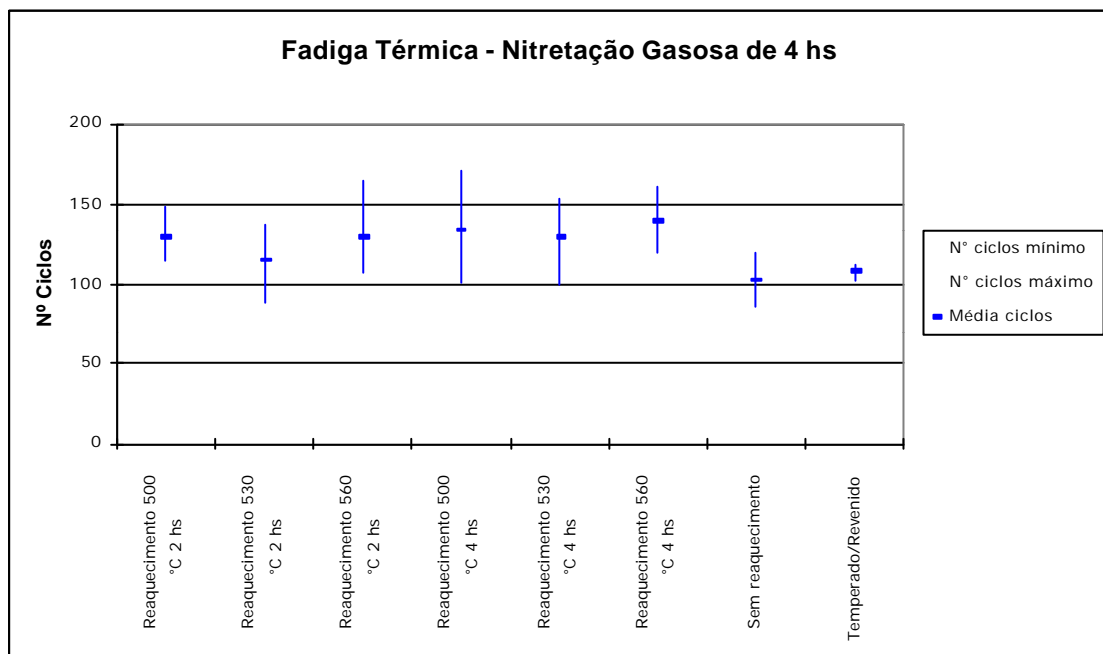


Figura 48 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 4 h.

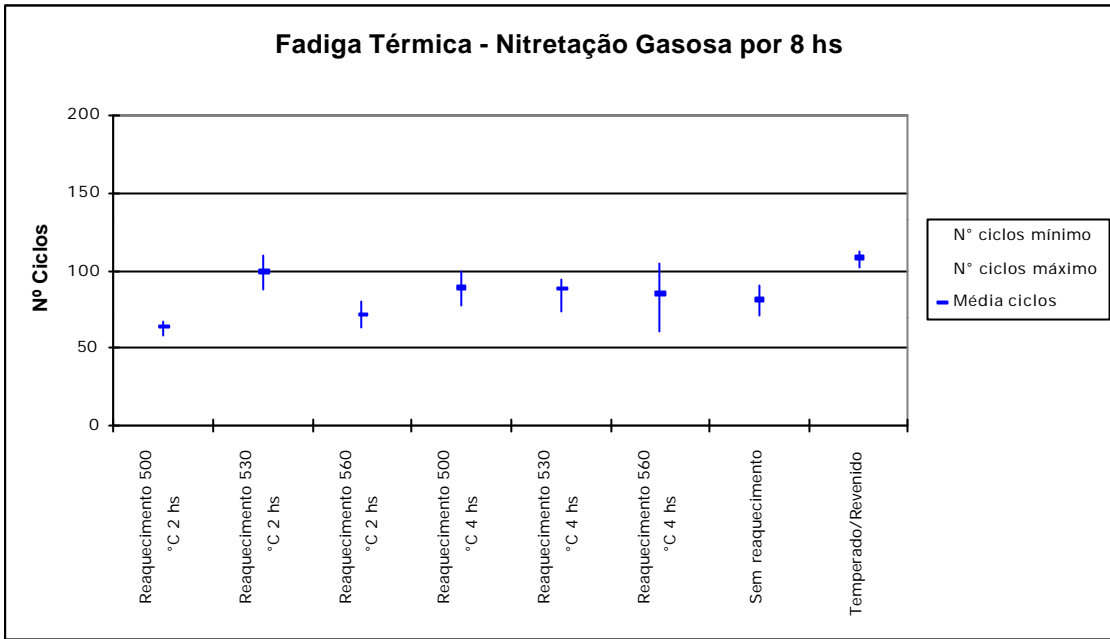


Figura 49 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 8 h.

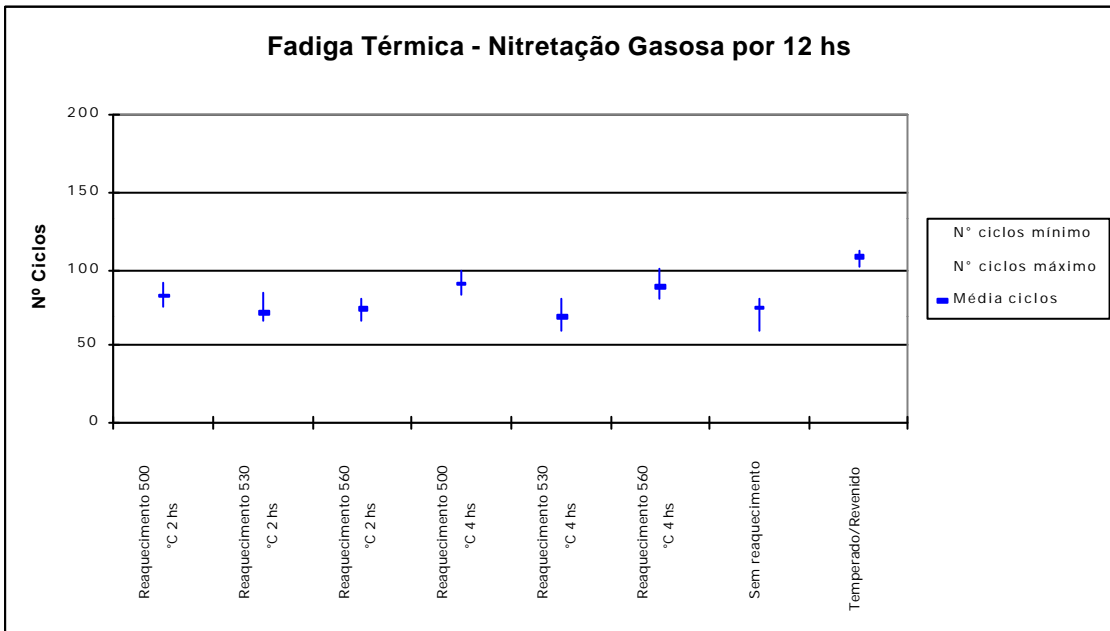


Figura 50 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação gasosa por 12 h.

---

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 48, 49 e 50 observou-se que:

- Os resultados dos ensaios de fadiga térmica para o ciclo de 4 h da nitretação gasosa (figura 48) mostraram que há uma tendência em melhorias nos resultados de fadiga para as amostras nitretadas e com reaquecimento quando comparadas com as amostras somente temperadas e revenidas. Como visto na figura 28, o processo de reaquecimento difundiu os nitretos de ferro formadores da camada branca onde, por conseguinte, a resistência à fadiga térmica apresentou tendência de melhoria conforme mostrado na figura 48.
- Para as amostras nitretadas com o ciclo de 8 h pelo processo gasoso (figura 48), para todos os ciclos estudados, nenhum apresentou melhor desempenho em relação ao material somente temperado e revenido, mesmo após o reaquecimento para difusão dos nitretos, não houve melhora dos resultados de fadiga térmica. Este resultado mostra que quanto maior o tempo de processo, maior é a quantidade de nitrogênio saturado na superfície do material sendo então, maior a quantidade de nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  precipitados (figuras 29 e 30).
- As amostras nitretadas pelo ciclo de 12 h também apresentaram resultados de fadiga térmica inferiores com relação ao material somente temperado e revenido.
- Tanto para as amostras nitretadas com 8 h ou 12 h, nem mesmo o reaquecimento para difusão dos nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  foi capaz de eliminar estes nitretos e melhorar os resultados de fadiga térmica.

Observa-se na figura 48 uma certa dispersão dos resultados apresentados para o ciclo de nitretação gasosa de 4 h. Esta dispersão é devida à quantidade heterogênea de nitretos precipitados nos contornos dos grãos conforme visto nas figuras 19 e 20. Observa-se que, a figura 49 também mostra uma pequena dispersão de alguns resultados para o ciclo de nitretação de 8 h devido ao mesmo motivo apresentado no processo de 4 h, onde há ainda pequena heterogeneidade de precipitação de nitretos. Para o ciclo de nitretação de 12 h (vide figuras 22, 23 e 50), há uma pequena heterogeneidade dos resultados a qual está, praticamente, passando para uma condição homogênea. Esta melhora nos resultados é devida a uma homogeneidade maior da precipitação de nitretos em relação aos demais ciclos. Com base no exposto, a figura 51 tenta representar de forma esquemática, esta distribuição de precipitados de nitretos nos contornos dos grãos

Vê-se portanto, que o fator tempo é o responsável por um melhor ou pior resultado de fadiga térmica devido a uma maior ou menor precipitação de nitretos nos contornos dos grãos, facilitando assim, uma melhor propagação de trincas.

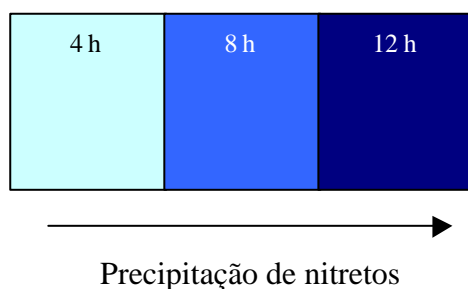


Figura 51 – Representação esquemática da quantidade de precipitados nos contornos dos grãos em função do tempo de processo

As figuras 52 e 53 mostram os resultados da resistência a fadiga térmica para as amostras nitretadas pelo processo iônico.

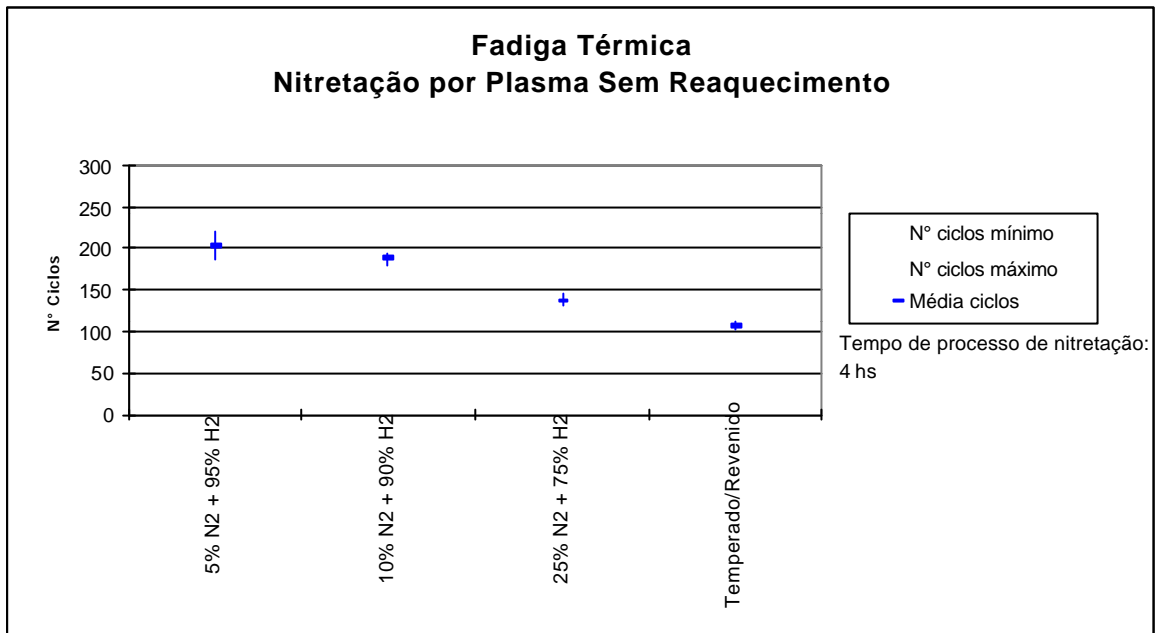


Figura 52 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação por plasma por 4 h sem reaquecimento.

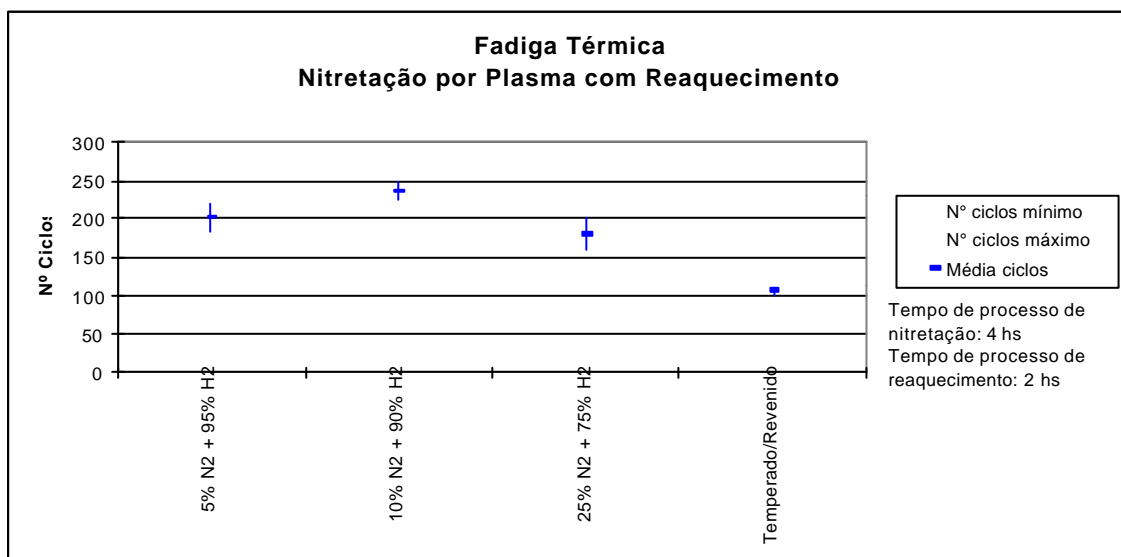


Figura 53 – Fadiga térmica do ciclo de nitretação por plasma por 4 h com reaquecimento a 500 °C por 2 h.



---

No processo de nitretação por plasma sem reaquecimento, observa-se que os ciclos com mistura gasosa de menor quantidade de nitrogênio apresentaram os melhores resultados, não observando-se grandes diferenças entre o ciclo de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e o com de 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>. Para todas as misturas gasosas utilizadas, obteve-se resultados superiores de resistência à fadiga térmica com relação ao material temperado e revenido. Segundo Edenhofer [18], uma mistura de fases leva a resultados inferiores de propriedades mecânicas o que pode-se confirmar neste estudo, uma vez que a mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub> apresentou nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  (figura 46).

Já com o reaquecimento para difusão dos nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , as amostras apresentaram resultados superiores (vide figura 53) não somente em relação ao material temperado e revenido, mas também em relação aos materiais que não sofreram reaquecimento (figura 52). Quando comparado com o material temperado e revenido, há um ganho de pelo menos 70 ciclos térmicos. O difratograma representado pela figura 43 e a figura 35 mostram que o reaquecimento diluiu em sua quase totalidade os nitretos de ferro  $\epsilon$  e os nitretos formadores da camada nitretada na mistura de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> o que levou à mistura de 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub> a ter os melhores resultados de fadiga térmica (figura 53). Os resultados mostram que há uma quantidade ideal de nitrogênio na mistura de maneira a não se obter a presença simultânea de fases ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) fazendo com que se obtenha a máxima resistência à fadiga térmica.

Com base nos dados expostos, observa-se que, a resistência à fadiga térmica do aço AISI H13 quando nitretado ionicamente é maior que quando nitretado pelo processo gasoso. Isto se deve ao fato de a quantidade de nitrogênio reativo ofertada no processo gasoso, por unidade de tempo, ter sido maior principalmente considerando a pressão de trabalho. Desta forma, ocorre provavelmente uma maior precipitação de nitretos de vanádio nos contornos dos grãos, tendo em vista sua maior

afinidade com o nitrogênio do que o cromo e o molibdênio. Esta maior precipitação de nitretos e/ou carbonitretos de vanádio, fragiliza o aço favorecendo a fadiga térmica. Como as misturas gasosas utilizadas de 5 e 10% N<sub>2</sub> no processo iônico não continham quantidades suficientes de nitrogênio para proporcionar uma precipitação significativa de nitretos de vanádio, estes nitretos, nos tempos utilizados, não surgiram em quantidades suficientes para atuar negativamente na fadiga térmica. Já para a mistura gasosa contendo 25% N<sub>2</sub> as precipitações se mostraram negativas, o que leva a concluir que, a presença de nitretos é função da quantidade de nitrogênio ofertada por unidade de tempo e da pressão de trabalho.

## 5 - CONCLUSÕES

Em relação aos resultados obtidos e discutidos acima, pode-se concluir o seguinte:

- a) Em relação a nitretação por plasma, a mistura gasosa que apresentou os melhores resultados de fadiga térmica foi a mistura de 10%  $N_2$  + 90%  $H_2$  com posterior reaquecimento. Observou-se neste estudo que há uma quantidade ótima de nitrogênio na mistura. Os ganhos de fadiga térmica utilizando a mistura 10%  $N_2$  + 90%  $H_2$  em relação ao material somente temperado e revenido foi de pelo menos 130 ciclos térmicos representando um aumento da ordem de 120%.
- b) Em relação a nitretação gasosa, o fator determinante para um maior crescimento de camada branca e precipitação de nitretos em contornos de grãos foi o tempo de processo, quanto maior este tempo, maior é a espessura de camada branca e maior é esta precipitação. Dos parâmetros usados para a nitretação gasosa, o que apresentou os melhores resultados de fadiga térmica foi o ciclo com tempo de 4 horas e posterior reaquecimento para difusão de camada branca. Os ganhos de fadiga térmica utilizando este ciclo, em relação ao material somente temperado e revenido foi de 40 ciclos, o que significa um ganho da ordem de 25%.
- c) O reaquecimento após os processos de nitretação por plasma e gasoso, faz com que haja uma dissolução parcial e até quase total da camada branca. Esta dissolução dos nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$  faz com que a resistência a fadiga térmica do material aumente.
- d) A dissolução dos nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$  pode ser comprovada pelos resultados de difratometria por raios X apresentados.
- e) Na nitretação gasosa ocorre precipitação de nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$  nos contornos dos grãos, como pode ser comprovado nas figuras 18, 19, 21, 22, 24 e 25. Também na figura 37, que

---

mostra a estrutura resultante do processo de nitretação por plasma com mistura de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>, houve ligeira precipitação dos mesmos nitretos nos contornos dos grãos. Na nitretação gasosa, a precipitação é determinada pelo tempo de processo utilizado, onde para um tempo maior, maior é a quantidade de nitretos precipitados nos contornos dos grãos. Já na nitretação por plasma, o teor de N<sub>2</sub> na mistura gasosa é o fator determinante para que haja uma precipitação de nitretos nos contornos dos grãos.

- f) Conforme visto nas figuras 48, 49, 50, 52 e 53, permitem ainda concluir: 1) Que a nitretação gasosa e iônica levam a ganhos de resistência a fadiga térmica quando comparados ao material somente temperado e revenido devido a características de camadas nitretadas resultantes; 2) Devido a características de camadas nitretadas diferenciadas, onde, além de obterem profundidade de camadas diferentes, obtém-se características de camada nitretada e camada branca diferentes. Estas características de camada também levam a precipitações de nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$  nos contornos dos grãos, levando a ganhos ou perdas de resistência a fadiga térmica.
- g) A nitretação por plasma proporciona uma maior resistência a fadiga térmica ao aço AISI H13 do que a nitretação gasosa devido a quantidade de nitrogênio ofertada na unidade de tempo.

## 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, alguns aspectos mostraram-se interessantes de serem estudados mais detalhadamente afim de melhor compreender os mecanismos da fadiga térmica no aço para trabalho a quente AISI H13 contribuindo para futuras linhas de pesquisa.

- A influência da oxidação interna e/ou externa na resistência a fadiga térmica exposta por Ribeiro [9] não foi avaliada quando do material nitretado nem mesmo reaquescido.
- A influência da resistência a fadiga térmica em função do tempo de nitretação por plasma. É de se esperar que aumentando o tempo de nitretação, deve aumentar a camada de difusão em função da mistura gasosa e talvez a ocorrência de precipitados de nitretos de ferro, cromo, molibdênio, vanádio e alumínio, da mesma forma que foi obtido com a nitretação gasosa.

---

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOTTEN, G.;HOWES, M. – Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc., 1997, 1<sup>a</sup> edição.
2. THELMING, K.E. – Steel and its Heat Treatment, Butterworth, 1984, 2<sup>a</sup> edição.
3. CZELUSNIAK, A.; MORAWSKI, C.D.; LILIENTAL, W.K. – Automatic Nitriding Potential Control in gas Nitriding, International Heat Treating Conference, EUA, Abril, 1994.
4. FERREIRA, G.F. et ali – Caracterização de Camada Branca Através de Reaquecimento Após Nitretação gasosa em Aço AISI H13, 54<sup>o</sup> Congresso da ABM, São Paulo, 1999.
5. NADCA Recommended Procedures for H13 Tool Steel, EUA, 1997.
6. UDDEHOLM, Catálogos de Aços para Trabalho a Quente.
7. GERDAU AÇOS FINOS PIRATINI, Catálogos de Aços para Trabalho a Quente.
8. STEEL: A HANDBOOK FOR MATERIALS RESEARCH AND ENGINEERING, Verein Deutscher Eisenhüttenteute, vol.2: Applications, pp.335-337, 1993.
9. RIBEIRO, J.D. – Avaliação do Aço para Trabalho a Quente H13 Propriedades Mecânicas e Fadiga Térmica, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
10. DIETER, G.E. – Metalurgia Mecânica, Guanabara Dois, 2<sup>a</sup> edição, 1989.
11. OTT, S.; DIEHL, M.D. – Estudo da Influência do Teor de Molibdênio na Resistência a Fadiga Térmica em Ferros Fundidos Vermiculares, 53<sup>o</sup> Congresso Anual ABM, 1997.
12. PINEDO, C.E.; HUCHEL, U. – Utilização de Nitretação por Plasma em Ferramentais de Forjamento, XV Seminário Nacional de Forjamento, Porto Alegre, 1995.

- 
13. ROCHA, A.S. – Estudo da Nitretação Iônica Aplicada aos Aços Rápidos, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
  14. JÚNIOR, A R.F.; JÚNIOR, C.A.; CASTELETTI, L.C.; RODRIGUES, J.A – Nitretação iônica do Aço AISI H13 Aplicando-se a Técnica do Plasma Pulsado, 2º Congresso Internacional de tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1997.
  15. PESSIN, M. A – Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma em Aço ABNT 1045 com a Aplicação de uma Fonte de Potência Pulsada, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
  16. Industrial Applications of Plasma Nitriding – IPAT 77 Proceedings, pp. 230-237, 1977.
  17. BELL, T.; ZHANG, Z.L.; LANAGAN, J.; STAINES, A M. – Plasma Nitriding Treatments for Enhanced Wear and Corrosion Resistance – Plasma Nitriding Treatments, pp. 165-177, 1983.
  18. EDENHOFER, B – Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding – Part 2, Heat Treatment of Metals, pp.59-67, 1974.
  19. BELL, T.; LOH, N.L. – The fatigue Characteristics of Plasma Nitrided Three Pct Cr-Mo Steel, Journal of Heat Treatment, ASM, vol 2, n° 3, 1982.
  20. LERCHE, W.; et al. Freiburger Forschungshefte, 1976, vol. 185, p.1.
  21. METALS HANDBOOK DESK EDITION, American Society for Metals, 1985.
  22. CHAPMAN, B. – Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, 1980.
  23. ROCHA, A S.; JÚNIOR, M.W.; ANTÔNIO, C.AV.; STROHAECKER, T.R. – Nitretação a plasma de Aços Ferramentas, 2º Congresso Internacional de tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1997.
  24. DU, H.; KANGE, N.; Ångren, J. - Surface Engineering, 1995, vol.11, n°4, p.301-307.

- 
25. CLAYTON, D.B.; SACH, K. – Heat Treatment 76, The Metals Society, 1976.
  26. O'BRIEN, J.M. – Plasma Nitriding, O'Brien & Associates, vol. 2, 10ª edição, pp.420-424.
  27. HUDIS, M. – Journal os Applying phycs, American Institute of Physics, vol.44, nº 4, 1973.
  28. HOYLE, G. – High Speed Steel, Butterworth and Co ltd, UK, 1988.
  29. BROPHY, J.H.; ROSE, R.M.; WULFF, J. – Ciência dos Materiais – Propriedades Termodinâmicas, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 1972.
  30. SILVA, H.R.T. – Estudo sobre a Descarbonetação de Aços Submetidos a Tratamentos Superficiais por Plasma, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
  31. FLOE, C.F. – A Study of the Nitriding Process and Effect of Ammonia on the Case Depth and Structure, ASM International, Cleveland, 1977, p.144.
  32. YOSHIDA, S. – Recomendações para Aumento da Vida útil em Ferramentas para Fundição sob Pressão de Alumínio, 53º Congresso da ABM, São Paulo, 1997.
  33. MITTELSTADT, F.G. – Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão do Aço ABNT 4140 Nitretado por Plasma, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.
  34. EDENHOFER, B – Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding – Part 1, Heat Treatment of Metals, pp.23-28, 1974.
  35. KARAMIS, M. B. – An Investigation os the Properties and Wear Behavior of Plasma Nitreded Hot Working Steel (H13), Wear, Vol.150, p.331-342, 1991.
  36. DASHFIELD, D. A. - Nitriding: Some Problems and their Solutions, Heat Treatment 73, The Metals Society, December, 1973.



37. Norma Técnica para Medição de Microdureza de Materiais , ASTM E384-04, 1999.
38. AVNER, S.H – Introduction to Physical Metallurgy, McGraw-Hill, 2<sup>a</sup> ed., 1974.
39. REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R – Physical Metallurgy Principles, PWS Co, 3<sup>a</sup> ed., 1994.