

# ANÁLISE NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DA CINÉTICA DE NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇOS-FERRAMENTA

Adonias Ribeiro Franco Jr.<sup>(1)</sup>  
 Carlos Mario Garzón Ospina<sup>(2)</sup>  
 André Paulo Tschiptschin<sup>(3)</sup>

## Resumo

A cinética de nitretação a plasma na interface plasma-metal e no interior dos aços-ferramenta AISI H13 e D2 foi estudada a 520 °C por tempos de 42 min e 11 h. Nos tratamentos, foram obtidas camadas nitretadas de profundidades de 50 a 200 µm, algumas delas sem camada de compostos. O modelo numérico desenvolvido, no qual se leva em consideração o empobrecimento em soluto da matriz durante a nitretação e o tratamento prévio de têmpera, consistiu na resolução de equações de transporte de massa, com o auxílio dos programas computacionais Thermocalc® e Dictra®. Dadas a história térmica dos aços, a temperatura e a composição dos gases de nitretação, pode-se estimar o tempo máximo de nitretação para obter peças sem camada de compostos, bem como a composição e fases formadas em função dos parâmetros de nitretação. Foi observada uma boa concordância entre os valores da simulação numérica e aqueles determinados experimentalmente. A composição do gás, %N<sub>2</sub>, e o tempo de nitretação máximo para obter uma peça isenta de camada de compostos,  $t_{cr}$ , podem ser expressos por uma equação do tipo  $\%N_2 = K (t_{cr})^{-0.5}$ , onde K é uma constante que depende das temperaturas de nitretação e de têmpera.

**Palavras-chave:** nitretação a plasma, aços-ferramenta, termodinâmica computacional

## Numerical and Experimental Study on Plasma Nitriding Kinetics of Tool Steels

### Abstract

The plasma nitriding kinetics in the plasma-metal interface and in different depths from the surface of AISI H13 and D2 tool steels was studied. These steels were plasma nitrided at 520 °C for times between 42 min and 11 h, and nitrided layer depths from 50 to 200 µm were obtained. The numerical model, which takes into account the solute depletion of the matrix during both the hardening and nitriding treatments, was based on solving equations of mass transport, by means of the computational programs Thermocalc® and Dictra®. Provided the thermal history, the nitriding temperature and the gas composition, the model predicts the maximum nitriding time to obtain samples without a compound layer, as well as the composition of different phases formed as a function of nitriding parameters. A good agreement was observed between the numerical simulation values and those from experimental evidences. The N<sub>2</sub>-%vol in gas mixture and the maximum time which allows obtaining samples without compound layer,  $t_{cr}$ , can be expressed by the equation  $\%N_2 = K (t_{cr})^{-0.5}$ , where K is a constant depending upon the nitriding temperature and the hardening temperature.

**Key-words:** plasma nitriding, tool steels, computational thermodynamics.

## INTRODUÇÃO

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que visa o endurecimento superficial de peças de aço e de diversos materiais não-ferrosos, como ligas de titânio e alumínio, por meio da absorção e difusão de nitrogênio. É usada também como pré-tratamento de aços-ferramenta nos chamados tratamentos dúplex nos quais as superfícies nitretadas podem ser poste-

riormente revestidas por deposição física de vapor (PVD), aumentando a aderência dos revestimentos de TiN<sup>1</sup>.

O pré-tratamento de nitretação de ferramentas de corte eleva a resistência ao desgaste abrasivo e a aderência de revestimentos de TiN, desde que na nitretação se evite a formação de camada de compostos<sup>1</sup>. Assim, um modelo numérico que permita prever a microestrutura da camada nitretada em função dos parâmetros de tratamento é de grande utilidade industrial.

Como resultado das reações plasma-metal, ocorre transferência de átomos de nitrogênio do plasma para a superfície

<sup>1</sup>Dr. em engenharia metalúrgica, Depto. de Eng Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo.

<sup>2</sup>MSc. em engenharia metalúrgica, Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo.

<sup>3</sup>Prof. Dr., Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo.

**Tabela 1.** Ciclos térmicos dos tratamentos de têmpera e revenimento prévios à nitretação

Material	Austenitização	Revenimento
H13	1020 °C, 30 min/óleo	(2X2h)/600 °C/ar
D2	1080 °C, 30 min/óleo	(2X2h)/540 °C/ar

do metal. Matematicamente, a cinética de transporte de massa na superfície do metal pode ser expressa por<sup>2</sup>:

$$\rho \cdot \left[ -D \frac{\partial N}{\partial X} \right]_{X=0} = A - B \cdot [N]_{X=0}$$

onde:  $[N]_{X=0}$  é a concentração de nitrogênio na superfície do metal,  $\rho$  é a densidade do metal,  $D$  é o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço,  $A$  é uma constante determinada pelas reações diretas e  $B$  é uma constante determinada pelas reações inversas. Sun *et al.*<sup>3</sup> estudaram a cinética de absorção de nitrogênio durante a nitretação a plasma de um aço com aproximadamente 3,2%Cr e 0,25%C. Observaram que durante os estágios iniciais de nitretação – ou seja, antes da formação da camada de compostos – a contribuição das reações diretas para a transferência de massa na superfície do metal é muito maior que a das reações inversas. Com isso, na equação 1 pode-se considerar  $B=0$ .

O fluxo de massa do plasma para a superfície do metal gera gradientes de concentração, que constituem o potencial termodinâmico para a difusão atômica no interior da peça. Na aproximação clássica, para modelar numericamente o processo de nitretação<sup>2,5</sup> considera-se o sistema binário N-X e a difusão atômica do nitrogênio obedecendo à segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial N_{(x,t)}}{\partial t} = [D]_N^\alpha \cdot \frac{\partial^2 N_{(x,t)}}{\partial x^2}$$

onde:  $N_{(x,t)}$  é o nitrogênio em solução a uma profundidade  $X$ ,  $t$  é o tempo, e  $[D]_N^\alpha$  é o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita. No entanto, nessa abordagem não se consideram as variações de composição do soluto contido na matriz, geradas pela formação de precipitados, decorrente da história térmica do material (têmpera, revenimento) ou da própria nitretação. Isso restringe a aplicação desses modelos à nitretação a plasma de aços ao carbono ou aços baixa liga.

O objetivo do presente trabalho é otimizar, por meio de termodinâmica computacional, os parâmetros de nitretação a plasma dos aços-ferramenta AISI H13 (5 %Cr – 0,4 %C – 1 %V – 1 %Mo) e AISI D2 (12 %Cr – 1,5%C – 1 %V – 1%Mo) empregados na fabricação de ferramentas de corte. O uso da termodinâmica computacional permite considerar não só o efeito da variação de soluto na matriz, decorrente da formação de precipitados, como também a influência dos gradientes de concentração na difusão de cada uma das espécies atômicas. A termodinâmica computacional permite utilizar os potenciais químicos das diferentes espécies atômicas como potencial termodinâmico para a difusão.

## MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os materiais utilizados foram o aço AISI D2 (1,53%C; 0,53%Mn; 0,07%Si; 0,89%Mo; 11,70%Cr; 0,77%V; 0,0027%P; 0,0012%S) e o aço AISI H13 (0,40%C; 0,31%Mn; 0,07%Si; 0,89%Mo; 5,4%Cr; 0,77%V; 0,0027%P; 0,0012%S).

As amostras estudadas foram cilindros de 30 mm x 2,5 mm. A Tabela I indica os principais ciclos térmicos usados no tratamento das amostras.

Os tratamentos de nitretação a plasma foram feitos a 520 °C, por tempos entre 42 min e 11 h, usando-se três diferentes composições de mistura gasosa: 5, 10 e 20% vol-N<sub>2</sub>.

Para a análise microestrutural das camadas nitretadas, as amostras foram preparadas por metalografia convencional, sendo o ataque químico realizado com o reagente de Beraha. A identificação das fases foi feita por DRX, usando-se um Difratômetro Philips PW 1810 e radiação de cobre.

## MODELAMENTO NUMÉRICO DA NITRETAÇÃO A PLASMA

O modelamento matemático da nitretação a plasma consistiu na resolução da equação de difusão para sistemas multicomponentes, isobáricos e isotérmicos<sup>6</sup>:

$$J_K = - \sum_{i=1}^n L_{Ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico de cada uma das várias espécies do sistema e  $L_{Ki}$  é um fator de proporcionalidade que depende da mobilidade atômica de cada espécie  $K$ .

Considerou-se que o fluxo de nitrogênio na superfície do aço obedece à Equação 4 e que não há fluxo de outras espécies atômicas. O valor de  $A/\rho$ , em função de %N<sub>2</sub>, foi estimado a partir de resultados de Sun e Bell<sup>2</sup>.

$$J_N^{X=0} = \left[ -D \frac{\partial N}{\partial X} \right]_{X=0} = \frac{A}{\rho} = 0,0000325 \cdot (\%N_2) \equiv \frac{g}{sm^2}$$

onde: (%N) é a fração volumétrica de nitrogênio na mistura gasosa.

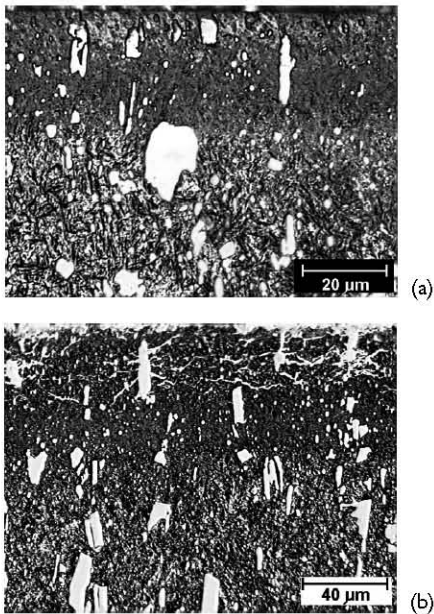


Figura 1. Micrografias da seção transversal do aço AISI D2 nitretado por 3 h com (a) 10% vol- N<sub>2</sub> e (b) 20% vol-N<sub>2</sub>.

Para o cálculo da estabilidade e da composição química das diferentes fases durante a austenitização, realizada previamente à nitretação, assumiu-se que o equilíbrio termodinâmico foi atingido em todas as regiões da peça.

Admitiu-se que a martensita revenida consiste de uma matriz ferrítica com precipitados finos de baixa estabilidade e alta taxa de formação e dissolução, do tipo MC e M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. A composição química e a proporção das diferentes fases dessa martensita revenida, assim como das diferentes fases na camada nitretada, foram calculadas em função do teor de nitrogênio assumindo que prevaleçam condições de equilíbrio local em qualquer micro-região da peça. Assumiu-se que os carbonetos grosseiros, estáveis durante a austenitização prévia, não sofram mudança durante o tratamento de nitretação, estabelecendo-se um equilíbrio local metaestá-

vel. Esses cálculos termodinâmicos foram feitos usando o programa computacional Thermocalc<sup>®</sup> e a base de dados TCFE<sup>®</sup>.

As equações de difusão foram resolvidas pela técnica de diferenças finitas usando o programa computacional Dictra<sup>®</sup> e a base de dados de mobilidades atômicas MOB2<sup>®</sup>. Foi usado o modelo de difusão em sistemas dispersos desenvolvido previamente<sup>7</sup> e implementado no programa computacional Dictra<sup>®</sup>. Assim, o cálculo foi dividido em duas etapas: (i) difusão e (ii) equilíbrio local. Inicialmente, na etapa de difusão, considera-se a ocorrência de difusão na fase matriz (ferrita). O efeito retardador exercido pelos precipitados na difusão foi levado em conta multiplicando a mobilidade atômica por um fator denominado *Labyrinth*, que depende da fração volumétrica de precipitados. O fator *Labyrinth* usado foi  $f^2$ , onde  $f$  é a fração volumétrica da fase matriz. Na etapa de difusão, a composição química e a fração volumétrica dos precipitados permanecem inalteradas, havendo somente variação da composição química da matriz. Na segunda etapa, considera-se que haja uma redistribuição atômica entre as diferentes fases de cada micro-região da amostra (nós da grade de cálculo) até se atingir condições de equilíbrio local, o que possibilita recalcular a composição e a proporção das fases. Assim, a cada acréscimo no tempo, é recalculada uma etapa de difusão seguida de uma etapa de equilíbrio local até se atingir o tempo de nitretação especificado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização microestrutural

Após a têmpera, o aço D2 apresentou uma fração em massa de carbonetos grosseiros M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> de aproximadamente 0,16, enquanto a fração em massa calculada com o Thermocalc<sup>®</sup> foi de 0,10. Para o aço H13, a fração em massa de carbonetos grosseiros MC, principalmente de molibdênio e vanádio, calculada foi de 0,01 e a verificada experimentalmente foi de 0,015. A maior quantidade de carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> verificada experimentalmente no aço D2 em relação aos cálculos termodinâmicos fez com que fosse subestimado o empobrecimento em soluto da matriz nos cálculos. A Tabela 2 apresenta resultados de difração de raios-X e a Figura

Tabela 2. Fases identificados por DRX na superfície das amostras nitretadas.

Tempo	AISI H13					AISI D2				
	42 min	3 h	6h	10h	11h	42 min	3h	6h	10h	11h
5%N <sub>2</sub>	MR+M C+MN	MR+M C+MN	MR+M C+MN	MR+M C+MN	MR+M C+MN	MR+M 7+MN	MR+ MN	MR+ MN	MR+ MN	MR+M N+NF
10%N <sub>2</sub>	MR+M C+MN	MR+ MN	MR+M N + NF	MR+M N + NF	MR+M N + NF	MR+M 7+MN	MR+ MN	MR+ MN+ NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF
20%N <sub>2</sub>	MR+M N+NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF	MR +M N+NF	MR +M N+NF	MR+M N+NF	MR+M N+NF

MR = martensita revenida; M7=M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>; MC=MC; MN = MN, NF= nitretos de ferro.

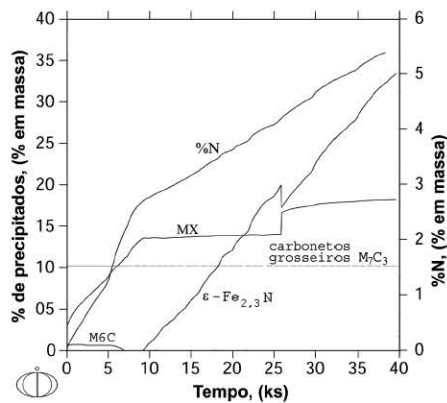
I mostra a microestrutura das camadas nitretadas das amostras de D2 após 3 horas de tratamento com 10%vol-N<sub>2</sub> e 20%vol-N<sub>2</sub>. Pode-se verificar que a camada nitretada com 10% vol-N<sub>2</sub> não apresenta vestígios de camada branca, nitretos Fe<sub>4</sub>N - γ' e Fe<sub>2,3</sub>N - ε, o que confirma os resultados de DRX. Nos difratogramas, além dos picos do Fe-α, se evidenciou a existência de reflexões correspondentes ao nitreto MN. Já para a amostra nitretada com 20%vol-N<sub>2</sub>, observa-se na Figura 1b a formação de camada branca, em concordância com os resultados de DRX que evidenciaram a presença de nitretos de Fe e nitretos MN.

### Cinética da nitretação

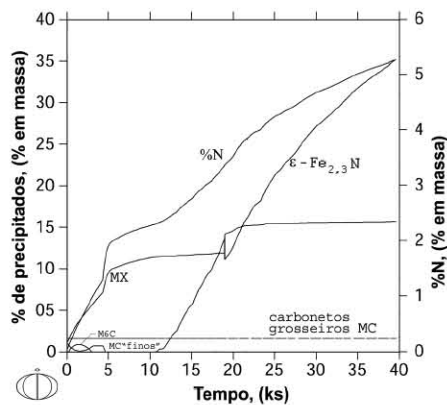
Na Figura 2 são mostrados a proporção de fases e o teor médio de nitrogênio na superfície em função do tempo de nitretação, previstos para as amostras nitretadas com uma mistura gasosa de 10% vol-N<sub>2</sub>. Observa-se que o teor superficial de nitrogênio aumenta com o tempo de nitretação, devido à transferência de átomos de nitrogênio do plasma para a superfície do metal. O aumento do teor superficial de nitrogênio gera mudanças na microestrutura superficial, como dissolução dos carbonetos finos, M<sub>6</sub>C, nos primeiros estágios da nitretação, aumento na fração dos precipitados finos MX e precipitação de nitretos de ferro do tipo ε após um período de incubação. Observa-se uma razoável concordância entre a evolução microestrutural prevista pelo modelo (Figura 2) e os resultados de DRX (Tabela 2). Para o início da formação da camada de compostos, ou seja, precipitação de nitretos de ferro, é necessário o empobrecimento em soluto da matriz pela precipitação de nitretos e carbonetos MX, quando for ultrapassado o limite de solubilidade do nitrogênio na ferrita em relação à precipitação do nitreto de ferro. Essa seqüência de reações faz com que exista um intervalo de tempo no qual a superfície do metal se encontra isenta de nitretos de ferro, aqui denominado *período de incubação de formação de camada branca*. No modelo, o período de incubação calculado deve ser interpretado como uma estimativa conservadora e grosseira, em razão de supor-se: (i) que os precipitados nucleiam instantaneamente após se atingir o *limite de solubilidade*, (ii) supor-se, implicitamente, que a cinética de crescimento ou dissolução desses precipitados seja controlada pela difusão de nitrogênio na ferrita (cinética provavelmente controlada pela difusão de soluto, principalmente cromo) e (iii) supor-se que os carbonetos grosseiros não sofram mudanças.

Na Figura 3 são mostrados os perfis de nitrogênio previstos pelo modelo e os perfis de dureza para as amostras nitretadas com 5% vol-N<sub>2</sub>. Observa-se que tanto a dureza na superfície quanto a penetração de nitrogênio aumentam com o tempo de nitretação e que os perfis de dureza são similares aos perfis de nitrogênio calculados.

Na Figura 4 são mostradas as *curvas de potencial limite* para a nitretação a 520 °C dos aços D2 e H13. Estas curvas representam



(a) AISI D2



(b) AISI H13

Figura 2. Teor de nitrogênio médio e fração volumétrica das fases presentes na superfície dos aços D2 e H13 em função do tempo de nitretação, calculados para 10% vol-N<sub>2</sub>.

o tempo de incubação para a formação de nitretos de ferro em função da porcentagem de nitrogênio na mistura gasosa, e dependem da temperatura de nitretação e do tratamento de têmpera realizado previamente. Observa-se uma boa concordância entre as curvas calculadas e os resultados experimentais. A raiz quadrada do tempo de nitretação máximo para obter uma peça sem nitretos de ferro é proporcional à quantidade de N<sub>2</sub> na mistura gasosa:  $t \propto \sqrt{C}$ , onde K é uma constante de proporcionalidade.

Embora o aço D2 tenha maior teor de elementos de liga que o H13, não há diferença significativa entre os períodos de incubação da camada de compostos calculados para os dois aços. Isso se deve ao efeito dos precipitados grosseiros, formados antes da nitretação, que empobrecem acentuadamente em soluto a matriz do aço D2. Supor que esses precipitados não se dissolvam nos estágios iniciais da nitretação é uma boa aproximação, como se vê na Figura 1. No entanto, para tempos maiores

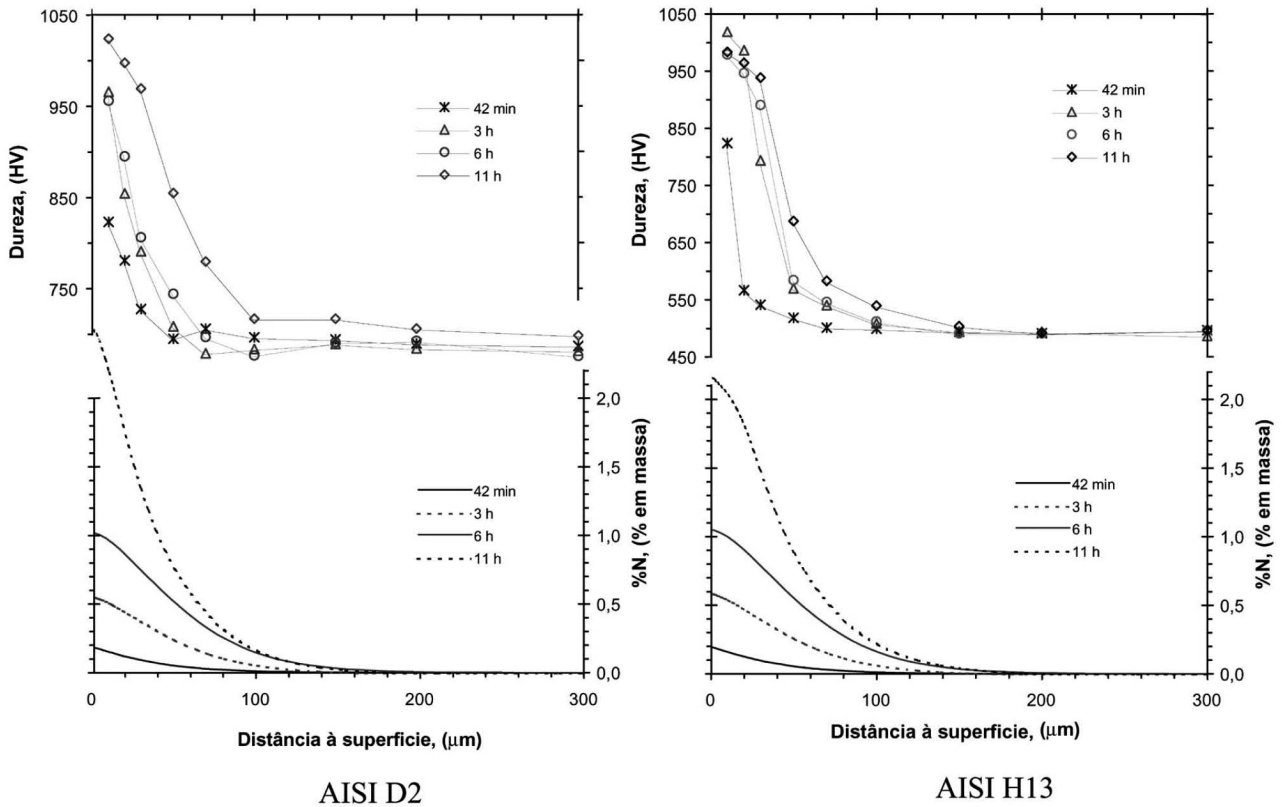


Figura 3. Perfis de dureza medidos e perfis de nitrogênio calculados para 5% vol de N<sub>2</sub>.

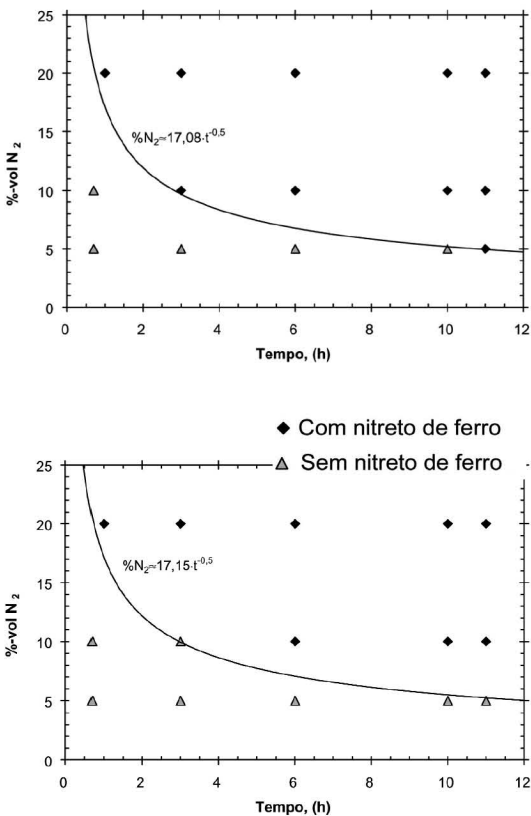


Figura 4. Curvas de potencial limite para a nitretação a plasma a 520 °C dos aços AISI D2 e H13.

que o período de incubação essa restrição leva a inconsistências entre os resultados experimentais e os numéricos. Por exemplo, para o aço AISI D2 nitretado por 10 e 11 h com 10% vol-N<sub>2</sub>, há dissolução completa dos precipitados grosseiros, havendo uma divergência entre os valores calculados e os determinados experimentalmente. Cabe salientar que, no aço D2, há uma subestimação nos cálculos do empobrecimento em soluto da matriz pela precipitação de M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (seção 4.1). Assim, a curva de potencial limite do aço pode estar mais deslocada para a esquerda do que a apresentada na Figura 4.

#### Otimização dos parâmetros de nitretação

Nos revestimentos dúplex, a presença de camada branca prejudica a aderência do revestimento devido à parte mais externa da camada de nitretos de ferro decompor-se em ferrita durante a deposição do revestimento<sup>8</sup>. Assim, quando nitretados além da curva de potencial limite a resistência ao desgaste fica comprometida<sup>8</sup>. Para o H13, o uso de potenciais de nitretação baixos (~ 5% vol-N<sub>2</sub>) e longos tempos de tratamento (~ 10h) garante a formação de uma camada nitretada isenta de camada de compostos e relativamente espessa (~ 150 μm), oferecendo alta resistência ao desgaste. Para o D2, não são adequados os tratamentos com tempos longos de nitretação, pois a dissolução dos carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e o engrossamento dos nitretos de cromo diminuem consi-

deravelmente a resistência ao desgaste deste aço<sup>8</sup>. Assim, para este material os cálculos mostram que o uso de potenciais de nitretação intermediários (~ 10% vol-N<sub>2</sub>) e tempos de nitretação de

aproximadamente 1 h proporciona a formação de uma camada nitretada livre de nitretos de ferro, sem intensa dissolução de carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

## CONCLUSÕES

O modelo proposto mostrou-se adequado para calcular a cinética de nitretação a plasma dos aços ferramenta alta liga AISI D2 e AISI H13.

A composição do gás, %N<sub>2</sub>, e o tempo de nitretação máximo para obter uma peça isenta de camada de compostos,  $t_{cr}$ , podem ser expressos por uma equação do tipo: , onde K é uma constante que depende da temperatura de nitretação e da temperatura do tratamento de têmpera, realizado previamente.

Os cálculos permitiram estabelecer que os parâmetros de nitretação adequados para a fabricação de ferramentas de corte com os aços estudados são: para o AISI D2, 10%vol-N<sub>2</sub> por 1h; para o AISI H13, 5%vol-N<sub>2</sub> e 10 h.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da *Fapesp*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HÖCK, K.; LEONHARDT, G.; BÜCKEN, B.; SPIES, H.J.; LARISCH, B. Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels. **Surface and Coatings Technology**, London, v. 74-75, part 1, p. 339-344, Sep. 1995.
2. SUN, Y.; BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. **Materials Science and Engineering A**, New York, v. 224, n.1-2, p. 33-47, Mar. 1997.
3. SUN, Y.; NEWBY, C.; STROBACH, E.; BELL, T. Nitrogen mass transfer during plasma nitriding. In: INTERNATIONAL SEMINAR OF IFTH, 4., 1993, Beijing – China. Ecculy Sedex: IFHT, 1993. p. 46-52.
4. SUN, Y.; BELL, T. Computer prediction of threshold nitriding potential. **Heat treatment of metals**, v.24, n.2, p 43-49, Apr. 1997.
5. ROZENDAAL, H.C.F, MITTEMEIJER, E.J., COLIJN, P.F, VAN DER SCHAAF, P.J. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. **Metallurgical Transactions A**, New York, v.14, n.3, p. 395-399, Mar. 1983.
6. KIRKALDY, J.S.; YOUNG, D.J. **Diffusion in the condensed state**. London: Institute of Metals, 1987.
7. ENGSTRÖM, A.; HÖGLUND, L.; ÅGREN, J. Computer simulation of diffusion in multiphase systems. **Metallurgical and Materials Transactions A**, New York, v.25, n.6, p. 1127-1134, Jun.1994.
8. SUN, Y. , BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering A**, New York, v.140, n.7, p. 419-434, Jul. 1991.