CRISTIANE SALES GONÇALVES

**EFEITO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO
COMPORTAMENTO EM FADIGA TÉRMICA DOS AÇOS
FERRAMENTA PARA MOLDES PARA INJEÇÃO DE ALUMÍNIO SOB
PRESSÃO**

**São Paulo
2012**

CRISTIANE SALES GONÇALVES

**EFEITO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO
COMPORTAMENTO EM FADIGA TÉRMICA DOS AÇOS
FERRAMENTA PARA MOLDES PARA INJEÇÃO DE ALUMÍNIO SOB
PRESSÃO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais**

**São Paulo
2012**

CRISTIANE SALES GONÇALVES

**EFEITO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO
COMPORTAMENTO EM FADIGA TÉRMICA DOS AÇOS
FERRAMENTA PARA MOLDES PARA INJEÇÃO DE ALUMÍNIO SOB
PRESSÃO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin**

**São Paulo
2012**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de agosto de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Gonçalves, Cristiane Sales

Efeito do processo de nitretação sob plasma no comportamento em fadiga térmica dos aços ferramenta para moldes para injeção de alumínio sob pressão / C.S. Gonçalves. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

175 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço ferramenta 2. Fadiga térmica 3. Injeção (Engenharia) 4. Alumínio 5. Tensão residual. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

DEDICATÓRIA

A Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientador pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem o suporte deles, nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e a Deus por sempre terem me guiado e apoiado na jornada em busca do conhecimento.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pela valiosa orientação e incentivo ao meu aprimoramento científico.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola politécnica da USP (PMT-USP) por tornar possível o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

À Villares Metals S.A., nas pessoas do Engº Paulo Sérgio Perez e Engº Paulo de Tarso Rossi Haddad, pelo pleno incentivo à realização deste trabalho.

Ao Centro de Distribuição Villares Metals S.A. pela disponibilização da matéria-prima e ao Centro de Serviços de Tratamento Térmico (CSTT) Villares Metals S.A, nas pessoas do Engº Giovani Verdi Cappucio e Marcello Padovan Rapozo pela realização dos tratamentos térmicos e dos tratamentos de nitretação sob plasma.

Ao Laboratório Metalográfico Villares Metals S.A., em especial ao Ismael Politori, e ao corpo técnico do Centro de Pesquisa Villares Metals Villares Metals S.A., em especial Pedro Sérgio, José Carlos e Arthur pelo suporte técnico e pela utilização dos equipamentos para análise de tensões residuais, perfil de microdureza e metalografia.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Villares Metals S.A., em especial Engº Roberto Tiburcio pelo valioso suporte no processo de simulação de fadiga térmica.

Ao Carlos Rosa Batista, bibliotecário da Villares Metals S.A., que me ajudou encontrar grande parte das referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

Ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, pelas análises de difração de raios-X.

A todos meus colegas de trabalho, em especial ao estagiário João Guilherme que muito me ajudou na preparação das amostras e nos resultados de tensões residuais, durante seu estágio na Assessoria Técnica.

Aos meus amigos e docentes do PMT-USP, que contribuíram direta ou indiretamente para o presente trabalho.

“Todo o futuro da nossa espécie, todo o governo das sociedades, toda a prosperidade moral e material das nações dependem da ciência, como a vida do homem depende do ar. Ora, a ciência é toda a observação, toda exatidão, toda verificação experimental. Perceber os fenômenos, discernir as relações, comparar as analogias e as dessemelhanças, classificar as realidades, e induzir as leis, eis a ciência; eis, portanto, o alvo que a educação deve ter em mira. Espertar na inteligência nascente as faculdades cujo concurso se requer nesses processos de descobrir e assimilar a verdade.”

Rui Barbosa.

RESUMO

O processo de injeção sob pressão de ligas de alumínio é empregado para a produção de peças diversas, destinadas principalmente à indústria automobilística. Dentre as principais vantagens deste processo, destaca-se a possibilidade de produção de peças complexas, com seções delgadas, e a alta velocidade de produção. Apesar desses pontos positivos, o reduzido tempo de ciclo e as elevadas temperaturas (~ 700°C) envolvidas promovem danos por fadiga térmica na superfície de trabalho das matrizes. Após milhares de peças produzidas, surgem trincas em regiões críticas, que crescem com o aumento da produção até atingirem condições que inviabilizam o uso da matriz, levando ao seu fim de vida. Na última década, novos aços de alta tenacidade e melhor resistência a quente, bem como tratamentos termoquímicos como a nitretação sob plasma vêm sendo aplicados em tais matrizes, retardando significativamente o fim de vida. Neste contexto, o presente trabalho visou estudar o fim de vida de matrizes de fundição sob pressão, relacionando-o aos aspectos microestruturais da superfície nitretada, tensões residuais inseridas durante processo de nitretação e as condições do processo de fundição. Para o estudo, os aços AISI H13, AISI H11 com redução do teor de Si e AISI H10 modificado, foram temperados e revenidos para dureza na faixa de 44 a 46 HRC e posteriormente nitretados sob plasma em diversas condições de temperatura, tempo e composição da atmosfera gasosa. Foram feitos ensaios de medições de tensões residuais, perfis de dureza, metalografia e difração de Raios-X. Para o estudo de fadiga térmica, foi utilizado o software DEFORM 3D™ para simular os danos ocasionados pelos mecanismos de fadiga térmica nas superfícies das matrizes com a presença e ausência de camada nitretada. Os resultados obtidos mostraram que a variação dos parâmetros de nitretação, tais como: tempo, temperatura e percentual de nitrogênio, afetam o perfil de dureza e de tensões residuais presentes na camada nitretada, bem como os microconstituintes da camada nitretada. Também foi verificado que a variação dos teores de elementos de liga de aços ferramenta para trabalho a quente em relação ao H13, mudam o perfil de dureza e de tensões residuais de compressão das camadas nitretadas. O material nitretado, após ser submetido em temperatura elevada, apresenta redução no nível de tensões residuais de compressão, ocorrendo processo de alívio de tensões. O mesmo efeito não é tão fortemente verificado no perfil de dureza do material. Deste modo, foi possível verificar que nos primeiros ciclos de injeção de alumínio, os mecanismos responsáveis por retardar a nucleação das trincas térmicas são a presença de tensões residuais de compressão na superfície do material e maior dureza local, dada pela maior dureza a quente existente no perfil de dureza da camada nitretada. Para estágios mais avançados de ciclagem térmica, apenas a maior dureza local será responsável por retardar a nucleação das trincas térmicas. A simulação demonstrou que o dano gerado durante processo de fadiga térmica é mais intenso no processo em que a matriz permanece exposta por tempos mais longos em elevadas temperaturas. O conhecimento destas características pode auxiliar a retardar o dano na superfície da matriz, via alterações do processo de fundição, ou das características dos aços ferramenta, dada pela tenacidade e resistência a quente da liga empregada na matriz, ou dos tratamentos térmicos e ou dos tratamentos de superfície, como a nitretação sob plasma, aplicados às matrizes.

Palavras-chave: Nitretação sob Plasma. Injeção Sob Pressão de Alumínio. Fadiga Térmica. Tensões Residuais.

ABSTRACT

The process of pressured injection of aluminum alloys is made use of in the production of sundry parts, meant mainly for the automotive industry. Among the main advantages of such process there stands out the possibility of production of complex parts, with thin sections, and at a high output speed. Despite these positive points, the reduced cycle time and high temperatures (~ 700°C) involved cause damage due to the thermal fatigue on the working surface of dies. After a great number of parts made there appear cracks in these areas that grow with the production increase up to reaching conditions that make the use of the die no longer viable, thus leading to its death. In the last decade, new unyielding, better heat resistant steels, as well as thermochemical treatments like plasma nitriding, have been applied to such dies, significantly hindering their death. In this context, the present paper has aimed at studying the death of pressured die casting by relating it to the microstructural aspects of the surface, residual tensions inserted during the nitriding process and the die casting conditions. For the study, AISI H13, AISI H11 with Si content reduction, and DIN WNr. 1.2367 steels were quenched and tempered to hardness in the range of 44 to 46 HRC and later subjected to plasma nitriding in different conditions of temperature, time, and gas atmosphere composition. Measurement tests of residual tensions, hardness profiles, metallography, and X-Ray diffraction have been carried out. For the thermal fatigue study, the software DEFORM 3D has been used to simulate damages caused by the thermal fatigue on the surface of dies in the presence or absence of surface nitriding. Results obtained have shown that the variation of nitriding parameters, such as time, temperature, and nitrogen percent, affect the hardness and residual tension profiles present in the surface nitriding, as well as in its microcomponents. It has also been ascertained that the variation of content of elements of steel tool alloys for heat work in relation to H13 one changes the profile of hardness and residual tensions of compression of nitriding treated surface. The resulting material, after being subjected to high temperature, presents a reduction of level in the residual tensions of compression, bringing about a process of tensions relief. The same effect is not so strongly verified in the material hardness profile. Accordingly, it has been possible to ascertain that in the first cycles of aluminum injection, the mechanisms responsible for slowing down the nucleation of thermal cracks are the presence of residual compression tensions on the material surface and higher spot hardness, given the higher heated hardness existing in the hardness profile of nitriding treated surface. For more advanced thermal cycling stages just the higher spot hardness will account for hindering the nucleation of thermal cracks. The simulation has demonstrated that the thermal fatigue process is more intense in process in which the die is exposed to high temperature for a longer time. The knowledge of these characteristics may help hinder the die surface damage through modifications in the casting process, or in the characteristics of tool steel (given the toughness and heat resistance of the alloy used in the die), or in the thermal treatments, or in the surface treatments, like plasma nitriding applied to dies.

Keywords: Plasma Nitriding; Pressured Aluminum Injection; Thermal Fatigue; Residual Stress.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Exemplo de aplicações de aços ferramenta para trabalho a quente. Da esquerda para direita temos matriz para forjamento de virabrequim, matriz para extrusão de perfil de alumínio e matriz para injeção de alumínio sob pressão (**VMSA, 2008 / Böhler, 2004 / Uddeholm, 2008**).....27
- Figura 2:** Matriz de injeção sob pressão. (a) matriz antes de entrar em operação; (b) matriz retirada de serviço após cerca de 100.000 ciclos, devido ao dano ocorrido por fadiga térmica; (c) a (e) detalhes das regiões que apresentaram dano por fadiga térmica – vide regiões apresentando “malha” de trincas impregnadas com alumínio (finas linhas de cor branca). Material: aço H13 produzido por refusão por escória eletrocondutora (ESR) – dureza de utilização, 45 HRC (**Mesquita et al., 2009**).....28
- Figura 3:** Esquema representativo do "custo iceberg" mostra o custo do aço em relação ao custo total da produção. Os fatores decisivos que governam a vida útil da matriz são o material da matriz, o seu tratamento térmico, e o processo de controle da fundição. O custo do material da matriz em fundição está em torno de 5-15 % do custo da matriz, enquanto o tratamento térmico custa de 5-10 %. (**Uddeholm, 2004**).....29
- Figura 4:** Dano típico causado por fadiga térmica. (**Srivastava, 2004**).....31
- Figura 5:** Influência da temperatura de pico ($T_{\text{máx}}$) sobre a formação de trincas a quente para o aço AISI H13. (**Uddeholm, 2008**).....34
- Figura 6:** Limite de escoamento a quente, em função da temperatura, dos aços AISI H11, H13 e de aços baixa liga (**Metals Handbook., vol 9 - 1990**).....35
- Figura 7:** Efeito da temperatura na dureza a quente do aço ferramenta 0,33% C, 5% Cr, 0,80% Si e 1,35% Mo. Todas as amostras foram duplamente revenidas por 2 horas (**Person, 2004**).....36
- Figura 8:** Curvas típicas de perda em dureza, para várias temperaturas de trabalho. Material AISI H13 (**Uddeholm, 1994**).....37

- Figura 9:** Corpos de prova submetidos à fadiga térmica, em repetidos aquecimentos a 700°C. É notável a redução de dureza nas regiões da superfície (Sjöstrom, 2004).....38
- Figura 10:** Gráfico que demonstra a taxa de fadiga térmica, relativa ao efeito da tenacidade e da dureza na resistência do material ao dano por fadiga térmica. A avaliação do dano é feita pelo aspecto macroestrutural - índice de profundidade da trinca associada ao índice do aspecto de rede de trincas formadas, após observação visual dos corpos de prova, conforme planilha à esquerda desta figura. Quanto maior a taxa, mais danificada estará a superfície da matriz. A tenacidade foi medida utilizando ensaio de impacto sem entalhe, em corpos de provas 7 X 10 mm (Uddeholm, 1994).....40
- Figura 11:** Esquema de etapas de um tratamento térmico para matrizes confeccionadas com aços ferramenta para trabalho a quente (Thelning, 1984).....42
- Figura 12:** Rota de fabricação dos aços ferramentas. Note que neste processo, há a utilização de equipamentos importantes, tais como o desgaseificador a vácuo e o ESR (que promove a refusão através de uma escória eletrocondutora) para garantir a homogeneidade microestrutural dos aços e minimizar a presença de inclusões não metálicas (Uddeholm, catálogo Vidar).....43
- Figura 13:** Curva de revenimento dos aços: AISI H11, AIS H13 e TENAX300®. Austenitização a 1020 °C por 30 min e revenimento duplo de duas horas, na temperatura indicada (Mesquita, 2002).....47
- Figura 14:** Variação da dureza em função do tempo de exposição na temperatura indicada. Amostras tratadas para dureza inicial de 45 HRC (Mesquita, 2002).....47
- Figura 15:** Tensão de escoamento e tensão de ruptura a 600°C para os aços TENAX300® e AISI H11. Amostras tratadas para dureza inicial de 45 HRC (Mesquita, 2002).....48

- Figura 16:** Energia de impacto dos aços: TENAX300®, AISI H11, AISI H11 baixo Si e AISI H13, produzidos em escala piloto, em corpos de prova sem entalhe (secção de 5 mm x 7 mm) e com entalhe em V (“Charpy V”). Todos os resultados para a direção transversal **(Mesquita, 2002)**.....48
- Figura 17:** Curva de revenimento dos principais aços para trabalho a quente. Dados para amostras de 15 mm de diâmetro, temperadas em óleo com austenitização a 1020°C por 30 min em temperatura. O revenimento foi duplo de 2 horas para todas as temperaturas **(Mesquita, 2005)**.....50
- Figura 18:** Dureza dos materiais, medida na temperatura ambiente, em função do tempo de exposição a 600°C **(Mesquita, 2005)**.....50
- Figura 19:** Condutividade térmica dos aços H13, H11 mod., VHSUPER® e DIN 1.2365 **(Mesquita, 2005)**.....51
- Figura 20:** Resultados de impacto sem e com entalhe Charpy-V, para os aços ferramenta para trabalho a quente, comparando os tradicionais com os modificados. Todos com dureza de 45 HRC, usinados conforme **NADCA (2008)**. As setas indicam que a esquerda encontram-se os aços tradicionais, AISI H11, AISI H13 e DIN 1,2365, e a direita, os aços modificados: AISI H11 mod, VHSUPER® e TENAX300® **(Mesquita, 2005)**.....52
- Figura 21:** Gradiente de temperatura a distâncias de 1 e 3 mm da superfície da matriz em um ciclo de aquecimento. **(Klobcar et al., 2007)**.....53
- Figura 22:** Exemplo de peça com trincas térmicas – peça utilizada na indústria de fundição de alumínio. **(Srivastava et al., 2004)**.....56
- Figura 23:** Caracterização do campo tensão x deformação em ciclos de aquecimento e resfriamento. Inicia no ponto zero. σ_1 e σ_2 são as tensões de escoamento nas temperaturas T_1 e T_2 , respetivamente ($T_2 > T_1$) **(Malm e Norström, 1979)**.....60
- Figura 24:** Zonas resultantes do processo de nitretação **(Metals Handbook, vol 4 – 1991)**.....62

Figura 25 – Representação de um perfil de dureza da camada nitretada de um aço (Lecis et al, 2006).....	64
Figura 26: Principais efeitos da colisão de íons na superfície catódica durante o bombardeio iônico: a) Átomos ou elétrons do alvo podem ser ejetados (sputtering); b) Os íons incidentes podem ser refletidos ou c) implantados no alvo (Balles, 2004).....	66
Figura 27: Modelo de Kölbel. Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma (Metals Handbook, vol 4 – 1991).....	67
Figura 28: Relação entre a camada nitretada obtida e a mistura gasosa utilizada na nitretação a plasma (Metals Handbook, vol 4 – 1991).....	68
Figura 29: Perfis de endurecimento da camada nitretada em função do tempo de nitretação para o aço ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma (Haberling e Rasche, 1992).....	69
Figura 30: (a) Efeito da adição de elementos de liga na dureza após nitretação, num aço 0,25% C, 0,30% Si, 0,70% Mn; (b) Efeito da adição de elementos de liga na profundidade de nitretação de um aço (Thelning, 1984).....	70
Figura 31: Efeito do carbono e da microestrutura do aço na dureza da camada nitretada (Thelning, 1984).....	71
Figura 32: Influência do teor de carbono na espessura: (a) camada branca e (b) camada de difusão. (Sho e Lee, 1980).....	73
Figura 33: Influencia do teor de elementos de liga na posição das curvas potencial início de formação de camada branca (Sun e Bell, 1997).....	74
Figura 34: Diagrama de Lehrer (Lehrer, 1930).....	75
Figura 35: Diagrama de fases do sistema Fe-N (Metals Handbook, vol. 8 - 1973).....	76

- Figura 36:** Estruturas cristalinas das fases presentes no Diagrama Fe-N. (a) ferrita (CCC) e austenita (CFC); (b) α'' - Fe_{16}N_2 ; (c) γ' - Fe_4N ; (d) ϵ - Fe_{2-3}N ; (e) ξ - Fe_2N . **(Jack e Jack, 1973)**.....77
- Figura 37** – Aumento do nível de tensão residual em função da maior quantidade de elementos formadores de nitretos **(Koložsváry et. al, 2002)**.....81
- Figura 38:** Influência da temperatura no perfil de tensões residuais **(Koložsváry et al., 2002)**.....82
- Figura 39** – Influência do tempo no perfil de tensões residuais **(Koložsváry et al., 2002)**.....83
- Figura 40:** (a) Imagem de uma camada nitretada em aço AISI H13, sendo composta por filme de óxidos (provenientes do processo de pós-oxidação – cor cinza), camada de compostos (cor branca) e camada de difusão. (b) Note a presença de filme de nitretos, contínuos, nos contornos de grãos **(Birol, 2011)**.....84
- Figura 41:** (a) variação da temperatura durante ciclagem térmica; (b) Variação da temperatura entre a superfície do material que está em contato direto com o alumínio em relação a outra região que não entra em contato (menor temperatura; (b) tensões térmicas geradas no processo **(Birol, 2011)**.....85
- Figura 42:** (a) aparato experimental montado por **Birol (2011)**; (b) aparato experimental montado por **Klobcar (2011)**; (b) aparato experimental montado por **Person (2004)**.....86
- Figura 43:** Fluxograma do processo utilizado no presente trabalho.....88
- Figura 44:** Corpo de prova para caracterização do processo de nitretação.....89
- Figura 45:** Da esquerda para a direita há o forno a vácuo utilizado para tratamento de têmpera e o forno com atmosfera neutra utilizado para tratamento de revenimento das amostras. **(Centro de Serviço de Tratamento Térmico – CSTT - Villares Metals S.A.)**.....90

- Figura 46:** Equipamento de nitretação sob plasma utilizado para o presente trabalho. **(Centro de Serviço de Tratamento Térmico – CSTT - Villares Metals S.A.)**.....91
- Figura 47:** (a) Realização do polimento eletrolítico para preparação dos campos para medida de tensão residual. **(Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals S.A.)**; (b) Foto de uma das amostras nitretada após polimento eletrolítico. É possível observar as regiões submetidas ao polimento com os respectivos tempos de ataque.....93
- Figura 48:** Gráfico tempo de polimento eletrolítico versus profundidade do ataque.....93
- Figura 49:** Localização das medidas de profundidade dentro da região atacada.....94
- Figura 50:** Difratometro de Raios-X utilizado para tensiometria por difração de raios-x. **(Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals S.A.)**.....94
- Figura 51:** imagem da cavidade construída para simulação de fadiga térmica.97
- Figura 52:** Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação.....97
- Figura 53:** Gráfico de propriedades mecânicas do aço similar ao H11, para temperatura elevadas. Gráfico considerando material com dureza de 45 HRC. R_m – limite de resistência; R_p – limite de escoamento; Z – redução em área; A_5 – alongamento. **(Catálogo Vidar - Uddeholm)**.....98
- Figura 54:** imagem da cavidade, contendo camada nitretada (cor azul – na região central), construída para simulação de fadiga térmica.....99
- Figura 55:** (a) VH13ISO[®], (b) TENAX300[®], (c) VHSUPER[®], temperados e revenidos. Martensita revenida. Ataque Nital 4%, por 30 segundos. Dureza 45 HRC. Seção Transversal.....100
- Figura 56:** Difratogramas para os aços (a) VH13ISO[®], (b) TENAX300[®], (c) VHSUPER[®] temperados e revenidos. Presença somente de picos de Fe- α100

- Figura 57:** Medidas de tensão residual das amostras após têmpera e revenimento. Para ambas, erros de 3 %.....101
- Figura 58:** Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Observa camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....102
- Figura 59:** Micrografia da amostra aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas por camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....103
- Figura 60:** Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....103
- Figura 61:** Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compostos, fina (2 µm), e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....104
- Figura 62:** Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Comparativamente às outras temperaturas, esta condição proporcionou maior profundidade de camada. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....104
- Figura 63:** Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....105
- Figura 64:** Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de fina camada de compostos (~1µm), não contínua, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....105
- Figura 65:** Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....106

- Figura 66:** Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....106
- Figura 67:** Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....107
- Figura 68:** Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compósitos, fina (1µm) e contínua, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....107
- Figura 69:** Micrografia amostras aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....108
- Figura 70:** Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....108
- Figura 71:** Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....109
- Figura 72:** Micrografia amostras aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....109
- Figura 73:** Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de fina camada branca e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....110
- Figura 74:** Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....110

- Figura 75:** Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....111
- Figura 76:** Micrografia amostras aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....111
- Figura 77:** Micrografia amostras aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....112
- Figura 78:** Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compostos, 3-4 µm, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.....112
- Figura 79:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta TENAX300[®] nitretado com 20%N₂ à 520°, por diferentes tempos.....114
- Figura 80:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER[®] nitretado com 20%N₂ à 520°, por diferentes tempos.....115
- Figura 81:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO[®] nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.....116
- Figura 82:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta TENAX300[®] nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.....117
- Figura 83:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER[®] nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.....118
- Figura 84:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO[®] nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N₂.....119
- Figura 85:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta TENAX300[®] nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N₂.....120

- Figura 86:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER[®] nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N₂.....121
- Figura 87:** Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO[®] nitretado com 20%N₂ à 520°, por diferentes tempos.....122
- Figura 88:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....123
- Figura 89:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....124
- Figura 90:** Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....124
- Figura 91:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....126
- Figura 92:** Perfil de tensão residual obtido para o aço a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo de 8 ½ horas e composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....126
- Figura 93:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....127
- Figura 94:** Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....128
- Figura 95:** Perfil de tensão residual obtido para o aço a condição de nitretação: Temperatura 480°C, tempo de 6 horas e composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....129
- Figura 96:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio.....130
- Figura 97:** Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300[®] nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio.....131

- Figura 98:** Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio.....132
- Figura 99:** Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....133
- Figura 100:** Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....133
- Figura 101:** Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....134
- Figura 102:** Perfil de microdureza obtido para os aços estudados a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo de 6 horas e composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂. Para critério de comparação, foi utilizada dureza de 600 HV.....135
- Figura 103:** Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....136
- Figura 104:** Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....136
- Figura 105:** Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.....137
- Figura 106:** Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO[®] nitretado por 6 hs, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio.....137
- Figura 107:** Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300[®] nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio.....138
- Figura 108:** Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER[®] nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio.....138

- Figura 109:** Perfil de microdureza obtido para os aços VH13ISO[®], TENAX300[®] e VHSUPER[®] nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C e com concentrações de nitrogênio de 40%.....139
- Figura 110:** Correlação entre a dureza e a tensão residual para os aços VH13ISO[®], TENAX300[®] e VHSUPER[®] nitretados em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20 %N₂ + 80 %H₂.....140
- Figura 111:** Influência do tempo nas tensões residuais – aço VH13ISO.....148
- Figura 112:** Influência da temperatura nas tensões residuais – aço VH13ISO.....149
- Figura 113:** Influência da atmosfera nas tensões residuais – aço VH13ISO.....149
- Figura 114:** Curva potencial de formação de camada de compostos, para os parâmetros utilizados neste trabalho. As cores representam: Azul → temperatura de 480°C; Vermelho → temperatura de 520°C; Verde → temperatura de 560°C. As curvas indicam aproximadamente o ponto de início de formação de camada de compostos. Abaixo das curvas, não há presença de camada de compostos. Acima, há início de formação de camada de compostos.....150
- Figura 115:** Tensões residuais na superfície do aço VH13ISO[®] nitretado em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂, após ser submetido a processo temperatura de 600°C, por vários tempos.....151
- Figura 116:** Perfil de dureza na superfície do aço VH13ISO[®] nitretado em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂, após ser submetido a processo temperatura de 600°C, por vários tempos.....152
- Figura 117:** Esquema das tensões inseridas na superfície do material quando se realiza o processo de nitretação.....153
- Figura 118:** Interação das tensões residuais, presente na camada nitretada, durante aplicação de uma carga.....154

- Figura 119:** Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo base. A curva de cor rosa representa a temperatura de controle do processo, enquanto que a curva azul representa a temperatura real da superfície da matriz.....155
- Figura 120:** Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo de tempo total de 20 segundos.....156
- Figura 121:** Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo de tempo total de 40 segundos, porém, iniciando processo sem pré-aquecimento.....156
- Figura 122:** Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do coating. A curva de cor rosa representa a temperatura de controle do processo, enquanto que a curva azul representa a temperatura real da superfície da matriz e a laranja a temperatura na região contendo coating.....160
- Figura 123:** Nível de deformação ocorrido entre o coating e o material do molde.....161
- Figura 124:** Nível de tensões nas superfícies do molde sem camada (a) e com camada (b).....161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores que limitam a vida útil da matriz, para diferentes ligas (Uddeholm, 2003).....	7
Tabela 2: Nitretos e carbonetos dos principais elementos de liga utilizados (Jack e Jack, 1973).....	48
Tabela 3: Fases presentes no sistema Fe-N e solubilidade máxima do nitrogênio a 500°C (Jack e Jack, 1973).....	53
Tabela 4: Composições químicas dos materiais estudados. Porcentagem em massa e balanço em Fe.	66
Tabela 5: Condições de nitretação realizadas. Para cada condição foi estudado o efeito do tempo, da temperatura e da composição da atmosfera gasosa....	68
Tabela 6: Parâmetros utilizados na nitretação das amostras.....	69
Tabela 7: Influência dos nitretos formados na tensão residual da camada nitretada. (Kolozsváry et. al., 2002).....	128
Tabela 8: Composição química dos aços relativa aos principais elementos que influenciam a nitretação.	140
Tabela 9: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço VH13ISO®.....	143
Tabela 10: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço TENAX300®.....	144
Tabela 11: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço VHSUPER®.....	145
Tabela 12: Variáveis do processo de nitretação e seus efeitos na dureza, espessura da camada, tensão residual e formação de camada branca.....	146
Tabela 13: Comparativo das condições de simulação de fadiga térmica, sem considerar camada nitretada.....	157
Tabela 14: Comparativo das condições de simulação de fadiga térmica, em material sem e com camada nitretada. Foi utilizado coating com 0,1 mm de espessura, com propriedades uniformes em toda extensão da superfície da matriz. Não foi possível inserir gradiente de propriedades.....	160

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2 – OBJETIVO	26
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 – Propriedades dos aços ferramenta para trabalho a quente utilizados em matrizes para injeção de alumínio.....	27
3.1.1 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: temperatura na matriz.....	32
3.1.2 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: propriedades básicas do material da matriz.....	34
3.1.2.1 – Coeficiente de expansão térmica e condutibilidade térmica.....	34
3.1.2.2 – Resistência ao escoamento a quente.....	35
3.1.2.3 – Resistência a quente	36
3.1.2.4 – Resistência à fluência.....	38
3.1.2.5 – Ductilidade.....	38
3.1.2.6 – Tenacidade.....	39
3.1.2.7 – Resistência à erosão por ataque da liga de alumínio	40
3.1.3 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: causadores de tensão.....	41
3.2 – Tratamento térmico	41
3.3 – Aços para matrizes.....	42
3.3.1 – Desenvolvimento de aços ferramentas para trabalho a quente	44
3.3.1.1 – TENAX300®.....	44
3.3.1.1.1 – Dados técnicos para o aço TENAX300®, comparativamente aos aços AISI H13 e AISI H11.	46
3.3.1.2 – VHSUPER®	49
3.3.1.2.1 – Dados técnicos para o aço VHSUPER®, comparativamente aos aços AISI H13, AISI H11 e DIN 1.2365.....	49
3.4 - Mecanismos de fadiga térmica em matrizes de injeção de alumínio	52
3.5 – Nitretação	61
3.6 – Nitretação sob plasma.....	65
3.7– Efeito da composição química do aço na nitretação	69
3.8 – Efeito da atmosfera de nitrogênio na superfície do material.....	74
3.9 – Tensão residual.....	79
3.10 – Tensão residual em peças nitretadas.....	80

3.11 – Estudos de fadiga térmica em aços nitretados.....	83
4- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	88
4.1 – Metodologia.....	88
4.2 – Materiais.....	88
4.3 – Corpos de prova para caracterização do processo de nitretação	89
4.4 – Ciclo de tratamento térmico.....	89
4.5 – Nitretação sob plasma.....	90
4.7 – Perfil de dureza das camadas nitretadas	95
4.8 – Caracterização microestrutural.....	95
4.9 – Difração de raios-X.....	95
4.10 – Simulação de fadiga térmica	95
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	99
5.1 - Caracterização da matéria-prima	99
5.2 - Caracterização do processo de nitretação	101
5.2.1 - Caracterização microestrutural.....	101
5.2.2 - Difração de raios-X.....	113
5.2.3 – Tensão residual	123
5.2.4 - Perfis de microdureza	133
5.2.5 – Efeito da temperatura no alívio de tensões	151
5.3 – Simulação fadiga térmica	155
6 – CONCLUSÕES	162
7 – SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS	164
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

1. INTRODUÇÃO

Diferentemente de outros materiais, comumente empregados em construção mecânica ou mesmo civil, nos quais o objetivo é evitar a falha, os aços especiais para ferramentas industriais ficam sujeitos a esforços repetitivos muito elevados, trabalhando em condições extremas, e têm como destino inevitável falhar. A falha ocorrerá de maneira mais lenta, ou mais rápida, dependendo de diversos fatores que se definem desde o projeto das ferramentas e escolha do aço, passando pelo processo de manufatura e finalmente pelas condições de operação. Independentemente de se estimar a vida útil de uma matriz de fundição de alumínio sob pressão em mil até centenas de milhares de peças produzidas, economicamente existe um ponto de equilíbrio que, em média, deve ser superado para que o negócio seja lucrativo **(Haddad e Gonçalves, 2010)**. O ambiente competitivo faz este valor, o ponto de equilíbrio, constantemente ser puxado para números maiores. Para que o processo de conformação empregado atinja os resultados esperados, uma série de fatores, do processo e dos materiais conformados, é importante. E, em relação aos fatores de processo, os materiais utilizados como ferramentas, moldes ou matrizes para a conformação possuem papel essencial. Um exemplo interessante é a fundição de peças de alumínio para a indústria automobilística, mais especificamente, a fundição sob pressão. A vida da matriz ou molde de injeção é determinada pelo tempo de produção, em ritmo normal de trabalho em ciclagem térmica, produzindo peças com ausência de defeitos, sejam eles superficiais, dimensionais, internos ou estruturais, como rebarbas, sobras de material, etc, o que torna constante a necessidade do desenvolvimento de materiais avançados para estas aplicações **(Malm e Norström, 1979 / Srivastava et al., 2004)**.

Diante do exposto, começam os desafios de como aumentar a vida útil de uma ferramenta, seja para a produção de peças em ligas de zinco, magnésio mas, principalmente de alumínio, devido às mais altas temperaturas. Os desafios não são simples, visto que ao mesmo tempo em que se procura melhorar a longevidade do ferramental também se agravam as condições de projeto e operação, buscando-se peças de maior complexidade e menor peso e maior produtividade. Nestes casos,

por exemplo, detalhes mais complexos implicam o uso de maiores temperaturas de injeção, aumentando o dano térmico à matriz **(Malm e Norström, 1979)**.

Os aços que são empregados na confecção das matrizes de fundição sob pressão de ligas leves vêm sendo melhorados, com o melhor domínio dos processos de fabricação e também com o desenvolvimento de novos produtos com características direcionadas para retardar os mecanismos típicos de falha, que por sua vez também são cada vez melhor entendidos. São exemplos disto o desenvolvimento de aços com propriedades melhoradas, priorizando maior tenacidade e resistência a quente. Os aços da série H, do tipo H13 ou H11, com algumas modificações, tais como redução de Si e P, vem ganhando mercado e demonstrando o seu desempenho superior em aplicações cada vez mais severas **(Mesquita et al., 2009)**.

A seleção do tipo do aço, nestes casos, é complexa. Mas o emprego do melhor dos aços é apenas um dos fatores e isoladamente não poderá garantir a melhoria necessária de vida útil das ferramentas. São necessários outros cuidados que se estendem também às áreas de projeto (produto/ferramenta), processo de fabricação das ferramentas, operação de produção (processo de injeção), manuseio das ferramentas e tratamento térmico.

Esta característica das ferramentas de trabalho motiva a contínua melhoria, em relação a todos os fatores que interagem em sua aplicação. Especificamente em relação ao tratamento térmico aplicado, existe uma constante evolução, em termos de melhorias do processo e parâmetros empregados, buscando maximizar o desempenho do ferramental. Diante dessas considerações, a qualidade do molde ou matriz é de fundamental importância para ganhos de produtividade e, pensando em matrizes para fundição de alumínio sob pressão, esta deve suportar, pelo maior tempo possível, os esforços estruturais envolvidos pelas pressões de fechamento e de injeção, sob diferentes condições, os esforços físico-químicos devidos as agressões superficiais e as variações térmicas **(Haddad e Gonçalves, 2010)**.

Para retardar os danos na superfície do molde, gerados naturalmente pelo processo de injeção do alumínio, processos de tratamentos termoquímicos sob plasma como a nitretação são utilizados para melhorar as propriedades superficiais.

O processo de nitretação promove o aumento na dureza da camada superficial melhorando as características tribológicas, tais como propriedades mecânicas da superfície, como dureza, fadiga e fricção, além da resistência à

erosão/ataque do alumínio, podendo propiciar ainda um aumento da vida útil das peças tratadas **(Pinedo, 1995)**. O processo de nitretação sob plasma permite controlar a metalurgia da superfície nitretada de acordo com o tipo de aço e aplicação do ferramental. Com o controle dos principais parâmetros de processo, temperatura, tempo e composição da mistura gasosa, é possível gerar superfícies com ou sem camada de compostos, ou seja, formadas apenas pela zona de difusão, e controlar a profundidade de endurecimento. A camada nitretada formada durante o tratamento possui uma influência positiva na vida em fadiga térmica de um componente/ferramenta, graças a dois motivos principais **(Pellizzarri et al., 2001)**. O primeiro é o atraso na nucleação da trinca devido ao aumento da resistência mecânica superficial, uma vez que uma maior dureza resulta em menor sensibilidade à deformação plástica e, portanto, maior a resistência ao início da fadiga térmica. O segundo motivo está relacionado com a introdução de tensões residuais compressivas durante o processo de endurecimento da superfície, que retarda a iniciação da trinca, diminuindo a tensão efetiva na ponta do defeito **(Spies, 1983)**.

2 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resposta a nitretação de novos aços ferramentas empregados nas matrizes de injeção sob pressão de alumínio em relação ao aço comercial, AISI H13, em termos da dureza, tensões residuais e a estabilidade da camada nitretada em altas temperaturas. Para isso, os aços AISI H13 (VH13ISO[®]), AISI H11 modificado (com baixo silício - TENAX300[®]) e AISI H10 modificado (baixo silício, baixo cromo e alto molibdênio - VHSUPER[®]) foram temperados e revenidos para dureza de 44 a 46 HRC e caracterizados microestruturalmente. Esses materiais foram nitretados sob plasma, empregando diferentes tempos, temperaturas e atmosferas gasosas, e avaliados através de medições de tensões residuais, perfil de microdureza e difração de raios-X. Para melhor entender as tensões geradas durante o processo de ciclagem térmica, o software *DEFORMTM 3D* foi utilizado para simular o processo de fadiga térmica.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Propriedades dos aços ferramenta para trabalho a quente utilizados em matrizes para injeção de alumínio

Os aços ferramenta para trabalho a quente são aços altamente ligados utilizados na fabricação de ferramentas industriais para diversas aplicações, tais como mecânicas ou voltadas para a indústria automobilística, sendo amplamente aplicados na conformação a quente de peças confeccionadas em ligas ferrosas e metais não ferrosos. Eles são empregados em processos tais como fundição sob pressão, extrusão e forjamento, conforme pode ser visto na Figura 1. Os aços ferramenta para trabalho a quente são principalmente expostos a altas temperaturas, superiores a 400°C (**Roberts, 1998 / Mesquita, 2002**). Uma vez que esses aços são empregados em moldes ou matrizes de alta produtividade e complexidade, eles devem atender especificações rigorosas, tais como a **NADCA (2008)** para garantir seu desempenho.

Figura 1: Exemplo de aplicações de aços ferramenta para trabalho a quente. Da esquerda para direita temos matriz para forjamento de virabrequim, matriz para extrusão de perfil de alumínio e matriz para injeção de alumínio sob pressão (**VMSA, 2008 / Böhler, 2004 / Uddeholm, 2008**).

Um dos principais danos que ocasionam o fim da vida útil de uma matriz de injeção de alumínio é o desenvolvimento prematuro de uma malha de trincas térmicas, que comprometem a qualidade superficial da peça produzida (**Roberts, 1998 / Person, 2004 / Mesquita, 2004**) – Vide Figura 2. Conforme pode ser observada nesta figura, a geração destas trincas faz com que, durante processo,

haja impregnação do alumínio líquido nas frestas existentes, deixando relevo na peça injetada e dificultando a extração da mesma.

Figura 2: Matriz de injeção sob pressão. (a) matriz antes de entrar em operação; (b) matriz retirada de serviço após cerca de 100.000 ciclos, devido ao dano ocorrido por fadiga térmica; (c) a (e) detalhes das regiões que apresentaram dano por fadiga térmica – vide regiões apresentando “malha” de trincas impregnadas com alumínio (finas linhas de cor branca). Material: aço H13 produzido por refusão por escória eletrocondutora (ESR) – dureza de utilização, 45 HRC (**Mesquita et al., 2009**).

Os aços dessas matrizes requerem não somente propriedades mecânicas adequadas como resistência e dureza, mas também elevada tenacidade, limite de resistência ao escoamento a quente, resistência a quente e ductilidade (**Malm e Norström, 1978**). Os aços ferramenta para trabalho a quente com adequado nível de ductilidade, dureza e tenacidade, possuem maior vida útil em matrizes devido à capacidade de deter o processo de início e crescimento de trinca por fadiga térmica (**Young, 1981**). Uma propriedade importante a se considerar para o aço do molde é a “resistência à fratura” que mede a resistência a propagação de uma trinca aguda (**Ferreira, 2001**). Quando a matriz está em trabalho, a zona mais quente está localizada na superfície da cavidade de trabalho e, se houver uma trinca já nucleada, esta resistirá mais à propagação se o material apresentar alta tenacidade à fratura, podendo se propagar mais rápido somente se a temperatura e tensões aumentarem. Também se tornam importantes propriedades físicas, tais como

condutividade térmica e coeficiente de expansão gerada pelo aquecimento, respectivamente. O aumento destas propriedades diminui, assim, as tensões de fadiga de origem térmica.

Além destas propriedades, também são características importantes dos aços ferramenta a sua facilidade de tratamento térmico e o custo de fabricação, composto pelos elementos de liga e processo empregado na sua manufatura, que refletem no preço de mercado de cada tipo de aço (**Pellizzari et al., 2001 e 2003 / NADCA, 2009 / Malm e Norström, 1979**) – vide Figura 3.

Figura 3: Esquema representativo do "custo iceberg" mostra o custo do aço em relação ao custo total da produção. Os fatores decisivos que governam a vida útil da matriz são o material da matriz, o seu tratamento térmico, e o processo de controle da fundição. O custo do material da matriz em fundição está em torno de 5-15 % do custo da matriz, enquanto o tratamento térmico custa de 5-10 %. (**Uddeholm, 2004**)

Apesar de estes diversos aspectos serem importantes, a maioria das falhas (prematuras ou esperadas) pode ser entendida baseada em duas propriedades principais: (a) relativa à resistência a quente e ao revenido; (b) relativas à tenacidade do aço ferramenta. Obviamente, a falha da ferramenta possui como fator fundamental, também, as questões de projeto, tratamento térmico e utilização das ferramentas e estas variáveis acabam demandando do aço ferramenta uma maior resposta em termos de tenacidade ou resistência a quente, que pode ou não ser suficiente. Uma vez excedida a capacidade do material, a falha ocorrerá (**Pellizzari et al., 2001**).

Matrizes utilizadas no segmento de injeção de ligas não ferrosas estão sujeitas a severas cargas térmicas e mecânicas, que impõe altas exigências no material da matriz. Deste modo existem inúmeros fenômenos que restringem a vida útil da matriz. Os mais importantes são **(NADCA, 2009 / Pellizzari, 2001)**:

- Fadiga térmica (trincas térmicas);
- Erosão
- Ataque do alumínio (corrosão);
- Trincas catastróficas (falha total).

A quantidade de peças injetadas realizável para este tipo de matriz é fortemente influenciada pela temperatura de trabalho, isto é, pela liga que está sendo injetada **(Uddeholm, 2003)**. A vida útil da matriz para uma liga específica pode também variar consideravelmente devido ao desenho do produto, do acabamento superficial, das quantidades das peças, do controle do processo, do projeto da ferramenta, do material da ferramenta, do tratamento térmico e da tolerância aceitável da variação do acabamento superficial.

Tabela 1: Fatores que limitam a vida útil da matriz, para diferentes ligas **(Uddeholm, 2003)**.

Material que será injetado	Temperatura média de injeção da liga	Fatores limitadores da vida da matriz	Vida útil Quantidade de ciclos	
			Matriz	Macho
Zinco	430°C	Erosão	0,5-2 milhões	0,5-2 milhões
Magnésio	650°C	Fadiga térmica Trinca Erosão Ataque de Al	100.000 a 400.000	50.000 a 200.000
Alumínio	700°C	Fadiga térmica Trinca Erosão Ataque de Al	60.000 a 200.000	40.000 a 150.000
Cobre / Latão	970°C	Fadiga térmica Trinca Erosão Ataque de Al	5.000 a 50.000	1.000 a 5.000

Uma das falhas mais conhecidas em matrizes utilizadas em injeção de alumínio é a fadiga térmica, que basicamente pode ser descrita como uma trinca gradual causada pela ciclagem térmica, devido a muitos ciclos térmicos, causada principalmente pela diferença de expansão quando o metal é aquecido e de

contração quando o material é esfriado alternadamente, o que ocasiona tensões de tração e compressão, gerando a fadiga. É um fenômeno em microescala que ocorre somente em uma fina camada superficial **(Wulpi, 1999)**.

Em uso, as matrizes ficam sujeitas à exposição cíclica ao calor e ao resfriamento **(Pellizzari et al., 2003 / Srivastava et al., 2004 / Person, 2004)**. Isto causa um aumento severo das tensões na camada superficial da matriz, conduzindo gradualmente para a formação de trinca por fadiga térmica. Um dano típico superficial por fadiga térmica é comumente chamado de "trincas térmicas" e pode ser ilustrado na Figura 4 **(Srivastava et al., 2004)** a seguir.

Figura 4: Dano típico causado por fadiga térmica. **(Srivastava, 2004)**

As trincas de fadiga térmica ocorrem por um processo de fadiga de baixo ciclo, cujas tensões são decorrentes de ciclagens térmicas em regiões próximas à superfície do molde. No início de um ciclo, quando o molde é preenchido com o alumínio líquido, a superfície é aquecida e há formação de um gradiente térmico perpendicular à superfície do molde. A tendência natural seria a expansão térmica dessa camada superficial, entretanto este movimento é restringido pelas camadas mais internas, que se encontram mais frias. O resultado é a formação de tensões de compressão e quanto mais acentuada for o gradiente de temperatura, mais elevadas serão as tensões. Dependendo da temperatura e da tensão atingida, pode ocorrer escoamento plástico sob compressão na superfície, gerando tensões residuais após resfriamento. Posteriormente, quando o desmoldante/lubrificante é aplicado, e então a peça injetada é removida, as temperaturas da superfície da matriz tornam-se mais baixas quando comparadas às do interior, originando tensões de tração. A alternância entre as tensões de compressão e tração originam as trincas por fadiga

térmica. Os seguintes fatores influenciam a fadiga térmica (**NADCA, 2008 e 2009 / Person et al., 2004**):

Ciclo de temperatura da matriz

- Temperatura de pré-aquecimento da matriz;
- Temperatura superficial da matriz;
- Tempo de permanência no pico da temperatura;
- Velocidade de resfriamento.

Propriedades básicas do material da matriz

- Coeficiente de expansão térmica;
- Condutibilidade térmica;
- Resistência ao escoamento à quente;
- Resistência ao revenimento;
- Resistência a deformação lenta;
- Ductilidade.

Intensificadores de tensão

- Frisos, furos e cantos (angulares);
- Rugosidade superficial.

3.1.1 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: Temperatura na matriz

O contato inicial entre a ferramenta fria e o metal fundido quente causa um choque térmico severo no material da matriz. Trincas térmicas podem iniciar nos primeiros ciclos e crescer rapidamente até a falha total. Por isto, é importante notar que a resistência ao impacto, isto é, a habilidade do material resistir ao choque térmico e mecânico, aumenta significativamente pelo pré-aquecimento da ferramenta, se realizado antes do primeiro ciclo (**NADCA, 2009**). É essencial que a diferença de temperatura da superfície da matriz e o metal fundido não seja muito grande. A temperatura de pré-aquecimento dependerá do tipo da liga que estará sendo injetada e normalmente compreende entre 150 e 350°C. Nesta faixa de temperatura a tenacidade à fratura é quase o dobro do que na temperatura

ambiente. Inserir a etapa de pré-aquecimento e do controle da temperatura de operação da matriz tem efeito em retardar a nucleação das trincas, bem como em um crescimento mais lento destas. As trincas também serão mais finas na superfície da matriz. Outros fatores igualmente importantes são o tipo de liga que será injetada e a espessura final da peça. Materiais com alto ponto de fusão, elevado calor latente de solidificação, alta densidade e, até certo ponto, um alto calor específico, têm efeito prejudicial na maioria dos aspectos de fadiga térmica. Os três primeiros fatores juntos explicam por que o problema com as trincas térmicas aumenta na ordem de magnésio, alumínio e latão **(Malm e Norström, 1979)**. Adicionalmente, o aumento da espessura da parede tem um efeito direto e proporcional na nucleação e profundidade das trincas, uma vez que a superfície da matriz ficará por mais tempo em contato com o metal líquido. Longos tempos de permanência em alta temperatura implicam no risco de revenir e deformar lentamente o material da matriz. Isto significa a redução da resistência mecânica em conformidade com a baixa resistência mecânica e/ou carga térmica.

Peças de geometrias complexas, geralmente demandam temperaturas mais elevadas do metal líquido, para garantir preenchimento total da cavidade, sem ocasionar a presença de vazios. O incremento na temperatura da superfície da matriz tem efeito de aumentar a nucleação das trincas **(Person et al., 2004)**.

A temperatura da camada superficial da matriz é muito importante para a ocorrência de fadiga térmica. Abaixo de 600°C a expansão térmica e as tensões são moderadas para um aço para trabalho a quente, mas em temperaturas mais elevadas, o risco de trincas térmicas torna-se significativo. A temperatura da superfície da matriz é determinada principalmente pela temperatura de pré-aquecimento, temperatura do metal fundido, do desenho do produto fundido, da forma e dimensão da matriz e propriedades térmicas do material da matriz.

Outro fator que afeta significativamente a vida em fadiga térmica das matrizes, está relacionado com as temperaturas máximas e mínimas de operação da matriz. A entrada de calor da matriz tende a ser constante, uma vez que é determinada pela temperatura do metal líquido que está sendo injetado e, portanto, o aumento da temperatura mínima tem um efeito de aumentar a temperatura global da matriz. Logo, tanto aumentar a temperatura mínima como a máxima tem o efeito de aumentar a susceptibilidade da ocorrência de trincas térmicas. Desta forma, um resfriamento eficaz da matriz reduz a temperatura global em alguns graus,

resultando em diferenças significativas de vida útil da matriz. Trabalhar com temperatura acima de 700°C (Person et al., 2004) resulta em alta densidade de trincas profundas, e altas taxas de resfriamento aumentam a tendência a trincas térmicas.

A Figura 5 mostra o grau relativo de trincamento a quente pelo número de ciclos para diversas temperaturas máximas dos ciclos térmicos para o aço AISI H13.

Figura 5: Influência da temperatura de pico ($T_{máx}$) sobre a formação de trincas a quente para o aço AISI H13. (Uddeholm, 2008)

A velocidade com que a camada superficial resfria também é de considerável importância. Quanto mais rápido este processo, mais tensões serão criadas e induzirão as trincas para um estágio inicial. A escolha do lubrificante é normalmente um compromisso entre uma vida útil desejável e velocidade de produção, mas a maioria das empresas tem substituído o lubrificante à base de óleo para a base de água, por razões ambientais (Malm e Norström, 1979 / Person, 2004).

3.1.2 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: propriedades básicas do material da matriz

3.1.2.1 – Coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica (Malm e Norström, 1979)

O coeficiente de expansão térmica é tão importante quanto o tipo de material que será injetado. Minimizar a expansão térmica ajuda a retardar a nucleação e

crescimento das trincas, fazendo com que elas sejam finas na superfície da matriz e não afetem o acabamento da peça injetada. Quanto menor o coeficiente de expansão térmica, menor será a tensão térmica. Conjuntamente, uma alta condutibilidade térmica reduz o gradiente de temperatura e, deste modo, a tensão térmica. Porém é muito difícil prever ou investigar experimentalmente, em que extensão a condutibilidade térmica influencia este assunto **(Malm e Norström, 1979)**.

3.1.2.2 – Resistência ao escoamento a quente

O alto limite de escoamento a quente diminui a tensão de deformação plástica e é benéfica para a resistência às fissuras térmicas. Aumentar o limite de escoamento a quente ($T > 500^{\circ}\text{C}$) atrasa a nucleação e propagação das trincas, bem como reduz a máxima profundidade da trinca e torna a espessura das trincas nucleadas na superfície da matriz mais fina **(Person et al., 2004)**.

Figura 6: Limite de escoamento a quente, em função da temperatura, dos aços AISI H11, H13 e de aços baixa liga **(Metals Handbook., vol 9 - 1990)**.

Como pode ser acompanhado nas Figuras 6 e 7, o limite de escoamento e a dureza diminuem com o aumento da temperatura. A variação destas propriedades com a temperatura afeta significativamente a formação das trincas térmicas e, conseqüentemente, a vida em fadiga térmica. No caso de matrizes para injeção de alumínio, os picos de temperatura na superfície de trabalho são da ordem de 540-

650°C (**Malm e Norström, 1979**). Essas temperaturas são críticas, pois é observada queda de dureza para esta faixa de trabalho.

Figura 7: Efeito da temperatura na dureza a quente do aço ferramenta 0,33% C, 5% Cr, 0,80% Si e 1,35% Mo. Todas as amostras foram duplamente revenidas por 2 horas (**Person, 2004**).

Além do limite de escoamento a quente, aumentar o limite de escoamento a frio ($T < 200^{\circ}\text{C}$), ajuda a retardar a nucleação das trincas bem como o seu crescimento. A máxima profundidade das trincas sua espessura na superfície da matriz não será afetada.

3.1.2.3 – Resistência ao revenido

O aço da matriz precisa apresentar resistência ao início da trinca térmica por deformação plástica em alta temperatura. Assim aços com elevada resistência à perda de dureza a quente e ao re-revenimento são indicados para esse tipo de aplicação. Em outras palavras, é a capacidade do aço em sustentar a dureza original por tempos prolongados a elevadas temperaturas (**Mesquita, 2002 / Person et al., 2004**). A resistência à propagação da trinca a quente está associada ao limite de escoamento e à tenacidade. Em altas temperaturas é fundamental que o aço mantenha a resistência mecânica e não sofra queda na dureza (Figura 8). Os aços para trabalho a quente apresentam, em função da composição química, diferentes comportamentos para a dureza em altas temperaturas, sendo interessante que a escolha do aço para matriz leve em consideração a situação de injeção, como, por

exemplo, no caso de peças com paredes grossas, em que a superfície da cavidade estará em contato com o alumínio líquido por muito tempo. Aquele material que mostrar maior resistência a quente será o mais indicado a esta aplicação.

Figura 8: Curvas típicas de perda em dureza, para várias temperaturas de trabalho. Material AISI H13 (Uddeholm, 1994)

No processo de injeção de alumínio, devido às altas temperaturas de trabalho (com a superfície das ferramentas atingindo mais de 600°C - **Young, 1979**), a resistência a quente é uma das principais propriedades considerada nesta aplicação. Quanto maior a temperatura de trabalho, menor a resistência mecânica dos aços ferramenta, dada a maior facilidade do movimento das discordâncias (**Reed-Hill, 1982**). Além da temperatura atingida durante o processo, o efeito do tempo de permanência do alumínio na cavidade e dos diversos números de operações deve ser considerado. Durante o processo, a superfície da matriz é aquecida, sendo a temperatura atingida tanto maior quanto maior a temperatura da liga injetada e o tempo de contato entre a ferramenta e a peça. Em relação ao tempo de contato, este é maior em peças com paredes grossas e de maior massa. As regiões da superfície podem atingir, por exemplo, mais de 600 °C, e assim os mecanismos de revenimento voltam a ocorrer no aço ferramenta (**Sjöstrom, 2004**). Em termos práticos, isto significa que diminui a dureza superficial (que indica a resistência mecânica dessas regiões), facilitando vários mecanismos de fim de vida das ferramentas – vide Figura 9. Desta forma, a resistência do aço ferramenta à perda de dureza torna-se fundamental. Também se tornam importantes as questões de projeto da matriz e variáveis do processo, visando o pré-aquecimento da matriz e a refrigeração adequada.

Figura 9: Corpos de prova submetidos à fadiga térmica, em repetidos aquecimentos a 700°C. É notável a redução de dureza nas regiões da superfície (Sjöstrom, 2004).

3.1.2.4 – Resistência à fluência

A falha devida à perda de dureza, por falta de resistência ao revenimento, pode ser acelerada quando há a presença de uma carga mecânica. O material da matriz é exposto a ambos, à alta temperatura e à carga mecânica. Deste modo, torna-se óbvio que um bom material possuirá resistência a ações conjuntas da alta temperatura e carga mecânica quantificada pela alta resistência ao escoamento a quente. De fato tem sido provado em experimentos que as trincas térmicas também podem ser produzidas em temperaturas constantes e cargas mecânicas cíclicas (Person et al., 2004).

3.1.2.5 – Tenacidade

Essa propriedade é fundamental para o bom desempenho do aço da matriz. Um maior nível de ductilidade do aço colabora para estender a vida útil devido à possibilidade de deter o início e crescimento da trinca por fadiga térmica. A homogeneidade de microestrutura, “isotropia” (propriedades iguais nas três direções) e a limpeza do aço corroboram para a máxima ductilidade. Os processos controlados de fabricação do aço e tecnologias como ESR (refusão por escória eletrocondutora), VAR (refusão a vácuo), e, subsequente, tratamento térmico de homogeneização do lingote e adequado forjamento deste contribuem para a obtenção da melhor ductilidade (Person et al., 2004).

É conhecido que tanto a nucleação quanto a propagação das trincas ocorrem em condições que causam tensões de tração, quando a superfície da matriz está na temperatura mínima de cada ciclo. Assim, aumentar a ductilidade frio ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) atrasa o início de trincas. Também é provável que a taxa de crescimento, pelo menos durante o estágio inicial, seja afetada (**Sjöstrom, 2004**).

Isto implica que a resistência a trincas térmicas de um aço ferramenta vai aumentar cada vez mais com a ductilidade (ou seja, também com o valor de energia absorvida em ensaio de impacto sem entalhe).

3.1.2.6 – Tenacidade à fratura

A tenacidade para o aço ferramenta que é submetido a tensões dinâmicas é a capacidade de aliviar os “picos de tensões” por deformações plásticas localizadas, prevenindo à formação de trincas. A propriedade tenacidade é incrementada com uma microestrutura uniforme, redução de segregações e a menor presença de inclusões de óxidos, sulfetos e compostos de fósforo. A escolha do aço ferramenta para a confecção de uma matriz de injeção de alumínio deve considerar o material que apresente a melhor combinação de resistência mecânica e tenacidade (**NADCA, 2008 / Mesquita, 2002**).

Em locais de concentração de tensão, a falta de tenacidade pode gerar trincas grosseiras que, dependendo do tamanho, implicam na suspensão da utilização da matriz. Um modo de falha em que tipicamente a tenacidade é importante são as trincas de fadiga térmica. A profundidade de propagação das trincas é tipicamente dependente da tenacidade, porém a iniciação destas depende da resistência a quente e ao revenido, pois quanto maior a dureza superficial, menor a tendência ao início das trincas por fadiga (**Sjöstrom, 2004**).

A Figura 10 mostra um resultado interessante, relacionando o dano por fadiga térmica à tenacidade e à dureza do material. A maior dureza retarda o início das trincas térmicas, porém também diminui a tenacidade do material, facilitando sua propagação. A dureza mais baixa, por outro lado, propicia maior resistência do material à propagação de trincas pela maior tenacidade, porém facilita sua nucleação. A situação de equilíbrio, normalmente, situa-se em 45 HRC. Contudo, independente da dureza, a importância do fenômeno mostrado pela Figura 10 é o efeito direto da tenacidade no desempenho final de um aço ferramenta usado em

uma matriz de fundição sob pressão. Outras aplicações exigem também elevada tenacidade, como matrizes de forjamento ou extrusão, porém o número de informações de literatura neste sentido é muito superior para as aplicações de fundição sob pressão (**Roberts, 1998**).

Em resumo, é de extrema importância, para obter uma ótima vida útil de matriz para fundição, que o material produzido tenha um alto nível de qualidade para que ele possa apresentar boa utilidade, resistência ao calor e, portanto, ideal resistência à fadiga térmica. É igualmente importante que a matriz seja adequadamente tratada de forma que a melhor tenacidade à fratura é alcançada em combinação com a dureza adequada para evitar trincas espessas em serviço.

Figura 10: Gráfico que demonstra a taxa de fadiga térmica, relativa ao efeito da tenacidade e da dureza na resistência do material ao dano por fadiga térmica. A avaliação do dano é feita pelo aspecto macroestrutural - índice de profundidade da trinca associada ao índice do aspecto de rede de trincas formadas, após observação visual dos corpos de prova, conforme planilha à esquerda desta figura. Quanto maior a taxa, mais danificada estará a superfície da matriz. A tenacidade foi medida utilizando ensaio de impacto sem entalhe, em corpos de provas 7 X 10 mm (**Uddeholm, 1994**).

3.1.2.7 – Resistência à erosão por ataque da liga de alumínio

O alumínio fundido contribui para uma elevada erosão da superfície da matriz e, em função disto, o aço desta cavidade deve apresentar boa resistência a este tipo

de desgaste. Além da reação química do alumínio e a superfície da matriz, outros fatores contribuem para esse tipo de desgaste, tais como a temperatura do alumínio fundido, pressão de injeção, lubrificante / desmoldante insuficiente, tempo de injeção, posicionamento dos canais de refrigeração (mal projetados), dureza do aço inadequada, localização dos canais de alimentação, velocidade de injeção e, finalmente, aumento da temperatura devido alta fricção **(Young, 1981 / Person et al., 2004)**.

3.1.3 – Fatores que influenciam a fadiga térmica: causadores de tensão

A presença de concentradores de tensões, tais como frisos, furos, cantos vivos e elevada rugosidade superficial aumenta o estado de tensões de origem geométrica que adicionadas ao aumento do gradiente térmico resultará em trincas térmicas preferencialmente nestas áreas do que numa área plana. A ação conjunta das trincas térmicas e frisos aumentam o risco da falha total da matriz. Defeitos superficiais como marcas de retifica afetam e dão origem a fissuras pela mesma razão dos frisos, furos e cantos **(NADCA, 2009)**.

3.2 – Tratamento térmico

A utilização de aços ferramenta para trabalho a quente de alta qualidade é imprescindível para garantir um grau ótimo de eficiência operacional e alta produtividade. Dependendo de sua aplicação, as ferramentas e matrizes têm que cumprir um grande número de exigências. Para garantir que a solução ideal prática seja atendida, deve-se considerar que além da escolha correta do aço, o tratamento térmico também desempenha um papel muito importante na qualidade final da ferramenta, pois a correta execução deste potencializa as propriedades mecânicas do aço.

As trincas por fadiga térmica são reduzidas consideravelmente utilizando temperaturas de austenitização que permitam a máxima quantidade de carbonetos em solução sólida na austenita. Quando combinada com uma rápida taxa de resfriamento na têmpera a tenacidade do material não é afetada, visto que não haverá fragilização microestrutural, uma vez que não ocorrerá intensa precipitação de carbonetos em contornos de grãos, ou a formação de outras fases.

Para assegurar uma boa qualidade do aço, muitas especificações foram desenvolvidas nos últimos 20 anos. Uma das especificações que mais avançaram até o momento é a *North American Die Casting Association* - Critérios de Aceitação para Matrizes de Injeção (**NADCA, 2008**) que apresenta os principais aços de qualidade *Premium* e *Superior* para a confecção de matrizes liberado pela. A Figura 11 apresenta resumidamente as principais etapas previstas para o tratamento térmico de matrizes voltadas para o segmento de injeção de alumínio.

Figura 11: Esquema de etapas de um tratamento térmico para matrizes confeccionadas com aços ferramenta para trabalho a quente (**Thelning, 1984**).

3.3 – Aços para matrizes

A seleção do melhor aço para cada aplicação deve envolver a análise conjunta de todas as propriedades citadas anteriormente e da influência do processo de fabricação. Para tal análise, é fundamental ter bom conhecimento da aplicação em questão, a fim de determinar o principal mecanismo de falha e a melhor estratégia para retardá-lo.

Cada aço ferramenta possui um conjunto de propriedades, dependendo da composição química e do processo de fabricação. Os aços ferramenta para trabalho a quente, em geral, possuem mais de 5% (em massa) de elementos de liga, sendo os principais o Cr, o Mo, o V e o W.

Os principais aços para trabalho a quente são os da série AISI (*American Iron and Steel Institute*) H (classe *Hot*) (**Roberts, 1998**). E, nesta classe, os principais

representantes são os aços H11 e H13. O primeiro é utilizado pela indústria desde a década de 30 e o segundo é mais recente, tendo surgido por volta da década de 70. Ambos possuem composição química próxima, com 5% Cr e de aproximadamente 1,3% Mo, sendo a diferença o teor de V: 0,45% para o H11 e 0,90% para o H13. O H11 e o H13 também possuem uma característica comum – de possuir 1% de Si, acima dos 0,30% usuais dos aços.

Figura 12: Rota de fabricação dos aços ferramentas. Note que neste processo, há a utilização de equipamentos importantes, tais como o desgaseificador a vácuo e o ESR (que promove a refusão através de uma escória eletrocondutora) para garantir a homogeneidade microestrutural dos aços e minimizar a presença de inclusões não metálicas (**Uddeholm, catálogo Vidar**).

A literatura indica que os aços ferramenta para trabalho a quente foram desenvolvidos originalmente para a fundição sob pressão de ligas de alumínio

(**Roberts, 1998 / Mesquita, 2002**), incluindo os tipos H11 e H13, utilizados sob uma ou outra especificação no mundo inteiro (**Persson et al., 2005**).

O aço H13 é o mais popularmente empregado na confecção de matrizes para injeção de alumínio (**Young, 1979**), compreendendo mais de 80% das matrizes para esta aplicação, em decorrência de seu bom desempenho nestas condições de serviço. Este material possui certas qualidades e características, advindas do processo de fabricação, tais como: estrutura uniforme, ausência de defeitos internos, boa usinabilidade, fácil polimento, boa resposta ao tratamento térmico, estabilidade dimensional, boa tenacidade e resistência a trincas, boa condutividade térmica, resistência ao desgaste e resistência a trincas térmicas.

Os fabricantes de aços investem permanentemente em tecnologias de aciaria para se obter aços de elevada limpeza (**Metals Handbook, vol 1 – 1990 / Mesquita, 2005**) – vide Figura 12, com reduzido nível de microinclusões e segregação de elementos de liga e de impurezas, visando uma maior homogeneidade microestrutural e isotropia, que serão fundamentais para se obter melhores propriedades na aplicação de injeção de alumínio sob pressão visando o melhor desempenho da vida útil da matriz (**NADCA, 2008**).

Estes novos aços têm apresentado grande destaque no mercado (**Mesquita, 2005**), em diversas aplicações e têm como princípio tecnológico inovador a redução no teor de silício, de originalmente 1.0% para perto de 0.3% (**Ule et al., 1990 / Umino et al., 2003**), um aumento no teor de Mo de originalmente 1.5% para 2.3% (**Okuno, 1987**), e um novo acerto nos teores de Mo e Cr, dos antigos 1.5% de Mo e 5.0% de Cr para novos 2.3% de Mo e 3.8% de Cr.

3.3.1 – Desenvolvimento de aços ferramentas para trabalho a quente

Para o presente estudo, alguns dos principais aços empregados em matrizes de fundição sob pressão foram avaliados e um descritivo de cada um, comparado com o aço tradicionalmente utilizado para estas aplicações, VH13ISO[®] (similar ao AISI H13), é feito a seguir. O aço TENAX300[®] é um aço do tipo AISI H11 modificado, com baixo teor de fósforo e silício, (**Mesquita, 2002**), e o aço VHSUPER[®] é um material similar ao DIN 1.2367 modificado, (**Mesquita, 2007**).

3.3.1.1 – TENAX300[®]

O TENAX300[®] foi desenvolvido com base no aço AISI H11, mantendo suas características de resistência a quente e condições de tratamento térmico, porém com tenacidade melhorada e maior resistência ao revenido. Todo o desenvolvimento foi visando aplicá-lo, principalmente, em matrizes de fundição sob pressão de alumínio e outros metais não ferrosos. O TENAX300[®] atinge níveis de tenacidade muito superiores aos dos aços AISI H11 e H13, o que se deve a duas modificações realizadas sobre a composição base do AISI H11: redução do teor de Si e redução drástica do teor de P. Segundo a literatura (**Garrison, 1987 / Mesquita, 2002**):

I) Redução do teor de Si: É feita a fim de promover aumento da tenacidade após revenimento em alta temperatura, tipicamente acima de 600 °C. O efeito da redução do Si na tenacidade de aços 0,4 %C foi primeiramente verificado por **Altstetter et al. (1962)** nos aços baixa liga de construção mecânica, como os aços AISI 4340 e 4315. Verificou que a redução do teor de Si de 1,5 % (teor não usual) para 0,25 % (teor usual) promove considerável aumento na tenacidade, que praticamente triplica no caso do AISI 4315 revenido a 650 °C.

Particularmente para o aço AISI H11, **Garrison (1987)** estudou o efeito da redução dos teores de Si e Mn na resposta ao tratamento térmico e na tenacidade. Verificou que os teores de Mn praticamente não têm influência nessas propriedades, enquanto que o Si, possui forte influência. **Garrison (1987)** verificou que, apesar de menor pico secundário de dureza (em torno de 500°C), o H11 com baixo Si apresenta a mesma dureza e tenacidade quase 70% maior após revenimento em alta temperatura (acima de 600°C). A fragilidade de revenido, presente no H11 revenido próximo ao pico de dureza (~500°C), é atenuado quando se reduz o teor de Si para níveis residuais. Para tal efeito foi considerada duas hipóteses:

- a) a fragilidade gerada pela atuação do Si nas precipitações de carbonetos entre as ripas de martensita e
- b) a possibilidade de que o Si facilite a segregação de elementos fragilizantes, como o P.

Em um trabalho posterior, **Garrison e Bhat (1988)** estudaram adições de 2% de Si em aços ferramenta baixa liga, originalmente com 0,3 % Si. Mostraram que aços com 2 % de Si apresentam maior tendência à formação de carbonetos primários e geram fraturas intergranulares. Muitas informações de literatura mostram que a presença de carbonetos primários é indesejável em aços ferramenta para

trabalho a quente (**Metals Handbook, 1990**). Esses carbonetos não solubilizam durante a austenitização e constituem pontos concentradores de tensão, diminuindo a tenacidade.

Ule et al. (1990) objetivaram esclarecer a relação entre a redução no teor de Si e o aumento da tenacidade, identificada por **Garrison (1987)** no aço AISI H11. Mostraram que a fragilidade de revenido ocorre fundamentalmente pela segregação de elementos residuais. Em seu estudo, verificaram que o P e, possivelmente, o S segregam juntamente com o Si nos contornos de grão austeníticos e, também, em outras interfaces. Assim, a redução do teor de Si, inibindo essa segregação, promove sensível aumento na tenacidade. Outro estudo, em aços baixa liga, também já havia verificado a correlação entre a segregação de P associada à segregação de Si.

Um trabalho complementar realizado por **Mesquita (2010)** esclareceu que o teor de Si altera a distribuição dos carbonetos no aço H11 após revenido, em temperaturas da ordem de 625 °C, sendo estes carbonetos significativamente mais finos e melhor distribuídos nas ligas de baixo teor de silício, gerando melhor tenacidade.

II) Redução do teor de P, feita também para promover maior tenacidade. O efeito deletério do P é clássico na literatura (**Metals Handbook, vol 1 – 1990**). Especificamente no aço AISI H11, **Harberling (1983)** estudou o efeito da redução de P e outros elementos residuais na melhoria das propriedades, e da tenacidade inclusive. Verificou que a redução do teor de P de 0,032 para 0,005 % gera aumento de 30% na energia de impacto transversal. Assim, os níveis de P para o desenvolvimento do aço TENAX 300® foram drasticamente reduzidos, para valores inferiores a 0,01% (**Mesquita, 2005**).

3.3.1.1.1 – Dados técnicos para o aço TENAX300®, comparativamente aos aços AISI H13 e AISI H11.

A Figura 13 apresenta as curvas de revenimento dos materiais AISI H11, AISI H13 e TENAX300®. Verifica-se que o Si possui forte influência no endurecimento secundário. Os aços com alto Si, H11 e H13, possuem pico secundário consideravelmente mais elevado. Apesar da menor dureza de pico, a curva do

TENAX300[®] praticamente coincide para revenimento em alta temperatura. Como esses materiais, em aplicações em matrizes de injeção de alumínio, dificilmente são utilizados em durezas acima de 50 HRC, pode-se concluir que a dureza obtida no TENAX300[®] é suficiente para a aplicação.

Figura 13: Curva de revenimento dos aços: AISI H11, AIS H13 e TENAX300[®]. Austenitização a 1020 °C por 30 min e revenimento duplo de duas horas, na temperatura indicada (Mesquita, 2002).

A Figura 14 compara a resistência ao revenimento do aço TENAX300[®] com outros materiais para temperaturas de 550 e 600 °C. De um modo geral, os materiais comparados possuem comportamentos próximos para 550°C. Apresentam alta resistência ao revenimento e, após 100 h, ocorre a diminuição da dureza em apenas 3 HRC. A 600°C, a queda de dureza é mais acentuada, visto que esta temperatura é próxima da temperatura de revenimento empregada no tratamento térmico.

Figura 14: Variação da dureza em função do tempo de exposição na temperatura indicada. Amostras tratadas para dureza inicial de 45 HRC (Mesquita, 2002).

A resistência à queda de dureza torna-se importante, uma vez que tem efeito direto nos mecanismos de fadiga térmica, conforme discutido anteriormente.

Os resultados obtidos no ensaio de tração a quente por **Mesquita, (2002)**, Figura 15, mostram comportamentos próximos para os materiais TENAX300® e o AISI H11. As diferenças encontradas são menores que 10 % e podem ser atribuídas às diferenças de dureza.

Figura 15: Tensão de escoamento e tensão de ruptura a 600°C para os aços TENAX300® e AISI H11. Amostras tratadas para dureza inicial de 45 HRC (**Mesquita, 2002**).

A Figura 16 compara a energia absorvida em impacto para os aços AISI H11, AISI H13 e TENAX300®, em corpos de prova com entalhe e sem entalhe. Em relação ao AISI H11, o ganho em tenacidade do TENAX300® é significativo e, no caso do ensaio sem entalhe, atinge valores superiores a 360 J.

Figura 16: Energia de impacto dos aços: TENAX300®, AISI H11, AISI H11 baixo Si e AISI H13, produzidos em escala piloto, em corpos de prova sem entalhe (secção de 5 mm x 7 mm) e com entalhe em V ("Charpy V"). Todos os resultados para a direção transversal (**Mesquita, 2002**).

3.3.1.2 – VHSUPER®

O VHSUPER® foi desenvolvido com o objetivo de se obter um aço ferramenta para trabalho a quente com maior resistência à perda em dureza em alta temperatura (resistência ao revenido) em relação ao AISI H13, porém mantendo elevada tenacidade e adequadas temperabilidade e condutividade térmica. No desenvolvimento deste aço, realizou-se um estudo da influência dos teores de Cr e Mo na resistência ao revenido, no qual se identificou que o aumento do teor de Mo acompanhado de redução do teor de Cr apresenta efeito significativo no aumento da resistência ao revenido. Além disso, a redução do teor de Cr promove melhoria da condutividade térmica, revertendo assim o efeito negativo do aumento do teor de Mo **(Mesquita, 2005)**. Já o Mo é um forte formador de carbonetos nos aços. Durante o revenimento, forma carbonetos tipo M_2C ou M_6C , dependendo da temperatura ou tempo empregados. O aumento do teor de Mo neste material objetivou a melhoria da resistência a quente, dada a alta estabilidade dos carbonetos formados. Adicionalmente, este aço apresenta, assim como o aço TENAX300®, um reduzido teor de Si e P com o propósito de se obter elevada tenacidade.

3.3.1.2.1 – Dados técnicos para o aço VHSUPER®, comparativamente aos aços AISI H13, AISI H11 e DIN 1.2365.

As curvas de revenimento dos principais materiais utilizados em trabalho a quente são apresentadas na Figura 17. Os materiais com menor teor de silício possuem dureza cerca de 4 HRC menor em baixa temperatura. Considerando que as matrizes de fundição de alumínio e outras ligas não ferrosas trabalham com dureza média de 45 HRC **(NADCA, 2008)**, esta diferença não afetará o desempenho do aço. Analisando a região da curva acima de 550°C, é observada uma diferença significativa entre os materiais. Os aços VHSUPER® e DIN 1.2365 apresentam dureza mais elevada para toda faixa acima de 600°C, enquanto que os aços H11, H13 e mesmo o H11 modificado, este com maior teor de Mo, apresentam queda mais brusca nos valores de dureza. Apesar de pequena em termos relativos, a diferença de comportamento na curva da Figura 17 indica um reflexo significativo quando a dureza em função do tempo é considerada (Figura 18). Desta forma, antecipam um aumento na resistência ao revenido. Isto porque a redução na dureza

depende da temperatura e do tempo. Assim, o efeito de um pequeno deslocamento da curva da dureza para a direita, em função da temperatura, torna-se muito significativo quando considerado em função do tempo, como mostrado no item na Figura 18.

Figura 17: Curva de revenimento dos principais aços para trabalho a quente. Dados para amostras de 15 mm de diâmetro, temperadas em óleo com austenitização a 1020°C por 30 min em temperatura. O revenimento foi duplo de 2 horas para todas as temperaturas (**Mesquita, 2005**).

Figura 18: Dureza dos materiais, medida na temperatura ambiente, em função do tempo de exposição a 600°C (**Mesquita, 2005**).

A curva da Figura 18 apresenta a diminuição da dureza em função do tempo a 600°C para diferentes aços. Nota-se a queda muito mais lenta na dureza dos aços VHSUPER® e DIN 1.2365, indicando a alta resistência ao revenido. Por exemplo, para redução da dureza em 7 pontos, o tempo requerido a 600°C para o aço H13 é de 18 horas, enquanto que para o aço VHSUPER® é de 40 horas.

Uma propriedade muito importante para aumentar a vida em fadiga térmica é a condutividade térmica. A redução do teor de Cr na liga visou inicialmente aumentar esta propriedade, uma vez que se torna importante para redução do dano por fadiga térmica em aços ferramenta, por facilitar o equilíbrio térmico entre a região de trabalho e o núcleo da ferramenta (**Mesquita, 2005**). Aços com baixo teor de Cr, como o DIN 1.2365, possuem teor de Cr ainda mais baixo que o VHSUPER®, vide Figura 19. São, por isso, empregados em ferramentas submetidas a intensos choques térmicos, como forjamento em alta velocidade com refrigeração a água.

Figura 19: Condutividade térmica dos aços H13, H11 mod., VHSUPER® e DIN 1.2365 (**Mesquita, 2005**).

A tenacidade dos aços ferramenta é essencial para aplicações de fundição sob pressão. Nestas aplicações, falhas como trincas grosseiras, trincas frágeis ou trincas por fadiga térmica podem acelerar o desgaste da ferramenta, chegando a inviabilizar seu uso. A Figura 20 apresenta os resultados de impacto, Charpy “V” e impacto sem entalhe segundo **NADCA** para diferentes materiais. Observa-se que os aços TENAX300®, H11 mod. e VHSUPER® possuem tenacidade muito superior,

comparado aos usuais AISI H13, AISI H11 e DIN. 1.2365. Isto está principalmente relacionado ao efeito da redução dos teores de Si e P desses materiais.

Figura 20: Resultados de impacto sem e com entalhe Charpy-V, para os aços ferramenta para trabalho a quente, comparando os tradicionais com os modificados. Todos com dureza de 45 HRC, usinados conforme **NADCA (2008)**. As setas indicam que a esquerda encontram-se os aços tradicionais, AISI H11, AISI H13 e DIN 1,2365, e a direita, os aços modificados: AISI H11 mod, VHSUPER® e TENAX300® (**Mesquita, 2005**).

3.4 - Mecanismos de fadiga térmica em matrizes de injeção de alumínio

O problema mais comum que ocorre em matrizes na indústria de fundição de alumínio é a formação de trincas térmicas (**Person et al., 2004 / Young, 1981**). O surgimento contínuo de fissuras superficiais leva à necessidade de se reparar as matrizes, devido ao acabamento superficial inaceitável das peças produzidas. Evitar a formação de trincas por fadiga térmica é uma questão de extrema importância para a indústria de fundição de alumínio e tem grandes consequências econômicas e técnicas (**Young, 1979 / Young, março 1979 / Wang, 1997**).

É bastante conhecido que o mecanismo de surgimento de trincas térmicas é a fadiga térmica. Estas trincas são causadas pela ciclagem de temperatura na superfície da matriz, a qual é inerente ao processo de injeção de alumínio líquido na matriz (**Young, 1981**). A nucleação das trincas ocorre devido ao grande “choque”

térmico que a superfície da matriz é submetida quando é rapidamente aquecida até temperatura da ordem de 650°C e logo resfriada a 15 0°C, pela utilização da emulsão lubrificante (**Srivastava, 2004**). Também é conhecido que ambos os parâmetros de processo de injeção e as propriedades dos materiais utilizados na confecção das matrizes são de grande importância para retardar a nucleação e a propagação destas trincas.

A Figura 21 mostra quantitativamente que durante o ciclo de injeção de alumínio, a superfície da matriz aquece rapidamente até temperaturas próximas a do metal fundido, em seguida resfriando a temperatura abaixo da temperatura de trabalho da matriz.

Figura 21: Gradiente de temperatura a distâncias de 1 e 3 mm da superfície da matriz em um ciclo de aquecimento. (**Klobcar et al., 2007**)

O procedimento de injeção sob pressão consiste de um processo em que o metal fundido é injetado no interior de uma matriz de aço contendo como cavidade o negativo, com boa precisão dimensional, da peça a ser obtida, sendo que a pressão de injeção é mantida até a completa solidificação do metal. Neste processo, o metal injetado reproduz, com elevada fidelidade, detalhes finos da matriz metálica que a forma (**Howes, 1969 / Person et al., 2004 / Klobcar et al., 2007**).

Durante o processo de injeção de alumínio, as falhas mais comuns que podem ocorrer nas matrizes são (**Person et al., 2004 / Wang, 1997**): trincas superficiais de fadiga térmica, ataque/desgaste erosivo por alumínio líquido e falha catastrófica. Dentre estas possibilidades de falha, aparentemente há um consenso de que os principais fatores que determinam a vida útil de uma matriz utilizada em

processos de injeção de liga de alumínio são as trincas térmicas e a erosão pelo alumínio líquido, sendo que o primeiro é o de maior preocupação, uma vez que permite a penetração do metal injetado nestas trincas, promovendo, assim, a aderência da peça injetada. Além de estas trincas dificultarem a extração da peça, devido à aderência à matriz, o aspecto superficial da peça fica comprometido, devido aos veios protuberantes, gerando retrabalho nesta superfície, ou até mesmo refugo da peça. O segundo mecanismo, ou seja, o de erosão/ataque pelo alumínio líquido, também promove aderência da peça no interior da cavidade e está relacionado com a reação do alumínio líquido sobre a superfície da matriz de aço, formando intermetálicos Al-Fe **(Person et al., 2004)**

Considerando a formação de trincas por fadiga térmica, somente devido à ciclagem térmica, ou seja, sem carregamento externo, este mecanismo pode ser entendido considerando que, quando a superfície do material é aquecida, tem sua expansão térmica linear impedida pela região abaixo da superfície que está em temperatura mais baixa (fria), gerando tensões de compressão na superfície. Durante processo de resfriamento (retirada da peça e emulsão do lubrificante), a deformação ocorre inversamente, resultando em tensões de tração na superfície. A sucessiva repetição deste ciclo de aquecimento e resfriamento poderá resultar na formação de trincas superficiais, definindo a necessidade de reparos da cavidade em questão, ou até mesmo levar à fratura catastrófica, caso os reparos não forem realizados **(Wang, 1997 / Velay et al., 2005)**.

Além do mecanismo de fadiga puramente térmica, também temos que considerar que pode ocorrer a existência de carregamentos térmicos associados com carregamentos mecânicos externos, tais como as cargas aplicadas durante operação da matriz. Neste caso, o termo melhor empregado é o de fadiga termomecânica.

Os danos por fadiga térmica estão associados à deformação plástica que ocorre nas porções aquecidas da superfície da cavidade, as quais podem ser caracterizadas como deformações não recuperáveis mesmo após o término da ciclagem **(Person et al., 2004 / Young, 1981)**. Neste caso, devem ser considerados os efeitos da temperatura sobre as propriedades mecânicas do material, tais como a queda da tensão de escoamento e do módulo de elasticidade com o incremento da temperatura.

Devido ao contato do alumínio líquido com a superfície da matriz, ocorre a elevação da temperatura em relação ao interior da matriz, resultando em tensões superficiais de compressão. Com o aumento da diferença entre a temperatura da superfície em relação ao centro e com a queda da tensão de escoamento da superfície com a temperatura, ocorre deformação plástica da superfície. Com o resfriamento, a diferença entre as temperaturas entre a superfície e o centro diminui levando à formação de tensões de tração na superfície, que podem, ou não, gerar deformação plástica, dependendo das condições **(Person et al., 2004)**.

Naturalmente, no caso de matrizes de injeção de alumínio, deve-se considerar que o núcleo da matriz não aquece até temperaturas próximas da superfície, pois se mantém resfriada através da água que circula nos canais de refrigeração. Desta forma, se a matriz não estiver corretamente pré-aquecida no início do trabalho, a superfície será aquecida significativamente acima da temperatura do centro, gerando deformações decorrentes do estado de tensões compressivo, que podem vir a ser plásticas já no primeiro ciclo **(Malm e Norström, 1979)**, caso a diferença de temperatura entre o centro e superfície seja suficientemente elevada, de modo a intensificar o nível de tensões na superfície do material. Durante os ciclos subseqüentes, a superfície da matriz fica sujeita a tensões de compressão e tração alternadamente, que resultam em deformações plásticas. A deformação plástica é limitada devido ao endurecimento da superfície, devido ao ciclo inicial, assumindo que a temperatura da superfície não aumente após aquele ciclo e que não ocorra relaxação de tensões. Dependendo do nível de deformação envolvido, o número de ciclos necessários para iniciar as trincas pode variar de mil até centenas de milhares de ciclos. As mudanças da temperatura nas camadas superficiais têm relação direta com os níveis máximos de tensão atingidos na matriz **(Person et al., 2004 / Srivastama et al., 2004)**. Esta parte do material, durante processo de resfriamento, experimentará uma contração que será impedida tanto pelo material adjacente não aquecido como pela elevação da tensão de escoamento devido ao resfriamento dessa região da matriz.

Também deve ser notado que estas condições que envolvem elevadas temperaturas resultam em mecanismos de deterioração adicionais, como oxidação e fluência que contribuem para a origem de falhas. Adicionalmente, alterações microestruturais, tais como as ocorridas durante superevenimento, podem ocorrer na

faixa de temperatura de ciclagem térmica e contribuir para a degradação do material (Young, 1981).

Figura 22: Exemplo de peça com trincas térmicas – peça utilizada na indústria de fundição de alumínio. (Srivastava et al., 2004).

Além disso, em situações de grandes espessuras de peças injetadas, conforme pode ser observado na Figura 22, onde o tempo de injeção é longo, podem ocorrer mecanismos de fluência, e, neste caso, a taxa de deformação pode ser baixa o suficiente para induzir trincas térmicas prematuramente.

Para os processos de ciclagem térmica citados acima, a dilatação térmica é uma função do coeficiente de expansão térmica e da diferença de temperatura entre um ponto particular de interesse e da temperatura média do componente, assumindo que não há transformações de fase e nem carregamentos externos (Srivastava et al., 2004). Desse modo, considerando uma análise simplificada de tensões térmicas, baseadas na deformação elástica temos:

$$\sigma = \alpha.E.\Delta T \quad \text{(equação 1)}$$

Sendo: σ = tensão térmica, α = o coeficiente de expansão térmica linear, E o módulo elástico do material e ΔT a variação da temperatura.

Deve-se considerar que a taxa de transferência de calor variam com: a velocidade de aquecimento médio, forma geométrica, materiais envolvidos no aquecimento e com o tempo.

As condições de transferência de calor podem ser divididas em três estágios (Srivastava et al., 2004):

- (I) Transferência de calor entre o metal líquido e a matriz: controlado pelas condições de fluxo, velocidade do metal líquido, espessura da camada de óxido formada na superfície da cavidade e a forma da cavidade;
- (II) Transferência de calor entre a casca solidificada do material injetado e a matriz: controlado pela transferência de calor, considerando a condutividade térmica do espaço existente entre a peça injetada e a matriz, bem como pela fina camada sólida de alumínio e a camada de óxido lubrificante;
- (III) Resfriamento separado da peça injetada e da matriz por radiação e convecção: ocorre após a extração da peça injetada. Nesta etapa o resfriamento ocorre rapidamente, uma vez que a peça já não está mais em contato com o molde e a extração de calor é acelerada pelos canais de refrigeração e pela lubrificação do molde.

Nestas considerações, existem outras variáveis relacionadas ao processo de injeção, tais como temperatura de vazamento, temperatura da matriz, pressão de injeção, tempo de injeção entre outros. Tomando como base que os mecanismos de falha ocorrem em regiões superficiais (às vezes, em regiões subsuperficiais) dos materiais, a engenharia de superfície vem buscando atuar no sentido de melhorar as propriedades superficiais destas cavidades, para obter ganhos em desempenho do ferramental.

Em um de seus trabalhos, **Guobin Li, et al (1998) e Maln (1979)** definem a resistência à fadiga térmica através das características geométricas e de distribuição das primeiras trincas formadas por fadiga térmica inicial. A resistência à fadiga térmica seria o número de ciclos necessários para que a trinca atinja um tamanho específico. No início do processo de fadiga térmica, a trinca iniciaria como um conjunto de muitas trincas finas (malha), sendo difícil definir qual seria a trinca principal. O princípio da fadiga térmica é que uma tensão de origem térmica dá origem a uma deformação e produz a fadiga térmica por deformação. Esta trinca inicial está relacionada a diversos fatores como gradiente de temperatura, tensão de

escoamento e elevada resistência à oxidação. Deste modo, as tensões térmicas podem ser mais bem descritas através da seguinte expressão:

$$\sigma = \eta \cdot \alpha \cdot E \cdot \left(\frac{\Delta T}{1 - 2\gamma} \right) \quad \text{(equação 2)}$$

Sendo: σ = tensão térmica, η = coeficiente de constrição (redução da amplitude do processo térmico), α = coeficiente de expansão térmica linear, E = módulo elástico do material, γ = coeficiente de Poisson e ΔT a variação da temperatura.

Após alguns estudos, **Guobin Li, et al (1998)** e **Malm (1979)** verificaram, através de uma modificação da expressão de Manson-Coffin¹, derivada para descrever a trinca inicial por fadiga térmica que a resistência à fadiga poderia ser descrita pela equação 3:

$$N_f = K(\Delta T - \Delta T_o)^{-2} \quad \text{(equação 3)}$$

Onde N_f = número de ciclos para iniciar a trinca térmica, K = constante, ΔT = diferença entre a temperatura máxima e mínima do ciclo térmico e ΔT_o = diferença de temperatura crítica para início da trinca.

Segundo estes autores, quando as diferenças de ΔT são menores que a ΔT_o , a nucleação da trinca térmica em uma matriz de trabalho a quente tenderia ao infinito.

Outro modelo analítico publicado por **Malm e Norström (1979)** descreve como a fadiga térmica ocorre nas matrizes e está relacionada com os materiais utilizados para a confecção das mesmas. Neste modelo, é possível identificar propriedades indispensáveis dos aços ferramenta que estão relacionados com a fadiga térmica. Entretanto, os parâmetros de processo foram simplificados e descritos como “situação ideal”, onde os fatores tais como gradientes de temperatura que ocorrem em um ambiente real onde as matrizes são inseridas não foram considerados. Outros desenvolvimentos e trabalhos complementares

ajustaram este primeiro modelo para refletir parâmetros de processo mais realista, ou seja, tentar descrever o mecanismo de fadiga térmica em uma matriz real de injeção de alumínio.

Os esforços de combinar este rigoroso modelo com as condições práticas em uma matriz de injeção resultaram em um modelo de trabalho que melhor prediz as trincas térmicas em uma situação real. A consideração mais importante adicional foi o gradiente de temperatura sob a superfície da matriz e a flutuação de temperatura durante um ciclo de injeção. Os resultados mais interessantes deste modelo não estão nas soluções numéricas de casos práticos e sim na conclusão a respeito da influência dos parâmetros de processo e das propriedades dos aços empregados nas matrizes no processo de nucleação de trincas térmicas, parâmetros já discutidos no item 3.1 deste trabalho. Neste modelo, **Malm e Norström (1979)** relacionaram a equação clássica de Coffin-Manson¹ (N_f = número de ciclos para iniciar a fratura) e de Solomon² (da/dN), com as propriedades mecânicas dos materiais e assumindo as seguintes condições:

- (I) Prevalece um caso particular de estado plano de tensões;
- (II) O material é considerado isotrópico com comportamento elasto-plástico ideal, ou seja, não há encruamento;
- (III) Todo corpo passa de uma temperatura para outra instantaneamente, sem gradiente térmico ao longo do corpo do material.

Malm e Norström (1979) ilustraram esquematicamente os ciclos de tensão e deformação a quente de uma matriz conforme pode ser acompanhado na Figura 23.

¹Equação de Coffin-Manson: $(N_F)^c \cdot \Delta \epsilon_p = C \cdot \epsilon_f$, onde $\Delta \epsilon_p$ = amplitude de deformação plástica, ϵ_f = coeficiente de ductilidade em fadiga, c = expoente de ductilidade à fadiga ($0 < c < 1$) e C = constante ($0 < C < 1$).

²Equação de Solomon: $\frac{da}{dN} = p a (\Delta \epsilon_p)^q$, onde a = comprimento da trinca, N = número de ciclos, $\Delta \epsilon_p$ = amplitude de deformação plástica, p e q = constantes positivas.

Estes autores demonstram que estão envolvidas duas deformações elásticas correspondentes às temperaturas máxima e mínima atingidas durante os ciclos térmicos, ϵ_{e2} e ϵ_{e1} , correspondendo às deformações nas temperaturas máxima T_2 e mínima T_1 , respectivamente. Considerando que antes de começar o ciclo térmico, na temperatura T_1 , inicialmente tem-se um campo de tensões nulo. Ao iniciar-se um aquecimento até T_2 , induz-se tensões térmicas gradativamente, enquanto que a tensão de escoamento do material diminui. No ponto **A**, a tensão induzida é relaxada pela menor tensão de escoamento do material, resultando em uma deformação plástica compressiva superficial até ser atingida a temperatura T_2 . Esta etapa de aquecimento é descrita pelo segmento **OAB**.

Figura 23: Caracterização do campo tensão x deformação em ciclos de aquecimento e resfriamento. Inicia no ponto zero. σ_1 e σ_2 são as tensões de escoamento nas temperaturas T_1 e T_2 , respetivamente ($T_2 > T_1$) (Malm e Norström, 1979).

No resfriamento de T_2 para T_1 , o fenômeno segue **BCD** da Figura 23 envolvendo uma deformação plástica compressiva de magnitude ϵ_p diferente de ϵ_{p0} . Este ciclo inicial, que partiu de **O**, ao chegar em **D** pressupõe que um segundo ciclo térmico partirá do ponto **D**, ou seja, com uma tensão residual de tração. Logo, a partir do segundo ciclo, o campo de tensão versus deformação segue a sequência **DEBCD** da Figura 23.

A nucleação e o crescimento de trincas de fadiga térmica pode ser descrita segundo a equação a seguir **(Malm e Norström, 1979)**:

$$\varepsilon_p = \alpha.(T_2 - T_1) - \frac{(1 - \eta_2).\sigma_2}{E_2} - \frac{(1 - \eta_1).\sigma_1}{E_1} \quad \textbf{(equação 4)}$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica, η = coeficiente de Poisson, σ = tensão de escoamento e E = o módulo de elasticidade, e os sub-índices **1** e **2** correspondem as temperaturas **T₁** e **T₂**.

Segundo este modelo, uma alta resistência à fadiga térmica pode ser obtida em materiais com baixo coeficiente de expansão térmica, baixo coeficiente de Poisson e alta relação tensão de escoamento sobre o módulo de elasticidade. Além disto, a resistência à oxidação e tensões residuais compressivas também contribuem para uma elevação da resistência à fadiga térmica.

3.5 – Nitretação

A nitretação é um tratamento termoquímico de endurecimento superficial em que se introduz nitrogênio superficialmente no aço, na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, no campo de estabilidade da ferrita. Para os aços, as temperaturas normalmente utilizadas, variam entre 500 e 600 °C **(Thelning, 1984)**. Conseqüentemente, no processo de nitretação não ocorre nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos, quando presente também o carbono na liga ou no meio nitretante **(Thelning, 1984)**.

As principais melhorias de propriedades obtidas com o uso do tratamento termoquímico de nitretação, que se reflete em um aumento do desempenho de peças, são **(Jack e Jack, 1973)**: elevação da dureza superficial e resistência ao desgaste; alta resistência ao revenimento e elevada dureza a quente; melhoria na resistência à corrosão e elevação da resistência à fadiga.

A nitretação pode ser realizada através de três processos: nitretação a gás, nitretação líquida ou em banho de sal, e nitretação a plasma ou iônica.

O processo de nitretação produz vários microconstituintes distintos. Quando atacada e observada no microscópio ótico, estes microconstituintes se apresentam de forma característica: uma camada superficial de coloração clara formada por compostos de nitreto de ferro, seguida por uma camada de transição composta por finos nitretos de ferro e de elementos de liga, e finalmente, uma região na qual existe um gradiente de concentração de nitrogênio intersticial que diminui em direção ao material base. Estas duas últimas camadas compõem a camada de difusão. A composição da camada nitretada, como discutida acima, é formada por zonas distintas como mostrado pela Figura 24 (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**).

A camada superficial mais clara, usualmente conhecida como camada branca, pode ser apropriadamente chamada de camada de compostos. É constituída por nitretos, estruturas formadas entre o nitrogênio e elementos como ferro, cromo, vanádio, alumínio e molibdênio. Quando as concentrações situam-se entre 5,5% e 6,1% de N (em peso) os nitretos são de ferro γ' e de ferro ϵ quando em concentrações acima de 7,35% de N (em peso). Sua espessura depende do processo utilizado, do tempo e da temperatura. É esta camada que determina as resistências à fadiga térmica e mecânica. (**Totten, Howes, 1997; Thelming, 1984; Clayton, Sach, 1976**).

Figura 24: Zonas resultantes do processo de nitretação (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**).

Conforme **Clayton, 1976**, a camada branca pode levar o ferramental à quebra prematura devido à sua morfologia, que possui as seguintes características:

- a) Fase ϵ
- b) Fase γ'

De acordo com **Ferreira (2001)**, esta mistura de fases na camada branca decorre da variação do potencial nitretante encontrado no processo de nitretação a

gás. Há uma variação na taxa de dissociação da amônia à medida que a zona de compostos forma-se, pois sua formação diminui a ação catalisadora da superfície do aço e torna a dissociação da amônia cada vez mais lenta.

Conforme **Rocha (1996)** e **Ferreira (2001)**, a existência das duas fases na camada branca torna o material ainda mais suscetível a fraturas, pois há uma fraca adesão entre as fases γ' e ϵ e a expansão térmica de cada uma é diferenciada.

A camada de difusão de uma superfície nitretada pode ser descrita como a microestrutura original do material base com a resistência mecânica aumentada devido à solução sólida de nitrogênio e à precipitação de nitretos (**Jack e Jack, 1973**). Neste caso, o endurecimento por solução sólida de nitrogênio tem pouco efeito no aumento da dureza superficial, pois se obtêm uma dureza apenas levemente superior à do núcleo do material (**Alves, 2001**). Conforme **Pinedo (1995)**, quando a concentração de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade no ferro, ocorre formação de precipitados, nitretos do tipo Fe_4N e Fe_{2-3}N , intergranulares e intragranulares, muito finos e coerentes, tanto nos contornos de grão, quanto dentro da estrutura cristalina do grão (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**), gerando tensões residuais, redistribuição de carbono e formação de fases nos contornos de grão.

A zona de transição é encontrada logo abaixo da zona de difusão. É constituída principalmente pelo material do núcleo, possuindo basicamente a sua dureza.

Conforme **Abisset et al, 1998**, **Lighfoot** e **Jack e Jack, 1973**, a razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo de saturação de nitrogênio na ferrita, com a conseqüente precipitação de nitretos, introduz tensões residuais de compressão na superfície. **Chiaverini, 1987** e **Mittemeijer, E.J. & Somers, 1997**, consideram também que há uma alteração na rede cristalina, devido ao tamanho, forma e distribuição dos nitretos precipitados, o que limita o movimento de discordâncias e promove um aumento na resistência. Porém, a difusão contínua do nitrogênio e as tensões residuais de transformação são responsáveis pela redistribuição do carbono: átomos de carbono, inicialmente na matriz, difundem para regiões livres de tensões, em direção à frente de nitretação, levando à descarbonetação da superfície e à formação de uma região rica em carbono na frente de nitretação. Essa seqüência de eventos pode resultar na formação de fases nos contornos de grão da austenita prévia.

Na Figura 25 é mostrada uma representação de um perfil de dureza da camada nitretada de um aço. De acordo com **Larisch (1999)**, a profundidade da camada de difusão (ΔX) depende da concentração de nitrogênio, da temperatura e tempo de submissão do componente e de sua composição química. Há também influência dos elementos de liga que possuem afinidade com o nitrogênio (cromo, alumínio, molibdênio e vanádio), pois a presença deste faz com que o nitrogênio forme precipitados finos de nitretos superficiais e assim não seja difundido em profundidade em direção ao núcleo. A profundidade total (ΔY) aumenta com a temperatura e diminui com a concentração de elementos de liga (**Larisch, 1999**).

Figura 25 – Representação de um perfil de dureza da camada nitretada de um aço (**Lecis et al, 2006**).

O tempo de nitretação é um fator muito importante para todas as técnicas, variando de tempos longos para a nitretação gasosa a processos mais rápidos para a nitretação líquida, por exemplo. O tempo de nitretação pode ser derivado da seguinte relação (**Alves, 2001**):

$$D_n = k.t^{1/2} \quad \text{(equação 5)}$$

Sendo, D_n a profundidade da nitretação, k uma constante função da temperatura e do material e t o tempo em horas.

Basicamente, em baixas temperaturas, maior é a dureza da superfície, mas ao mesmo tempo, menor a profundidade da nitretação.

Não existe uma camada nitretada com qualidades universais, o que existe é a possibilidade de se obter uma camada nitretada adequada para cada aplicação específica. Ou seja, há aplicações onde a camada branca é desejada, e outras em que esta camada fragiliza o ferramental. Além das variáveis do processo, a composição química do material a ser nitretado influencia fortemente as características da camada nitretada.

Camadas mais profundas são desejáveis na nitretação dos aços ferramenta de trabalho a quente utilizados em mandris, matrizes de extrusão, e outras aplicações nas quais se requer maior resistência ao desgaste. No caso de ferramentas de trabalho a quente sujeitas a solicitações mecânicas severas, tais como matrizes de forjamento e de fundição sob pressão, camadas finas são mais adequadas pois não comprometem a tenacidade do aço **(Alves, 2001)**.

3.6 – Nitretação sob plasma

O processo de nitretação a plasma foi desenvolvido por Berghaus **(Edenhofer, 1974 / Thelning, 1984)** no início dos anos 30, não tendo sido continuado em função das dificuldades encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma a partir da década de 80. Neste contexto, a nitretação sob plasma de aços de baixa liga e de aços ferramenta atingiu um nível de maturidade, ampliando sua utilização industrial. Adicionalmente, no Brasil, principalmente na última década, a nitretação sob plasma vem sendo cada vez mais utilizada, devido sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, baixo custo de operação e adequação a legislação ambiental **(Balles, 2004 / Thelning, 1984)**.

A nitretação sob plasma (ou iônica) utiliza a tecnologia do plasma para introduzir nitrogênio na superfície de um metal, para então ser difundido para o interior do material. A principal vantagem dessa técnica é a atuação uniforme do plasma em toda a superfície da peça, produzindo uma camada com a espessura uniforme, mas o sucesso desse processo, deve-se, além do caráter ecológico, à vantagens como **(Edenhofer, 1974)**:

- Baixa temperatura de tratamento: é possível realizar a nitretação a plasma a temperatura de 300°C, evitando distorções de forma.
- Controle microestrutural da camada: a estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis de processo.
- Tempo de tratamento inferior ao dos processos convencionais.
- Nitretação de partes da peça: materiais isolantes e/ou metálicos podem ser utilizados como proteção contra a nitretação.
- Possibilidade de desnitratação: este processo é facilmente obtido através de um tratamento em plasma utilizando apenas hidrogênio como atmosfera em fluxo contínuo.
- Viável economicamente: o custo da energia e do gás é bem menor que nos processos convencionais.

Figura 26: Principais efeitos da colisão de íons na superfície catódica durante o bombardeio iônico: a) Átomos ou elétrons do alvo podem ser ejetados (sputtering); b) Os íons incidentes podem ser refletidos ou c) implantados no alvo (Balles, 2004).

Este tratamento é realizado a vácuo, e utiliza energia elétrica de alta voltagem para formar um plasma, através do qual os íons de nitrogênio são acelerados e bombardeados para a peça a ser nitretada – vide Figura 26. Durante processo pode ocorrer o “*sputtering*” do ferro, condensação de nitretos e adsorção do nitrogênio, impacto de íons moleculares e subsequente penetração do nitrogênio e adsorção e difusão do nitrogênio. Entre as interações que o bombardeamento de íons com a superfície do catodo, destaca-se o aquecimento da peça e limpeza da superfície através do “*sputtering*” de átomos, ejeção de elétrons secundários, presença de nitrogênio nascente na superfície do metal e introdução de defeitos cristalinos (Balles, 2004).

O modelo proposto por Kölbel, Figura 27, é o mais aceito, embora não descreva completamente o processo. Segundo este modelo, os íons formados pela ionização da mistura gasosa são acelerados em direção à superfície da peça (cátodo), produzindo o arrancamento de átomos da superfície (*sputtering*) e aquecimento da peça. Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando nitretos de ferro instáveis (do tipo FeN), que se recombina para formar nitretos mais estáveis, resultando num excesso de nitrogênio que difundirá para o interior da peça ou voltará para o plasma (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**).

Figura 27: Modelo de Kölbel. Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**).

A versatilidade do processo de nitretação sob plasma em permitir a obtenção de superfícies nitretadas com características metalúrgicas projetadas é talvez sua principal vantagem, principalmente quando comparada aos processos tradicionais (**Pinedo, 1995**). Com uma seleção adequada dos principais parâmetros de nitretação é possível combinar os nitretos formados na camada de compostos de maneira a se adaptar a superfície ao uso específico de cada componente a ser

tratado (Husmain, 1995 / Spalvins, 1989). A melhora da microestrutura, espessura da camada de compostos, microdureza e profundidade da zona de difusão dependem, fundamentalmente, do controle de quatro variáveis do processo: temperatura, composição gasosa, pressão, tempo de nitretação, além da composição química do substrato (Sun e Bell, 1992 / Rembges, 1993).

O controle da composição gasosa reside na possibilidade de gerar plasmas a partir de misturas controladas de nitrogênio, hidrogênio, argônio e metano. A Figura 28 apresenta diferentes configurações obtidas na camada nitretada conforme se varia a composição da mistura gasosa utilizada na nitretação a plasma. Observa-se que uma elevação da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa leva à formação da camada de compostos e controla qual o tipo de nitreto que a compõe. A adição de metano ao gás estabiliza o nitreto tipo ϵ (Sun e Bell, 1992). Diante desta informação, é possível, através do controle preciso da concentração de nitrogênio na mistura gasosa, obter uma superfície nitretada sem a presença de camada de compostos ou controlar qual o nitreto será formado nesta camada, direcionando assim, as propriedades da superfície para as diferentes solicitações. Também se deve atentar para o fato de que o tempo de nitretação também influencia na formação ou não da camada de compostos.

Figura 28: Relação entre a camada nitretada obtida e a mistura gasosa utilizada na nitretação a plasma (Metals Handbook, vol 4 – 1991).

O tempo de nitretação, como já mencionado, influencia o perfil de microdureza e profundidade da camada nitretada. A Figura 29 mostra o endurecimento da camada nitretada em um aço ferramenta AISI H13, nitretado sob

plasma, para diferentes tempos de nitretação. Como pode ser observado, quanto maior o tempo, maior será a profundidade de nitretação. A forma dos perfis de endurecimento depende da quantidade, tamanho e distribuição dos precipitados formados na zona de difusão, e o endurecimento diminui gradualmente em direção ao núcleo devido à diminuição do teor de nitrogênio difundido **(Haberling e Rasche, 1992)**.

Figura 29: Perfis de endurecimento da camada nitretada em função do tempo de nitretação para o aço ferramenta AISI H13 nitretado sob plasma **(Haberling e Rasche, 1992)**.

3.7 – Efeito da composição química do aço na nitretação

O teor de elementos de liga nos aços afeta diretamente a difusão do nitrogênio. A profundidade da camada nitretada está diretamente ligada à quantidade de elementos formadores de nitretos no substrato. Quanto mais elementos de liga, menor a profundidade da camada e maior a dureza. Alumínio, titânio, cromo, molibdênio e vanádio apresentam nesta ordem, maior efeito de endurecimento superficial pela formação de nitretos **(ASM Handbook, 1996 / Martins, 2001)**.

Embora, em temperaturas adequadas, todos os aços sejam capazes de formar nitretos de ferro na presença de nitrogênio nascente, os resultados são mais favoráveis para aços que contenham um ou mais elementos de liga formadores de

nitretos, tais como alumínio, cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio (**Metals Handbook, vol 8 - 1973**).

Figura 30: (a) Efeito da adição de elementos de liga na dureza após nitretação, num aço 0,25% C, 0,30% Si, 0,70% Mn; (b) Efeito da adição de elementos de liga na profundidade de nitretação de um aço (**Thelning, 1984**).

Ao se avaliar o resultado de um tratamento de nitretação, deve-se analisar a camada nitretada formada, considerando os aspectos da espessura da camada e perfil de dureza da mesma.

A Tabela 2 mostra os principais nitretos e carbonetos formados nos aços ferramentas e, também, algumas propriedades dos mesmos. A partir da estrutura e dos valores de temperatura de fusão, é possível determinar a estabilidade destes precipitados na matriz.

O alumínio, sendo um forte formador de nitreto, apresenta efeito acentuado no aumento da dureza da camada nitretada de aços que o contenham em teores entre 0,5 e 1,50% em peso (**Thelning, 1984**). Nestes aços, o perfil de dureza da camada é caracterizado por valores elevados de dureza próximos à superfície que decrescem rapidamente até o material base. Portanto, o efeito deste elemento é a obtenção de uma camada extremamente dura, da ordem de 1300 HV, porém com uma pequena redução na profundidade atingida (**Thelning, 1984**). Pela análise da Figura 30, pode-se observar que os melhores resultados são obtidos com a classe

de aços que contém aproximadamente 1% de alumínio (*Nitralloys*) (**Bullens, 1948**), pois além de boa dureza, apresenta uma pequena diminuição da profundidade da camada nitretada

Tabela 2: Nitretos e carbonetos dos principais elementos de liga utilizados (**Jack e Jack, 1973**).

	Ti	Al	Cr		Fe		Nb		V		Mo
Fórmula do Nitreto	TiN	AlN	Cr ₂ N	CrN	Fe ₄ N	Fe _{2,3} N	Nb ₂ N	NbN	VN	V ₂ N	MoN
Estrutura	Cúbica B1	Hexagonal Simples	Hexagonal Compacta	Cúbica	CFC	Hexagonal Compacta	Hexagonal Compacta	Hexagonal Simples	Cúbica B1	Hexagonal Compacta	CCC
Temperatura de Fusão (°C)	2950	2200	-	1450	700		2400	2050	-	-	1750
Dureza (HV)	1900	1400	1570	1083	700		1720	1396	1520	1900	1530

O titânio e o cromo também são utilizados para aumentar a dureza da superfície, por serem fortes formadores de nitretos, porém a profundidade da camada nitretada diminui quando se aumentam os teores destes elementos (principalmente o titânio), conforme pode ser visto na Figura 34. Essa menor profundidade de camada deve-se à forte ligação que estes elementos têm com o nitrogênio (ver Tabela 2).

O molibdênio, além de ser um forte formador de nitretos, também contribui para a redução do risco da fragilização do revenido na temperatura de nitretação (**Bullens, 1948**). O vanádio, por sua vez, auxilia na tenacidade e controla o crescimento dos grãos (**Bullens, 1948**). Quanto à dureza e à profundidade da camada, estes dois elementos têm pouca influência.

Apesar de não estar presente no gráfico, o silício também possui influência sobre a profundidade da camada nitretada, como foi apontado pelo trabalho do **Schneider (2007)**, sendo que, aços com baixa concentração deste elemento apresentam camadas nitretadas com maior profundidade de penetração (**Thelning, 1984**).

A presença do carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a camada de difusão. Este aumento de espessura da camada

de compostos é justificado pela formação da fase ϵ que possui uma maior faixa de solubilidade que a fase γ' tornando-se um carbonitreto de ferro. Quanto à camada de difusão, ela é diminuída pelo retardamento da difusão do nitrogênio, provocado por um estágio anterior a formação de nitretos (**Bullens, 1948**). Sendo assim, aços com baixo teor de carbono favorecem a difusão do nitrogênio e a elevação da dureza, pois os elementos de liga poderão se ligar ao nitrogênio ao invés de formarem carbonetos com o carbono presente no material. Uma vez que a precipitação dos carbonetos se inicia preferencialmente nos contornos de grãos, forma-se uma forte barreira nestes locais, onde o efeito de retardamento da difusão do nitrogênio é acentuado devido à formação de nitretos e carbonitreto nos contornos de grãos (**Franco, 2004**).

Figura 31: Efeito do carbono e da microestrutura do aço na dureza da camada nitretada (**Thelning, 1984**).

A Figura 31 apresenta o efeito do carbono na camada nitretada de um aço nas condições temperado; temperado e revenido; e temperado, revenido e descarbonetado. Observa-se que a maior dureza foi obtida para o aço descarbonetado, o que se deve a eliminação do carbono da superfície, pois os elementos de liga que anteriormente estavam na forma de carbonetos, ficam disponíveis para a formação de nitretos na presença de nitrogênio. Enquanto que no aço revenido, os elementos estão ligados ao carbono devido à precipitação de carbonetos, o que explica a menor dureza da camada nitretada.

A Figura 32 mostra a variação da espessura da camada de compostos e da profundidade da camada de difusão em função do teor de carbono. Até certa

quantidade, o carbono não influencia na difusão do nitrogênio, não interferindo no crescimento da camada de compostos, nem na camada de difusão. No entanto, acima de uma quantidade, a competição entre os átomos intersticiais, carbono e nitrogênio, resulta em variação da cinética de difusão do nitrogênio. O carbono dificulta a difusão do nitrogênio, provocando o seu acúmulo na superfície. Um estágio inicial de dissolução dos carbonetos pelo nitrogênio para formação de carbonitretos também contribui para o retardamento da difusão do nitrogênio. Em conseqüência, o carbono aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a camada de difusão (**Sho e Lee, 1980**).

Figura 32: Influência do teor de carbono na espessura: (a) camada branca e (b) camada de difusão. (**Sho e Lee, 1980**)

Sun e Bell (1997) mostraram que a formação da camada de compostos não é influenciada somente pela temperatura de nitretação, tempo ou pelo teor de carbono. É também influenciada pelos teores dos elementos de liga. A Figura 33 mostra como os elementos formadores de nitretos, cromo e molibdênio, deslocam a curva potencial para cima, aumentando o período de incubação para a formação dos nitretos de ferro.

Aços ferramenta ligados ao cromo, tais como os H11, H12 e H13, apresentam elevada resistência no núcleo e uma camada superficial nitretada de alta dureza, uma excelente combinação para aplicações envolvendo solicitações severas de impacto e carregamento. A camada obtida é relativamente fina, o que reflete o efeito retardante do alto teor de cromo na penetração do nitrogênio (**Metals Handbook, vol 4 – 1991**).

Figura 33: Influência do teor de elementos de liga na posição das curvas potencial início de formação de camada branca (Sun e Bell, 1997).

3.8 – Efeito da atmosfera de nitrogênio na superfície do material

Além da presença dos elementos de liga, o potencial de nitrogênio na atmosfera nitretante presente na superfície do material afeta significativamente o resultado do processo de nitretação (Lehrer, 1930). Quando aumentamos a quantidade de nitrogênio livre na superfície, o aumento da pressão desloca o equilíbrio, havendo maior incorporação de nitrogênio no aço como um todo. O aumento da pressão parcial de N_2 não só aumenta o teor de nitrogênio incorporado ao aço como também estabiliza nitretos em uma dada temperatura. A diferença existente entre a formação e a não formação de nitretos tem importância nos mecanismos de dissociação de nitrogênio na superfície do aço, bem como na cinética de transporte de nitrogênio para o interior do material (Reed-Hill, 1982 / Shewmon, 1990 / Porter, 1985).

O diagrama de Lehrer (Lehrer, 1930), Figura 34, permite entender como pode ser realizado o controle sobre a metalurgia da superfície nitretada utilizando como variável a pressão parcial de nitrogênio, ou do potencial de nitretação. Nas temperaturas usuais de nitretação, linha tracejada, o equilíbrio de fases depende do potencial de nitrogênio de forma que um aumento na pressão parcial de nitrogênio ou da atividade do nitrogênio dissolvido desloca o equilíbrio de Fe- α para nitreto tipo γ' e de nitreto γ' para de nitreto tipo ϵ .

Figura 34: Diagrama de Lehrer (Lehrer, 1930).

Complementar ao Diagrama de Lehrer, o diagrama de fases Ferro-Nitrogênio (**Metals Handbook, vol 8 - 1973**), Figura 35, mostra que a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita é da ordem de 0,1 % em massa. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa esse limite de solubilidade, ocorre a precipitação de compostos intermediários, denominados nitretos. O primeiro nitreto a se formar é denominado de γ' , de estequiometria Fe_4N , com reticulado cristalino Cúbico de Face Centrada e com uma composição de nitrogênio próxima de 5,9% em massa, estável até a temperatura de 680°C. Caso o teor de nitrogênio exceda o valor de 6,1% em massa, ocorre a precipitação simultânea do nitreto ϵ , de estequiometria $Fe_{2-3}N$, com estrutura cristalina Hexagonal Compacta. Para teores de nitrogênio acima de 8%, o único nitreto presente será o tipo ϵ . No ferro pode ocorrer a precipitação do nitreto metaestável α'' (**Pinedo, 2004**). A precipitação destes nitretos ocorre de duas formas:

- (i) na formação da camada de compostos, que se situa na superfície mais externa do material e
- (ii) na zona de difusão, onde estes nitretos se precipitam de forma intragranular fina e homogênea e na forma de nitretos intergranulares.

Figura 35: Diagrama de fases do sistema Fe-N (**Metals Handbook**, vol. 8 - 1973).

A Tabela 3 apresenta as fases presentes no diagrama de equilíbrio Fe-N, apontando a fórmula e solubilidade máxima de nitrogênio, para a temperatura de 500°C.

Tabela 3: Fases presentes no sistema Fe-N e solubilidade máxima do nitrogênio a 500°C (**Jack e Jack**, 1973).

Fase	Fórmula	Rede de Bravais	Tamanho da célula unitária, Å	N, %-at	N, % em massa
Ferrita (α)	Fe	CCC	$a=2,8664$	0,4	0,10
Austenita (γ)	Fe	CFC	$a=3,572$	11	2,8
α''	Fe_{16}N_2	Tetragonal	$a=5,72$ $c/a=1,10$	11,1 (a 200°C)	2,8 (a 200°C)
γ'	Fe_4N	CFC	$a=3,795$	20	5,77-5,88
ϵ	Fe_{2-3}N	Hexagonal compacta	$a=2,764$ $c/a=1,599$	18 a 32	7,5-11,0
ζ	Fe_2N	Ortorrômica	$a=5,530$ $b=4,480$ $c=4,425$	33,3	11,14

A Figura 36 apresenta as estruturas cristalinas para cada fase presente no diagrama de equilíbrio Fe-N.

Figura 36: Estruturas cristalinas das fases presentes no Diagrama Fe-N. (a) ferrita (CCC) e austenita (CFC); (b) α' - Fe_{16}N_2 ; (c) γ' - Fe_4N ; (d) ϵ - $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$; (e) ξ - Fe_2N . (Jack e Jack, 1973)

Na nitretação, se supusermos que ao entrar em contato com a atmosfera nitretante, a superfície do aço atinja um teor de nitrogênio de equilíbrio C_s e que no decorrer do tratamento o nitrogênio seja transportado por difusão para o núcleo do material, pode-se obter a variação de concentração de nitrogênio com o tempo utilizando a Segunda Lei de Fick (equação 6):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{equação 6})$$

Cuja solução depende da definição de condições de contorno. Para um sistema “infinito” de composição química superficial constante, as condições de contorno são:

$$x > 0, t = 0 \rightarrow C = C_0$$

$$x = 0, t > 0 \rightarrow C = C_s$$

E a solução é dada por:

$$C_{(x,t)} - C_0 = \frac{C_s - C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{(equação 7)}$$

A equação (7) é a solução para a equação de difusão nos casos em que todo o nitrogênio se encontra em solução, ou seja, na ausência de precipitados.

Sempre que o potencial de nitretação, dado pela atividade de nitrogênio no aço, exceder o potencial de equilíbrio com nitretos, estes podem se formar na superfície do aço. Os diagramas de fases, Figuras 34 e 35, mostram em que condições de pressão, temperatura e composição química o fenômeno ocorre.

Analizando a cinética de nitretação de aços ligados, considera-se que a concentração de nitrogênio em uma dada temperatura é função do tempo e pode ser calculada utilizando as equações de difusão para o nitrogênio. A taxa de nitretação depende: do grau de interação (forte, médio ou fraco) entre o elemento de liga e o nitrogênio, da facilidade para a nucleação e crescimento de precipitados, do teor de elemento de liga presente, do potencial de nitretação do gás e da temperatura.

Em 1973, **Jack e Jack (1973)** propôs um modelo para a reação de nitretação com formação de precipitados baseado em modelos de oxidação interna em que a profundidade de nitretação é dada por:

$$\xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]} Dt \quad \text{(equação 8)}$$

Onde:

- ξ é a profundidade
- $[N]$ é a concentração atômica de nitrogênio na superfície
- $[X]$ é a concentração atômica do elemento de liga no aço
- r é a relação entre as concentrações atômicas de N e X no nitreto e
- D é a difusividade do nitrogênio na matriz metálica.

Essa relação é claramente respeitada pela ligas que contém elementos de liga com forte interação com o nitrogênio e deixa claros os efeitos sobre a cinética de

introdução de nitrogênio na superfície do aço, da relação entre concentração atômica de nitrogênio e elemento de liga no nitreto e da concentração atômica de elemento de liga no aço. Quanto maior for a concentração de nitrogênio na superfície maior será a profundidade de nitretação. Ao contrário, quanto maior for a relação entre concentrações atômicas de nitrogênio e elemento de liga no nitreto menor será a profundidade de nitretação. O Cromo é um elemento que apresenta interação moderada com o nitrogênio $\Delta H_{\text{formação}} = -30 \text{ kcal/mol}_{\text{nitreto}}$ e ao se utilizar o modelo deve-se considerar algumas restrições: os produtos de solubilidade K_{CrN} e $K_{\text{Cr}_2\text{N}}$ para a precipitação de CrN e Cr_2N não são desprezíveis. Em condições de temperatura e pressão de nitrogênio nas quais ocorre precipitação, uma parte do nitrogênio absorvido na superfície é parcialmente consumida na formação dos precipitados e a outra se difunde, embora não tão intensamente, para o interior do material.

3.9 – Tensão residual

Analisando-se uma barra de metal deformada elasticamente sob uma tensão uniforme, a tensão aplicada é obtida dividindo-se a força aplicada pela área da seção transversal. Se esta força externa for removida, a tensão aplicada desaparece, e a barra retoma suas dimensões anteriores à aplicação da tensão. Porém, existem algumas operações que podem ser realizadas em uma peça de metal, que a deixam sob tensão mesmo após todas as forças externas serem removidas. Esta parcela de tensão, que permanece na ausência de forças externas, é chamada tensão residual. Tensões residuais podem surgir nos materiais em quase todas as etapas do processamento, como, por exemplo, quando um material é submetido a um tratamento térmico ou processo de usinagem **(Noyan, 1987)**.

Em todo corpo livre, o equilíbrio de tensões deve ser mantido, o que significa que a presença de tensões residuais de tração no componente é balanceada por tensões de compressão em outra região do corpo. As tensões residuais de tração na superfície de um componente são geralmente indesejáveis, já que podem contribuir para a falha por fadiga e para o aparecimento de trincas superficiais. As tensões residuais de compressão nas camadas superficiais são geralmente benéficas, já que aumentam a resistência à fadiga e a resistência à corrosão sob tensão **(Costa et al, 2010)**.

A literatura sugere que o processo de nitretação atinge uma considerável profundidade de endurecimento e contém tensões residuais compressivas **(Koložsváry et al., 2002 / Hirsch et al., 2004 / Djeghlal et al., 2003 / Arimoto, 2008)**. A presença de tensões residuais compressivas na superfície de um componente é um fator que reduz a chance de iniciação de trincas de fadiga mecânica e, conseqüentemente, de fadiga térmica **(Costa et al, 2010)**.

3.10 – Tensão residual em peças nitretadas

Um número limitado de artigos aborda o problema das tensões residuais na nitretação. A maioria dos dados da literatura refere-se às tensões residuais na camada de difusão, e, geralmente, está relacionada à nitretação gasosa. As tensões residuais relacionadas à camada de compostos raramente são consideradas. Essas tensões residuais ocorrem devido a variações de volume durante a formação de diferentes fases na camada de compostos.

As principais causas de tensões residuais estão ligadas a variações volumétricas na camada superficial da peça nitretada devido aos seguintes fatores **(Koložsváry et al., 2002 / Hirsch et al., 2004 / Djeghlal et al., 2003 / Arimoto, 2008)**:

(a) Tensões elásticas na rede

- Nitrogênio difundido na matriz – distorção da rede cristalina;
- Precipitação de diferentes nitretos na camada de difusão – os nitretos formados possuem volume molar (tamanho, forma e tipo de interface) maior que a matriz;
- Formação de nitretos de ferro na camada de compostos;
- Descarbonetação da camada de difusão.

(b) Tensões que surgiram no resfriamento, devido à diferença de expansão térmica

- Diferenças de contração térmica entre a camada nitretada e o substrato durante o resfriamento;
- Diferentes coeficientes de expansão térmica entre os precipitados e a matriz.

Portanto, as tensões residuais aumentam com o aumento do teor de nitrogênio, devido ao maior número e volume dos precipitados formados.

A composição do material e os parâmetros do processo influenciam a ocorrência de tensões residuais no aço nitretado. A composição do aço influencia não apenas os precipitados, como também o comportamento do nitrogênio na camada de difusão. Aços contendo grande quantidade de elementos fortemente formadores de nitretos, tais como alumínio, cromo, e titânio, além de formar uma camada nitretada de elevada dureza (como mostrou o item 3.9) também promovem elevada tensão residual. Existe uma correlação entre a dureza e o nível de tensão residual da camada (**Kolozsváry et. al., 2002**). Além disso, quanto maior o teor de carbono, maior o nível de tensões residuais compressivas (**Kolozsváry et. al., 2002**). Este efeito pode ser mais bem observado na Figura 37.

Figura 37 – Aumento do nível de tensão residual em função da maior quantidade de elementos formadores de nitretos (**Kolozsváry et. al, 2002**).

A temperatura de nitretação tem importante efeito sobre as tensões residuais, pois influencia a taxa de difusão e a formação de precipitados (**Kolozsváry et. al., 2002**). Medidas de tensão residual durante o processo de nitretação revelaram importantes valores não só da relaxação da tensão, mas da deformação plástica durante a nitretação, além disso, os parâmetros do processo introduzem tensões residuais na camada composta e de difusão. O processo de resfriamento pode ser

considerado um importante passo na geração das tensões residuais na camada composta, em virtude das tensões criadas na camada de difusão durante a nitretação. A Figura 38 mostra a influência geral da temperatura do tratamento e o valor da tensão residual. As linhas tracejadas indicam os valores médios de temperatura e da tensão residual ao longo da camada nitretada.

Figura 38: Influência da temperatura no perfil de tensões residuais (Koložsváry et al., 2002).

Figura 39 – Influência do tempo no perfil de tensões residuais (Koložsváry et al., 2002).

O tempo de nitretação também influencia o perfil de tensões residuais. Longos tempos de nitretação resultam numa redução dos valores de tensão residual para todas as distâncias a partir da superfície, e no deslocamento do valor máximo de tensão residual para mais longe da superfície. O processo simultâneo de geração e relaxação de tensões explica este fenómeno, pois a relaxação predomina em tempos mais longos de tratamento. A distância, a partir da superfície, na qual a tensão residual torna-se nula, também é aumentada, indicando o crescimento da camada de difusão (**Hirsch et al., 2004 / Arimoto, 2008**). O efeito do tempo de nitretação no perfil de tensões é apresentado na Figura 39.

3.11 – Estudos de fadiga térmica em aços nitretados

Conforme discutido nos itens anteriores, a fadiga térmica representa uma dos mais importantes componentes de tensões que surgem durante o processo de fundição sob pressão de alumínio (**Pellizzari, 2001**). Para aumentar a vida útil da matriz, muitos estudos foram realizados, principalmente sobre a escolha correta do tipo e qualidade do aço, tratamento térmico e, recentemente, tipos de tratamento de superfície (**NADCA, 2009**). A extensão da vida útil não somente reduz o custo de produção de cada peça injetada, como também eleva o nível de produtividade.

Alguns dos benefícios do processo de nitretação sob plasma já foram estudados, principalmente os relacionados ao aumento da resistência ao desgaste/adeseção e resistência à fadiga mecânica (**Birol, 2011**). Nestes estudos verificou-se que a elevação da dureza superficial e a presença de tensões residuais de compressão atuavam benéficamente para retardar a nucleação de trincas, erosão/ataque do alumínio e desgaste nas regiões dos canais de alimentação. Poucos estudos foram realizados para mensurar o impacto que o processo de nitretação proporciona na resistência a fadiga térmica (**Pellizzari, 2001**). **Spies (1983)** comentou em seu trabalho que materiais nitretados contendo camada de compostos não apresentavam bons desempenhos quando submetidos à ciclagem térmica, uma vez que a camada de compostos era responsável por facilitar a nucleação de trincas, devido à sua natureza frágil, conforme pode ser visto na Figura 40. **Spies (1983)** também descreveu que as trincas, após serem nucleadas, ficavam limitadas na camada nitretada, não se propagando no material base. Baseado neste estudo,

Spice (1983) concluiu que a resistência à fadiga térmica em materiais nitretados seria determinada pela tenacidade, espessura da camada nitretada, ausência de camada de compostos e do estado de tensões existentes na camada nitretada. O estado de tensões residuais de compressão combinado com o aumento da resistência a quente da camada de difusão eram base para o incremento da resistência a fadiga térmica (**Spice, 1983**).

Figura 40: (a) Imagem de uma camada nitretada em aço AISI H13, sendo composta por filme de óxidos (provenientes do processo de pós-oxidação – cor cinza), camada de compostos (cor branca) e camada de difusão. (b) Note a presença de filme de nitretos, contínuos, nos contornos de grãos (**Birol, 2011**).

Alguns autores (**Pellizzari, 2004**), dizem que a base dos processos de nitretação e de recobrimentos para aumentar a resistência à fadiga térmica está relacionada ao elevado nível de tensões residuais de compressão inserido na superfície do material durante processo de nitretação ou de recobrimento, e à alta dureza a quente que retardam a nucleação e crescimento das trincas. Adicionalmente, alguns trabalhos, principalmente os realizados pelo **Pellizzari (2001 e 2004)**, comentam que as causas de falhas prematuras em camadas nitretadas ou

revestidas, quando submetidas à ciclagem térmica, devem-se à diferença de coeficientes de expansões térmicas existentes entre a superfície modificada e o material base, principalmente quando a diferença de temperaturas for grande (**Birol, 2011**) – vide Figura 41. Na Figura 41 é possível verificar um efeito interessante, conforme já discutido anteriormente: ao se aumentar a temperatura na superfície da matriz/molde, há a formação de tensões de compressão. Ao se reduzir a temperatura superficial, é verificada a presença de tensões de tração.

Figura 41: (a) variação da temperatura durante ciclagem térmica; (b) Variação da temperatura entre a superfície do material que está em contato direto com o alumínio em relação a outra região que não entra em contato (menor temperatura; (b) tensões térmicas geradas no processo (**Birol, 2011**).

Figura 42: (a) aparato experimental montado por Birol (2011); (b) aparato experimental montado por Klobcar (2011); (b) aparato experimental montado por Person (2004).

Para a avaliação da resistência à fadiga térmica, alguns autores utilizaram diferentes aparatos experimentais, tais como:

- **Birol (2011)**: aquecimento por chama na região contendo a presença de camada nitretada e resfriamento ao ar forçado – vide Figura 42-a;
- **Klobcar (2011)**: aquecimento direto em banho de alumínio líquido e resfriamento em água – vide Figura 42-b;
- **Person (2004)**: aquecimento por indução e resfriamento por ar forçado – vide Figura 42-c.

No trabalho realizado por **Birol (2011)**, os resultados encontrados não foram bons, visto que os materiais nitretados apresentaram menor resistência à fadiga térmica, quando comparados aos materiais somente temperados e revenidos. **Birol (2011)** atribuiu este baixo desempenho à microestrutura apresentada pela camada nitretada, que continha camada de compostos, conforme Figura 40, confirmando os resultados já encontrados por **Spice (1983)**.

Já o trabalho realizado por **Klobar (2011)**, foi verificado uma maior vida do material nitretado quando comparado ao material somente temperado e revenido. **Klobar (2011)** atribui este fato ao efeito combinado do aumento da dureza local e do aumento da resistência ao ataque do alumínio.

O trabalho do **Person (2004)**, apesar de apresentar um aparato experimental bastante interessante, com diversos controladores de ciclo térmico e medições de tensões residuais, foi apenas realizado para comparar os aços para trabalho a quente, porem sem processo de nitretação. Neste trabalho verificou-se que a resistência a quente do material possui influência positiva para incrementar a vida em fadiga térmica, retardando não somente a nucleação das trincas, como também reduzindo a sua profundidade e distribuição.

4- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Metodologia

O fluxograma do processo, mostrando resumidamente os tratamentos e ensaios realizados é apresentado na Figura 43.

Figura 43: Fluxograma do processo utilizado no presente trabalho.

4.2 – Materiais

Os materiais utilizados como substratos neste trabalho foram os aços ferramenta para trabalho a quente, VH13ISO[®] (similar ao AISI H13), TENAX300[®] (similar ao AISI H11 modificado) e o VHSUPER[®] (similar ao AISI H10, com modificado), fornecidos pela empresa Villares Metals S.A. As amostras de VH13ISO[®] partiram de bloco com dimensão, 500 x 600 mm, o TENAX300[®], bloco de 400 x 700 mm e VHSUPER[®], bloco de 260 x 350 mm, e serão apresentados conforme seus nomes comerciais. As composições químicas dos materiais estudados encontram-se descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Composições químicas dos materiais estudados. Porcentagem em massa e balanço em Fe.

Aço	Similaridade	C	Si	P	Mn	Cr	Mo	V	Ni
VH13ISO [®]	AISI H13	0,38	0,95	0,024	0,37	5,17	1,28	0,84	0,16
TENAX300 [®]	AISI H11 Mod	0,34	0,35	0,01	0,23	5,14	1,33	0,42	0,06
VHSUPER [®]	AISI H10 Mod	0,33	0,31	0,01	0,30	3,69	2,44	0,47	0,09

4.3 – Corpos de prova para caracterização do processo de nitretação

Para caracterização de diferentes processos de nitretação (perfil de dureza, microestrutura, tensão residual e difração de raios-x), foram preparadas no total 24 amostras, sendo 8 para cada tipo de material, com dimensões 20 x 50 x 80 mm. Estas amostras receberam acabamento por retífica. Detalhes do tratamento térmico vide item 3.4 deste trabalho.

Figura 44: Corpo de prova para caracterização do processo de nitretação.

4.4 – Ciclo de tratamento térmico

O tratamento térmico de têmpera das amostras foi realizado em forno à vácuo marca Rübig (Figura 45), com dimensões de câmara 600 x 900 x 900 mm, com aquecimento por resistência de grafite e resfriamento com pressão de nitrogênio de 6 bar. Os corpos de prova foram uniformemente distribuídos em um cesto de aço inoxidável e um corpo de prova de sacrifício foi inserido na carga para a inserção de dois termopares, tipo K, para acompanhamento e registro das temperaturas. Os termopares foram inseridos no núcleo e superfície do material. Foi utilizada temperatura de austenitização de 1020°C e tempo de encharque de 30 minutos.

O processo de revenimento foi realizado imediatamente após término do processo de têmpera. As amostras foram revenidas em um forno AICHELIN, com

atmosfera neutra (inserção de nitrogênio), dimensões 600 x 1000 x 1000 mm (Figura 45). Foi realizado triplo revenimento, a 610°C, mantendo em temperatura duas horas, objetivando dureza de 44-46 HRC. O ciclo de tratamento térmico utilizado visou obter dureza usual em aplicações de grandes matrizes para fundição sob pressão de alumínio e ao mesmo tempo permitir a manutenção da dureza do substrato após os processos de nitretação, realizados posteriormente **(NADCA, 2008)**.

Figura 45: Da esquerda para a direita há o forno a vácuo utilizado para tratamento de têmpera e o forno com atmosfera neutra utilizado para tratamento de revenimento das amostras. **(Centro de Serviço de Tratamento Térmico – CSTT - Villares Metals S.A.)**

4.5 – Nitretação sob plasma

O tratamento termoquímico de nitretação foi realizado no equipamento da marca Rübig, mostrado na Figura 46. Com dimensões internas úteis de 1.000 mm de diâmetro e altura de 1.800 mm e capacidade de até 5.000 kg, este equipamento possui como características principais, uma fonte de tensão pulsada, como solução para problemas de abertura de arco e redução do efeito de catodo oco. Outra característica também importante, no ponto de vista tecnológico, é a presença de uma câmara com paredes aquecidas, opção importante para reduzir a intensidade de plasma necessária ao processo e assegurar o melhor perfil térmico no interior do forno.

Figura 46: Equipamento de nitretação sob plasma utilizado para o presente trabalho. (Centro de Serviço de Tratamento Térmico – CSTT - Villares Metals S.A.)

Antes de iniciar o tratamento, as amostras foram lixadas até lixa 600# e limpas com álcool etílico 94%.

Foram realizados tratamentos de nitretação para diferentes tempos (3 ½, 6 e 8 ½ horas), temperaturas (480, 520 e 560°C) e diferentes composições de atmosfera gasosa (5% N₂ + 95% H₂, 20% N₂ + 80% H₂ e 40% N₂ + 60% H₂). O objetivo de cada condição foi obter camadas nitretadas de diferentes estruturas e espessuras.

A sequência do processo utilizado foi: aquecimento, *sputtering*, nitretação e resfriamento. O resfriamento foi realizado no interior do equipamento, sob vácuo, até temperatura ambiente.

Tabela 5: Condições de nitretação realizadas. Para cada condição foi estudado o efeito do tempo, da temperatura e da composição da atmosfera gasosa.

Materiais	Atmosfera Gasosa	T (°C)	t (h)	Atmosfera Gasosa	T (°C)	t (h)	Atmosfera Gasosa	T (°C)	t (h)
TENAX300 [®] VH13ISO [®] VHSUPER [®]	5%N ₂ 95%H ₂	520	6	20%N ₂ 80%H ₂	480	6	40%N ₂ 60%H ₂	520	6
					520	8 ½			
						3 ½			
						6			
					560	8 ½			
						6			

A Tabela 6 apresenta os ciclos de nitretação realizados para os materiais em estudo. Para cada condição, as amostras de VH13ISO[®], VHSUPER[®] e TENAX300[®] foram tratadas juntamente. Conforme pode ser observado na Tabela 6, a pressão, tensão entre os eletrodos, tempo de pulso e tempo de parada do pulso foram mantidos constantes para todas as condições.

Tabela 6: Parâmetros utilizados na nitretação das amostras.

Tempo	3 ½, 6 e 8 ½ horas
Temperatura	480, 520 e 560°C
Atmosfera Gasosa	5%N ₂ 95%H ₂ , 20%N ₂ 80%H ₂ e 40%N ₂ 60%H ₂
Pressão	3,5 mbar
Tensão entre os eletrodos	520 V
Duração do pulso	100 µs
Tempo de parada do pulso	500 µs

Seis amostras em aço VH13ISO[®] foram submetidas ao ciclo de nitretação a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa de 20% N₂ + 80% H₂, e posteriormente expostas à temperatura de 600°C por tempos de 30 minutos, 2, 5, 10 e 100 horas, para avaliar como as tensões residuais presentes na camada nitretada seriam aliviadas quando submetidas em elevada temperatura e por tempos longos. Uma amostra foi conservada para estudo das tensões residuais iniciais da peça.

4.6 – Análise de tensão residual por difratometria de raios-X

Para se obter o perfil de tensão residual da camada nitretada, é necessário remover material, em diferentes níveis de profundidade, para tornar possível a tensometria em profundidades cada vez maiores. Para tal procedimento, todos os processos mecânicos de remoção de material tendem a introduzir tensões residuais. Para este estudo, a remoção eletroquímica foi o método mais adequado de preparação de superfície para tensometria por difração de raios X, pois não influencia o estado de tensões do material.

O polimento eletrolítico foi realizado com em um equipamento da marca Rigaku, utilizando uma corrente direta de 0,6 A (vide Figura 47). A solução eletrolítica utilizada foi: cloreto de amônia (0,25 kg), glicerina (0,60 L) e água destilada (1,15 L). Os tempos de polimento eletrolítico utilizados na preparação da

superfície das amostras foram 0 (sem polimento), 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420 e 600 segundos, conforme mostrado na Figura 48.

Figura 47: (a) Realização do polimento eletrolítico para preparação dos campos para medida de tensão residual. (**Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals S.A.**); (b) Foto de uma das amostras nitretada após polimento eletrolítico. É possível observar as regiões submetidas ao polimento com os respectivos tempos de ataque.

Figura 48: Gráfico tempo de polimento eletrolítico versus profundidade do ataque.

Para se obter a profundidade de cada região atacada, foi utilizado um relógio comparador da marca Mitutoyo, modelo IDC 112B. Calculou-se a média de cinco medidas tomadas conforme apresentado no esquema da Figura 49.

Figura 49: Localização das medidas de profundidade dentro da região atacada.

As medidas de tensão residual foram realizadas com um equipamento de tensometria por difração de raios-X Rigaku, modelo MSF-3M (Figura 50). Este instrumento é baseado em técnicas de difração de raios-x, que permitem fazer ensaios não destrutivos de tensão residual em materiais. O comprimento de onda da radiação utilizado foi Cr/K-alfa ($\lambda = 2,28970 \text{ \AA}$) com voltagem do tubo de raios-X de 30 kV e corrente de 10 mA. O intervalo de varredura foi de 140,0 a 170,0 ° com pico em 156,4°. O plano de medida foi o (211). Os ângulos Ψ foram 0°, 18,40°, 26,60°, 33,20°, 39,20° e 45,00°. O método de análise foi o “*iso-inclination*”. O módulo de Young foi de 223.300 MPa, coeficiente de Poisson de 0,28 e constante de tensão de -318,00 MPa/°.

Figura 50: Difratômetro de Raios-X utilizado para tensiometria por difração de raios-x. (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals S.A.)

4.7 – Perfil de dureza das camadas nitretadas

A partir das amostras preparadas para análise de tensão residual, foram extraídos corpos de prova para avaliação do perfil de dureza da camada nitretada. As amostras foram embutidas em baquelite, juntamente com uma baquelite de dureza mais elevada para retenção de borda (evitar abaulamento da zona nitretada), lixadas e polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 μ m. As medidas na camada nitretada foram realizadas em equipamento de microdureza Vickers (conforme norma **ASTM-E92, 2010**), da marca ZWICK, modelo 3212, com carga de 200 gramas, utilizando passos de 20 μ m, a partir da superfície da amostra, até 300 μ m de profundidade. Cada ponto reflete média de cinco leituras. A espessura da camada nitretada foi determinada conforme norma **DIN 50.190 (2004)**.

4.8 – Caracterização microestrutural

As mesmas amostras utilizadas para análise do perfil de dureza da camada nitretada foram preparadas para metalografia. As análises microestruturais foram realizadas com auxílio de microscópio óptico (MO), da marca Olympus, modelo GX51. Para revelação da microestrutura foi realizado ataque das amostras com ácido Nital 4% por 20 segundos.

4.9 – Difração de raios-X

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro X'PERT, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Petróleo da POLI – USP, operando com radiação de cobre (Cu K α , $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A excitação da fonte foi efetuada com corrente de 40 mA e diferença de potencial de 40kV. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,02°/segundo e ângulo de varredura (2θ) de 20 a 120°. A identificação dos picos foi feita com base em informações na literatura e banco de dados da JCPDS-ICDD®.

4.10 – Simulação de fadiga térmica

O processo de fadiga térmica foi realizado utilizando simulação computacional, via software DEFORMTM 3D. Para este estudo, foi construída uma

matriz de geometria simples e de pequenas dimensões, 35 x 80 x 50 mm, conforme pode ser visto na Figura 51, a seguir:

Figura 51: imagem da cavidade construída para simulação de fadiga térmica.

Para simplificar os resultados obtidos, não foram considerados no modelo os canais de refrigeração ou furos de fixação. Para iniciar a simulação, foi considerado ciclo base:

- matriz pré-aquecida a 150°C
- temperatura de injeção do alumínio → 750°C
- temperatura da peça para abertura do molde para sua remoção → 450°C
- temperatura na superfície do molde após aplicação do lubrificante → 150°C
- tempo total de ciclo → 40 segundos
- número de ciclos → 3

As demais simulações foram utilizando algumas variações do ciclo base, sendo:

- Variação 1: reduzir tempo de cada ciclo completo para 20 segundos
- Variação 2: realizar ciclo térmico sem pré-aquecimento da matriz
- Variação 3: introduzir filme na superfície do molde para simulação de camada nitretada.

A Figura 52 mostra perfil de temperatura de processo durante ciclo base.

Figura 52: Gráfico Temperatura x Tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação.

Como o ciclo empregado envolve temperaturas elevadas, foram utilizadas propriedades do aço similar ao AISI H11 (**Catálogo Vidar - Uddeholm**), conforme pode ser visto no gráfico da Figura 53, para alimentar o programa.

Figura 53: Gráfico de propriedades mecânicas do aço similar ao H11, para temperatura elevadas. Gráfico considerando material com dureza de 45 HRC. R_m – limite de resistência; R_p – limite de escoamento; Z – redução em área; A5 – alongamento. (**Catálogo Vidar - Uddeholm**).

Para a simulação foi considerado que somente a cavidade de trabalho (região que entra em contato com o alumínio) é a que sofrerá maior impacto e será responsável pela troca de calor.

Não foram encontrados na literatura dados referentes às propriedades térmicas, elásticas ou plásticas, da camada nitretada. A literatura aponta que existe diferença de contração térmica e de condutividade térmica entre a camada nitretada e o material da matriz, durante o processo de resfriamento, por causa da presença dos nitretos **(Koloszvary et. al., 2002)**. Para a simulação da camada nitretada, foram considerados os seguintes parâmetros:

- Módulo de Elasticidade: 270 GPa
- Coeficiente de expansão térmica: $10,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- Condutividade Térmica: 33 W/mk

Estes parâmetros foram baseados em um aço de maior resistência mecânica (dureza acima de 65 HRC), contendo a presença de finos precipitados (o que afeta o módulo de elasticidade). A Figura 54 apresenta a imagem da região onde foi inserida a camada nitretada.

Figura 54: imagem da cavidade, contendo camada nitretada (cor azul – região de trabalho), construída para simulação de fadiga térmica.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterização da matéria-prima

A Figura 55 mostra a microestrutura dos aços ferramentas VH13ISO[®], TENAX300[®] e VHSUPER[®] após processo de têmpera e revenimento. É possível notar que as microestruturas são predominantemente constituídas de uma matriz de martensita revenida.

Figura 55: (a) VH13ISO[®], (b) TENAX300[®], (c) VHSUPER[®], temperados e revenidos. Martensita revenida. Ataque Nital 4%, por 30 segundos. Dureza 45 HRC. Seção Transversal.

A Figura 56 apresenta os resultados das difrações de raios-X. Notam-se os picos referentes ao Fe- α (martensita revenida).

Figura 56: Difrátogramas para os aços (a) VH13ISO®, (b) TENAX300®, (c) VHSUPER® temperados e revenidos. Presença somente de picos de Fe- α .

As medidas de tensão residual realizadas após os tratamentos de têmpera e revenimento são apresentadas na Figura 57. Observa-se a presença de pequena tensão compressiva na superfície das amostras, a qual vai diminuindo de intensidade com o aumento do tempo de polimento, ou seja, com o aumento da profundidade na peça. O intuito de medir a tensão residual nas peças antes do tratamento de nitretação foi para verificar, se todos os aços possuíam o mesmo estado de tensões inicial. Analisando os resultados desta tabela, verifica-se que as tensões obtidas para os materiais possuem magnitude semelhante para todos os pontos analisados e, portanto, para fins de comparação, não devem interferir no resultado final de tensão residual após processo de nitretação.

Figura 57: Medidas de tensão residual das amostras após têmpera e revenimento. Para ambas, erros de 3 %.

5.2 - Caracterização do processo de nitretação

5.2.1 - Caracterização microestrutural

As micrografias das camadas nitretadas dos aços VH13ISO®, TENAX300® e VHSUPER® para as condições de nitretação estudadas, são apresentadas nas Figuras 58 a 78. A análise das micrografias revela a presença uma camada superficial de coloração escura composta por finos nitretos de ferro e de elementos de liga e uma região na qual existe um gradiente de concentração de nitrogênio intersticial que diminui em direção ao material base. Estas regiões compõem a

camada de difusão. As amostras nitretadas a 480°C por 6 horas, as amostras nitretadas a 520°C por 8,5 horas e as amostras nitretadas com 40% de nitrogênio possuem camadas de compostos. Somente para as amostras nitretadas com elevado teor de nitrogênio (40%), apresentaram formação de filmes de nitretos contínuos em contornos de grãos. A microestrutura de todos os aços é a martensita revenida resultante dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.

Através das micrografias é possível visualizar a espessura das camadas nitretadas, confirmando o que foi observado nos perfis de microdureza. As espessuras de camadas observadas são compatíveis com a variação do perfil de tensões residuais e de dureza descritos anteriormente.

Figura 58: Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Observa camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 59: Micrografia da amostra aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas por camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 60: Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 61: Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compostos, fina (2 μm), e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 62: Micrografia amostra aço VH13ISO nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Comparativamente às outras temperaturas, esta condição proporcionou maior profundidade de camada. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 63: Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 64: Micrografia amostras aço VH13ISO nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 65: Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de fina camada de compostos (~1μm), não contínua, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 66: Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 67: Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 68: Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compósitos, fina (1μm) e contínua, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 69: Micrografia amostra aço TENAX300 nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 70: Micrografia amostras aço TENAX300 nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 71: Micrografia amostras aço TENAX300 nitretada a 520°C , por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 72: Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 3,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 73: Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 74: Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 8,5 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de fina camada branca e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 75: Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 480°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta de camada de compostos, 3-4 μm, e camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 76: Micrografia amostra aço VHSUPER nitretada a 560°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 77: Micrografia amostras aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 05%N₂+95%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

Figura 78: Micrografia amostras aço VHSUPER nitretada a 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 40%N₂+60%H₂. Camada nitretada composta apenas de camada de difusão. Aumento 200X. Ataque Nital 4%.

5.2.2 – Difração de Raios-X

As Figuras de 79 a 87 apresentam os resultados da caracterização de raios-X dos aços VH13ISO®, TENAX300® e VHSUPER®, nitretados por tempos de 3 ½, 6 e 8 ½ horas, temperaturas de 480, 520 e 560°C, atmosferas com 5, 20 e 40% N₂.

Todos os aços estudados apresentaram resultados semelhantes. Ao se analisar o efeito do tempo, Figuras 79 a 81, pode-se observar que a presença de Fe₃N somente foi observada para a condição de tempo de 8 ½ horas. Isto indica que o ponto de início de formação de camada branca foi ultrapassado. Para a condição de 3 ½ horas foram encontrados picos correspondentes à formação dos nitretos de cromo dos tipos CrN, Cr₂N e MoN. Já para a condição de 6 horas, somente foi observada a presença de CrN e MoN.

Ao se analisar o efeito da temperatura de nitretação, Figuras 82 a 84, pode-se observar que a presença de Fe₃N e Fe₄N somente foi observada para a condição de temperatura de 480°C. Isto indica que a temperatura de processo não foi o suficiente para promover toda a difusão do nitrogênio disponível na superfície do material, ocorrendo saturação local, proporcionando o início de formação de camada branca. Para as demais temperaturas, para nitretação utilizando 20% N₂ por 6 horas, foi encontrado pico correspondente à formação do nitreto de cromo do tipo CrN.

Ao se analisar o efeito de diferentes teores de N₂, Figuras 85 a 87, pode-se observar que a presença de Fe₃N e Fe₄N, somente foi observada para a condição de 40% N₂. Isto indica que o aumento da quantidade de nitrogênio na atmosfera gasosa favorece a formação de camada branca e de nitretos em contornos de grãos.

Um fato interessante a se destacar é que a formação de nitretos de cromo do tipo Cr₂N somente foi observada para baixo tempo de processo, ou para baixa concentração de nitrogênio na atmosfera nitretante. Isto é indicativo que estes são os primeiros nitretos a serem formados, porém são metaestáveis (**Jack e Jack, 1973**). Ao se dar continuidade ao processo de nitretação (tempo mais longo, ou maior percentual de nitrogênio), estes nitretos são decompostos, dando a formação a nitretos mais estáveis, do tipo CrN.

Efeito do Tempo de Nitretação - VH13ISO®

Figura 79: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO® nitretado com 20%N₂ à 520°, por diferentes tempos.

Efeito do Tempo de Nitretação - VHSUPER®

Figura 81: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER[®] nitretado com 20%N₂ à 520°, por diferentes tempos.

Efeito da Temperatura de Nitretação - VH13ISO®

Figura 82: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO® nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.

Efeito da Temperatura de Nitretação -TENAX300®

Figura 83: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta TENAX300® nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.

Efeito da Temperatura de Nitretação - VHSUPER®

Figura 84: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER® nitretado com 20%N₂ por 6 horas, para diferentes temperaturas.

Efeito da Atmosfera de Nitretação - VH13ISO®

Figura 85: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VH13ISO® nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N₂.

Efeito da Atmosfera de Nitretação -TENAX300®

Figura 86: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta TENAX300® nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N₂.

Efeito da Atmosfera de Nitretação - VHSUPER®

Figura 87: Difratoograma de raios-X do aço ferramenta VHSUPER® nitretado à 520°C por 6 horas, para diferentes teores de N_2 .

5.2.3 - Tensão residual

Os perfis de tensão residual obtidos para cada um dos materiais, em função do tempo de nitretação, são apresentados nas Figuras 88 a 90.

Nota-se que para estas condições de nitretação a 520°C, em todos os aços estudados, uma elevada tensão compressiva na superfície, cerca de 900-1000 MPa, sendo que o valor máximo desta tensão encontra-se deslocado para o interior da amostra em maior ou menor grau, dependendo do tempo de nitretação. A partir dos perfis apresentados, observa-se que as tensões compressivas não ultrapassam 100 µm de profundidade e os valores máximos compressivos de tensões situam-se entre 40 e 60 µm. De um modo geral, ao se aumentar o tempo de nitretação, o pico compressivo de tensão se desloca para o interior do material, embora esse deslocamento seja pequeno.

Figura 88: Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 89: Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 90: Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

A Figura 91 apresenta a curva de tensão residual em função da profundidade para a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo 8 ½ horas e atmosfera

gasosa 20%N₂+80%H₂, comparando os aços estudados. Fixando uma tensão compressiva de 800 MPa na curva observa-se que o aço que apresentou a maior profundidade de tensões compressivas foi o VHSUPER[®], seguido do TENAX300[®] e por fim o aço padrão para trabalho a quente VH13ISO[®].

Observa-se que, em geral, um aumento no tempo de nitretação resulta em uma maior profundidade atingida pelas tensões residuais compressivas, fato constatado a partir do deslocamento, para o interior da peça, do valor no qual a tensão torna-se nula. É importante destacar que para a nitretação de 8,5h o efeito da composição química dos aços torna-se mais definido. As linhas traçadas no valor de tensão de -800 MPa servem para ilustrar as diferenças de profundidade atingida pelas tensões residuais entre as composições estudadas.

Figura 91: Perfil de tensão residual obtido para o aço a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo de 8 ½ horas e composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Os perfis de tensão residual obtidos para cada um dos materiais, em função da temperatura tempo de nitretação, são apresentados nas Figuras 92 a 94.

Figura 92: Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Nota-se que para este estudo, do efeito da temperatura no perfil de tensão residual da camada nitretada, em todos os aços estudados, uma elevada tensão compressiva na superfície, sendo esta tanto mais intensa, quanto menor a temperatura de processo. O valor máximo desta tensão encontra-se deslocado para o interior da amostra em maior grau conforme ocorre o aumento da temperatura. A partir dos perfis apresentados, observa-se que o máximo das tensões compressivas, para a temperatura de 480°C, está localizado próximo à superfície e a intensidade das tensões residuais compressivas cai mais rapidamente ao se comparar com as curvas dos processos realizados as temperaturas de 520 e 560°C.

Pela análise das Figuras 92 a 94, observa-se um efeito interessante: para a temperatura de nitretação de 480°C, os valores de tensões residuais no fundo do poço ficam entre – 3500 a – 2000 MPa, sendo valores previstos pela literatura (Vide Tabela 7), quando se há formação de nitretos do tipo Fe₄N. Estes níveis de tensões podem ser explicados através da precipitação de nitretos na matriz do material, uma vez que o volume molar do nitreto é maior que a matriz, o que irá proporcionar maior grau de distorção da rede cristalina, aumentando, assim, o nível de tensão residual compressiva (**Kolozsváry et. al., 2002**). Este efeito também ocorre nas outras temperaturas estudadas, porém em menor grau, visto que ocorrem mecanismos de coalescimento dos precipitados e relaxação das tensões residuais. Adicionalmente,

para a temperatura de 480°C, também há influência da formação da camada branca, pois durante o processo de resfriamento, a contração volumétrica da camada branca é maior comparativamente à camada de difusão e substrato, introduzindo maior nível de tensões residuais de compressão **(Koložsváry et. al., 2002)**.

Considerando a temperatura de 560°C, ao ocorrer as precipitações dos nitretos, o nível de tensão na camada superficial irá aumentar, devido a distorção da rede, ocasionada pela quantidade, volume, distribuição dos nitretos formados **(Koložsváry et. al., 2002)**. Mas neste caso, devido à temperatura empregada no processo, simultaneamente a esta precipitação e geração de tensões residuais de compressão irá ocorrer o alívio de tensões (relaxação) e coalescimento dos precipitados, reduzindo o grau de distorção da rede, o que resultará em menores profundidades de poço de tensões residuais, como os encontrados neste estudo **(Koložsváry et. al., 2002)**. A influência do processo de relaxação é mais dominante que a formação dos precipitados. A profundidade da camada nitretada para a temperatura de 560°C é maior, pois o processo de difusão do nitrogênio será maior, pois o mesmo tanto maior quanto maior a temperatura de processo.

Figura 93: Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 94: Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

A Figura 95 apresenta a curva de tensão residual em função da profundidade para a condição de nitretação: Temperatura 480°C, tempo 6 horas e atmosfera gasosa 20% N₂ + 80% H₂, comparando os aços estudados. Analisando as tensões para a profundidade de até 25 µm, observa-se que o aço que apresentou a maior tensão compressiva foi o VHSUPER®, seguido do TENAX300® e por fim o aço padrão para trabalho a quente VH13ISO®.

Tabela 7: Influência dos nitretos formados na tensão residual da camada nitretada. (Koložváry et. al., 2002)

Fases/Nitretos	Tensão residual (relativo aos formadores de nitretos)		Tensão residual (relativo ao N)	
	MPa	ksi	MPa	ksi
Ferrita; 0,1N	-	-	-2700	-390
Fe₄N	-	-	-2600	-375
AlN	-820	-120	-1600	-230
CrN	-440	-65	-1700	-245
Cr₂N	-210	-30	-1600	-230
Fe₃C dissolvido	-	-	+1250*	+180*

* em relação ao percentual de C presente nesta fase

Observa-se que, em geral, um aumento na temperatura de nitretação resulta em uma maior profundidade atingida pelas tensões residuais compressivas, porém, as mesmas possuem menor intensidade. Também é possível observar que a temperatura possui maior influência no perfil de tensão residual do que o fator tempo.

Figura 95: Perfil de tensão residual obtido para o aço a condição de nitretação: Temperatura 480°C, tempo de 6 horas e composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Os perfis de tensão residual obtidos para cada um dos materiais, em função do percentual de nitrogênio (N₂) na atmosfera nitretante são apresentados nas Figuras 96 a 98.

Nota-se que para este estudo, do efeito do percentual de nitrogênio na atmosfera nitretante, para todos os aços estudados, a presença de tensões compressivas na superfície, sendo mais intensa e em maior profundidade, quanto maior a quantidade de nitrogênio presente. O valor máximo desta tensão encontra-se deslocado para o interior da amostra em maior grau conforme ocorre o incremento de nitrogênio. A partir dos perfis apresentados, observa-se que o máximo das tensões compressivas, para a quantidade de nitrogênio de 5%, está localizado a aproximadamente a 15 µm da superfície, tendo pouca intensidade e que, para a curva referente a 40%, o vale da tensão compressiva situa-se de 100 a 120 µm. Apesar de sua localização ser mais profunda, a intensidade é semelhante ao do processo em que se utilizou 20 % de nitrogênio. Outro efeito interessante,

observado para o processo utilizando 40% de nitrogênio, é que próximo a superfície (0 mm de profundidade), as tensões compressivas são baixas.

Figura 96: Perfil de tensão residual obtido para o aço VH13ISO® nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio .

Estes níveis de tensões, encontrados para o material nitretado utilizando 40%N₂, podem ser explicados através do mecanismo de precipitação de nitretos, tanto na camada de difusão na forma de camada de difusão, como também na forma de camada de compostos. Na superfície do material, como a quantidade de nitrogênio ultrapassou significativamente o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz, houve o deslocamento do equilíbrio do sistema (**Lerher, 1930**) favorecendo a formação de nitretos do tipo γ'' e ϵ . Uma vez saturado o sistema, houve início da formação de filmes contínuos de nitreto, precipitados não coerentes com a matriz, resultando, posteriormente, a formação da camada de compostos. Como a camada de compostos é constituída basicamente por um filme de nitretos a base de ferro suas propriedades mecânicas diferem significativamente das do substrato e da camada de difusão (material depositado). Isto resulta em diferentes níveis de tensões, devido também aos diferentes coeficientes de expansão térmica e de condutividade térmica, durante processo de resfriamento do processo de nitretação (**Kolozsváry et. al., 2002**).

Figura 97: Perfil de tensão residual obtido para o aço TENAX300® nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio.

Ao se analisar o processo de nitretação onde há formação de camada de compostos, para teores elevados de nitrogênio na atmosfera gasosa, há uma associação de fatores que serão responsáveis pelo nível de tensões residuais (Kolozsváry et. al., 2002):

- descarbonetação da camada superficial: conforme ocorre o processo de nitretação, o carbono desloca-se para o interior do material, fazendo com que a superfície apresente menor quantidade de carbono em solução sólida. Quanto maior a quantidade de nitrogênio inserido no material, mais intenso será este processo. O teor de carbono presente na superfície do material também influencia no nível de tensões residuais: quanto maior, maior será a intensidade da tensão residual de compressão. Como no processo em que se utiliza 40%N₂ o teor de carbono torna-se menor em regiões próximas à superfície, menor será o nível de tensões residuais de compressão, conforme pode ser visto nas Figuras de 97 a 99. Isto também explica o motivo pelo qual o máximo de tensão residual de compressão está mais deslocado para o interior da camada de difusão.

- inserção de nitrogênio em solução sólida e precipitação de nitretos: durante processo de nitretação, quanto maior a quantidade de nitrogênio presente, maior

será a quantidade de nitretos formados. A precipitação de nitretos influi significativamente no nível de tensões residuais de compressão, conforme já visto na Tabela 7.

- formação de camada de compostos: a formação de camada de compostos torna-se uma importante fonte de tensões residuais de compressão, uma vez que na etapa de resfriamento, a mesma contrai-se mais comparativamente à camada de difusão e ao substrato. Conseqüentemente, o nível de tensões de compressão será maior. Este evento somado às tensões geradas durante formação de nitretos pode colaborar para que o nível de tensões residuais seja elevado a ponto de proporcionar pequenas deformações plásticas na superfície do material, resultando em relaxações de tensões, reduzindo o nível de tensões residuais resultante.

- presença de combinação de nitretos do tipo γ' e ϵ na camada de compostos: as tensões residuais de compressão gerada para a formação dos nitretos do tipo γ' é cerca de 30% quando comparada à formação de nitretos do tipo ϵ (**Kolozsváry et. al., 2002**). Camadas de compósitos contendo maior percentual de nitretos ϵ , possui menor nível de tensões residuais de compressão.

Figura 98: Perfil de tensão residual obtido para o aço VHSUPER® nitretado por 6 horas e temperatura de 520°C, para diferentes percentuais de nitrogênio.

5.2.4 - Perfis de microdureza

Os perfis de microdureza obtidos para cada um dos materiais, em função do tempo de nitretação, são apresentados nas Figuras 99 a 101. Através do perfil de microdureza é possível determinar a espessura da camada nitretada, mediante a profundidade afetada pelo aumento de dureza característico desta camada.

Figura 99: Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 100: Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Analisando-se os perfis, nota-se a elevada dureza superficial conferida pelo tratamento termoquímico de nitretação, atingindo valores próximos a 1400 HV 0,2. Observa-se que para a nitretação de 3,5 horas, em geral, as durezas são maiores, com exceção do TENAX300®, que obtém maior dureza após a nitretação de 8,5 horas, além de maior espessura da camada.

Figura 101: Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER® nitretado a 520°C, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

A Figura 102 apresenta a curva de microdureza em função da profundidade para a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂, comparando os aços estudados. Fixando uma microdureza de 600 HV 0,2 na curva observa-se comportamento semelhante entre os aços VH13ISO® e TENAX300® e que o VHSUPER® que apresentou a maior profundidade de tensões.

Ao se analisar as medidas de microdureza no sentido superfície-núcleo, nota-se, inicialmente, um patamar elevado de dureza relativo à camada de difusão que rapidamente decresce, indicando a zona de transição entre a camada de difusão e o material base não nitretado.

Figura 102: Perfil de microdureza obtido para os aços estudados a condição de nitretação: Temperatura 520°C, tempo de 6 horas e composição atmosférica gasosa 20%N₂ + 80%H₂. Para critério de comparação, foi utilizada dureza de 600 HV.

Os valores de dureza estabilizam-se em torno de 450-500 HV, em média. Portanto, considerou-se 600 HV como um valor no qual houve significativo aumento de dureza relativo à formação da camada nitretada. As profundidades relativas a este valor de dureza encontram-se destacadas nos perfis da Figura 102, indicando a espessura da camada nitretada obtida.

Nos perfis de microdureza relativos à nitretação de 3,5 horas, nota-se que, de modo geral, as camadas obtidas são de elevada dureza, porém pouco espessas. Logo abaixo da superfície os valores são bastante elevados, decaindo rapidamente à medida que a profundidade aumenta. De modo geral, para os tratamentos de 6,0 e 8,5 horas, os picos de dureza são um pouco menores, porém, a profundidade da camada endurecida é maior.

Assim como foi observado nos perfis de tensão residual, os efeitos da composição química dos aços ficam mais visíveis, também, para os perfis de microdureza obtidos com 8,5 horas de nitretação.

Os perfis de microdureza obtidos para cada um dos materiais, em função da temperatura e tempo de nitretação, são apresentados nas Figuras 103 a 105. Nota-se que para este estudo, do efeito da temperatura no perfil de microdureza da

camada nitretada, em todos os aços estudados, que a profundidade da camada nitretada é tanto maior quanto maior a temperatura de processo. Do mesmo modo, nota-se que o patamar elevado de dureza, relativo à camada de difusão, decresce mais lentamente.

Figura 103: Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 104: Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Figura 105: Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER® nitretado por 6 horas, composição atmosfera gasosa 20%N₂ + 80%H₂.

Os perfis de microdureza obtidos para cada um dos materiais, em função do percentual de nitrogênio são apresentados nas Figuras 106 a 108.

Figura 106: Perfil de microdureza obtido para o aço VH13ISO® nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio.

Figura 107: Perfil de microdureza obtido para o aço TENAX300® nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio .

Figura 108: Perfil de microdureza obtido para o aço VHSUPER® nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C, em diferentes concentrações de nitrogênio .

Nota-se que para este estudo, que quanto maior a quantidade de nitrogênio inserido no processo, mais profunda fica a camada de difusão da camada nitretada. Também pode ser observado que a utilização de 5% de nitrogênio foi pouco efetivo para o processo de nitretação, resultando em uma camada nitretada com baixa dureza. Isto explica os menores níveis de tensões residuais encontradas neste processo.

A Figura 109 apresenta a curva de microdureza em função da profundidade para a condição de nitretação: temperatura 520°C, tempo 6 horas e atmosfera gasosa 40% N₂ + 80% H₂, comparando os aços estudados. Fixando uma microdureza de 600 HV 0,2 na curva observa-se comportamento semelhante entre os aços TENAX300® e VHSUPER®, enquanto que o VH13ISO® apresentou menor profundidade de camada.

Figura 109: Perfil de microdureza obtido para os aços VH13ISO®, TENAX300® e VHSUPER® nitretado por 6 horas, temperatura de 520°C e com concentrações de nitrogênio de 40%.

Com base nos perfis de tensão residual e de microdureza resultantes das condições de nitretação analisadas acima, pode-se dizer que há uma correlação entre tensão residual e dureza na nitretação. É possível afirmar que o valor de tensão residual no fundo do poço corresponde ao máximo valor de dureza, como se ver na Figura 110.

Nitretação a 520°C por 6,0 horas - 20%N₂+80%H₂

Figura 110: Correlação entre a dureza e a tensão residual para os aços VH13ISO®, TENAX300® e VHSUPER® nitretados em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20 %N₂ + 80 %H₂.

A Tabela 8 mostra a composição química dos três aços estudados, destacando-se os principais elementos com influência sobre as propriedades da camada nitretada.

Tabela 8: Composição química dos aços relativa aos principais elementos que influenciam a nitretação.

Aço	C	Si	P	Mn	Cr	Mo	V	Ni
VH13ISO	0,40	0,95	0,024	0,37	5,17	1,28	0,84	0,16
TENAX300	0,34	0,35	0,01	0,23	5,14	1,33	0,42	0,06
VHSUPER	0,33	0,31	0,01	0,30	3,69	2,44	0,47	0,09

Schneider (2007) afirma que aços com baixa concentração de silício apresentam camadas nitretadas com maior profundidade de penetração. A maior profundidade da camada endurecida e da penetração das tensões residuais, observada para o aço TENAX300® em relação ao VH13ISO®, em alguns casos, sendo principalmente destacado quando se aumenta o teor de nitrogênio na atmosfera de nitretação pode ser explicada pelo reduzido teor de silício do primeiro,

pois o percentual dos demais elementos é praticamente o mesmo. Isto ocorre, pois o silício afeta a difusividade do carbono e do nitrogênio. Quanto menor a quantidade de silício, maior é a difusividade do carbono na martensita, fazendo com que o mesmo se desloque para a interface de nitretação, facilitando, assim, o processo de difusão do nitrogênio (**Mittemeijer, 1997**)

No caso do VHSUPER®, além do reduzido teor de silício como no TENAX300®, há também uma redução significativa na concentração de cromo. Este elemento apresenta forte ligação com o nitrogênio retardando sua difusão para o interior do metal. Assim, o VHSUPER® apresenta, também, uma maior espessura de camada nitretada que o VH13ISO®, nesse caso, devido ao efeito combinado do menor teor de silício e cromo. As curvas de perfil de dureza, mostradas anteriormente, confirmam este ponto.

Considerando que as tensões residuais geradas na nitretação e que a profundidade da camada nitretada são provenientes da difusão do nitrogênio e da precipitação de nitretos dos elementos de liga presentes no aço (**Schneider, 2007 / Kolozsváry et. al., 2002**), constata-se que quanto maior a quantidade destes elementos, maior é o efeito retardador na difusão do nitrogênio para o interior do aço. Se utilizarmos a equação 7 (**Jack e Jack, 1973**), verifica-se que os aços estudados neste trabalho, apresentam profundidade de nitretação, conforme previsto

pela equação ($\xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]}Dt$).

Comparando o VH13ISO® com o TENAX300®, a principal diferença está no menor teor de silício do TENAX300®. Para este caso verifica-se, conforme discutido acima, que os átomos de Si atuam como barreiras que impedem a difusão dos átomos de nitrogênio para regiões mais profundas das peças nitretadas. Ao se reduzir o teor de silício, aumenta-se a quantidade atômica de nitrogênio disponível, [N], resultando em uma maior profundidade de camada nitretada

($\uparrow \xi^2 = \frac{2[\uparrow N]}{r[X]}Dt$). Já no caso do VHSUPER®, ele possui ambos os teores de

silício e cromo menores que o VH13ISO®. Para este aço haverá o efeito combinado do baixo silício e também do menor teor de cromo. O menor teor de cromo na composição química do aço implica em uma menor concentração atômica deste elemento, reduzindo o valor do [X] da equação. Sendo este valor mais baixo,

conseqüentemente, a profundidade de camada nitretada será maior ($\uparrow \xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]}Dt$). Durante a nitretação, o cromo se combina com os átomos de nitrogênio formando nitretos de cromo e assim o nitrogênio fica retido nas regiões mais superficiais na forma desses compostos. O baixo teor de cromo do VHSUPER® resulta em uma menor quantidade de nitretos de cromo formados e, portanto, uma maior quantidade de nitrogênio atômico fica disponível para migrar para regiões de maior profundidade. Apesar de o VHSUPER® apresentar o maior teor de molibdênio dentre os demais aços estudados, esse é um elemento, assim como o vanádio, que pouco interfere na profundidade de nitretação e na dureza das camadas nitretadas (Thelning, 1984).

As Tabelas de 9 a 11 apresentam, resumidamente, as microestruturas obtidas para cada processo de nitretação, sendo interessante para comparar a profundidade da camada nitretada e formação de camada de compostos.

Ao comparar as imagens obtidas pelas Tabelas de 9 a 11, com os resultados de tensões residuais e perfis de dureza, podem-se resumir os efeitos da temperatura, tempo e atmosfera gasosa de nitretação, bem como a influencia dos elementos de liga, na Tabela 12.

Ao se analisar o efeito do tempo, verifica-se ele é responsável por proporcionar uma maior profundidade de camada nitretada, uma que a difusão de nitrogênio para o interior do material é maior. Este fato pode ser facilmente observado pelas equações de difusão (vide equação 7 e 8, deste trabalho).

A temperatura mostrou-se bastante importante para o processo de nitretação, tendo forte efeito tanto na profundidade da camada nitretada, quanto na tensão residual. Quando consideramos uma temperatura mais elevada, uma maior quantidade de nitrogênio estará disponível na superfície do material, para promover a difusão, além da difusividade do mesmo ser maior, conforme abaixo:

$$\text{Equação de Jack e Jack (1973)} \rightarrow \xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]}Dt, \text{ onde } D \text{ é função de}$$

$$\exp^{\frac{-Q}{RT}} \therefore \uparrow T \Rightarrow \uparrow D_N$$

Se a concentração de nitrogênio atômico, **[N]**, e a difusividade do nitrogênio, **D**, no material é maior, maior será a profundidade da camada nitretada, **ξ**.

Tabela 9: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço VH13ISO®.

	3 ½ horas	6 horas	8 ½ horas
Efeito Tempo Temperatura = 520°C Atmosfera com 20%N ₂
Efeito Temperatura Tempo = 6 horas Atmosfera com 20%N ₂	480°C	520°C	560°C
Atmosfera Gasosa Temperatura = 520°C Tempo = 6 horas	5%N ₂ 95%H ₂	20%N ₂ 80%H ₂	40%N ₂ 60%H ₂

Tabela 10: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço TENAX300®.

	3 ½ horas	6 horas	8 ½ horas
Efeito Tempo Temperatura = 520°C Atmosfera com 20%N ₂
	480°C	520°C	560°C
Efeito Temperatura Tempo = 6 horas Atmosfera com 20%N ₂
	5%N ₂ 95%H ₂	20%N ₂ 80%H ₂	40%N ₂ 60%H ₂
Atmosfera Gasosa Temperatura = 520°C Tempo = 6 horas

Tabela 11: Comparativo das microestruturas obtidas para os diferentes parâmetros de nitretação para o aço VHSUPER®.

	3 ½ horas	6 horas	8 ½ horas
Efeito Tempo Temperatura = 520°C Atmosfera com 20%N ₂
	480°C	520°C	560°C
Efeito Temperatura Tempo = 6 horas Atmosfera com 20%N ₂
	5%N ₂ 95%H ₂	20%N ₂ 80%H ₂	40%N ₂ 60%H ₂
Atmosfera Gasosa Temperatura = 520°C Tempo = 6 horas

Tabela 12: Variáveis do processo de nitretação e seus efeitos na dureza, espessura da camada, tensão residual e formação de camada branca.

Variável Efeito	Tempo	Temperatura	% N₂	Material*
Dureza Máxima	-	+	++	-
Profundidade Camada Nitretada	+	++	++	+
Formação Camada Branca	-	+	++	-
Tensão Residual mais Compressiva	-	+++	+	+
Profundidade Tensão Residual	-	++	++	+
-: pouco / +: razoável / ++: muito / +++: muitíssimo * Devido à diferença dos teores de Si, Cr, V e Mo.				

Para temperaturas mais baixas, os átomos de soluto intersticial não são capazes de se mover prontamente, menor difusividade, através da matriz e a sua influência na precipitação de nitretos de ferro, Fe_3N e Fe_4N será acentuada (**Jack e Jack, 1973**). Outro efeito também observado é a intensidade da tensão residual compressiva obtida. Para baixas temperaturas, como a difusividade do nitrogênio é menor, ele tenderá a ficar mais restrito nas camadas mais superficiais, causando maiores deformações locais, pela precipitação de nitretos, que possuem maior volume molar que a matriz. Como a temperatura é mais baixa, a quantidade de nitrogênio em solução sólida também será menor (**Lehrer, 1930**). Ao se aumentar a temperatura do processo, além de se aumentar a difusividade do nitrogênio na matriz, uma maior quantidade de nitrogênio entra em solução sólida. Adicionalmente, a exposição a temperaturas maiores ocasiona dois processos: alívio de tensões e coalescimento dos precipitados formados.

A equação 8 permite concluir que o aumento do teor de nitrogênio na atmosfera nitretante, aumenta a profundidade da camada nitretada (**Jack e Jack, 1973**). Além disso, o diagrama de Lehrer (vide Figura 34) e o diagrama de fases do sistema Ferro – Nitrogênio (Figura 35) permitem verificar que o aumento do teor de nitrogênio na atmosfera nitretante, favorece a formação de camada branca e de nitretos em contornos de grãos.

Por fim, ao se analisar o efeito da composição química dos materiais estudados, pode-se verificar que a variação dos elementos silício, molibdênio, cromo e vanádio afetam a profundidade e o nível de tensões residuais. De acordo com **Jack e Jack (1973)**, os elementos de liga afetam a atividade do nitrogênio no ferro. A solubilidade do nitrogênio na martensita aumenta com o incremento de molibdênio e alguns outros metais de transição que não possuem forte interação com o nitrogênio, enquanto que a adição de silício possui efeito contrário. O menor teor de cromo na composição química do aço implica em uma menor concentração atômica deste elemento, reduzindo o valor do **[X]** da equação 8. Sendo este valor mais baixo, conseqüentemente, a profundidade de camada nitretada será maior. Além disto, o cromo possui forte interação com o nitrogênio, formando nitretos de cromo, e assim o nitrogênio fica retido nas regiões mais superficiais na forma desses compostos.

As tensões residuais podem ser consideradas com resultado de uma associação de fatores (**Kolozsváry et. al., 2002**), sendo eles:

(a) Tensões residuais intrínsecas → ocorrem durante o processo de nitretação e estão relacionadas à:

- Presença de nitrogênio em solução sólida no reticulado da martensita;
- Precipitação de nitretos na camada de difusão, sendo que os mesmos possuem forma, distribuição, tamanho e interface distintas da martensita. Cada tipo de nitreto precipitado possui uma contribuição para a tensão residual de compressão;
- Redistribuição de carbono na camada de difusão.

(b) Tensões residuais extrínsecas → ocorrem durante o processo de resfriamento e estão relacionadas basicamente à camada de compostos. Durante processo de resfriamento, a camada de compostos por possuir maior contração volumétrica, comparado à camada de difusão e ao substrato, contrai-se inserindo tensões residuais de compressão na superfície do material. Estas tensões serão maiores quanto maior for a temperatura de nitretação.

A escolha dos parâmetros para o processo de nitretação influi no resultado das tensões residuais tanto na camada de difusão, quanto na camada de compostos

(Koložsváry et. al., 2002), visto que podem ocorrer processos de relaxações de tensões por deformações plásticas, em casos onde a temperatura de nitretação é mais elevada, ou em casos em que a camada de compostos possui elevada tensão residual, levando ao processo de deformação plástica sob compressão (Koložsváry et. al., 2002).

As Figuras 111 a 113 apresentam, resumidamente, para o aço VH13ISO, os principais fatores que influem no nível de tensões residuais presentes na camada nitretada. O mesmo é válido para os demais aços estudados.

Ao se analisar o efeito do tempo, Figura 111, as tensões residuais de compressão são resultantes das distorções ocorridas na rede cristalina do material durante processo de precipitação de nitretos que possuem volume, forma, distribuição e interface diferente da matriz do substrato. Próximo à superfície, as tensões são mais baixas, pois o teor de carbono local é menor, devido à redistribuição de carbono.

Figura 111: Influência do tempo nas tensões residuais – aço VH13ISO.

Ao se analisar o efeito da temperatura, Figura 112, as tensões residuais de compressão são resultantes das distorções ocorridas na rede cristalina do material durante processo de precipitação de nitretos que possuem volume, forma, distribuição e interface, somadas às tensões inseridas no material, pela camada de compostos, durante processo de resfriamento. Para a temperatura mais elevada,

560°C, apesar de ocorrer o surgimento de tensões de vido à precipitação de nitretos na camada de difusão, também haverá efeito do processo de relaxamento de tensões devido à exposição em temperaturas mais elevadas. Os nitretos aqui formados também devem possuir forma, distribuição, volume e interface diferente dos formados em temperaturas mais baixas. Próximo à superfície, as tensões são mais baixas, pois o teor de carbono local é menor, devido à redistribuição de carbono.

Figura 112: Influência da temperatura nas tensões residuais – aço VH13ISO.

Figura 113: Influência da atmosfera gasosa nas tensões residuais – aço VH13ISO.

Ao se analisar o efeito da atmosfera gasosa, Figura 113, as tensões residuais de compressão, para a condição contendo 40%N₂ são resultantes de diversos fatores: início da curva – menor teor de carbono e relaxação por deformações plásticas geradas pela intensidade de tensões da camada de compostos; fim da curva – devido à precipitação de nitretos e a formação da camada de compostos.

De um modo geral, os experimentos realizados auxiliaram para o levantamento da curva potencial para a formação da camada de compostos (ou camada branca), conforme pode ser acompanhado na Figura 114. Considerando o processo realizado a 520°C, verifica-se que o início da incubação da camada branca, utilizando-se 20% de nitrogênio, se dá entre os tempos de 6 e 8 ½ horas. Para a utilização de uma temperatura mais baixa, 480°C, utilizando tempo de 6 horas e 20% de nitrogênio a formação desta camada se dá antes de 6 horas de processo. Já quando se utiliza de uma temperatura maior, 560°C, utilizando tempo de 6 horas e 20% de nitrogênio a formação desta camada se dá após o período de 6 horas de processo. Esta curva foi construída baseada nos resultados do aço VH13ISO®. Os demais aços estudados, também apresentaram resultados semelhantes.

Figura 114: Curva potencial de formação de camada de compostos, para os parâmetros utilizados neste trabalho. A curva indica aproximadamente o ponto de início de formação de camada de compostos. Abaixo da curva, não há presença de camada de compostos. Acima, há início de formação de camada de compostos.

5.2.5 – Efeito da temperatura no alívio de tensões

Os resultados referentes ao alívio de tensões e de redução da dureza da camada nitretada, após submeter amostras a 600°C, por diferentes tempos, são apresentados nas Figuras 115 e 116. Nota-se a expressiva variação das tensões residuais presentes na camada nitretada, logo que o material é submetido por 30 minutos em temperatura de 600°C. Entretanto, o perfil de microdureza não é tão intensamente influenciado por exposição à temperatura, por diversos tempos, como mostra a Figura 82. Tal efeito pode ser atribuído a processos de alívio de tensões, sem alteração dos precipitados formados.

Ao se prolongar o tempo em elevada temperatura, não somente o nível de tensões é reduzido, como também a dureza da camada nitretada, bem como a dureza do material base começa a ser afetado pelo processo, num mecanismo de perda de dureza a quente.

Figura 115: Tensões residuais na superfície do aço VH13ISO® nitretado em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂, após ser submetido a processo temperatura de 600°C, por vários tempos.

Figura 116: Perfil de dureza na superfície do aço VH13ISO® nitretado em temperatura de 520°C, por 6 horas e atmosfera gasosa 20%N₂+80%H₂, após ser submetido a processo temperatura de 600°C, por vários tempos.

A consequência prática desses resultados é que após a superfície da matriz ser exposta a inúmeras ciclagens térmicas, as tensões residuais são aliviadas por mecanismos de recuperação/eliminação de defeitos cristalinos, redução do número de discordâncias. O fenômeno observado é interessante, uma vez que pode ser utilizado na indústria para explicar os mecanismos de fadiga térmica, bem como prever em qual etapa do processo será necessário realizar processo de recuperação da superfície por rebaixamento, ou até mesmo um novo processo de nitretação.

Baseado nas Figuras 115 e 116, é possível dizer que para os primeiros ciclos de injeção de alumínio, há dois mecanismos responsáveis por retardar a nucleação das trincas térmicas:

- (i) presença de tensões residuais de compressão na superfície do material – região que ficará em contato com o alumínio líquido;
- (ii) maior dureza local, o que proporciona maior resistência mecânica local, retardando as deformações plásticas.

Assim, se considerarmos que em cada ciclo o material é exposto a altas temperaturas (acima de 600°C), por 2 a 5 segundos, é de se esperar que a tensão de compressão atue em até 5.000 peças injetadas. Para os estágios mais avançados do processo de injeção (acima de 5.000 peças injetadas), o mecanismo atuante é a maior dureza local, uma vez que as tensões residuais já não são mais significativas. O material utilizado no substrato também terá impacto no processo, uma vez que se há necessidade de maior dureza a quente, para minimizar a redução de dureza na superfície que ficará em contato com o alumínio.

Figura 117: Esquema das tensões inseridas na superfície do material quando se realiza o processo de nitretação. As tensões e deformações ocorridas na rede são consequência não apenas do volume do precipitado, mas também da forma, estrutura cristalina e ajuste entre os dois reticulados na interface.

Estes mecanismos podem ser visualizados nas Figuras 117 e 118. A presença da tensão residual na superfície do material nitretado ocorre principalmente pelas distorções do reticulado cristalino da martensita saturada em átomos de nitrogênio (formação de solução sólida), adicionada às tensões da rede cristalina devidas à precipitação de nitretos com maior volume molar que a matriz. Ao se realizar a aplicação de uma carga de tração, vide Figura 118, ocorrerá uma interação entre as tensões residuais, presentes na superfície nitretada, e o somatório final resultará na presença de cargas de menores amplitudes, aumentando a vida útil da matriz.

Figura 118: Interação das tensões residuais, presente na camada nitretada, durante aplicação de uma carga.

5.3 – Simulação fadiga térmica

A Tabela 13 compara três variações do processo de fadiga térmica, tendo como material base o aço AISI H13. Na primeira coluna, é apresentado o tipo de resultado comparado, enquanto que as demais colunas, da esquerda para a direita, apresentam os gráficos ilustrativos para cada condição, sendo elas:

- i) Ciclo base, sendo que o material é injetado em temperatura de 750°C, sem inserir pressão, e o tempo de injeção e início de formação da “casca sólida” ocorre 17 segundos; a superfície do molde ao ocorrer abertura das matrizes para extração da peça solidificada é de 450°C e, seguidamente é utilizado lubrificante para dar início a outro ciclo, totalizando tempo de processo de 40 segundos. Nesta simulação, foi considerado que o molde manteve-se pré-aquecido em temperatura de 150°C. A Figura 119 mostra o perfil de temperatura de processo durante ciclo base. Por esta figura é possível observar que a temperatura máxima atingida pela superfície do molde foi de 650°C e temperatura mínima de 160°C ;

Figura 119: Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo base. A curva de cor rosa representa a temperatura de controle do processo, enquanto que a curva azul representa a temperatura real da superfície da matriz.

- ii) Do mesmo modo que o item anterior, a outra simulação realizada utilizou-se das mesmas temperaturas, porém reduziu-se o tempo total de ciclo pela metade, conforme pode ser visto na Figura 120.

Figura 120: Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo de tempo total de 20 segundos.

- iii) A terceira simulação considerou ciclo térmico semelhante ao do ciclo base, porém o molde entrou em processo sem estar pré-aquecido, conforme pode ser visto na Figura 121.

Figura 121: Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação do ciclo de tempo total de 40 segundos, porém, iniciando processo sem pré-aquecimento.

Tabela 13: Comparativo das condições de simulação de fadiga térmica, sem considerar camada nitretada.

Resultados	Ciclo Base	Ciclo Rápido	Ciclo sem Pré-Aquecimento
Dano – Probabilidade de nuclear trincas
Deformação Efetiva
Temperatura Final Ciclo

Continuação Tabela 13

Resultados	Ciclo Base	Ciclo Rápido	Ciclo sem Pré-Aquecimento
Temperatura no Pico de Tensão
Tensão Efetiva Final do Ciclo
Tensão Máxima Efetiva

Nestas simulações, foram necessários utilizar 176.472 números de elementos, 37.120 de nós e tamanho de elemento, na superfície de trabalho, de 1,3 a 2,1 mm. Baseado nas simulações apresentadas na Tabela 13 é possível verificar que o ciclo mais curto apresentou melhores resultados, frente ao processo térmico. Como o tempo de permanência em contato com o metal líquido é menor, as deformações superficiais, bem como os danos sofridos (que mede a probabilidade de ocorrer a nucleação de trincas) foram menores. Também foi possível notar que a intensidade das tensões geradas durante o processo foi menor. Ao analisar o ciclo realizado sem manter a matriz pré-aquecida, verifica-se que o nível de deformação ocorrida na superfície em contato com o metal líquido é maior, visto a maior diferença de temperaturas máximas e mínimas presentes no processo. Isto ocasionou em um maior nível de tensão local, favorecendo um maior dano.

Para a simulação da fadiga térmica em aço contendo camada nitretada, foi necessário utilizar o módulo “*coatings*” do software *DEFORMTM 3D*. Nesta simulação, foi necessário utilizar 228.496 números de elementos, 44.814 de nós e tamanho de elemento, na superfície de trabalho, de 1,1 a 1,81 mm. Para viabilizar o processo de simulação, as regiões contendo raios foram eliminadas, sendo necessário redesenhar a geometria da peça com regiões contendo cantos vivos. Isto ocorreu, pois o número de elementos formados anteriormente ultrapassou 350.000, excedendo a capacidade de memória RAM (3GB) do computador utilizado para a realização da simulação. O ciclo térmico empregado foi o mesmo do ciclo base. A Figura 122 mostra o perfil de temperatura nesta simulação.

A Tabela 14 compara o processo de fadiga térmica no material sem camada e com camada. Através desta tabela, é possível observar que a deformação efetiva gerada na superfície do molde é menor para o material que contém a presença da camada nitretada. Este resultado é importante, porque o mecanismo de nucleação de trincas térmica inicia-se com a geração de deformação nas camadas superficiais do material. Uma vez menor esta deformação, maior será o tempo necessário para que ocorra a nucleação das trincas.

Na simulação da camada, não foi possível reproduzir o efeito de gradiente de propriedades, gerada pela difusão do nitrogênio para o interior do material. Isto ocasionou em um maior nível de deformação entre o material do molde e a camada, conforme pode ser visto na Figura 123. Desconsiderando o fator canto vivo, que aumentou a concentração de tensões nas regiões de bordas do molde, é possível

verificar que o nível de tensões presente na região da camada é superior ao do material sem esta camada. Isto pode ser explicado pelo fato de a camada apresentar maior Módulo de Young, o que impede a ocorrência de deformações. Este resultado é importante, pois justifica o motivo pelo quais muitos materiais depositados (coatings), sem nitretação prévia (tratamento duplex) apresentam falha de deslocamentos da camada, quando submetidos em ciclagem térmica (Pellizzarri et al., 2002), no processo conhecido como fadiga sub camada.

Figura 121: Gráfico temperatura x tempo para exemplificar ciclo de fadiga térmica utilizado na simulação da camada. A curva de cor rosa representa a temperatura de controle do processo, enquanto que a curva azul representa a temperatura real da superfície da matriz e a laranja a temperatura na região contendo camada nitretada.

Tabela 14: Comparativo do material sem e com camada nitretada.		
Resultados	Ciclo Base	Ciclo Camada Nitretada
Deformação Efetiva

Figura 123: Nível de deformação ocorrido entre a camada e o material do molde.

A Figura 124 ilustra o perfil de tensões efetiva presente nas camadas superficiais dos moldes, comparando os moldes sem e com camada. Pela Figura 124-a, é possível verificar que há uma tensão máxima de 400 MPa, a uma distancia de 0,8 mm da superfície e a mesma vai reduzindo conforme há o avanço para o interior do material. Ao analisar a Figura 124-b, verifica-se uma elevada tensão, de 880 MPa, na superfície da camada e a mesma reduz para 540 MPa, a uma distância de 0,1 mm da superfície. Esta distância é equivalente à espessura da camada. Após 0,1 mm, a inclinação da curva de tensão efetiva é alterada, e a redução do nível de tensões reduz-se de 540 MPa para 530 MPa em uma distancia de 0,3 mm.

Figura 124: Nível de tensões nas superfícies do molde sem camada (a) e com camada (b).

6 – CONCLUSÕES

- A variação dos parâmetros de nitretação, tais como: tempo, temperatura e percentual de nitrogênio, afetam o perfil de dureza e de tensões residuais presentes na camada nitretada, bem como os microconstituintes da camada nitretada:

i) quanto maior o tempo, maior é a profundidade da camada nitretada e mais deslocado para o interior da camada nitretada estará o estado de máxima tensão residual de compressão. Para tempos mais longos, ocorrerá a formação de camada de compostos;

ii) quanto maior a temperatura, maior é a profundidade da camada nitretada. O pico máximo de tensão residual estará mais próximo da superfície, quanto menor for a temperatura de processo de nitretação. Para temperaturas mais baixas, ocorrerá a formação de camada de compostos. O máximo de tensão residual de compressão foi encontrado para a menor temperatura, saindo de valor da ordem de -600 MPa para temperatura de 560°C, atingindo valores de -2000 a -3500 MPa para a temperatura de 480°C – isto deve-se a dois fatores: tensões residuais geradas durante nitretação pela precipitação de nitretos e tensão residual de compressão ocasionada pela presença de camada de compostos, que contrai mais que o substrato, durante etapa de resfriamento .

iii) quanto maior o percentual de nitrogênio na atmosfera gasosa, maior será a dureza e profundidade da camada nitretada, bem como mais deslocado para o interior do material nitretada estará o estado de máxima tensão residual de compressão. Para valores acima de 40% N₂, é possível que ocorra formação de tensões residuais de tração na superfície da camada nitretada. Ao se aumentar a quantidade de N₂ na atmosfera gasosa, ocorre uma redistribuição, mais intensa, de carbono na camada nitretada, resultando em menores níveis de tensões em regiões próximas à superfície do material – o nível global da tensão residual na superfície do material, gerada durante nitretação pela precipitação de nitretos adicionadas à tensão residual de compressão ocasionada pela presença de camada de compostos, durante etapa de resfriamento, é bastante elevado, que proporciona a relaxação das tensões devido à formação de deformações plásticas sob compressão, na superfície do material.

- Os teores de Si, Cr e Mo possuem influencia na profundidade de camada nitretada de aços ferramenta para trabalho a quente. A difusão do nitrogênio para o interior do aço durante a nitretação induz um estado de tensões de compressão. Esse estado de compressão atinge maiores profundidades à medida que o aço apresenta menores teores de elementos de liga, em especial baixos teores de Si e Cr e maior teor de Mo;

- A equação de **Jack e Jack (1973)**, $\xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]}Dt$, descreveu bem o processo de difusão do nitrogênio e dos elementos formadores de nitretos, sendo possível comparar aços com diferentes composições químicas;

- O material nitretado, após ser submetido em temperatura elevada, apresenta redução no nível de tensões residuais de compressão, ocorrendo processo de alívio de tensões. O mesmo efeito não é tão fortemente verificado no perfil de dureza do material. Deste modo, é possível dizer que para os primeiros ciclos de injeção de alumínio, há dois mecanismos responsáveis por retardar a nucleação das trincas térmicas:

- (i) presença de tensões residuais de compressão na superfície do material;
- (ii) maior dureza local, dada pela maior dureza a quente existente no perfil de dureza da camada nitretada.

- A simulação de fadiga térmica demonstrou que o dano térmico gerado durante processo de fadiga térmica é mais intenso em processo em que a matriz por tempo mais longo exposta a elevadas temperaturas;

- A simulação de camada nitretada revelou que a ausência de um gradiente de propriedades mecânicas pode impactar em um maior nível de tensões nesta camada e, conseqüentemente, uma maior deformação entre o material da camada e o material do molde, ocasionando em um processo de deslocamento por fadiga térmica subcamada, favorecendo uma falha prematura.

7 – SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novos testes de caracterização de nitretação utilizando-se para as temperaturas de 480 e 560°C outros tempos e composições de atmosfera gasosa;
- Verificar através de FEG qual a morfologia dos nitretos formados, para cada condição de nitretação;
- Estudar o comportamento da camada duplex realizada com nitretação por plasma em termos de tensões residuais;
- Estudar o alívio de tensões de diferentes aços ferramenta para trabalho a quente nitretados ao serem submetidos em elevadas temperaturas;
- Realizar simulação de camada nitretada utilizando no software *Deform 3D* a opção de *multi layers* para conseguir simular o gradiente de propriedades formadas pelo processo de difusão do nitrogênio na superfície do material;
- Realizar processo de fadiga térmica em amostras de aços do tipo AISI H13, AISI H11 e DIN 1.2367 somente temperadas e revenidas em um equipamento com ciclo de aquecimento em banho de alumínio e resfriamento em água ou ar forçado;
- Realizar processo de fadiga térmica em amostras contendo camadas nitretadas compostas por diferentes microconstituintes, tais como: com e sem formação de camada de compostos;
- Avaliar nível de tensões residuais de corpos de provas que foram submetidos em ensaio de fadiga térmica;
- Levantar propriedades mecânicas (limite de escoamento, módulo de Young e dureza a quente), e térmicas (coeficiente de expansão térmica e coeficiente de condução térmica) da camada nitretada com e sem formação de camada de compostos.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISSET, S. et al, "Gas and plasma nitriding pre treatments of steel substrates before CVD growth of hard refractory coatings". Thin Solid Films. v.315. p. 179-185. 1998.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação a plasma. Natal: EDUFRN, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Surface Hardening of Steel. In: Metals Handbook. 10.ed. vol. 4. Materials Park, OH: ASM, 1991.

ARIMOTO, K. et al. Development of simulation tool for predicting distortion and residual stress in nitrided parts. In: International conference on distortion engineering, 2. Sep. 2008. Bremen, Germany. Proceedings... Bremen: IWT, 2008. p.461-470.

ASM HANDBOOK – Surface Engineering, Ed. ASM International, Vol. 5, 1039 p., 1996.

ASTM E92-82 (2003) e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials (Withdrawn 2010)

BALLES, A. C. - Nitretação a Plasma: Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono; UFP – Curitiba – 2004.

BENEDKY, J. C., MORACS, D. J., WALLACE, J. F. – Thermal Fatigue Behavior of Die Materials for Aluminium Die Casting. 6th SDCE International Die Casting Congress – Cleveland, Ohio, November – 16-19, 1970.

BIROL, Y., Effect of post-oxidation treatment on thermal fatigue behaviour of plasma nitrided hot work tool steel at elevated temperatures. Surface & Coatings Technology 205, pag 2763–2769, 2011.

BULLENS, D. K. Steel heat treatment. 5.ed. vol. 1. S.L: John Wiley, 1948.

NOYAN, I. C.; COHEN, J. B. Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation. New York: Springer-Verlag, 1987.

CATALOGO UDDEHOLM – AÇO PARA TRABALHO A QUENTE

CATALOGO UDDEHOLM – ORVAR 2

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 7.ed. São Paulo: ABM, 2005.

CLAYTON, D.B.; SACH, K. – Heat Treatment 76, The Metals Society, 1976.

COSTA, D. S. B. et al. Tensões Residuais em tubos ASTM A106 GR. B. Tubo & Cia. Ano VI, n. 32, p. 30-42. Jul/Ago. 2010.

CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 2.ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DIE STEELS AND COMPONENTS FOR EXTRUSION – Uddeholm Tool Steel Application.

DJEGHLAL, M. E; BARRALLIER, L. Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys. Annales de Chimie Science des Matériaux. v.28, n. 1, p. 43-52. Jan. 2003.

NORMA DIN 50190-4 - Hardness depth of heat-treated parts - Part 4: Determination of the fusion hardening depth and the fusion depth

EDENHOFER, B. – “Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding”, Heat Treatment of Metals, Vol. 1, Part 1, pp.: 23-28, 1974.

FERREIRA, G.E.F., "Avaliação da resistência à fadiga térmica do aço H13 nitretado pelos processos gasoso e por plasma" Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

FRANCO, Jr, A., OSPINA, C. M. G., TSCHIPTSCHIN, A. P. – “Análise Numérica e Experimental da Cinética de Nitretação a Plasma se Aços-Ferramenta”, Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, V.1, pp.: 6-11, 2004.

FUCHS, K.-D. Hot-Work Tool Steels with Improved Properties for Die Casting Applications. In: 6th CONFERENCE ON TOOLING: The Use of Tool Steels: Experience and Research. 6., 2002, Karlstad, Sweden. Proceedings... Karlstad: Karlstad University, Sept. 2002, p. 15-22

GARRISON JR, W.M. E BHAT, M.S. Na Approach to Developing na Alternative Hot Work Die Steel, Metallurgical Transaction A, Vol. 40, pag. 1751-1756, July, 1988.

GARRISON JR, W. M. Influence of Silicon on Strength and toughness of 5wt-%Cr Secondary Hardening Steel, Materials Science and Technology, v. 3, p. 256-259, April 1987.

GLENNY, E., TAYLOR, T. A. – A Study of the Thermal Fatigue Behavior of Metals, - Of the Institute of Metals – 1959, vol 88, pag 449.

GOUBIN LI, XIANGZHI LI, JIANJUN WU – Study of the Thermal Fatigue Crack Initial life of H13 and H21 Steels – Journal of Materials Processing Technology. Elsevier Science S.A. 1998 – pag. 23-26.

HADDAD, P., GONÇALVES, C.S., O Uso de Aços Especiais em Matrizes de Fundição – Revista Siderurgia Brasil, out. 2010, pages, 46 a 49.

HANBERLING, E., RASSCHE, K. Plasma Nitriding of Tool Steels, In: International European Conference on Tooling Materials. Proceedings, pp. 369-392, Interlaken, Suíça, 7-9 September 1992.

HIRSCH, T. K. et al. Residual Stress-Affected Diffusion during Plasma Nitriding of Tool Steels. Metallurgical and Materials Transactions. v.35 A, p.3523-3530. Nov. 2004.

HOWES, A.A.M. – Heat Checking in Die Casting Dies – Die Casting Engineer, March – April – 1969 – pag. 12-16 – Society of Die Casting Engineers.

HUSMAIN, G. – “How to Improve Plasma Nitrocarburizing”, Advanced Materials and Process”, V. 148, No 7, pp.: 48AA - 48CC, 1995.

JACK, D.H.; JACK, K.H. Carbides and Nitrides in Steel. Materials Science and Engineering, vol 11, p. 1-27, 1973.

KLOBCAR, D., TUSEK, J., TALJAT, B. – Thermal Fatigue of Materials for Die-Casting Tooling. Materials Science Engineering A472, 2008, pag. 198-207

KOLOZSVÁRY, Z, PLASMATERM S.A., S.C., Tg-MURES, ROMANIA . Residual Stresses in Nitriding. In: Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel. Materials Park, OH: ASM, 2002. p.209-219.

LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H.J., "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures". Surface and Coating Technology. v.116-119. p.205-211. 1999

LECIS, N., VECCHIA, G.M., BONIARDI, M., ERRICO, F., "Fatigue behavior of duplex-treated samples coated with Cr(C,N) film". Surface and Coating Technology. v.201, p. 2335-2340, 2006.

LEHRER, E. - Z. Elektrochem, V. 36, p. 383, 1930.

LIGHFOOT, B.J., JACK, D.H., "Kinetics of nitriding with and without white layer formation" The Metals Society. p. 248-254, 1973.

MALM, S., TIDLUND, J. – Increased Life for Die Casting Dies – Transactions of the Tenth International Die Casting Congress, 1979, pag 1-14 – Society of Die Engineers.

MALM, S., NORSTRÖM, A. – Material-Related Model for Thermal Fatigue Applied to Tool Steels in Hot-Work Applications. Metal Science, September 1979, pag. 544-550.

MARTINS, M. E. S. Anéis de pistão nitretados para motores de combustão interna. Dissertação [Mestrado]. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRGS, 2001.

MESQUITA, R. A.; FRANÇA, L. C.; BARBOSA, C. A. Desenvolvimento de um novo aço ferramenta para trabalho a quente com tenacidade otimizada. In: 57º Congresso Anual da ABM, Jul. 2002. São Paulo, Brasil. p. 444-453.

MESQUITA, R.A., HADDAD, P. – Propriedades Fundamentais dos Aços Ferramenta para Matrizes de Forjamento. XII Conferência Internacional em Forjamento, 2009.

MESQUITA, R. A. ; BARBOSA, C. A. . Failure Analysis in Tool Steels, p. 311-355. In: CANALE, L. C. F. ; MESQUITA, R. A. ; TOTTEN, G. E. Failure Analysis of Heat Treated Steel Components. Ohio: American Society for Metals, 2008. v. 1

MESQUITA, R.A.; FRANÇA, L.C.; BARBOSA, C.A. “Casos de aplicações de novos aços ferramenta para trabalho a quente”, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, volume 2, setembro de 2002, pág. 70-75.

MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. Aços Ferramenta de Alto Desempenho para Matrizes de Fundição sob Pressão, Caderno tecnológico da revista Metalurgia & Materiais, v. 59, n. 539, p. 17-22, Nov. 2003.

MESQUITA, R.A; BARBOSA, C.A. “Desenvolvimento de um novo aço ferramenta com superior resistência a quente”, Caderno Tecnológico em Metalurgia e Materiais, São Paulo, julho de 2005.

METALS HANDBOOK - Metallography, Structures and Phase Diagrams, Ed. ASM International, 8^a Ed., Vol. 8, p. 303 e 360, 1973.

MITTEMEIJER, E. & SLYCKE, J. T. – Surface Engineering, V.12, pp.:152-162, 1996.

MITTEMEIJER, E.J. & SOMERS, M.A.J. – “Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding”, Surface Engineering, V. 13, No 6, pp.: 483-497, 1997.

NORTH AMERICAN DIE CASTING ASSOCIATION. NADCA#207-2008: Special Quality Die Steel & Heat Treatment Acceptance Criteria for Die Casting Dies. Wheeling, IL: NADCA, 2008.

NORTH AMERICAN DIE CASTING ASSOCIATION. Business Solutions Based on NADCA Research. DIE MATERIALS & TECHNOLOGIES. Wheeling, IL: NADCA, 2009.

NADCA, “Five steps to improving die performance” em www.diecasting.org.

OKUNO, T. Effect of Microstructure on the Toughness of Hot Work Tool Steels, AISI H13, H10 and H19. ISIJ, v. 27, n.1, 1987.

PELLIZZARI, M., MOLINARI, A., STRAFFELINI, G. – Thermal Fatigue Resistance of Plasma Duplex-Treated Tool Steel. Surface & Coatings Technology, vol 142, 2001, pag. 1109-1115.

PELLIZZARI, M., MOLINARI, A., STRAFFELINI, G. – Thermal Fatigue Resistance of Gas and Plasma Nitrided 41CrAlMo7 Steel. Materials Science and Engineering A352, 2003, pag. 186-194.

PERSSON, A., HOGMARK, S., BERGSTRÖM, J. – Thermal Fatigue Cracking of Surface Engineered Hot Work Steels. Surface & Coatings Technology, vol 191, 2005, pag. 216-227.

PERSSON, A., HOGMARK, S., BERGSTRÖM, J. – Temperature Profiles and Conditions for Thermal Fatigue Cracking in Brass Die Casting Dies. *Materials Processing Technology* 152, 2004, pag. 228-236.

PERSSON, A., HOGMARK, S., BERGSTRÖM, J. – Simulation and Evaluation of Thermal Fatigue Cracking of Hot Work Tool Steels. *International Journal of Fatigue* vol 26, 2004, pag. 1095-1107.

PINEDO, C. E. - "Nitretação por Plasma", *Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície*, Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, pp.: 13-26, 1995.

PINEDO, C.E.; HUCHEL, U. "Utilização de Nitretação por Plasma em Ferramentais de Forjamento", *XV Seminário Nacional de Forjamento*, Porto Alegre: 1995.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K. E. *Phase Transformation in Metals and Alloys*. 2. ed. Chapman & Hall, p. 60 – 100.

ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. *Tool Steels*. 5. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1998. p. 1-123 e p. 219-250.

REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R. *Physical Metallurgy Principles*. 3.ed. PWS Publishing Company, 1982, p. 360-400.

REMBGES, W. & OPPEL, W. – "Process Control of Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing in Industry", *Surface and Coatings Technology*, V. 59, pp.: 129-134, 1993.

ROCHA, A.S. "Estudo da Nitretação Iônica Aplicada aos Aços Rápidos", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

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.

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.

SCHNEIDER, R. et al. Effects of different alloying concepts of new hot work tool steels on the hardness profile after nitriding. Surface Engineering. v.23, n.3, p. 173-176. 2007.

SHEWMON, P. G. Diffusion in Solids. 2 ed. TMS, capítulo 2.

SPALVINS, T. – “Advantages and Directions of Ion Nitriding/ Nitrocarburizing”, Ion Nitriding and Ion Carburizing, Proc. Conf., ASM 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati – OH, USA, 18-20 September, 1-4, 1989.

SPIES, H.J., VOGT, F., SVENNON, G. Neue Hütte 28 (1983).

SRIVASTAVA, A., JOSHI, V., SHIVPURI, R. – Computer Modeling and Prediction of Thermal Fatigue Cracking in Die-Casting Tooling. Wear, 2004 – pag. 38-43.

SUN, T. & BELL, T. - “Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel”, Materials Science and Engineering, V. 140, pp.: 419-434, 1991.

THELNING, K. E. – “Case Hardening”, in Steel and Its Heat Treatment, Ed. Butterworths, 1984.

Tool Steels, Steel Products Manual, Iron and Steel Society, Apr. 1988. 81p.

TOTTEN, G.;HOWES, M. – Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc., 1997, 1ª edição.

UDDEHOLM TOOLING AB. Steel Material For Hot Work Tools. 1994.

UDDEHOLM TOOLING AB. Aços Para Trabalho a Quente, 2004.

UDDEHOLM TOOLING AB. Die Steel Improved Productive in Die Casting, Suécia, 2003.

ULE, B.; VODOPIVEC, F.; PRISTAVEC, M.; GRESOVNIK, F. Temper Embrittlement of Hot Work Die Steel. Materials Science and Technology, v. 6, n. 12, p. 1181-1185, December 1990

UMINO, M.; SERA, T.; KONDO, K.; OKADA, Y.; TUBAKINO, H. Effect of Silicon Content on Tempered Hardness, High Temperature Strength and Toughness of Hot Working Tool Steels. Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan), v. 89, n. 6. June 2003. p. 673-679.

VELAY, V., BERNHART, G., DELAGNES, D, PENAZZI, L. – A Continuum Damage Model Applied to High-temperature Fatigue Lifetime Prediction of a Martensitic Tool Steel. June 2005.

YOUNG, W. Why Die Castings Die Fail – Transaction of the Tenth International Die Casting Congress – 1979, pag 1-8. Society of Die Casting Engineers.

YOUNG, W. – Die Casting Die Failure and Its Prevention – Precision Metal, March 1979, pag. 28-31.

YOUNG, R.M, MORRE, A.A., Thermal Fatigue of Die Steels: A Brief Summary and Perspective. Industrial Heating – July, 1981, pag 24-27.

WANG, YUCONG – A Study of PVD Coatings and Die Materials for Extended Die-casting Die Life – Surface and Coatings Technology, 94-95, 1997, pag. 60-63.

WOLPI, DONALD J., Understanding How Components Fail – ASM – 2nd edition, Chapter 7, pag. 63-83.