

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM)

# Estudo do processo de nitruração de um aço ferramenta Nimax

Bruno Branco

Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais

Trabalho orientado por:  
Laura Ribeiro

Porto, Setembro de 2013

|                  |  |   |                         |
|------------------|--|---|-------------------------|
| <i>CANDIDATO</i> | Bruno Manuel Silva Branco  |   | <i>Código</i> 200801718 |
| <i>TÍTULO</i>    | Estudo do processo de nitruração de um aço ferramenta Nimax          |   |                         |
| <i>DATA</i>      | 15 de Outubro de 2013  |   |                         |
| <i>LOCAL</i>     | Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103 - 12h00 |   |                         |
| <i>JÚRI</i>      | <i>Presidente</i>  | Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira | DEMM/FEUP               |
|                  | <i>Arguente</i>  | Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto          | DEM/EEUM                |
|                  | <i>Orientador</i>  | Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro       | DEMM/FEUP               |

## Agradecimentos

Um trabalho de dissertação raramente é um esforço individual. Como tal, os meus mais sinceros agradecimentos são dirigidos:

À minha orientadora, **Professora Laura Ribeiro**, que com a sua experiência no ramo dos tratamentos térmicos e a sua constante disponibilidade ajudou a enriquecer este trabalho.

Ao **Engenheiro Paulo Duarte** e a todos os colaboradores da **F.Ramada** por não só me terem dado a oportunidade de trabalhar neste tema mas também por se mostrarem sempre disponíveis para ajudar na realização do mesmo.

Aos colaboradores do **CEMUP** e da **Universidade de Aveiro** por disponibilizarem os seus recursos e equipamentos para permitir uma análise mais profunda do problema apresentado neste trabalho.

Muito obrigada.

Bruno Branco.

## Resumo

Este trabalho focou-se no estudo e afinação do processo de nitruração de um aço ferramenta (Nimax) desenvolvido para a indústria de moldes de injeção de plástico e patenteado pela Uddeholm Tooling. A grande problemática deste aço reside na variação dimensional e no abaixamento de dureza que apresenta após tratamento de nitruração realizado nas habituais temperaturas usadas no processo, especialmente quando em comparação com aços mais comuns, tais como AISI H13 (1.2344) e EN 40 CrMnNiMo 8-6-4 (1.2738). Após a realização de diferentes tratamentos térmicos e efectuada a sua caracterização por ensaios de dureza, análise microestrutural, incluindo microscopia electrónica (SEM) e difração de raios-X (DRX), concluiu-se que uma solução para o problema requer um segundo revenido, prévio à nitruração, posterior maquinagem e só então a sua nitruração a temperaturas mais baixas durante tempos mais longos, de modo a minimizar a variação dimensional e sem efeito de sobre-envelhecimento.

## **Abstract**

This work focused on the study and refinement of the nitriding process of a tool steel (Nimax) developed by Uddeholm Tooling for the plastic injection and moulds industry. The big issue of this steel revolves around the dimensional variation and in the loss of hardness after a nitriding process at standard temperatures, especially when compared with one common steels, for example AISI H13 (1.2344) and EN 40 CrMnNiMo 8-6-4 (1.2738). After different heating treatments and analysis were made with the help of hardness tests, microstructural analysis (SEM), electronic microscopy and X-ray diffraction (DRX), it was concluded that a solution to the problem requires a second tempering, before nitriding, followed by machining and only then a nitriding at lower temperatures with a longer duration, with the objective of reducing the dimensional variation and without loss of hardness.

## Índice

|   |    |
|---|----|
| 1. Descrição e Objetivos .....                                    | 2  |
| 2. Introdução.....  | 2  |
| 2.1. F.Ramada .....   | 2  |
| 2.2. Nimax .....  | 3  |
| 2.3. Utilização do aço na Injeção de materiais poliméricos .....  | 5  |
| 2.4. Desenvolvimento do tratamento de nitruração .....            | 6  |
| 2.4.1. Nitruração gasosa .....                                    | 7  |
| 2.4.2. Crescimento da camada nitrurada .....                      | 8  |
| 2.4.3. Aspectos práticos da nitruração .....                      | 12 |
| 2.4.4. Nitruração de baixa-pressão .....                          | 14 |
| 3. Materiais e Procedimento Experimental .....                    | 15 |
| 3.1. Materiais .....  | 15 |
| 3.2. Provetes .....   | 15 |
| 3.3. Preparação e análise metalográfica a amostras de Nimax ..... | 15 |
| 3.4. Ensaios dilatométricos .....                                 | 16 |
| 3.5. Ensaios de dureza .....                                      | 16 |
| 3.6. Tratamento térmico com ciclo de nitruração industrial .....  | 16 |
| 3.7. Tratamento térmico de nitruração industrial .....            | 17 |
| 4. Discussão dos Resultados .....                                 | 18 |
| 5. Conclusões e Considerações futuras .....                       | 43 |
| 6. Bibliografia .....   | 44 |

## 1. Descrição e Objetivos

O principal objetivo deste trabalho, estabelecido em conjunto com a F.Ramada, será estudar e estabelecer as condições de nitruração mais adequadas para o tratamento de nitruração de um aço ferramenta, desenvolvido recentemente para o fabrico de moldes de injeção de plástico (aço Nimax), de modo a minimizar os efeitos de variação dimensional e perda de dureza durante o tratamento. Pretende-se também comparar o processo de nitruração deste aço com aços mais tradicionais, nomeadamente, o AISI H13 ou DIN 40 CrMnNiMo 8-6-4.

## 2. Introdução

### 2.1. F.Ramada

A F.Ramada foi fundada em 1935 por Francisco Ramada que, após ter estabelecido contactos na Exposição Internacional de Bruxelas com a empresa de Otto Karlson da Fargesta Bruks AB. Nessa altura, a F.Ramada dedicava-se ao fabrico de fita de serra para madeira. Mais tarde, outras ferramentas para as indústrias da madeira, cortiça e curtumes vieram alargar a gama de produtos [1].

Durante a segunda Guerra Mundial, entre 1939 e 1945, em colaboração com a Fargesta Bruks AB, abriu-se caminho para a comercialização de aços especiais. Este avanço foi possível devido à neutralidade de Portugal e Suécia face à guerra. Assim, em 1954, a F.Ramada assumiu o estatuto duma sociedade por quotas e em 1958 o estatuto de Sociedade Anónima com a atual designação F.RAMADA, AÇOS e INDÚSTRIA S.A.. Nesse mesmo ano foi produzida a primeira cantoneira perfurada fabricada em Portugal, sob a licença Dexion, abrindo caminho para a especialização de estruturas para Armazenagem e à abertura das filiais no Porto, Lisboa, Águeda, Marinha Grande e Luanda [1].

Na primeira metade dos anos 70 tiveram lugar importantes investimentos que elevaram a capacidade das unidades produtivas e permitiram a construção de um novo armazém de aços especiais. Como tal, e para fazer face a esta expansão, a empresa abriu o capital à subscrição pública, passando a estar cotada na Bolsa de Valores.

A F.Ramada é hoje um grupo de empresas com um capital social de €15.000.000 e um volume de negócios na casa dos €120.000.000 que desenvolve a sua atividade em cinco áreas: Aços Especiais (comercial), Arco de Aço Laminado a Frio, Aço Estirado a Frio, Sistemas de Armazenagem e Ferramentas para Madeira sendo especialista em tratamentos

térmicos [1]. Na Figura 1 é possível observar-se vários moldes em aço para tratamento de nitruração.



Figura 1 - Moldes em aço antes do tratamento de nitruração.

## 2.2 Aço NIMAX (designação comercial)

O aço Nimax é um aço de baixo carbono desenvolvido para a indústria de moldes de injeção de plástico e apresenta uma dureza de aproximadamente 400 HV. Na Tabela 1 e 2 apresentadas de seguida é possível analisar algumas propriedades físicas, mecânicas e a composição química. Estas propriedades são características do estado pré-tratado de fornecimento.

Tabela 1 - Propriedades físicas/mecânicas do aço Nimax (adaptado [2]).

| Densidade<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Módulo de<br>Young (GPa) | Calor<br>específico<br>(J/kg °C) | Dureza<br>(HB) | Rp0,2<br>(MPa) | Rm<br>(MPa) | Alongamento<br>(%) |
|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|-------------|--------------------|
| 7900                              | 205                      | 460                              | 360-400        | 785            | 1265        | 11                 |



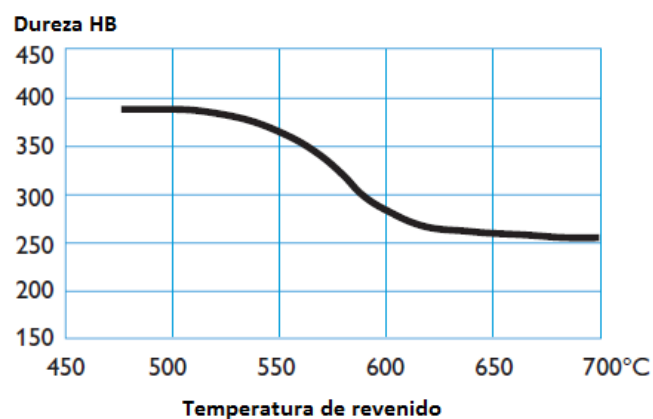
**Tabela 2** - Composição química do aço Nimax em % mássica (adaptado[2]).

| C   | Si  | Mn  | Cr  | Mo  | Ni  |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,1 | 0,3 | 2,5 | 3,0 | 0,3 | 1,0 |

Este aço é caracterizado por apresentar excelente maquinabilidade, boa soldabilidade (não requer pré-aquecimento ou qualquer tratamento pós-soldadura), boa dureza, alta resistência ao impacto e fratura e propriedades consistentes mesmo em grandes secções [2]. Finalmente, a elevada dureza em combinação com a alta resistência resulta num tempo de vida da ferramenta mais longo. A microestrutura típica de fornecimento é constituída por martensite, bainite, austenite residual e carbonetos [3].

As aplicações mais comuns para o aço Nimax resumem-se à indústria de plásticos, mais concretamente em moldes para injeção de plástico, com vida prolongada, no entanto, as suas propriedades também o tornam ideal para outras aplicações tais como: porta ferramentas, canais quentes, suportes de ferramentas de corte e componentes estruturais [2].

A dureza do aço Nimax é reduzida durante o tratamento térmico de revenido, tal como pode ser observado na Figura 2



**Figura 2** - Efeito da temperatura de revenido na dureza do aço Nimax (adaptado [2]).

O aumento da temperatura de revenido, devido à rejeição de carbono por parte da martensite, transformação da austenite e à formação de precipitados, levanta sérios problemas durante os tratamentos de nitruração já que a temperatura de nitruração (500 - 540 °C) é suficiente para, não só causar o abaixamento da dureza do aço (perdendo-se assim propriedades importantes, tais como, menor custo de manutenção e maior tempo de serviço do equipamento) mas também, para provocar variações dimensionais na peça nitrurada. Tendo em conta que a grande aplicação deste aço é na indústria de moldes de injeção para plásticos, qualquer variação dimensional após a etapa de acabamento do molde aumenta o risco da não-conformidade das peças produzidas.

### 2.3. Utilização do aço na Injeção de materiais poliméricos

O processo de moldação por injeção é o processo mais comum para a produção de peças em plástico. É uma técnica muito versátil já que permite produzir peças das mais variadas dimensões, complexidade e aplicação. O processo de moldação por injeção requer três componentes, a máquina responsável pela injeção do material, a matéria-prima a injetar e um molde para dar a forma final à peça desejada. A matéria-prima é fundida na máquina de injeção e posteriormente injetada no molde, onde irá arrefecer e solidificar. A Figura 3 apresenta um esquema do processo de moldação por injeção [4, 5].

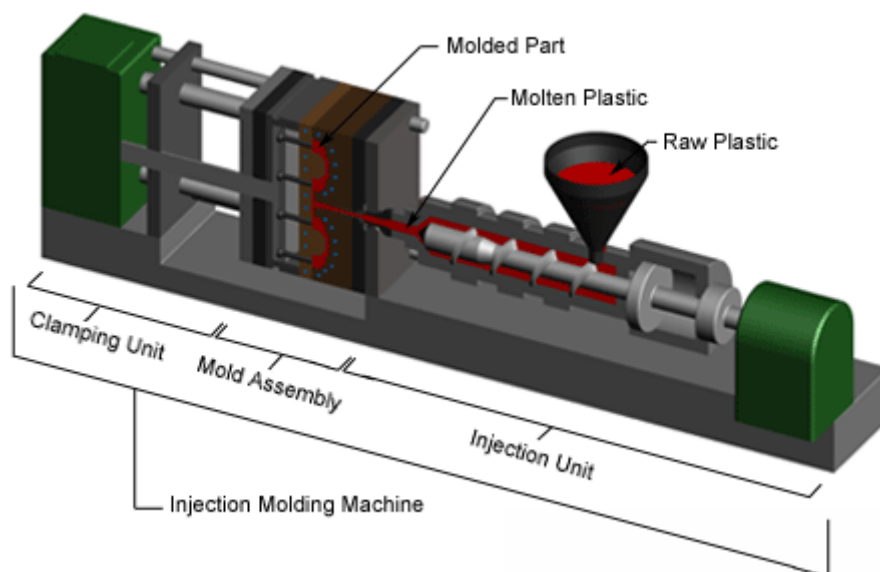


Figura 3 - Esquema do processo de moldação por injeção [4].

A Figura 4 exemplifica um conjunto de moldes (uma das possíveis aplicações do aço Nimax) para moldação por injeção.



Figura 4 - Molde de injeção de plástico (Nimax utilizado na bucha e cavidade) [5].

Como se pode imaginar, o material de que os moldes são fabricados encontra-se sujeito a altas pressões e efeitos de desgaste. Neste caso, a temperatura não é um fator importante devido à temperatura de fusão da maior parte dos plásticos ser baixa (inferior a 200 °C). Os componentes em contacto com a peça injectada possuem habitualmente uma dureza da ordem dos 300 HB, sendo dessa forma um óptimo compromisso entre a maquinabilidade do aço e a sua resistência mecânica. Para aumento da durabilidade do molde existe a possibilidade de utilização de materiais mais endurecidos, com durezas próximas dos 400 HB. Para aumentar a resistência superficial dos componentes dos moldes é possível o recurso ao tratamentos de nitruração, um tratamento superficial que visa melhorar a resistência à abrasão do aço através do aumento da dureza superficial para valores entre 700 e 1200 HV [4, 6].

#### 2.4. Desenvolvimento do tratamento de nitruração

A interação da amónia com o aço foi observada e estudada durante as suas fases iniciais de síntese. A. Machlet patenteou o uso da amónia para a nitruração dos aços e ferros fundidos em 1913, no entanto, só em 1922/23 é que foi publicado o uso do tratamento de nitruração como processo de tratamento térmico para criar uma superfície dura [7].

Nas décadas de 20 e 30, a nitruração gasosa foi usada exclusivamente para aumentar a resistência mecânica da superfície dos aços. Eram necessárias temperaturas da ordem de 500° C para obtenção das propriedades desejadas de elevada dureza e resistência superficial. Caso a temperatura se mantivesse constante, o tempo era variável de modo a controlar a espessura da camada nitrurada [7].

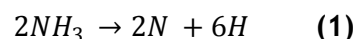
Hoje são bem conhecidas as leis de difusão que regem o processo e a influência da atmosfera envolvente na formação das camadas conferidas pelo processo.

A nitruração pode ser conduzida em atmosfera gasosa, sob plasma ou em meio líquido, tendo este último caído em desuso em países mais desenvolvidos devido a questões ambientais.

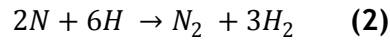
#### **2.4.1. Nitruração gasosa**

O azoto é o elemento que confere o aumento da dureza superficial dos aços após nitruração, sendo responsável pela formação de nitretos nas camadas superficiais dos aços. O azoto é difundido no aço de modo a causar uma grande variação das propriedades à superfície da peça tratada. Devido ao pequeno tamanho do átomo de azoto quando comparado com o átomo de ferro, este consegue-se difundir pela matriz de ferro desde que este se encontre no seu estado atômico [7 - 11].

O método de nitruração gasosa utiliza a dissociação da amónia (NH<sub>3</sub>) como o método de geração de azoto na superfície das peças a tratar. Estas são introduzidas num forno que irá, durante o tratamento, conter uma atmosfera com amónia. As peças são lentamente aquecidas até uma temperatura entre os 500 °C e os 520 °C. Após um estágio, pré-determinado, as peças são lentamente arrefecidas até à temperatura ambiente. Durante o período de difusão, a amónia, presente na atmosfera, é dissociada nos seus elementos atômicos por efeito da reação catalítica com a superfície metálica do aço das peças, como representado na equação (1).



Esta reação é imediatamente seguida pela combinação do azoto livre em azoto molecular, tal como apresentado na equação (2).

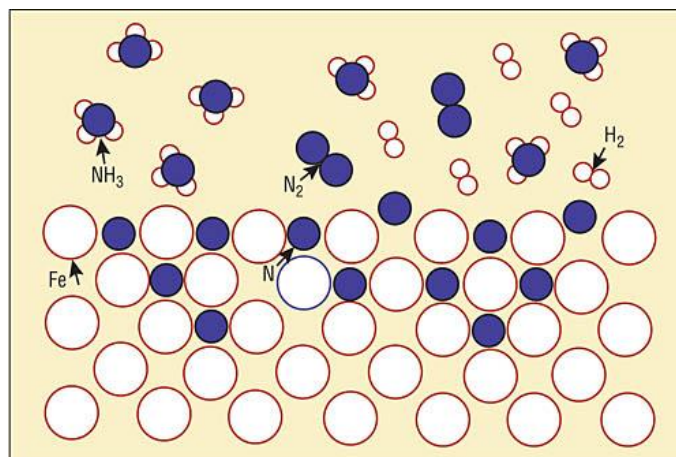


Enquanto o azoto se encontra no seu estado atómico, é capaz de ser facilmente adsorvido pela superfície do aço.

A amónia começa a dissociar-se a temperaturas superiores a 400 °C. Como o azoto atómico tem uma grande tendência para se combinar em moléculas (que não é capaz de se difundir na superfície das peças), é necessário garantir uma certa taxa de dissociação. Para tal, é utilizado um fluxo constante de gás [7 - 11].

#### 2.4.2. Crescimento da camada nitrurada

Como já referido anteriormente, após a dissociação da amónia, o azoto livre difunde-se pela superfície da peça, tal como se pode observar na figura 5 [7, 8].



**Figura 5** - Esquema da dissociação da amónia em azoto livre, azoto este que se difunde pela superfície do aço [8].

Quando a concentração de azoto no aço ultrapassa a solubilidade máxima do azoto no Fe $\alpha$  (aproximadamente de 0,1%), o excesso de azoto combina-se com o ferro para formar nitretos. A primeira fase a formar-se é o nitreto  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N), seguido pelo nitreto  $\epsilon$  (Fe<sub>1-2</sub>N) quando a concentração de azoto ultrapassa 6%. Estas duas fases formam um revestimento denominado “camada branca” que se situa à superfície da peça. Esta camada periférica é muito frágil. No entanto, a camada branca confere elevada resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção e também resistência à adesão de outros metais e resistência à corrosão [7 -11].

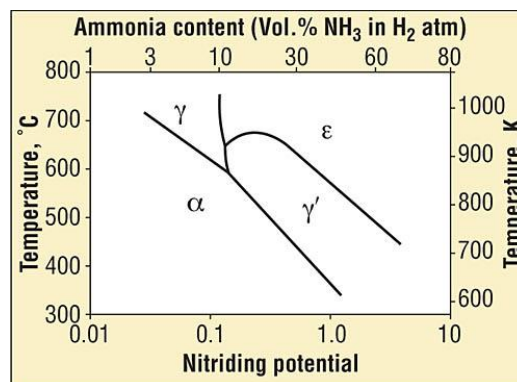
A concentração de azoto nesta camada, tendo em conta tratar-se de um processo de difusão, depende da temperatura de nitruração, tempo e atividade do gás da atmosfera (quanto maior a atividade, maior será a concentração de azoto à superfície do aço) [7 - 11].

A atividade da atmosfera é determinada pela taxa de dissociação da amónia que depende, entre outros fatores, do fluxo de gás da atmosfera no forno de vácuo, assim como da área superficial da peça a nitrurar, já que a superfície do aço funciona como catalizador da reação de dissociação da amónia. A equação (3) mostra que a atividade do azoto ( $a_N$ ) varia proporcionalmente com a taxa de dissociação da amónia ( $a$ ) e com o débito fluxo de gás ( $v$ ) [7 - 11].

$$a_N \propto a \times v \quad (3)$$

A temperatura e pressão constantes, a taxa de dissociação é menor à medida que o fluxo aumenta, no entanto, o produto  $a \times v$  aumenta, levando, por isso, ao aumento do  $a_N$  [7 - 11].

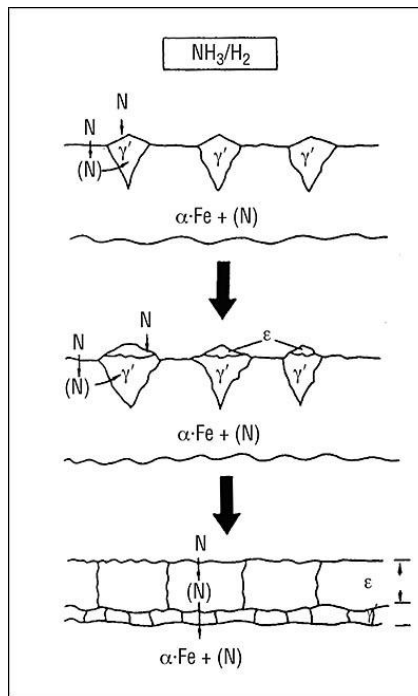
As várias fases formadas em função do potencial de azoto, podem ser analisadas no Diagrama de Lehrer na figura 6 [7 - 11].



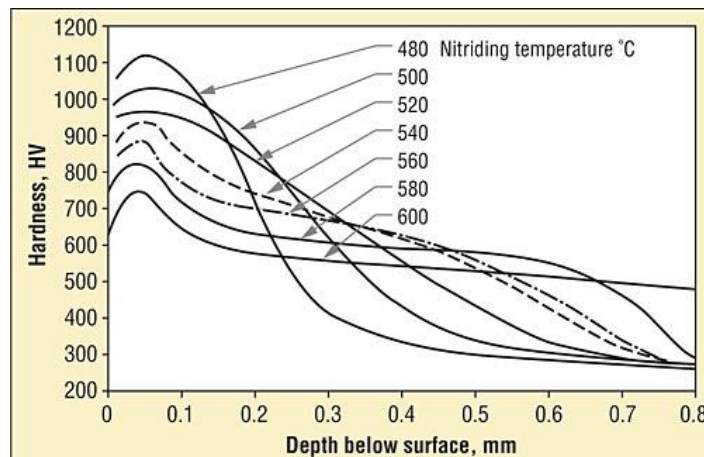
**Figura 6** - Diagrama de Lehrer que relaciona as fases formadas na camada branca com o potencial de azoto [8].

Para além da formação da camada branca, os átomos de azoto difundem-se para o interior da peça. Esta camada em que se verifica a difusão dos átomos de azoto denomina-se “camada de difusão”. O conjunto de camada branca e camada de difusão é denominado “camada nitrurada” [6, 7].

A figura 7 esquematiza o processo de crescimento da camada branca durante um tratamento de nitruração, enquanto que na figura 8 pode-se observar a relação entre a temperatura de nitruração e a dureza e profundidade da camada nitrurada [7 - 16].



**Figura 7** - Esquema do processo de crescimento da camada branca durante o processo de nitruração [8].

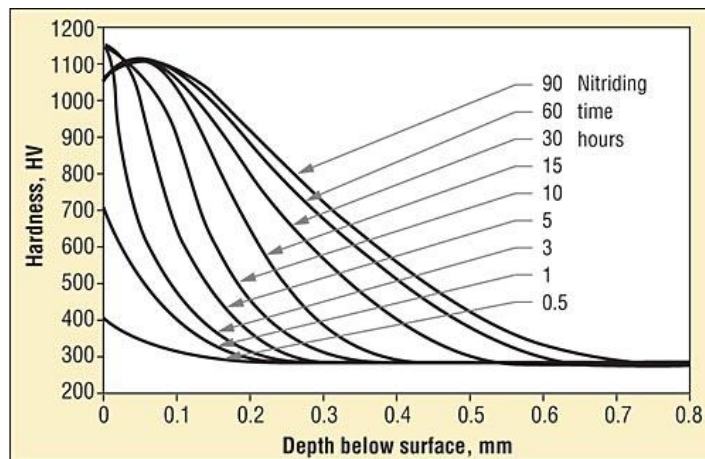


**Figura 8** - Relação entre a temperatura de nitruração, dureza e profundidade da camada nitrurada num aço Nitralloy 135M (duração de 60 horas). [8].

O aumento da temperatura do tratamento, para tempos constantes, provoca um aumento da espessura da camada de difusão (indicado pelo aumento da dureza para profundidades cada vez maiores) em detrimento da espessura da camada branca (indicado

pela diminuição da dureza à superfície da peça). Isto deve-se à maior facilidade que os átomos de azoto possuem em difundir-se pela peça para temperaturas maiores [7 - 16].

A figura 9 representa a relação do tempo de tratamento com a dureza e profundidade da camada nitrurada.

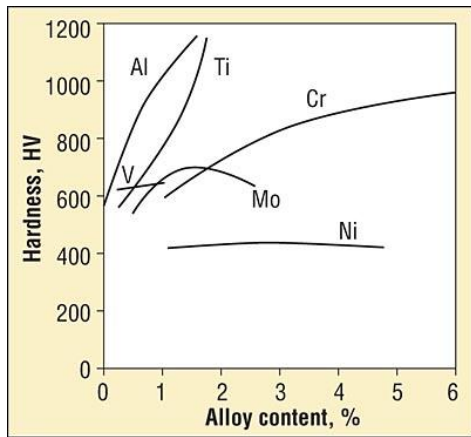


**Figura 9** - Relação entre o tempo de nitruração, dureza e profundidade da camada nitrurada num aço Nitralloy 135M (nitrurado a 510 °C) [8].

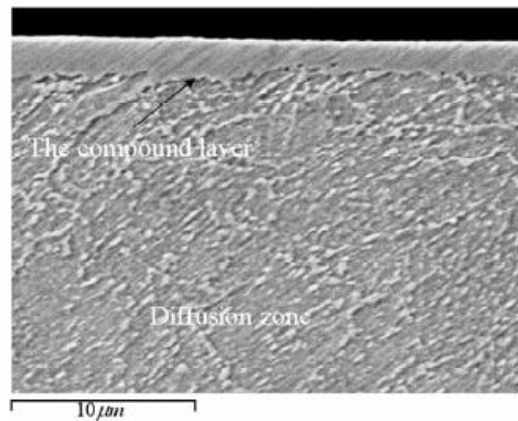
O aumento do tempo de nitruração tem como consequência o aumento da espessura tanto da camada branca como da camada de difusão [7 - 16].

Outro aspeto importante durante um tratamento de nitruração é a composição química das peças a tratar. Quando o aço contém elementos de liga responsáveis pela formação de nitretos, como por exemplo o Cr, Ti e V como é o caso dos aços ferramenta, a nitruração provoca uma precipitação de nitretos dispersos. A figura 10 mostra o efeito de vários elementos de liga na dureza após o tratamento de nitruração. Estes elementos apresentam grande facilidade em ligar-se com o azoto formando nitretos. Estes, por sua vez, provocam um aumento da dureza da peça após nitruração. Na figura 11 pode-se observar uma microestrutura típica de um aço ligado após nitruração onde é possível analisar a camada branca e a zona de difusão interna [7 - 16].





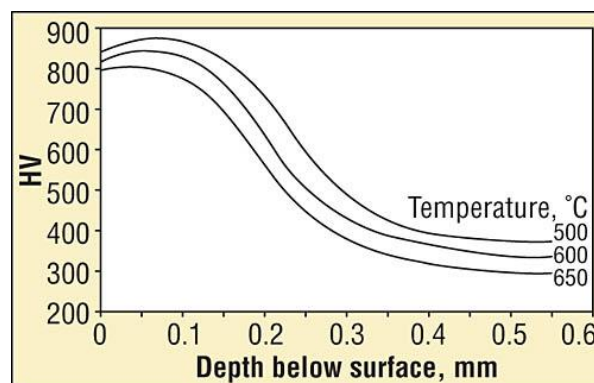
**Figura 10** - Efeito dos vários elementos de liga na dureza final após nitruração [8].



**Figura 11** - Microestrutura de um aço XC38 após nitruração a 520 °C durante 2 horas onde se pode observar a camada branca (compound layer) seguida da camada de difusão (diffusion zone) [16].

### 2.4.3. Aspectos práticos da nitruração

De modo a garantir os melhores resultados na nitruração é necessário ter em consideração algumas recomendações práticas. A primeira é temperar e revenir o aço antes do tratamento de nitruração com o objetivo de produzir uma estrutura uniforme e com a dureza pretendida. A temperatura de revenido tem influência na dureza da camada nitrurada, tal como pode ser observado na figura 12. O aumento desta temperatura provoca uma redução da dureza da peça (causada pela transformação da martensite) que, ao ser posteriormente nitrurada, não permite alcançar níveis de dureza altos [6 - 27].

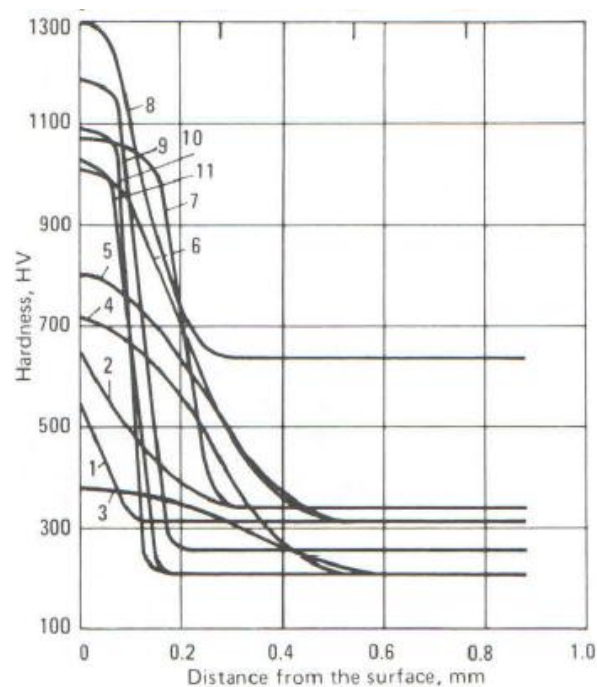


**Figura 12** - Efeito da temperatura de revenido na dureza e espessura da camada nitrurada (nitrurada a 510 °C com uma duração de 60 horas) [8].

A segunda prática a ter em consideração é a escolha da temperatura de revenido: esta deve ser suficiente de modo a garantir estabilidade estrutural à temperatura de nitruração, ou seja, a temperatura mínima de revenido deve ser 10 °C superior à temperatura máxima usada durante o tratamento de nitruração. Caso contrário, a nitruração irá alterar as propriedades obtidas no revenido efetuado, causando fenômenos de perda de dureza e resistência do núcleo (sobre-envelhecimento) [8 - 31].

O tratamento de nitruração induz variações nas dimensões da peça. Este aumento deve ser levado em conta, particularmente quando a peça a tratar requer tolerâncias dimensionais muito apertados, como por exemplo para aplicação em moldes [8 - 31].

O tipo de material utilizado tem um efeito considerável na camada nitrurada devido à diferente afinidade dos elementos de liga para a formação de nitretos. A figura 13 mostra o efeito do tipo de material na dureza e profundidade da camada nitrurada [8 - 31].



**Figura 13** - Efeito dos vários tipos de material na dureza e profundidade da camada nitrurada. 1) ferro fundido; 2) ferro fundido dúctil; 3) aço AISI 1040; 4) aço para cementação; 5) aço de baixa liga; 6) aço para nitruração; 7) Aço ferramenta com 5% Cr; 8) aço para molde; 9) aço ferrítico inoxidável; 10) aço inoxidável AISI 420; 11) aço inoxidável 18-8 [31].

A utilização da técnica de nitruração adequada também é fundamental para a qualidade do tratamento já que esta é responsável pelo modo como a camada nitrurada é formada. Na tabela 3 pode-se observar algumas técnicas de nitruração [32].

Tabela 3 - Alguns exemplos de técnicas de nitruração (adaptado [32] ).

| Marca   | Particularidades                          | Origem       |
|---------|---|--------------|
| Nitreg  | Nitruração normal                         | Nitrex       |
| Alnat N | Nitruração $N_2 + NH_3 + N_2O$            | Air Liquide  |
| Nitral  | Nitruração baixa-pressão<br>$NH_3 + N_2O$ | Bodycote Hit |

#### 2.4.4. Nitruração de baixa-pressão

O conceito de funcionamento da nitruração a baixa-pressão é muito similar ao processo convencional mas com uma grande diferença: a influência da pressão na dissociação da amónia, gás mais utilizado em tratamentos de nitruração. Esta pode ser visualizada na figura 14 [33].

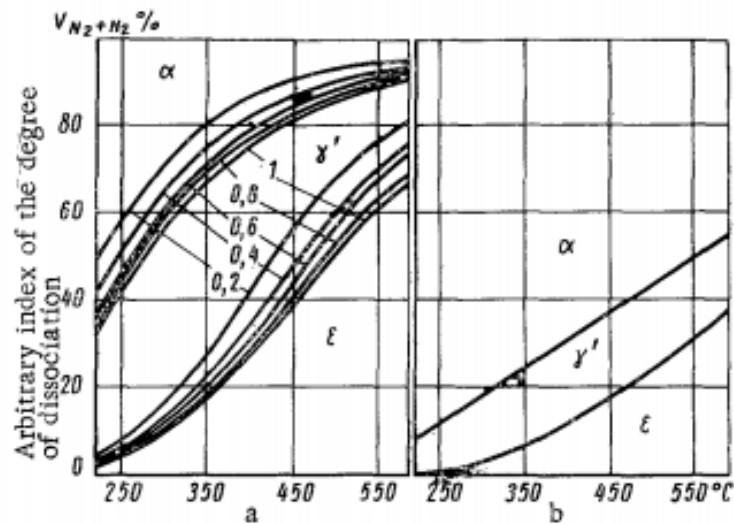


Figura 14 - Equilíbrio entre as fases sólidas do sistema Fe-N e a dissociação da amónia. a) Pressão total de 1; 0,8; 0,6; 0,4; e 0,2 atmosferas. b) 100 atmosferas [33].

A utilização de pressões baixas promove a dissociação da amónia e a formação de fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , fases estas que são mais ricas em azoto que as restantes. Pelo contrário, o aumento da pressão do sistema tem um efeito negativo na dissociação da amónia [33].

Devido à natureza do processo, esta técnica é utilizada no processamento de moldes e outros materiais produzidos em aço de ferramenta. Um tratamento relativamente curto,

de algumas horas, resulta numa camada muito dura e fina que é capaz de melhorar o desempenho das ferramentas. Por fim, camadas tratadas por nitruração a baixa-pressão são menos frágeis do que aquelas formadas por nitruração gasosa convencional devido uma interface mais regular entre a camada branca e o substrato [33].

### 3. Materiais e Procedimento Experimental

#### 3.1. Materiais

Com o objetivo de comparar os resultados do aço Nimax com os de outros aços mais comuns, foram também ensaiados industrialmente os aços PM300 (DIN 40 CrMnNiMo 8-6-4) e MG50 (AISI H13). A composição química destes aços pode ser analisada na tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (%mássica) dos aços ensaiados [2].

| Aço   | C    | Si   | Mn   | Cr   | Mo   | Ni   | V    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Nimax | 0,1  | 0,3  | 2,5  | 3,0  | 0,3  | 1,0  | -    |
| PM300 | 0,37 | 0,30 | 1,40 | 2,00 | 0,20 | 1,00 | -    |
| MG50  | 0,40 | 1,00 | 0,40 | 5,20 | 1,40 | -    | 1,00 |

#### 3.2. Provetes

No âmbito deste trabalho foram produzidos dois tipos de provetes: cilíndricos ( $\varnothing 2 \times 12$  mm) e cúbicos (20x20x20 mm) de Nimax. Para além disto, foram também produzidos provetes cúbicos (20x20x20 mm) de aço MG50 e PM300.

#### 3.3. Preparação e análise metalográfica a amostras de Nimax

Foram utilizadas lixas com uma série de 180, 320, 400 e 600 mesh e diferentes reagentes com o objetivo de obter o melhor contraste da microestrutura das amostras analisadas, reagentes estes que podem ser observados na tabela 5. As amostras foram analisadas em microscopia óptica e, posteriormente, eletrónica de varrimento e difração de raios-X. Todas as imagens obtidas foram tratadas com o software ImageJ.

**Tabela 5 - Reagentes químicos utilizados.**

| <b>Reagente</b>      | <b>Composição</b>  |
|----------------------|--|
| Nital                | 2 mL de HNO <sub>3</sub> para 98 mL de etanol                        |
| Marshal              | 5 mL ácido sulfúrico, 8 g de ácido oxálico e 100 mL H <sub>2</sub> O |
| Persulfato de amónia | 10 g de persulfato de amónia para 100 mL de H <sub>2</sub> O         |

### **3.4. Ensaio dilatométricos**

O início e fim da transformação martensítica ( $M_s$  e  $M_f$  respetivamente) foram determinados através de um ensaio de dilatométrica com a ajuda de um dilatómetro Adamel DT1000. A taxa de aquecimento/arrefecimento utilizada foi de 20 °C/s, com uma temperatura alvo de austenitização de 950° C e uma atmosfera de vácuo de  $10^{-2} \times 8$  mbar.

### **3.5. Ensaio de dureza**

As amostras tratadas termicamente foram submetidas a ensaios de dureza Vickers superficial efetuados com uma força de 200 gramas. Relativamente às amostras nitruradas foram realizados perfis de dureza Vickers.

### **3.6. Tratamento térmico com o ciclo térmico da nitruração industrial**

Após a caracterização do aço NIMAX procedeu-se ao tratamento térmico de amostras com o intuito de simular as variações estruturais e de dureza dos mesmos durante um tratamento de nitruração. Para tal, as amostras foram introduzidos num equipamento de vácuo de Termolab e aquecidos a várias temperaturas (540, 520, 500 e 480 °C) durante diferentes tempos de estágio (5 horas no caso dos provetes cúbicos e 12 horas no caso dos provetes cilíndricos) com taxas de aquecimento/arrefecimento lentas (8° C/minuto) sob uma atmosfera de vácuo  $10^{-2} \times 8$  mbar.

Após cada tratamento térmico as amostras foram submetidos a ensaios de dureza e análises microestruturais.

O controlo dimensional das amostras (antes e depois do tratamento térmico) foi efetuado com um micrómetro digital NIKON ELIP5E 150 mitutoyo com uma amplitude de medição 0-25 mm com uma resolução de 0,001 mm.

### **3.7. Tratamento térmico de nitruração industrial**

Por fim, provetes cúbicos de Nimax, PM300 e MG50 foram submetidos a tratamentos de nitruração em fornos de vácuo BMIB56 RN. A caracterização destes tratamentos foi baseado nos dados obtidos dos tratamentos térmicos anteriores. Como tal, foram utilizadas temperaturas de 540, 500 e 480 °C e tempos de estágio de 7,5 horas. A atmosfera utilizada é composta por  $N_2O$  e  $NH_3$ .

Após a realização dos tratamentos cada amostra foi ensaiada quanto à sua dureza superficial e em perfil, controlada dimensionalmente com a ajuda do micrómetro e analisadas em relação à sua microestrutura. Para completar estes resultados, ensaios de DRX e SEM foram efetuados às amostras de NIMAX, PM300 e MG50 para analisar a camada nitrurada.

A determinação da profundidade da camada nitrurada é obtida a partir dos perfis de dureza. Esta é definida como a profundidade em que a dureza excede a dureza do substrato por um valor de 50 HV [7].

#### 4. Apresentação e discussão dos resultados

A análise metalográfica do estado de fornecimento do aço Nimax pode ser observado na figura 15.

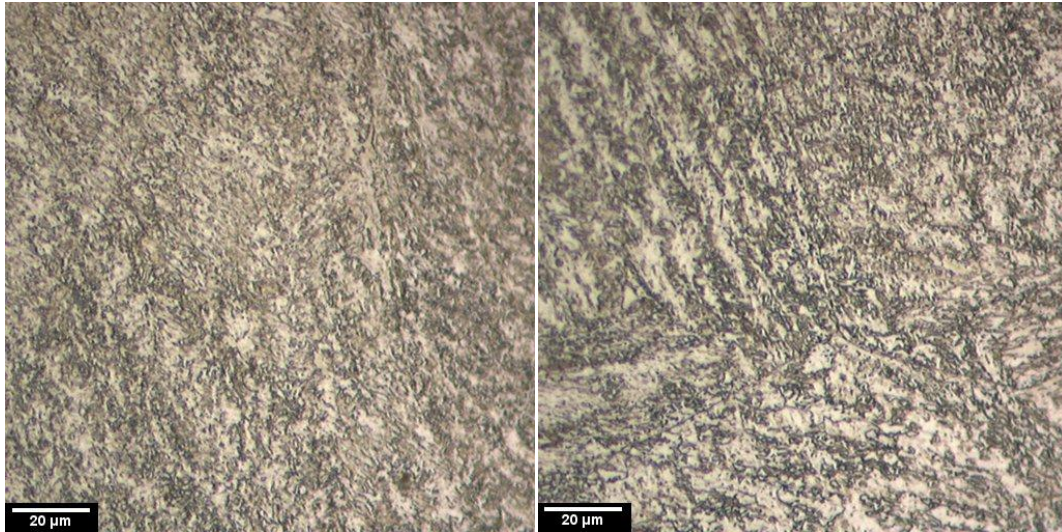


Figura 15 - Microestrutura martensítica do aço NIMAX no estado de fornecimento (atacado com Nital a 2%).

Tal como se pode observar na figura 15, o aço Nimax apresenta uma estrutura francamente martensítica com carbonetos precipitados.

A análise dilatométrica, apresentada na figura 16, permite identificar os pontos críticos de transformação.

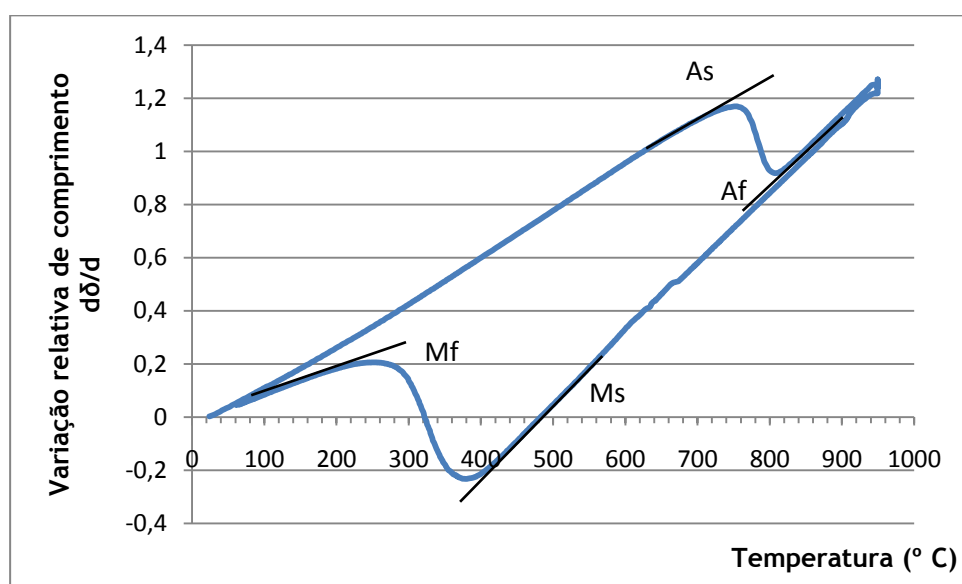
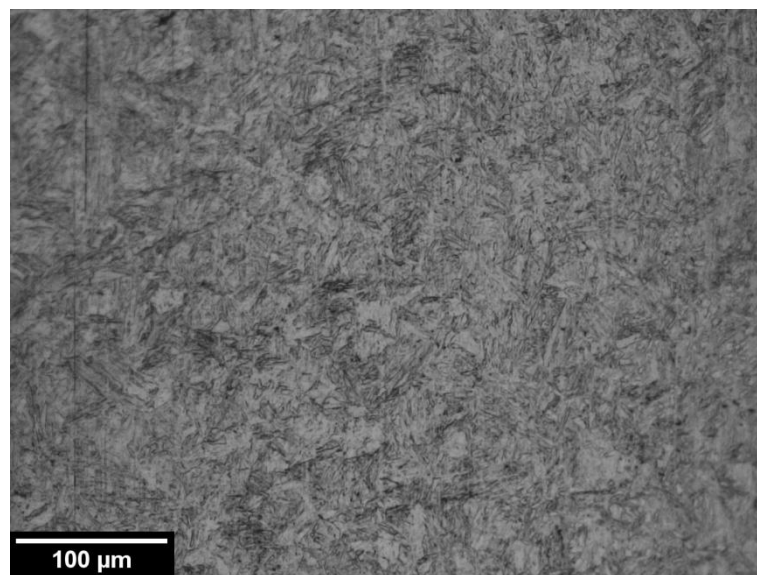


Figura 16 - Curva dilatométrica do aço NIMAX ( taxa de aquecimento/arrefecimento de 20 °C /s).

A partir da curva dilatométrica é possível determinar a temperatura de transformação austenítica ( $A_s$ ) a  $740\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que o fim da mesma ( $A_f$ ) dos  $818\text{ }^\circ\text{C}$ .

Da mesma forma, a transformação da austenite em martensite ( $M_s$ ) inicia-se aos  $405\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que o fim da mesma ( $M_f$ ) é  $210\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta transformação é acompanhada por uma expansão do material.

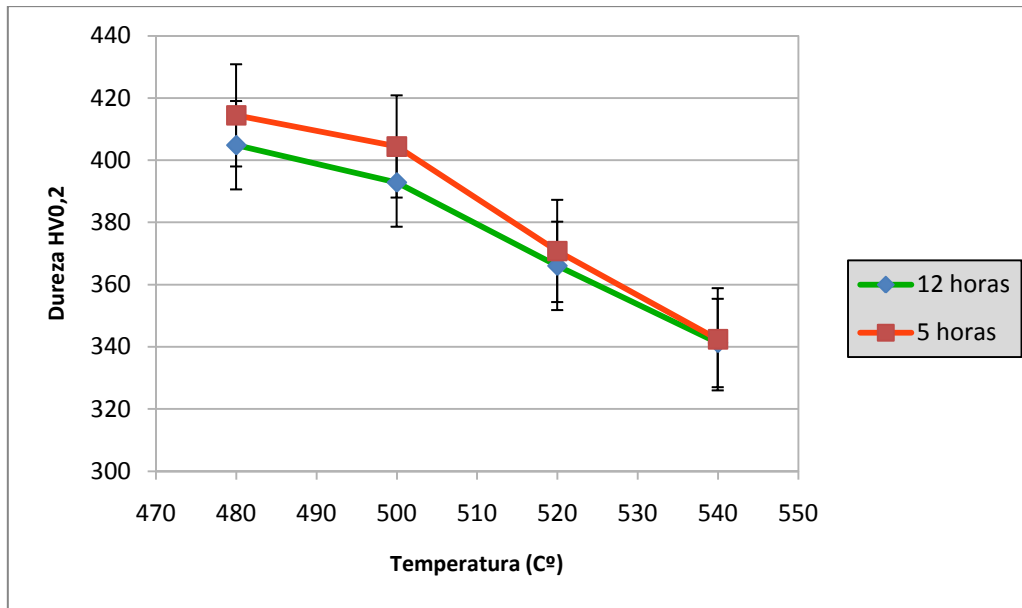
Com este ensaio foi possível identificar os pontos de transformação. A amostra de Nimax, após este ensaio, apresenta uma dureza média de  $511\text{ HV}_{0,2}$  e a sua microestrutura pode ser observada na figura 17.



**Figura 17** - Microestrutura da amostra de Nimax após ciclo de dilatometria (atacado com Nital a 2%).

Em seguida procedeu-se à análise da dureza das amostras após os vários tratamentos térmicos ( $540$ ,  $520$ ,  $500$  e  $480\text{ }^\circ\text{C}$ ). A figura 18 representa a variação de dureza para as amostras de 5 e 12 horas.



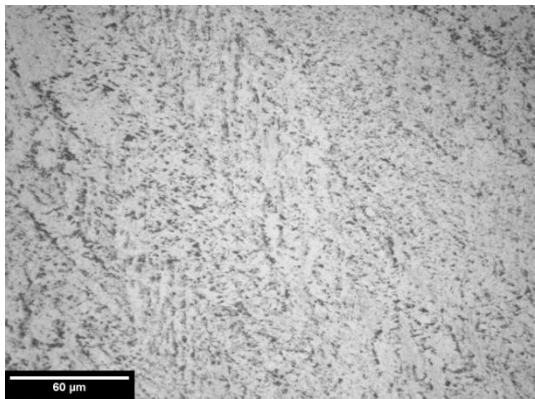


**Figura 18** - Dureza HV0,2 após estágio de 5h e 12h a diferentes temperaturas.

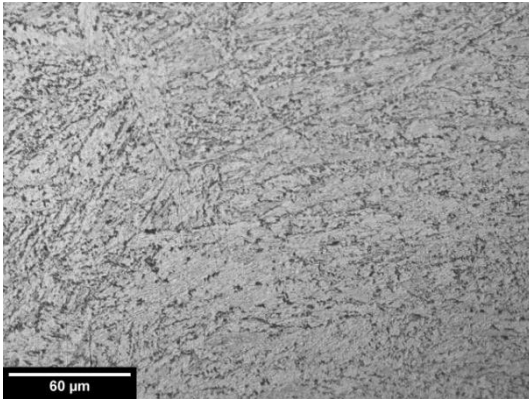
Como se pode verificar, quanto maior a temperatura do tratamento, menor é a dureza do material. Para além disso, o estágio de 12 horas em relação a 5 horas não apresenta uma diferença significativa na dureza do material.

Estes resultados levam à conclusão de que o tempo de estágio de 12 horas do tratamento de nitruração não tem influência significativa na dureza final do substrato. Como tal, o aumento da duração do tratamento de nitruração poderá ser um factor a utilizar para nitrurar devidamente o aço Nimax.

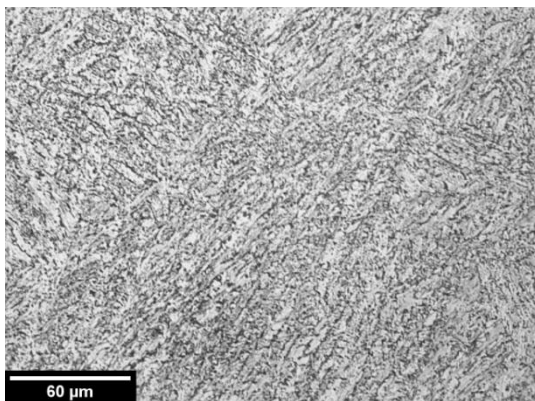
O aumento da temperatura de nitruração não é desejável como pode ser observada nas figuras 19 a 26 que representam as microestruturas das várias amostras de Nimax tratadas às várias temperaturas (540, 520, 500 e 480 °C), com durações diferentes (5 e 12 horas).



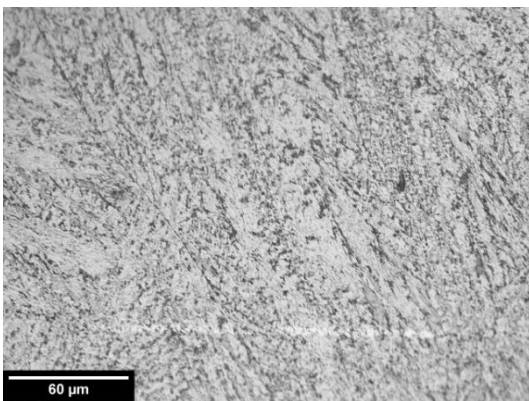
**Figura 19** - Nimax após tratamento térmico de 540 °C durante 5 horas revelando uma matriz ferrítica e carbonetos (atacado com reagente de Marshall).



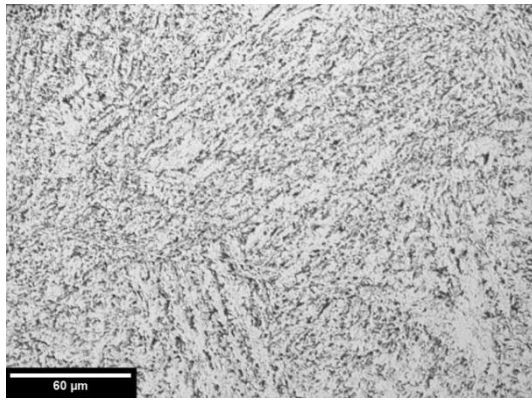
**Figura 20** - Nimax após tratamento térmico de 540 °C durante 12 horas revelando uma matriz ferrítica e carbonetos (atacado com persulfato de amônia).



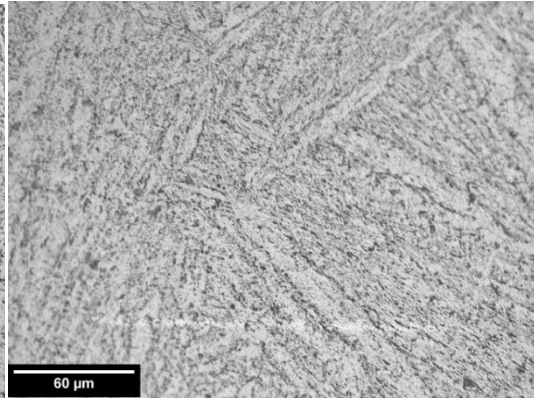
**Figura 21** - Nimax após tratamento térmico de 520 °C durante 5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com reagente de Marshall).



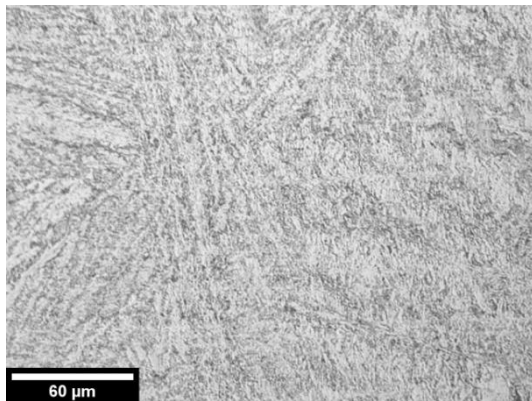
**Figura 22** - Nimax após tratamento térmico de 520 °C durante 12 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com persulfato de amônia).



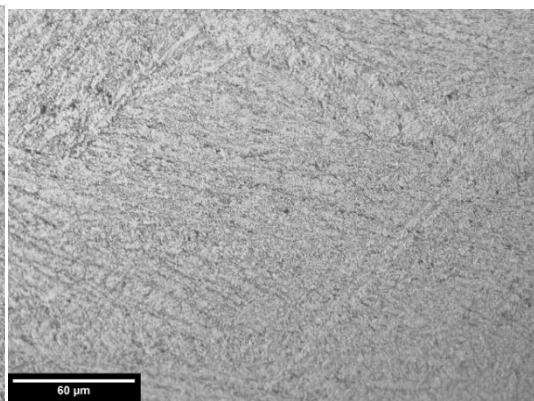
**Figura 23** - Nimax após tratamento térmico de 500 °C durante 5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com reagente de Marshall).



**Figura 24** - Nimax após tratamento térmico de 500 °C durante 12 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com persulfato de amónia).



**Figura 25** - Nimax após tratamento térmico de 480 °C durante 5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com reagente de Marshall).



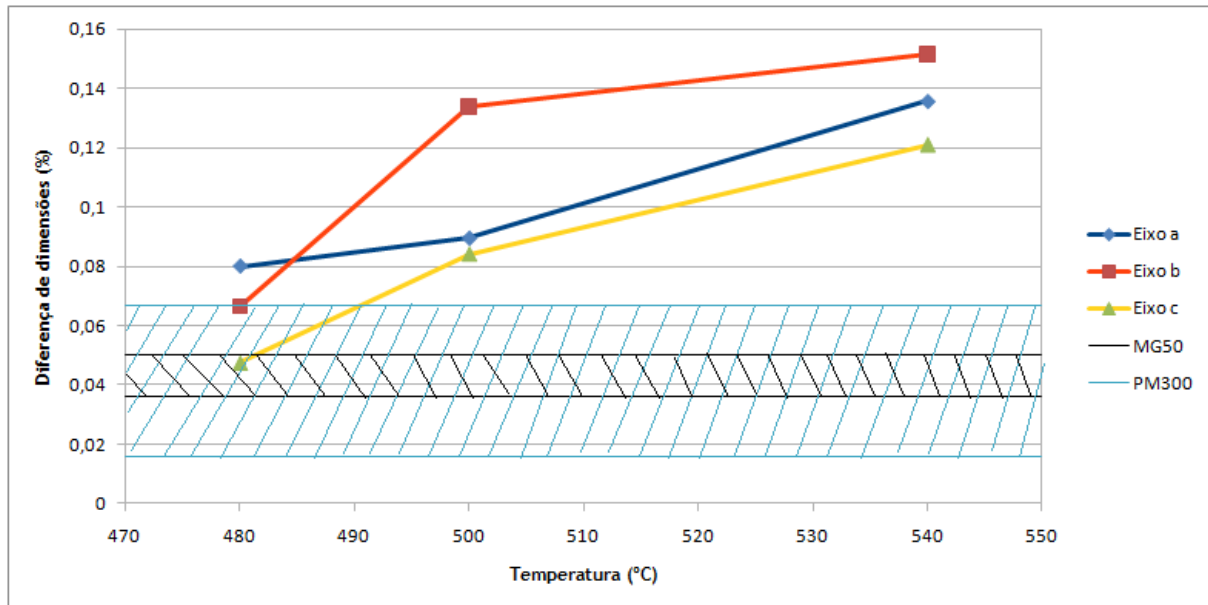
**Figura 26** - Nimax após tratamento térmico de 480 °C durante 12 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica com carbonetos (atacado com persulfato de amónia).

Como se pode observar nas figuras anteriores, à medida que a temperatura de tratamento aumenta, a estrutura original dá lugar a uma matriz ferrítica com carbonetos precipitados. Durante estes tratamentos térmicos, o aço sofre um segundo revenido a temperaturas superiores à que foi praticada pelo fornecedor do aço (cf. figura 15 e figura 19). O aumento do tempo de tratamento não induz uma mudança significativa na microestrutura do aço (com base na microscopia ótica).

Estas figuras indicam que à temperatura normal de nitruração (520 - 540° C) o aço sofre um segundo revenido com alteração microestrutural, o que não é desejável porque

leva à perda de dureza e à variação dimensional (o tratamento de nitruração deve ser efetuado a temperaturas inferiores à temperatura usada no revenido após têmpera do aço).

A variação dimensional das amostras de Nimax após o tratamento de nitruração, em comparação com os aços PM300 e MG50, pode ser observado na figura 27.

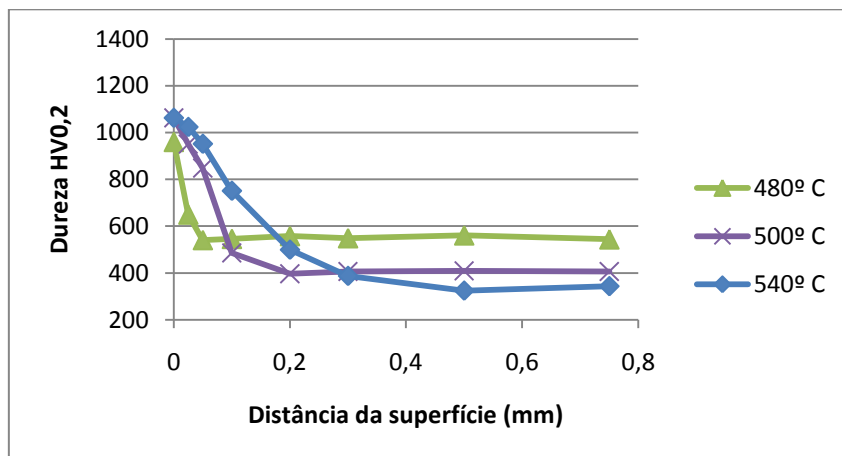


**Figura 27** - Variação dimensional das amostras de Nimax em comparação com as amostras de PM300 e MG50 (estas últimas tratadas num ciclo standard) após o tratamento de nitruração.

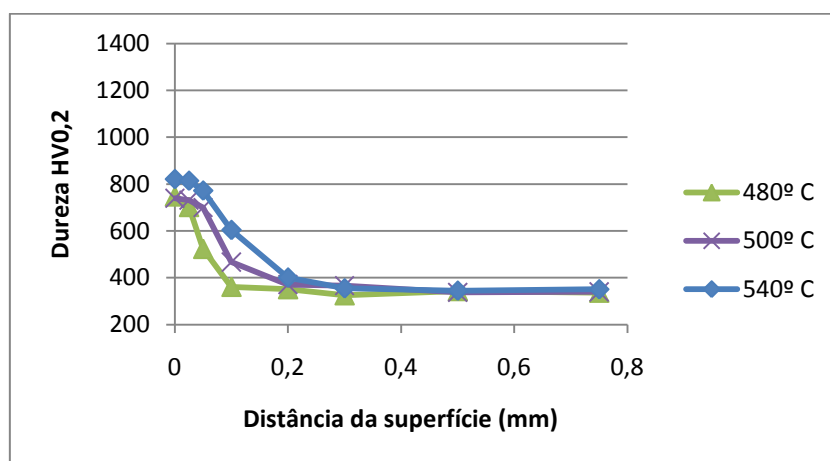
Como se pode ver na figura 27, o aço Nimax apresenta uma maior variação dimensional, mesmo para as temperaturas de nitruração mais baixas (480 e os 500 °C), quando comparado com os restantes aços. Atribuem-se estes resultados ao efeito de revenido que o tratamento de nitruração produz, perda da tetragonalidade da martensite, mas também a transformação da austenite e a formação de precipitados devido à presença de C, Cr, Mn, Ni e Mo na composição do aço.

Ainda é preciso ter em consideração a variação dimensional imposta pelo tratamento de nitruração e a espessura da camada nitrurada. A conjugação destes três fatores: dureza, espessura da camada e variação dimensional deve ser levada em conta para se chegar à solução prática do problema em questão.

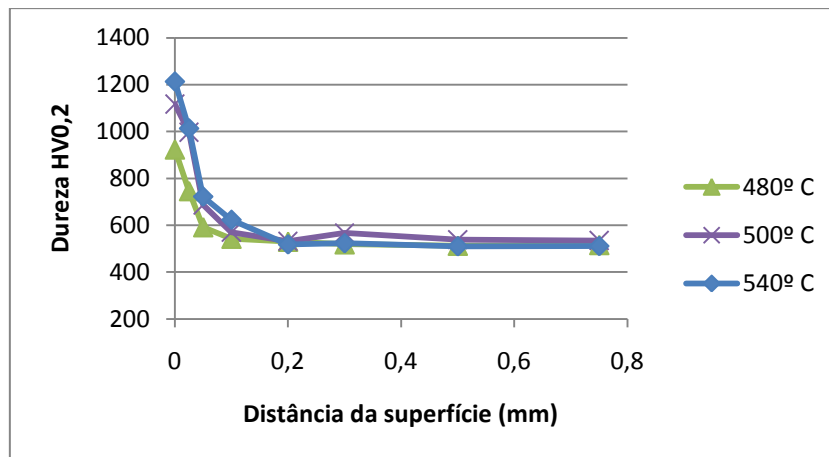
No entanto a temperatura de 480 °C pode ser considerada aceitável em algumas das medições efectuadas, quer do ponto de vista dimensional, quer do ponto de vista de dureza. Como se trata de uma temperatura de nitruração baixa existe uma necessidade de aumento do tempo de tratamento para manutenção da espessura da camada nitrurada obtida, influência essa que pode ser observada nas figuras 28 a 30 que representam os perfis de dureza dos três tipos de aço após o tratamento de nitruração.



**Figura 28** - Perfis de dureza das amostras de Nimax sujeitas a um tratamento de nitruração durante 7,5 horas.



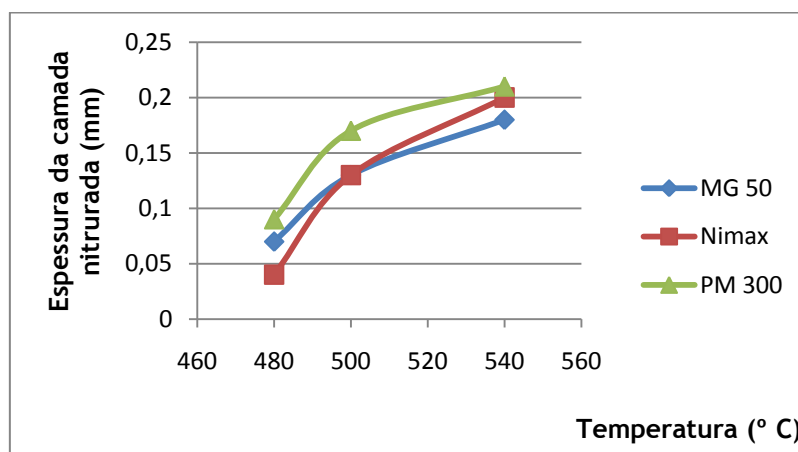
**Figura 29** - Perfis de dureza das amostras de PM300 sujeitas a um tratamento de nitruração durante 7,5 horas.



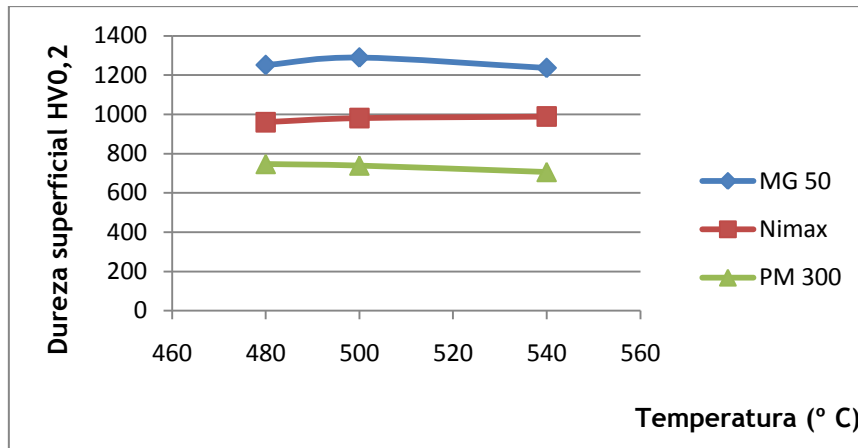
**Figura 30** - Perfis de dureza das amostras de MG50 sujeitas a um tratamento de nitruração durante 7,5 horas.

Tal como se pode verificar nas figuras anteriores, as amostras de PM300 e MG50 têm um comportamento mais estável no tratamento de nitruração já que independentemente da temperatura utilizada, a dureza do substrato mantém-se constante (aproximadamente 300HV no caso do PM300 e 500HV no caso do MG50). No caso do Nimax, à medida que a temperatura de nitruração aumenta, a dureza do substrato diminui. Mais uma vez estes resultados validam a teoria de que o tratamento de nitruração causa fenómenos de revenido adicional no aço.

Tal como seria esperado, há um aumento da espessura da camada nitrurada com o aumento da temperatura de nitruração. As figuras 31 e 32 apresentam a dureza superficial e a espessura da camada nitrurada em função da temperatura de nitruração para os vários aços.



**Figura 31** - Efeito da temperatura de nitruração na espessura da camada nitrurada (duração de tratamento de 7,5 horas).

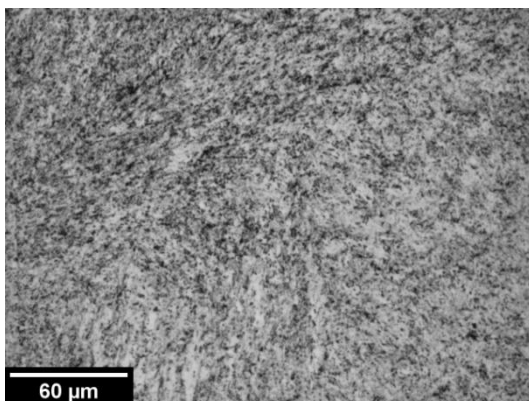


**Figura 32** - Efeito da temperatura de nitruração na dureza da camada superficial (duração de tratamento de 7,5 horas).

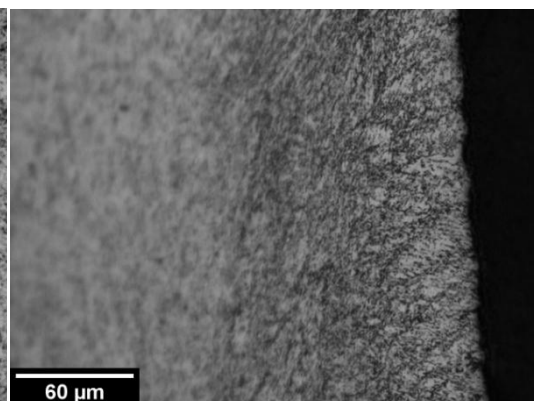
A partir das figuras anteriores é possível concluir que, em relação à espessura da camada nitrurada, o aumento da temperatura de nitruração implica um aumento da espessura.

Em seguida, a figura 32 revela que o aumento da dureza superficial das peças após nitruração é essencialmente independente da temperatura de nitruração. Este fenómeno pode ser causado pela formação de uma camada branca característica que confere ao aço a constante elevada dureza que lhe é devida pela idêntica composição que possui.

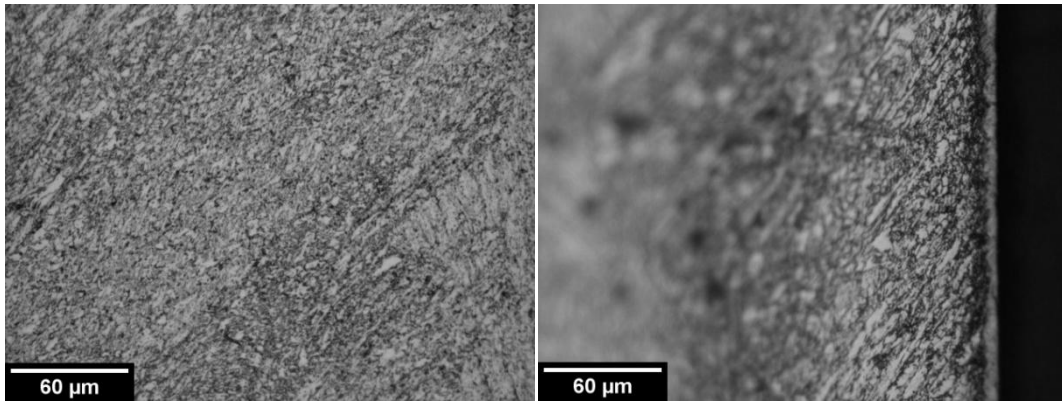
A análise microestrutural das várias amostras pode ser visualizada nas figuras 33 a 50.



**Figura 33** - Nimax após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

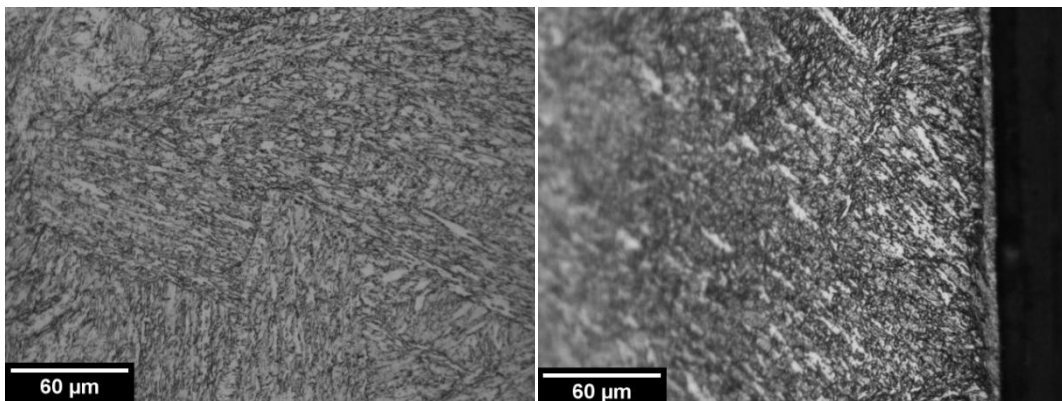


**Figura 34** - Corte transversal de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%).



**Figura 35** - Nimax após tratamento de nitruração de 500 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

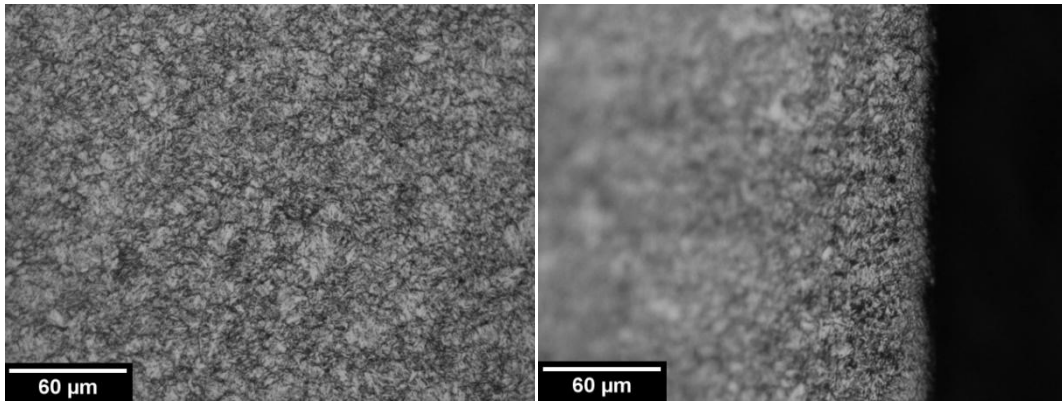
**Figura 36** - Corte transversal de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 500 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%). É possível observar a camada branca à direita.



**Figura 37** - Nimax após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

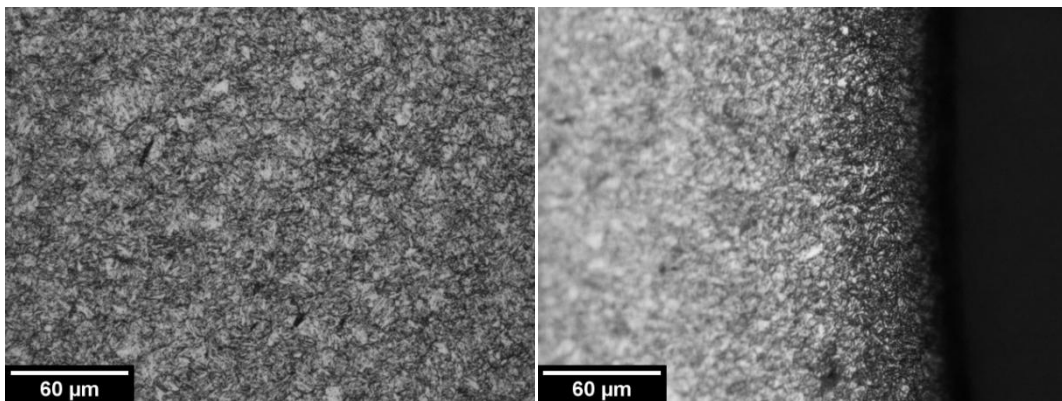
**Figura 38** - Corte transversal de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%). É possível observar a camada branca à direita.





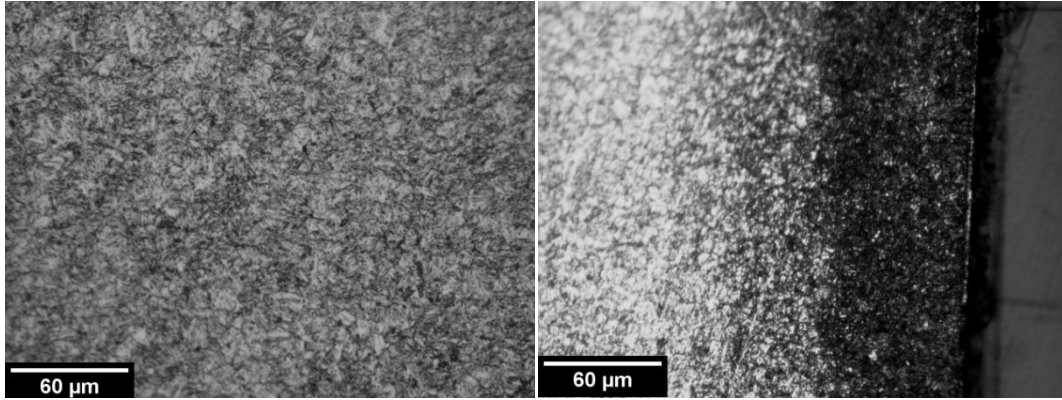
**Figura 39** - MG50 após tratamento de nitração de 480 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com reagente de Nital).

**Figura 40** - Corte transversal de uma amostra de MG50 após tratamento de nitração de 480 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitridada (atacado com reagente de Nital).



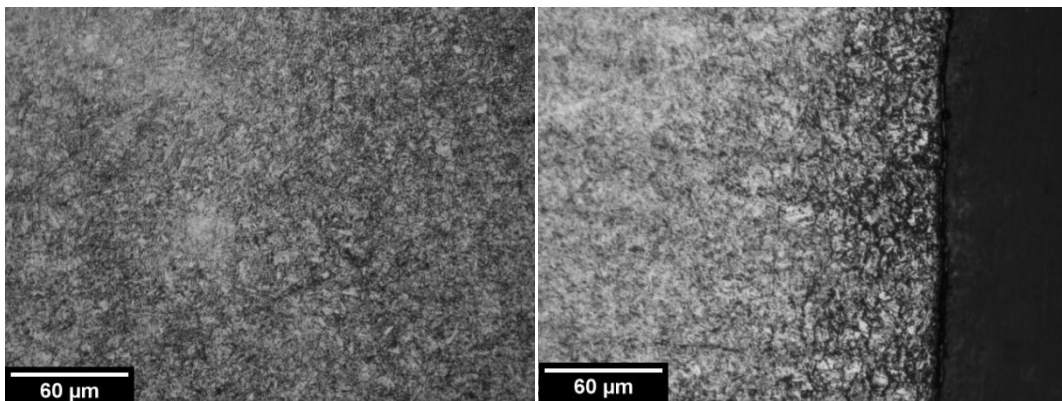
**Figura 41** - MG50 após tratamento de nitração de 500 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com reagente de Nital).

**Figura 42** - Corte transversal de uma amostra de MG50 após tratamento de nitração de 500 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitridada (atacado com reagente de Nital).



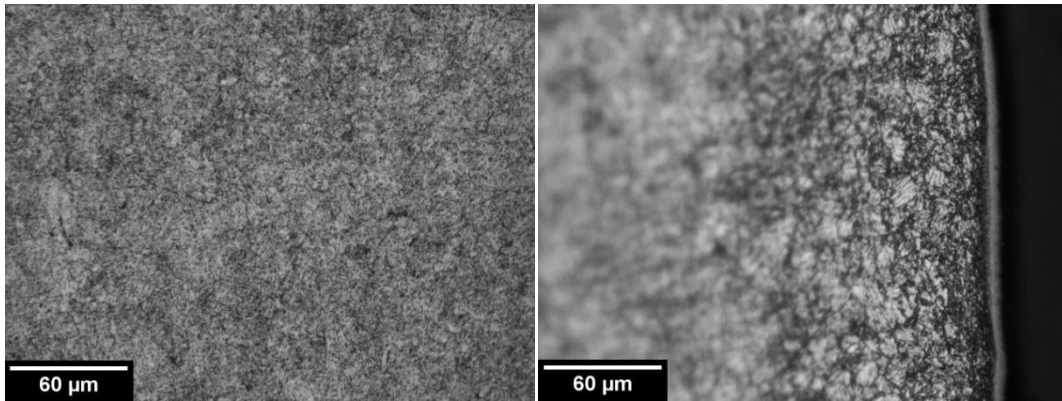
**Figura 43** - MG50 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com reagente de Nital).

**Figura 44** - Corte transversal de uma amostra de MG50 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com reagente de Nital). É possível observar a camada branca à direita.



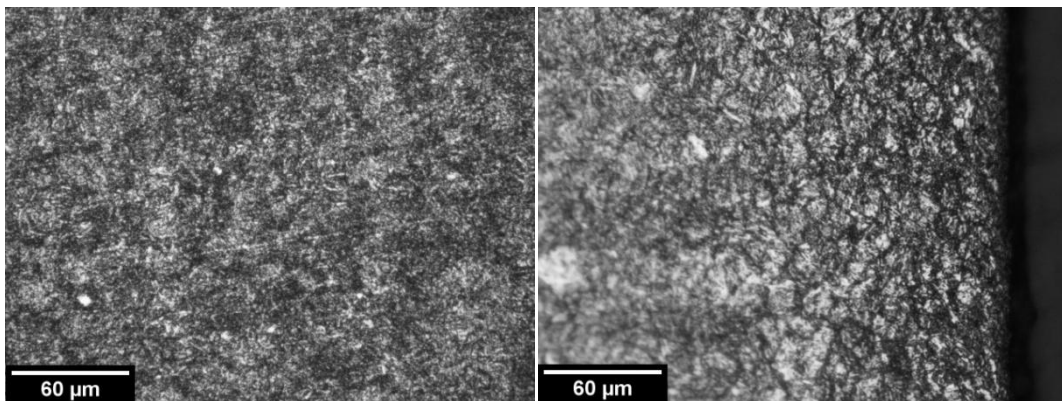
**Figura 45** - PM300 após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

**Figura 46** - Corte transversal de uma amostra de PM300 após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%). É possível observar a camada branca à direita.



**Figura 47** - PM300 após tratamento de nitruração de 500 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

**Figura 48** - Corte transversal de uma amostra de PM300 após tratamento de nitruração de 500 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%). É possível observar a camada branca à direita.



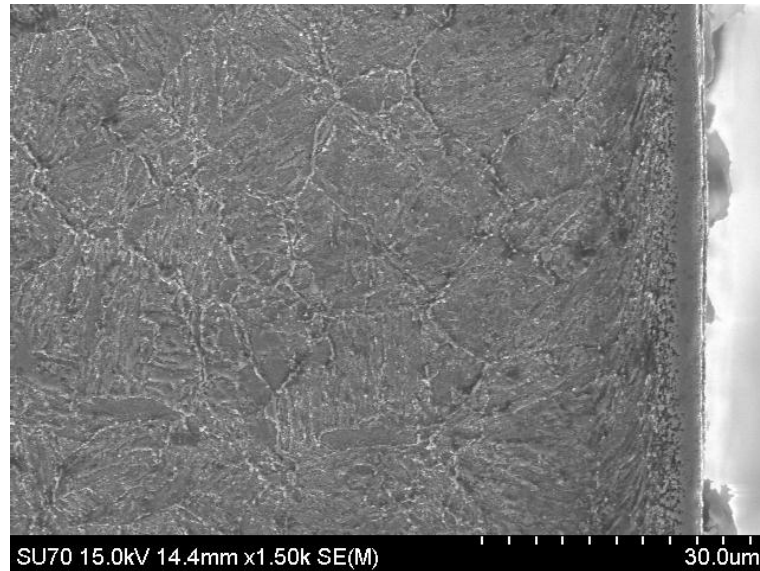
**Figura 49** - PM300 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando uma estrutura essencialmente martensítica (atacado com Nital a 2%).

**Figura 50** - Corte transversal de uma amostra de PM300 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas revelando a camada nitrurada (atacado com Nital a 2%).

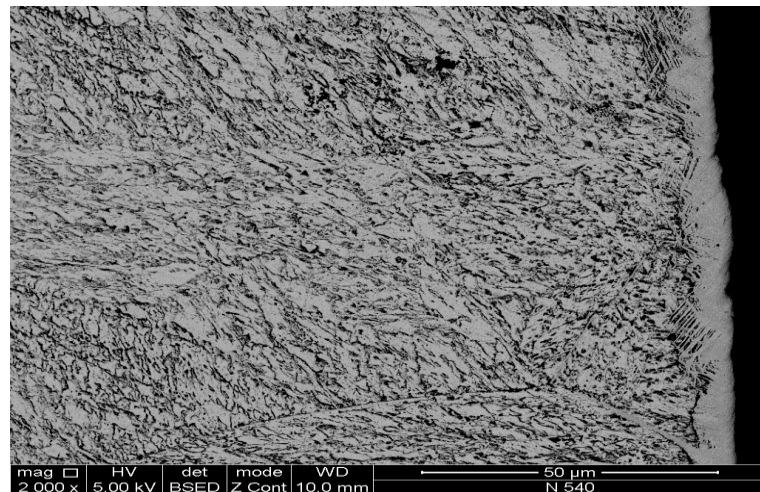
As figuras anteriores revelam, mais uma vez, que o aumento da temperatura de nitruração provoca um aumento na profundidade da camada nitrurada em todos os aços, tal como se pode verificar nas microestruturas relativas à superfície. De referir que não foi possível observar a camada branca em algumas amostras em microscopia ótica, podendo ser causado por problemas na preparação metalográfica. De qualquer modo, a presença da

camada branca em todas as amostras é suportada pela análise dos perfis de dureza das amostras assim como as análises de SEM e DRX.

As figuras 51 e 52 apresentam a microestrutura em SEM de cortes transversais após a nitruração de amostras de Nimax tratadas a 480 e 540 °C respectivamente.

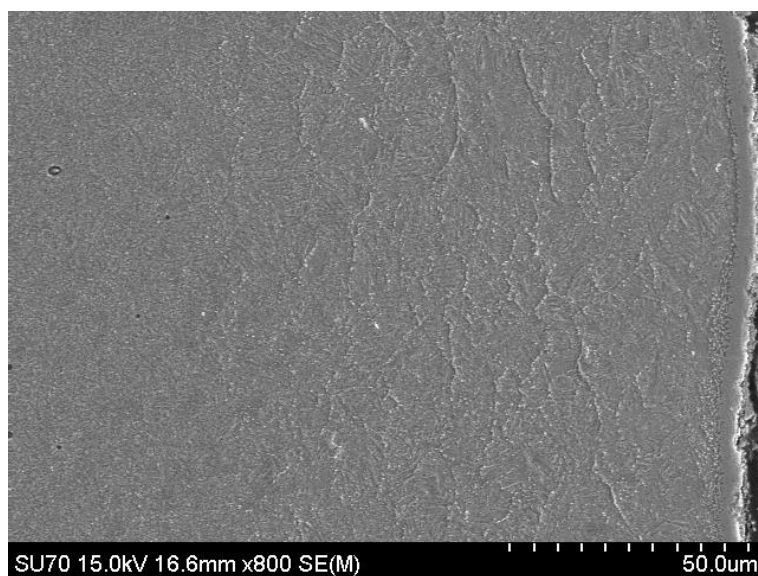


**Figura 51** - Corte transversal de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas.

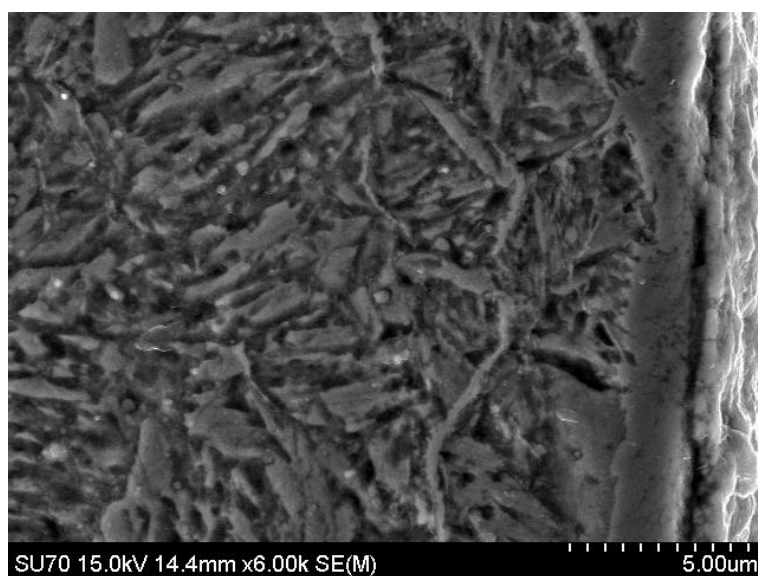


**Figura 52** - Corte transversal de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas.

É possível visualizar a camada branca na amostra tratada a 480 °C. A amostra tratada a 540 °C apresenta uma camada branca com maior espessura. Nas figuras 53 e 54 é possível observar um corte transversal das amostras de PM300 e MG50 respectivamente.



**Figura 53** - Corte transversal de uma amostra de PM300 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas.



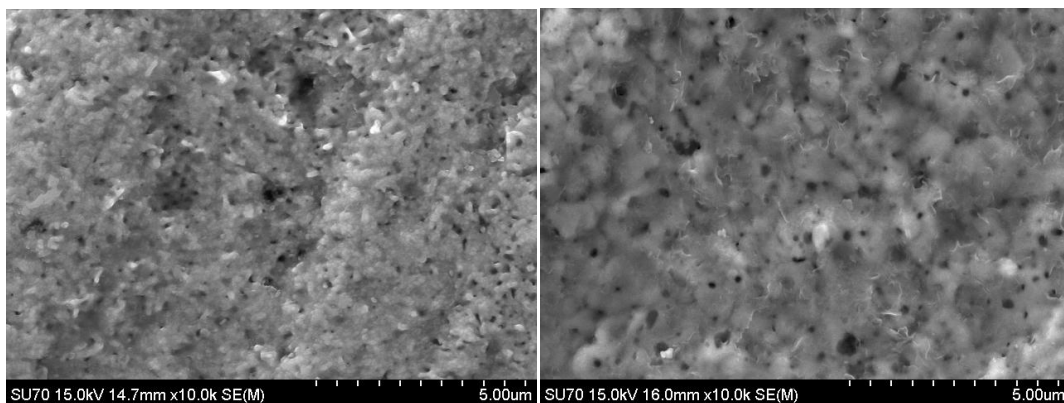
**Figura 54** - Corte transversal de uma amostra de MG50 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas.

Nas imagens é possível distinguir com muita clareza a diferença entre as várias camadas presentes: a camada branca (representada à direita) apresenta uma forma muito bem definida e contínua, a camada de difusão (à esquerda da camada branca) apresenta

uma evidência considerável das fronteiras de grão devido à difusão dos átomos de azoto e precipitação acentuada nessa região. No interior dos grão ocorre também precipitação de nitretos.

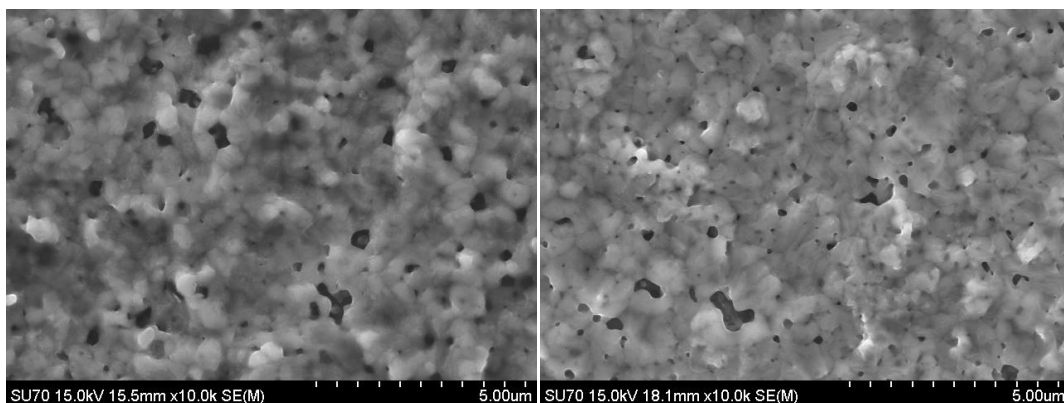
Por fim, foi analisada a superfície da camada branca já que um elevado nível de porosidade da mesma leva à redução das propriedades mecânicas da peça e ao aumento do risco de rotura em serviço.

As figuras 55 a 58 apresentam a análise em SEM da superfície da camada branca das várias amostras enquanto que a tabela 6 apresenta a porosidade das mesmas.



**Figura 55** - Superfície de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 480 °C durante 7,5 horas. É possível observar-se a presença de poros (preto).

**Figura 56** - Superfície de uma amostra de Nimax após tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas. É possível observar-se a presença de poros (preto).



**Figura 57** - Superfície de uma amostra de MG50 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 5 horas. É possível observar-se a presença de poros (preto).

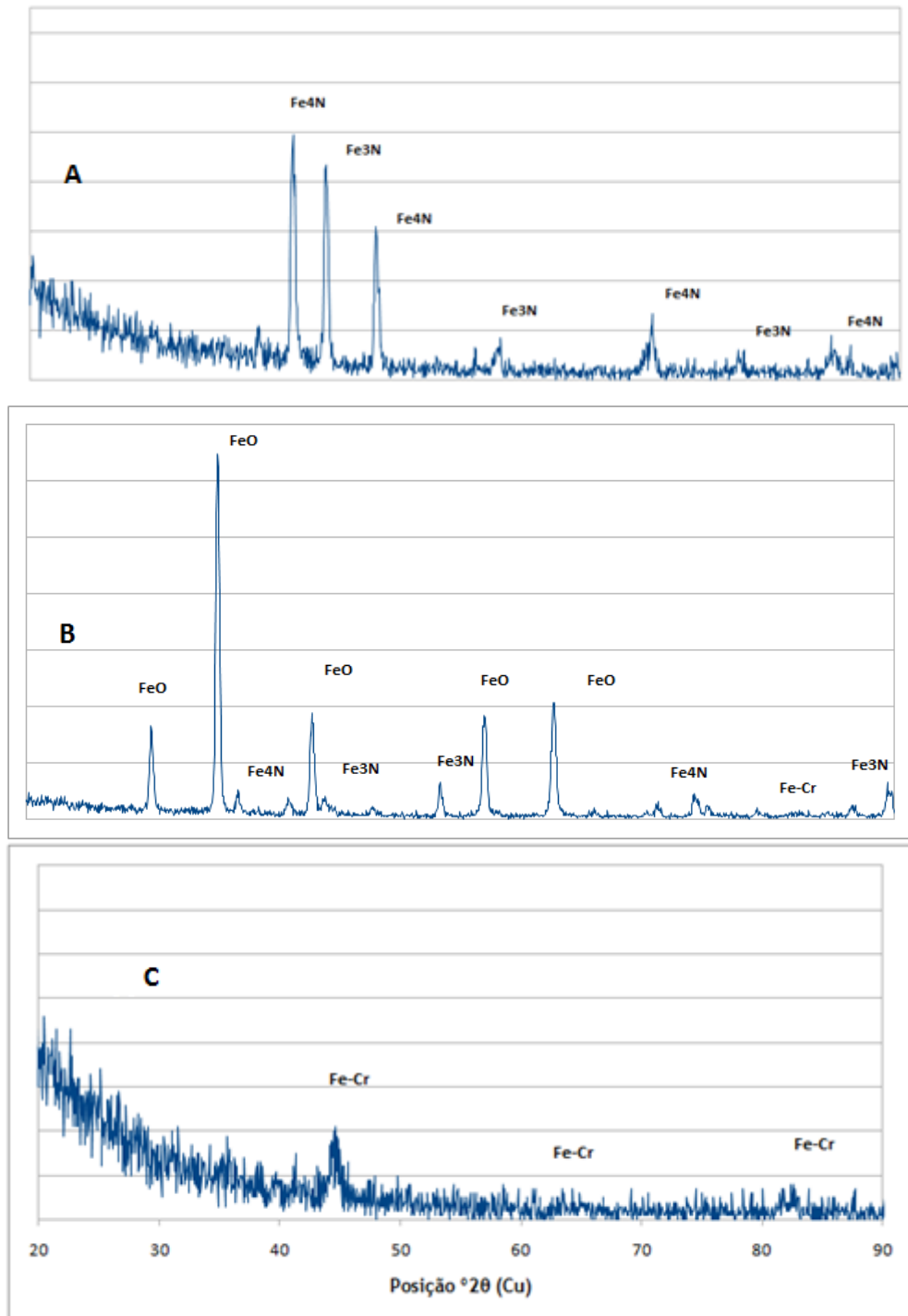
**Figura 58** - Superfície de uma amostra de PM300 após tratamento de nitruração de 540 °C durante 5 horas. É possível observar-se a presença de poros (preto).

A camada branca é contínua e granular apresentando baixo nível de porosidade tendo os poros existentes dimensões abaixo de 0,5  $\mu\text{m}$ . Observa-se um ligeiro aumento da porosidade com o aumento da temperatura para a amostra de Nimax. O Nimax tratado a 480 °C apresenta uma textura muito mais fina em relação à amostra de 540 °C.

**Tabela 6** - Porosidade da camada branca das várias amostras analisadas em SEM.

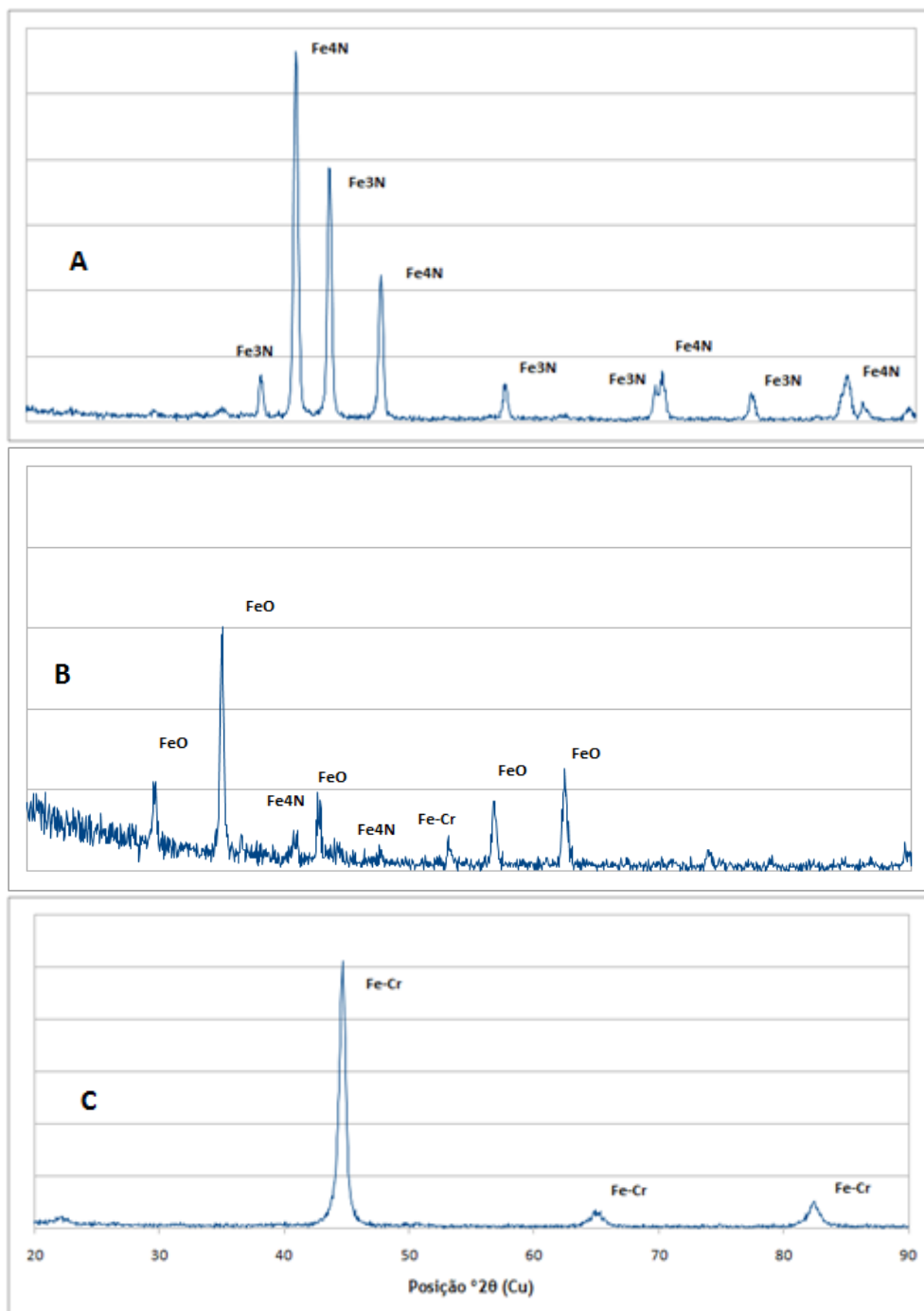
| <b>Amostra</b>         | <b>Porosidade</b> |
|------------------------|-------------------|
| Nimax tratado a 480 °C | 4,2%              |
| Nimax tratado a 540 °C | 5,3%              |
| MG50 tratado a 540 °C  | 4,1%              |
| PM300 tratado a 540 °C | 3,7%              |

Finalmente procedeu-se à análise das amostras em DRX (modo razante), observáveis nas figuras 59 a 61, com o intuito de não só identificar os nitretos presentes na camada branca como também identificar os constituintes que formam a camada branca da amostra de Nimax tratada a 480 °C, uma vez que a amostra apresenta uma coloração escura diferente da normalmente obtida durante os processos correntes de nitruração.

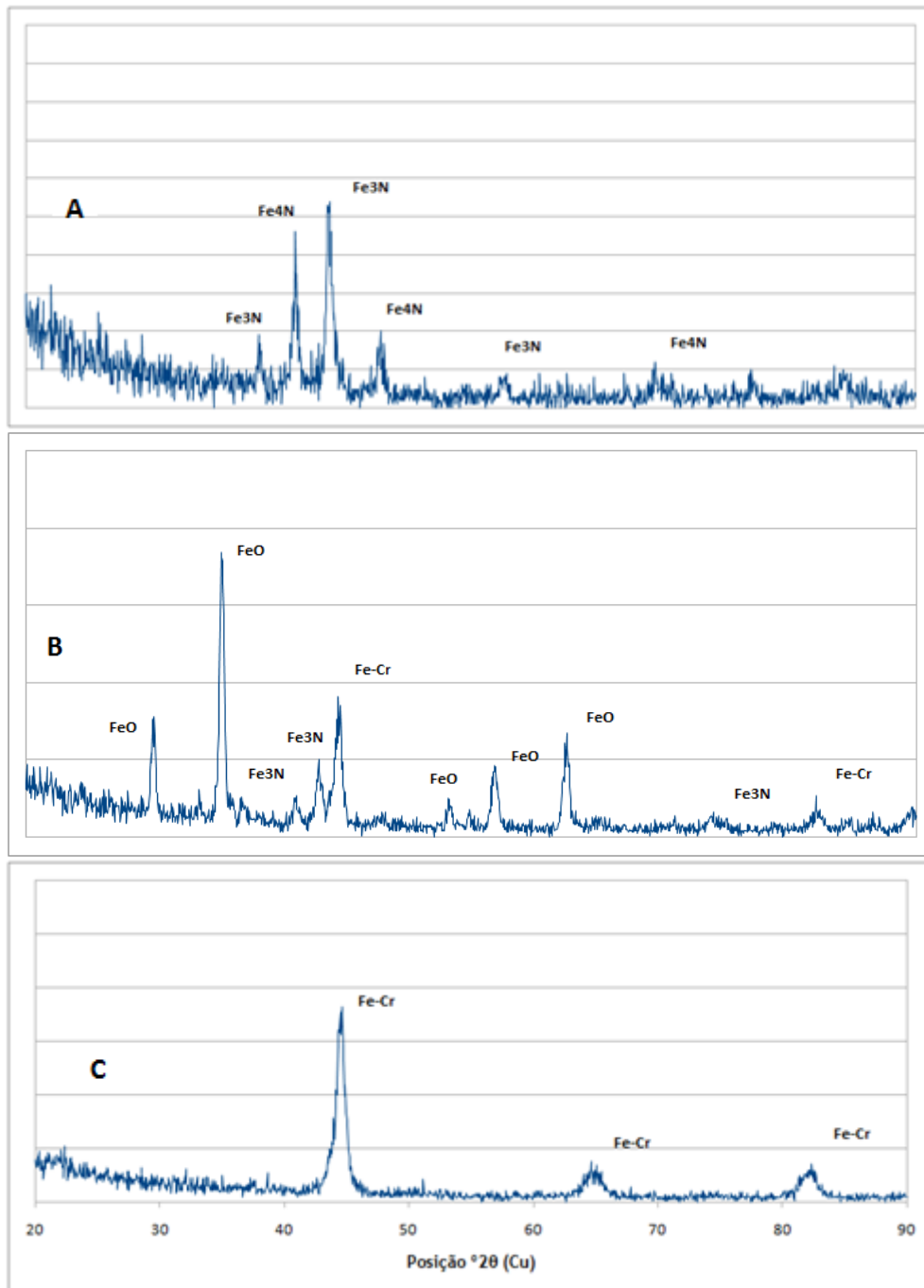


**Figura 59** - Difractograma de raios-X das amostras de Nimax. A) Com tratamento de nitruração a 540 °C. B) Com tratamento de nitruração a 480 °C. C) Sem tratamento de nitruração. Duração de 7,5 horas para todos os tratamentos.





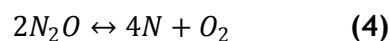
**Figura 60** - Difratograma de raios-X das amostras de PM300. A) Com tratamento de nitruração a 540 °C. B) Com tratamento de nitruração a 480 °C. C) Sem tratamento de nitruração. Duração de 7,5 horas para todos os tratamentos.



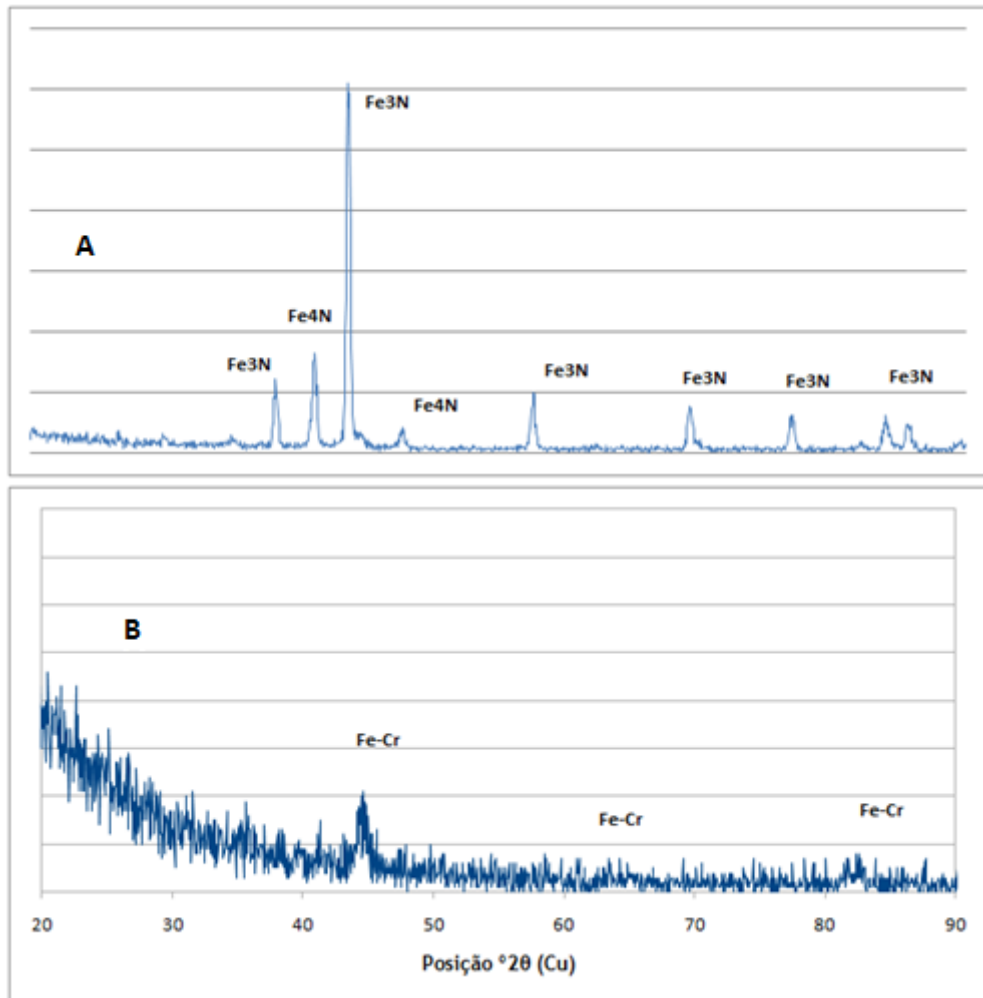
**Figura 61** - Diffractograma de raios-X das amostras de MG50. A) Com tratamento de nitração a 540 °C. B) Com tratamento de nitração a 480 °C. C) Sem tratamento de nitração. Duração de 7,5 horas para todos os tratamentos.

A partir dos difractogramas de raios-X confirma-se a presença de nitretos Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N em todas as temperaturas e de óxido de ferro (FeO) na camada branca de todos os aços tratados a 480 °C. Os aços tratados a temperaturas de 540°C não apresentam este último constituinte.

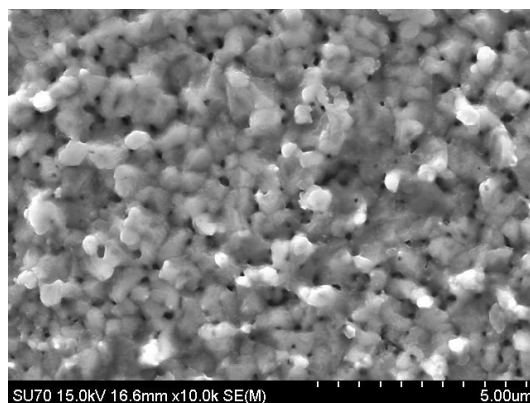
Em primeiro lugar, o facto de as amostras tratadas a temperaturas mais elevadas (500 e 540 °C) não apresentarem FeO, enquanto que apresentam a 480°C significa que este constituinte não é produto da oxidação natural do processo que seria agravado pelo recurso a temperaturas mais elevadas. Como os aços sem tratamento também não revelam a existência deste constituinte, significa que o FeO é formado durante a etapa de nitruração, mais especificamente apenas para temperatura baixa de 480 °C. Uma possível explicação para este fenómeno está relacionada com a utilização de protóxido de azoto (N<sub>2</sub>O) na atmosfera de nitruração. Este constituinte aparenta ter um efeito catalizador no processo de nitruração, oxidando a superfície das peças, aumentando assim a área de contato entre a superfície do aço e a amónia. Tendo em conta a dissociação do protóxido de azoto, tal como demonstrado na equação (4), produz oxigénio a oxidação provocada por esta reacção tende a ser mais influente relativamente à dissociação da amónia para temperaturas mais baixas, causando uma simultaneidade de nitruração e oxidação durante o tratamento de nitruração. Desse modo a superfície do aço acaba por se oxidar durante a formação da camada branca. Este fenómeno não ocorre para temperaturas mais altas, uma vez que a taxa de dissociação da amónia é muito mais elevada.



De forma a de afinar o processo de nitruração, procedeu-se à nitruração de uma amostra de Nimax a 480 °C sem a utilização do protóxido de azoto na atmosfera gasosa, ou seja, utilizou-se uma atmosfera com 100% de amónia. Após o tratamento efetuou-se uma nova análise por DRX (figura 62), e também análise SEM à superfície da camada branca que pode ser analisada na figura 63.



**Figura 62** - Difractograma de raios-X das amostras de Nimax. A) Com tratamento de nitruração a 480 °C sem N<sub>2</sub>O. B) Sem tratamento de nitruração. Duração de 7,5 horas para o tratamento.



**Figura 63** - Análise SEM da superfície de uma amostra de Nimax após um tratamento de nitruração a 480 °C sem a utilização de N<sub>2</sub>O. Duração de 7,5 horas e uma porosidade de 3,1%. É possível observar-se os poros (preto).

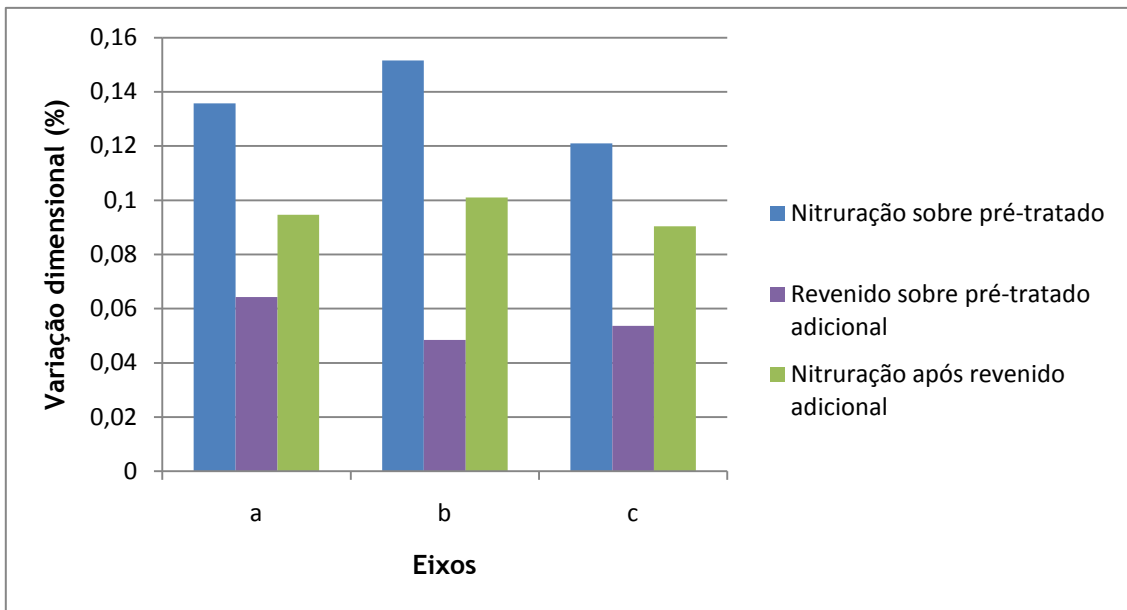
Como se pode ver pelas figuras anteriores, o óxido de ferro não se formou à superfície do aço e a textura da camada branca é idêntica às superfícies dos outros aços, incluindo o Nimax tratado a 540 °C.

### **Recomendação de parâmetros de tratamento térmico de nitruração do Nimax**

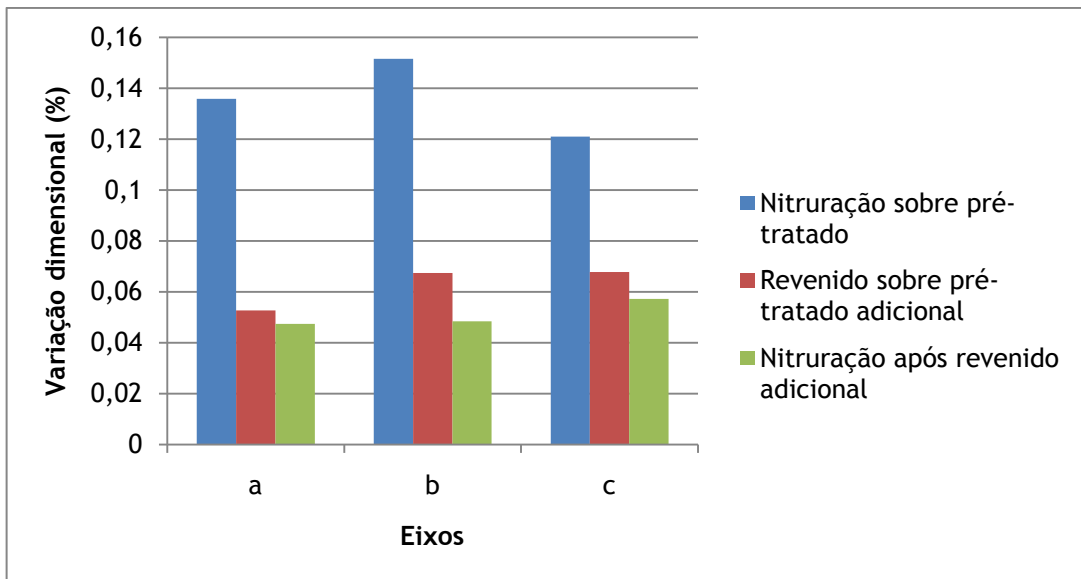
Tendo em conta os resultados é possível delinear uma abordagem teórica para solução do problema em causa:

1. Utilização de uma temperatura baixa de nitruração (480°C), a qual ainda permite realizar ciclos que não comprometem a produção e os prazos de entrega habitualmente praticados.
2. Aumento do tempo de nitruração a 480°C para obtenção de uma camada endurecida com 0,1 a 0,2 mm de espessura, considerada ideal para as aplicações do Nimax.
3. Realização de um revenido prévio à nitruração e a uma temperatura superior a esta, de forma a produzir uma estrutura estável (com a correspondente variação dimensional a ser corrigida por maquinagem) minimizando assim a variação posterior no tratamento final de nitruração.

De modo a validar esta teoria realizam-se revenidos a duas diferentes temperaturas (560 e 510 °C) e depois nitrurações às mesmas temperaturas previamente ensaiadas (540 e 480 °C respetivamente) de forma a validar as hipóteses acima indicadas. Os resultados obtidos podem ser analisados na figura 64 e 65.



**Figura 64** - Variação dimensional de amostras de Nimax no estado de fornecimento (pré-tratado) que sofreram um revenido de 560 °C a 10 horas e, posteriormente, um tratamento de nitruração de 540 °C durante 7,5 horas.

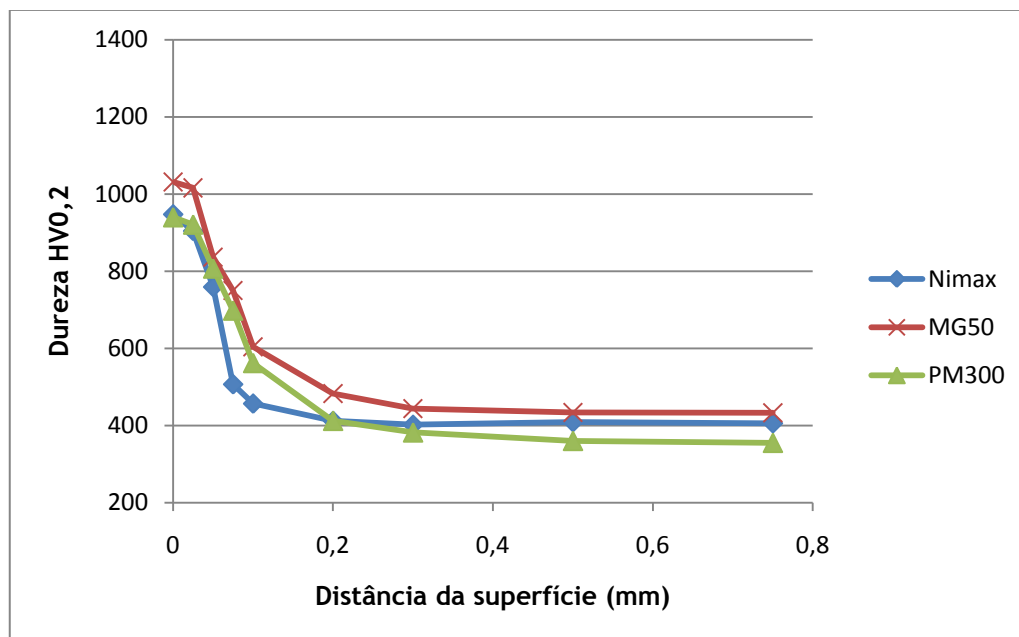


**Figura 65** - Variação dimensional de amostras de Nimax no estado de fornecimento (pré-tratado) que sofreram um revenido de 510 °C a 10 horas e, posteriormente, um tratamento de nitruração de 480 °C durante 25 horas.

Como se pode verificar pelas figuras anteriores, a utilização de um tratamento de revenido anteriormente ao tratamento de nitruração resulta na transferência de uma variação dimensional considerável para o tratamento de revenido, permitindo a sua eliminação após a etapa de maquinação. No entanto, tal como se pode observar na figura 68, este método tem melhores resultados quando a temperatura de nitruração é baixa, os tempos de tratamento são longos (para compensar a baixa temperatura) e a diferença entre a temperatura de nitruração e a temperatura de revenido é relativamente alta (30 °C neste exemplo), garantindo assim a máxima transferência de variação dimensional para a etapa de revenido.

Por fim, é importante realçar que a variação dimensional absoluta da amostra tratada durante 25 horas para a etapa de nitruração não é superior a 10 µm. Tendo em conta que a espessura da camada branca situa-se normalmente entre os 6 e os 8 µm, pode-se concluir que praticamente toda a variação dimensional da peça foi concentrada na etapa de revenido (variação esta que é eliminada após maquinação).

Tendo em conta os bons resultados obtidos no ensaio de 25 horas, procedeu-se à realização do perfil de dureza de amostras de Nimax, MG50 e PM300 tratados com este ciclo (revenido a 510 °C seguido de nitruração a 480 °C durante 25 horas). Os resultados desta análise podem ser observados na figura 66.



**Figura 66** - Perfil de dureza de amostras de Nimax, PM300 e MG50 que sofreram um tratamento de revenido a 510 °C seguido de nitruração a 480 °C durante 25 horas.

A figura anterior revela que a espessura da camada nitrurada para a amostra de Nimax é aceitável (aproximadamente de 0,88  $\mu\text{m}$  para uma duração de tratamento de 25 horas). Para além disso, a amostra apresenta uma dureza superficial considerável (>950 HV) sem qualquer redução da dureza do núcleo, que se mantém aproximadamente nos 400 HV. Os restantes aços, tal como era esperado, reagem bem ao tratamento de nitruração.

## 5. Conclusões e Considerações futuras

A problemática (variação dimensional e baixamento da dureza do aço Nimax) é causada por um revenido com uma temperatura muito baixa provocado pelo baixo teor de carbono (0,1%). Como tal, o tratamento de nitruração resulta em alterações significativas da microestrutura.

Para resolver este problema aconselha-se a utilização de um segundo tratamento de revenido anteriormente ao tratamento de nitruração. Este revenido deve ser efetuado a uma temperatura mais alta que a de nitruração de modo a que grande parte da variação dimensional seja transferida para o revenido (e posteriormente removida por maquinaria). A temperatura de nitruração deve ser baixa com o objetivo de evitar quaisquer fenómenos de sobre-envelhecimento. Ao mesmo tempo, e tendo em conta a baixa temperatura de nitruração, deve-se utilizar tempos longos para permitir o crescimento adequado da camada nitrurada.

Um tratamento possível para a nitruração do aço Nimax passaria por um revenido a 510  $^{\circ}\text{C}$ , seguido de maquinaria, e, posteriormente, um tratamento de nitruração a 480  $^{\circ}\text{C}$  durante mais de 25 horas. O limite máximo para o tempo de tratamento depende dos requisitos de cada peça.

Para além do mais, é necessário considerar a atmosfera utilizada para o tratamento de nitruração. Caso esta contenha protóxido de azoto, em combinação com a utilização de temperaturas de nitruração muito baixas, este provoca a oxidação da camada branca pelo que não deve ser parte integrante da atmosfera durante o estágio à temperatura de nitruração.

Finalmente, devido a questões de ocupação dos equipamentos, não foi possível estudar com maior detalhe o processo de nitruração do aço Nimax. Assim sugere-se a continuação deste trabalho, mais propriamente dito, o estudo das soluções apresentadas para outras temperaturas.



## 6. Bibliografia

- [1] - RAMADA, F. Ramada, Aços e Indústrias, “Quem Somos”, acessido em 12 de Julho de 2013 em <http://www.ramada.pt/index.php?cat=7> .
- [2] - UDDEHOLM, “UDDEHOLM NIMAX”, edição 6, 2010, acessido em 12 de Julho de 2013 em <http://www.uddeholm.com> .
- [3] - HOSEINY, H., “Comparison of the microstructures in continuous-cooled and quench-tempered pre-hardened mould steels”, *Materials and Design* 32, 2011, p.p. 21 - 28.
- [4] - CUSTOMPART.NET, “Injection Molding”, acessido em 12 de julho de 2013 em <http://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding> .
- [5] - PRLOG, Press Release Distribution, “Plastic injection mold making China factory offers OEM services”, acessido em 12 de Julho de 2013 em <http://www.prlog.org/10292205-plastic-injection-mold-making-china-factory-offers-oem-services.html> .
- [6] - NITREX, “Longer life for forging dies through NITREG Potential Controlled Gas nitriding”, *Forge Fair 2000*, 2000.
- [7] - NITRION GmbH, “Plasma Nitriding in comparison with Gas Nitriding”.
- [8] - HERRING, H. Daniel, “Principles of Gas Nitriding: The Nitriding Process”, *Industrial Heating*, acessido em 12 de Julho de 2013 em <http://www.industrialheating.com/> .
- [9] - KULA, P., “Vacuum carburizing - process optimization”, 13th International Scientific Conference on Achievements in Mechanical and Materials Engineering, 2005.
- [10] - HERRING, Daniel H., “Vacuum Carburizing of P/M Steels”, *Industrial Heating*, 1987.
- [11] - SMIRNOV, A.V., “Calculations for nitriding with diluted ammonia”, *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 8, 1966.
- [12] - KEDDAM, M., “A diffusion model for simulation of bilayer growth ( $\epsilon/\gamma'$ ) of nitrated pure iron”, *Materials Science and Engineering*, 2004, p.p. 475-478.
- [13] - HERNANDEZ, M., “Evaluation of microstructure and mechanical properties of nitrated steels”, *Surface and Coatings Technology* 202, 2008, p.p. 1935-1943.
- [14] - KEDDAM, M., “A simple diffusion model for the growth kinetics of  $\gamma'$  iron nitride on the pure iron substrate”, *Applied Surface Science* 242, 2005, p.p. 369 - 374.
- [15] - EMMY, C., “The kinetics of softening and microstructure evolution of martensite in Fe-C-Mn steel during tempering at 300 °C”. *Materials Science and Engineering A*, 2013, p.p. 351-357.
- [16] - KEDDAM, M., “Growth kinetics of the compound layers: Effect of the nitriding potential”, *Physics Procedia*, 2009, p.p. 1399-1403.

- [17] - JESSNER, P., "Investigations of the nitrided subsurface layers of an Fe-Cr-model alloy", *Ultramicroscopy*, 2009, p.p. 530-534.
- [18] - SENNOUR, M., "TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrided pure Fe-Cr alloys", *Journal of Materials Science*, 2004, p.p. 4521 - 4531.
- [19] - OTSUKA, Kazuhiro, "Mechanism of martensite aging effects and new aspects", *Materials Science and Engineering*, 2001, p.p. 207-218.
- [20] - BIROL, Yucel, "Analysis of wear of a gas nitrided H13 tool steel die in aluminium extrusion", *Engineering Failure Analysis*, 2012, p.p. 203-210.
- [21] - NAKAGAWA, H., "Effects of aging temperature on the microstructure and mechanical properties of 1.8Cu-7.3Ni-15.9Cr-1.2Mo-low C, N martensitic precipitation hardening stainless steel", *Journal of Materials Science*, 2000, p.p. 2245-2253.
- [22] - KEDDAM, M., "Computer simulation of nitrided layers growth for pure iron", *Computational Materials Science*, 2004, p.p. 43-48.
- [23] - SUN, Jin-Quan, "Surface catalysis gaseous nitriding of alloy cast iron at lower temperature", *Catalysis Today*, 2010, p.p. 205-208.
- [24] - GAWRONSKI, Zbigniew, "Residual stresses in the surface layer of M2 steel after conventional and low pressure ('NITROVAC 79') nitriding processes", *Surface and Coating Technology*, 2000, p.p. 19-24.
- [25] - RATAJSKI, Jerzy, "Relation between phase composition of compound zone and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel", *Surface and Coatings Technology*, 2009, p.p. 2300-2306.
- [26] - BARANOWSKA, J., "Increasing of gas nitriding kinetics via surface pre-treatment", *Surface and Coatings Technology*, 2002, p.p. 534-539.
- [27] - HASSANI-GANGARAJ, S.M., "Microstructural evolution during nitriding, finite element simulation and experimental assessment", *Applied Surface Science*, 2013, p.p. 156-163.
- [28] - RAHMAN, Mahfujur, "Effect of treatment time on low temperature plasma nitriding of stainless steel by saddle field neutral fast atom beam source", *Thin Solid Films*, 2006, p.p. 231-238.
- [29] - MOLLER, W., "Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium", *Surface and Coatings Technology*, 2001, p.p. 73-79.
- [30] - KULA, Piotr, "Non-steady state approach to the vacuum nitriding for tools", *Vacuum*, 2013, p.p. 1-7.
- [31] - AHAI, Tohru, "Heat Treating", *ASM Handbook*, 2013, vol. 4. ISBN 0-87170-379-3
- [32] - LEROUX, Claude, "Guide de choix des traitements thermiques", *Association Technique de Traitement Thermique*, 2004, ISBN 2 10 048508 3.

[33] - MIRNOV, A.V., "Calculations for nitriding with diluted ammonia", Metal Science and Heat Treatment, vol. 8, 1966.