UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

MATEUS RITTER PASINI

RESPOSTA DOS AÇOS BAINÍTICOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO DIN 18MnCrSiMo6-4 (HSX E XTP) À NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA

PORTO ALEGRE

2024

MATEUS RITTER PASINI

Resposta dos aços bainíticos de resfriamento contínuo DIN 18MnCrSiMo6-4 (HSX e XTP) à nitretação e pós-oxidação a plasma

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

PORTO ALEGRE

2024

PÁGINA DE CATALOGAÇÃO

MATEUS RITTER PASINI

RESPOSTA DOS AÇOS BAINÍTICOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO DIN 18MnCrSiMo6-4 (HSX E XTP) À NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

COORDENADOR: Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: 17/05/2024

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Mario Wolfart Junior (IFC)

Prof. Dr. Rafael Luciano Dalcin (FAHOR)

Prof. Dr. Vinicius Waechter Dias (IFRS)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sidnei e Sirlene e à minha irmã Camila pelo apoio e suporte incondicional durante esta etapa.

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha, a conclusão deste trabalho não seria possível sem seu suporte.

Aos colegas de Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) pelos auxílios na execução dos ensaios.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela disponibilidade da estrutura e equipamentos utilizados.

Ao instituto Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien (IWT) de Bremen na Alemanha, em especial ao diretor do departamento de análise física Dr.-Ing. Jérémy Epp, pela oportunidade, além dos colegas que dividiram escritório, Antonio Silveira e Pedro de Castro.

Ao grande amigo e colega de 201 que sempre esteve ao meu lado nos trabalhos, estudos e viagens, Mestre Felipe Canal, obrigado por tudo.

Ao companheiro de missão de estudo na Alemanha, Eng. Douglas Rodrigues, seus ensinamentos e apoio foram fundamentais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento ao programa Bragecrim, processo n° 88887.142483/2017-00 e pela bolsa de mestrado sanduíche, processo n° 88887.665103/2022-00.

Ao Instituto Federal Catarinense – Campus Luzerna pela disponibilidade de utilização dos equipamentos de usinagem e ensaios mecânicos.

À banca examinadora pelas correções e adaptações sugeridas.

À todos os amigos e familiares que estiveram ao meu lado nesta jornada.

À todos os servidores e funcionários da UFRGS que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Componentes mecânicos estão expostos a danos de desgaste superficial quando em contato com outros componentes. Através de tratamentos superficiais, busca-se aprimorar as propriedades mecânicas nesta região dos materiais, visando o aumento da vida útil. Para isso, métodos de nitretação a plasma e de pós-oxidação permitem aprimorar as propriedades superficiais dos aços, onde obtêm-se a formação de camadas de elevada dureza e resistência ao desgaste aplicadas em condições específicas de trabalho, com grande controle e repetibilidade do processo e das camadas geradas. O presente estudo foi realizado em dois tipos de aço bainítico DIN 18MnCrSiMo6-4. Um dos materiais sofreu o processo de laminação a quente, sendo denominado de DIN 18MnCrSiMo6-4 HSX® (130HD), já o segundo foi submetido a deformações termomecânicas durante a laminação, reduzindo o tamanho de grão e alterando propriedades mecânicas, denominado de DIN 18MnCrSiMo6-4 XTP® (*Xtreme Performance Technology*). Ambos os materiais foram nitretados a plasma, sendo o primeiro grupo de amostras somente nitretado e o segundo nitretado e pós-oxidado. A etapa de nitretação a plasma foi desenvolvida em tempos de 3 e 6 h em temperatura de 500°C com atmosfera gasosa composta de 24% N_2 e 76% H_2. A pós-oxidação foi realizada em temperatura de 450°C durante 2 h com a adição de 30% O_2 e 70% H_2. Os materiais foram caracterizados quanto a rugosidade, coeficiente de atrito, dureza, fases geradas, composição química da camada e estado de tensões residuais induzidas pelos tratamentos a plasma. Os tratamentos de nitretação foram responsáveis por aumentar consideravelmente a dureza superficial de ambos os materiais analisados, com redução de aproximadamente 15% na dureza superficial com a pós-oxidação a plasma. A pós-oxidação desenvolveu formação monofásica de magnetita na camada de óxidos. As maiores profundidades afetadas pelas tensões residuais foram de aproximadamente 250 μm para o XTP em nitretações de 6 h, inclusive nas amostras pós-oxidadas. A espessura da camada total foi de aproximadamente 175 μm para ambos os materiais quando nitretados durante 6 h e de 140 μm para 3 h de nitretação. A pós-oxidação reduziu consideravelmente a rugosidade e o coeficiente de atrito. A superfície do XTP apresentou baixo coeficiente de atrito em distâncias de deslizamento superiores quando comparada com a superfície do HSX.

Palavras-chave: Aço bainítico de resfriamento contínuo, Análise de fases, Gradiente de dureza, Nitretação a plasma, Pós-oxidação.

ABSTRACT

Mechanical components are exposed to surface wear damage when in contact with other components. Through surface treatments, the aim is to enhance the mechanical properties in this region of the materials, thereby increasing their service life. For this purpose, plasma nitriding and post-oxidation methods allow for the improvement of the surface properties of steels, leading to the formation of layers with high hardness and wear resistance under specific working conditions, with great control and repeatability of the process and the layers generated. This study was conducted on two types of bainitic steel, DIN 18MnCrSiMo6-4. One of the materials underwent hot rolling and was designated as DIN 18MnCrSiMo6-4 HSX® (130HD), while the second material was subjected to thermomechanical deformations during rolling, which reduced grain size and altered mechanical properties, being designated as DIN 18MnCrSiMo6-4 XTP® (Xtreme Performance Technology). Both materials were plasma nitrided, with the first group of samples being only nitrided and the second group undergoing nitriding followed by post-oxidation. The plasma nitriding process was carried out for 3 and 6 h at a temperature of 500°C, in a gaseous atmosphere composed of 24% N_2 and 76% H_2. The post-oxidation process was performed at a temperature of 450°C for 2 h, with the addition of 30% O_2 and 70% H_2. The materials were characterized in terms of roughness, friction coefficient, hardness, generated phases, chemical composition of the layer, and residual stress state induced by plasma treatments. The nitriding treatments significantly increased the surface hardness of both analyzed materials, with a reduction of approximately 15% in surface hardness due to plasma post-oxidation. The post-oxidation led to the monophase formation of magnetite in the oxide layer. The greatest depths affected by residual stresses were approximately 250 μm for the XTP in 6-h nitriding, including post-oxidized samples. The total layer thickness was approximately 175 μm for both materials when nitrided for 6 h and 140 μm for 3-h nitriding. Post-oxidation significantly reduced roughness and friction coefficient. The XTP surface exhibited a lower friction coefficient over longer sliding distances when compared to the HSX surface.

Keywords: Continuous cooling bainitic steel, Phase analysis, Hardness gradient, Plasma nitriding, Post-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação morfológica dos aços bainíticos. 17
Figura 2 - Propriedades mecânicas de aços com relação ao processamento. 18
Figura 3 - Ilustração esquemática do processamento termomecânico com rolos cruzados. 20
Figura 4 - Relação corrente-tensão de descargas de plasma. 21
Figura 5 - Ilustração esquemática de um reator para tratamentos a plasma. 22
Figura 6 - Ilustração esquemática da difusão do nitrogênio em uma liga metálica..... 23
Figura 7 - Mecanismos de endurecimento em superfície nitretada a plasma. 25
Figura 8 - Difratograma de aço AISI H10 nitretado e pós-oxidado a plasma. 26
Figura 9 - Coeficiente de atrito em superfícies nitretadas a plasma. 28
Figura 10 - TGAP do (a) HSX e (b) XTP. 31
Figura 11 - Geometria e dimensões dos corpos de prova. Dimensões em milímetros... 33
Figura 12 – Região da bainha da descarga luminescente sobre a superfície das amostras. 36
Figura 13 - Identificação das amostras. 38
Figura 14 - Equipamentos utilizados para remoção de camada: (a) Fonte; (b) Agitador magnético e solução utilizada. 41
Figura 15 - Remoções de camada com (a) equipamento portátil em amostra nitretada e (b) equipamento portátil e ataque eletrolítico em amostra pós-oxidada. 42
Figura 16 - Amostra após ensaio de GDOES. 43
Figura 17 - Regiões e sentido das trilhas para medição de rugosidade. 45
Figura 18 - Sequência de indentações e respectivos distanciamentos entre pontos. 46
Figura 19 - Equipamento utilizado para o ensaio de determinação do coeficiente de atrito. 47
Figura 20 - Análise de fases do (a) substrato HSX, (b) substrato XTP, (c) HSX3, (d) XTP3, (e) HSX6 e (f) XTP6. 49
Figura 21 - Análise de fases de (a) HSX3PO, (b) XTP3PO, (c) HSX6PO e (d) XTP6PO. 50
Figura 22 - Perfis de tensões residuais das amostras (a) substrato e nitretadas, (b) substrato e nitretadas e pós-oxidadas e (c) todas as amostras do estudo. 52
Figura 23 - Perfil de composição das amostras nitretadas a plasma com relação ao (a) nitrogênio e (b) carbono. 54

Figura 24 - Perfil de composição nas amostras nitretadas e pós-oxidadas com relação ao (a) nitrogênio, (b) oxigênio e (c,d) carbono. 55
Figura 25 - Metalografia da seção transversal das amostras somente nitretadas a plasma (a) HSX3, (b) XTP3, (c) HSX6 e (d) XTP6. 56
Figura 26 - Seção transversal analisada via MEV de (a) HSX3PO, (b) XTP3PO, (c) HSX6PO e (d) XTP6PO. 57
Figura 27 – Valores de rugosidade Ra e Rz. 58
Figura 28 - Microdureza superficial para (a) amostras nitretadas e substratos e (b) amostras nitretadas e pós-oxidadas e substratos. 60
Figura 29 - Perfis de microdureza para determinação de camada nitretada nas amostras (a) somente nitretadas e (b) nitretadas e pós-oxidadas. 61
Figura 30 - Coeficiente de atrito por desgaste reciprocating nas amostras de (a) HSX® e (b) XTP®. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos materiais empregados (% em massa). 30
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços estudados. 32
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na etapa de nitretação a plasma. 37
Tabela 4 - Parâmetros utilizados na etapa de pós-oxidação. 38
Tabela 5 - Tensão residual na superfície e profundidade máxima afetada. 53
Tabela 6 - Microdureza superficial, microdureza de núcleo e profundidade total da camada nitretada das amostras em estudo. 61

LISTA DE SIGLAS

ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BRAGECRIM	*Brazilian-German Collaborative Research Initiative on Manufacturing Technology*
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
CNC	Controle Numérico Computadorizado
COF	Coeficiente de fricção
DIN	*Deutsches Institut für Normung*
EDS	*Energy Dispersive Spectroscopy*
FWHM	*Full Width at Half Maximum*
GDOES	*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*
GES	Grupo de Engenharia de Superfícies
HV	Microdureza Vickers
IFC	Instituto Federal Catarinense
ISO	*International Organization for Standardization*
IWT	*Institut Für Werkstofforientierte Technologien*
LABEMM	Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metalúrgicos
LAMAS	Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
TGA	Tamanho de grão austenítico
TRIP	*Transformation Induced Plasticity*
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1 AÇOS BAINÍTICOS 16

2.2 TRANSFORMAÇÃO INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO 18

2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA 20

2.3.1 Nitretação a plasma 21

2.3.2 Pós-oxidação a plasma 25

2.4 COEFICIENTE DE ATRITO 27

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 29

3.1 CARACTERIZAÇÃO 29

3.1.1 Análise química 29

3.1.2 Tamanho de grão austenítico prévio (TGAP) 30

3.1.3 Propriedades mecânicas 32

3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS 34

3.2.1 Equipamento para processos a plasma 34

3.2.2 Etapa de nitretação a plasma 35

3.2.3 Pós-oxidação a plasma 37

3.2.4 Identificação dos tratamentos superficiais 38

3.3 ANÁLISES 39

3.3.1 Difração de raios-X 40

3.3.2 Perfil de composição química via GDOES 43

3.3.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura 44

3.3.4 Rugosidade 44

3.3.5 Ensaios de microdureza 45

3.3.6 Coeficiente de atrito por tribômetro em modo *reciprocating* 46

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 48

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 48

4.1.1 Análise de fases por difração de raios-x com radiação Cromo 48

4.1.2 Análise de fases por difração de raios-x com radiação Cobre..... 50

4.1.3 Perfil de tensões residuais 51

4.2 PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA GDOES 53

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 55

4.4 ENSAIOS DE RUGOSIDADE 57

4.5 ENSAIOS DE MICRODUREZA..... 59

4.5.1 Microdureza superficial 59

4.5.2 Perfil de microdureza 60

4.6 COEFICIENTE DE ATRITO POR *RECIPROCATING*..... 62

5. CONCLUSÃO..... 64

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS 66

1. INTRODUÇÃO

Componentes mecânicos estão sujeitos a mecanismos distintos de desgaste, podendo-se destacar o desgaste por abrasão entre dois corpos, quando em contato com um terceiro corpo ou por fragmentos resultantes do atrito entre os dois corpos, ou ainda intempéries por conta da ação do ambiente em que se encontram estes componentes. Estes danos causados à superfície do material auxiliam na diminuição da vida útil do produto, aumentando tanto a frequência de manutenções quanto o custo operacional, além de poderem causar danos catastróficos ao componente ou a todo o conjunto.

A nitretação a plasma é um processo amplamente conhecido e utilizado na engenharia de superfícies por conta da formação da camada nitretada que apresenta elevada dureza e resistência ao desgaste (HUCHEL *et al.*, 1995; *MAHBOUBI*; FATTAH, 2005). Estas propriedades podem ser melhoradas com tratamentos de pós-oxidação a plasma, que forma uma camada fina e compacta de óxidos que protege contra a corrosão e desenvolve baixo coeficiente de atrito. O resultado da combinação da nitretação e da pós-oxidação garante alto desempenho de materiais em sistemas hidráulicos e na indústria automobilística (HUCHEL *et al*., 1995; HONG *et al*., 2000; ZLATANOVIC *et al*., 2004).

No caso da construção automotiva por exemplo, a seleção dos materiais deve seguir inúmeros requisitos para a segurança, eficiência energética, desempenho ecológico, manufatura e durabilidade dos componentes. Nos casos de eventuais colisões, os aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) são amplamente utilizados por sua capacidade de deformação, absorvendo grande parte da energia de impacto (PEREIRA *et al.*, 2015). Para que estas modificações microestruturais ocorram, o material passa pelas etapas de aquecimento, deformação plástica severa na laminação utilizando-se três rolos montados em formato de cone e resfriamento controlado, isto causará o refinamento dos grãos de austenita em uma microestrutura ultra refinada (BURDA *et al*., 2022).

Por conta disso, novos aços bainíticos TRIP estão sendo amplamente utilizados em aplicações automotivas na última década (BURDA *et al*., 2022), onde por muitas vezes, estes componentes possuem maior vida útil sob aplicação de cargas cíclicas quando comparados aos aços convencionais temperados e revenidos (YAN; URBAN, 2003). Recentemente, novas tecnologias na produção de barras laminadas a quente permitiram o refinamento de grãos de austenita em alguns mícrons, causando positivos efeitos na propriedade de resistência mecânica e a fadiga (BURDA *et al*., 2022).

Tratamentos superficiais são caracterizados por aprimorar as propriedades superficiais dos materiais, alterando esta região e aumentando a resistência mecânica, resistência a corrosão e ao desgaste, além de auxiliar no coeficiente de atrito e podendo agir como uma camada autolubrificante (ALSARAM *et al*., 2004; MAHBOUBI; FATTAH, 2005; SUZUKI *et al*., 2006; JEON *et al.*, 2007).

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos para avaliar a influência da nitretação e da pós-oxidação a plasma em amostras de aço bainítico de resfriamento contínuo submetidas ao processo de deformação TRIP e sem esta deformação prévia e investigado as diferentes respostas quanto à dureza, profundidade de camada, resistência ao atrito, tensões residuais e fases geradas, oriundas dos tratamentos a plasma na superfície destes materiais.

Este trabalho está inserido no programa BRAGECRIM (Iniciativa Brasil-Alemanha para Pesquisa Colaborativa em Tecnologia de Manufatura) do projeto "Manufatura Energeticamente Eficiente para Aços Bainíticos Avançados Baseada no Processamento Termomecânico".

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram abordados os principais tópicos utilizados para embasar a discussão e análise dos resultados após os ensaios realizados. As características e requisitos dos aços bainíticos utilizados nesta dissertação, bem como a relevância da utilização destes materiais em aplicações de engenharia. O processamento termoquímico, através da engenharia de superfície em processos que envolvem tratamentos a plasma aplicados nos aços bainíticos também é apresentado nos tópicos a seguir.

2.1 AÇOS BAINÍTICOS

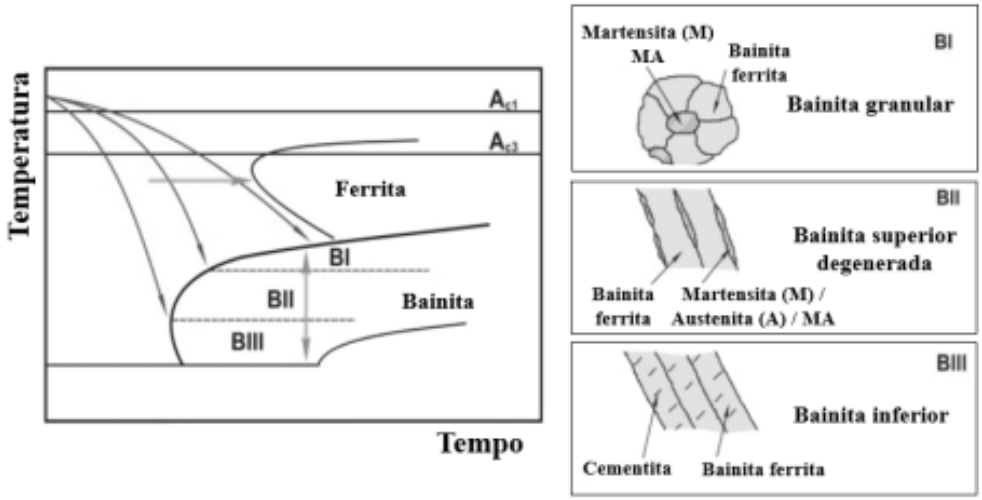
A busca constante por aprimoramento de materiais e desenvolvimento de novas tecnologias é alvo de estudo em todo o mundo. Aços bainíticos de resfriamento contínuo possuem a capacidade de alcançar propriedades mecânicas satisfatórias para sua utilização na área da engenharia com etapas reduzidas de processamento, diminuindo gastos energéticos e, consequentemente, os custos operacionais (SILVEIRA, 2019). Dentre as propriedades mecânicas obtidas por estes aços, pode-se destacar a combinação de resistência mecânica aliada à tenacidade (LEMBKE, 2014; BUCHMAYR, 2016; IVANISKI, 2020).

Estes aços bainíticos de resfriamento contínuo possuem variações em sua formação na morfologia bainítica como a bainita granular, bainita superior e bainita inferior, além de possuir fases ferrítica, cementita e de austenita retida (SILVEIRA *et al*., 2020; DALCIN, 2021; CASTRO *et al*., 2021). Sua microestrutura bainítica livre de carbonetos possibilita ao aço implementar às propriedades mecânicas o aumento na tenacidade até patamares similares aos dos aços martensíticos e causar significativo aumento no limite de escoamento e resistência a tração após a laminação a quente sem necessidade de tratamento térmico posterior (HASLER *et al*., 2011; KEUL *et al.*, 2012; EGGBAUER; BUCHMAYR, 2015; SILVEIRA, 2019).

A microestrutura bainítica é obtida principalmente de duas formas, sendo pelo resfriamento controlado durante a etapa de laminação por exemplo, bem como pelo controle da composição química do aço (BHADESHIA, 2015). O resfriamento controlado ocorre durante o processamento termomecânico deste material, e busca obter microestrutura homogênea (CABALLERO *et al*., 2013). Já o controle na composição

química amplia a faixa de resfriamento para que se obtenha a microestrutura homogênea desejada (SOURMAIL, 2017; SILVEIRA, 2019). A classificação morfológica dos aços bainíticos está apresentada na Figura 1, onde apresenta-se o diagrama de transformação, tempo e temperatura (TTT) e as possíveis microestruturas originadas do processo de tratamento térmico do material.

Figura 1 - Classificação morfológica dos aços bainíticos.



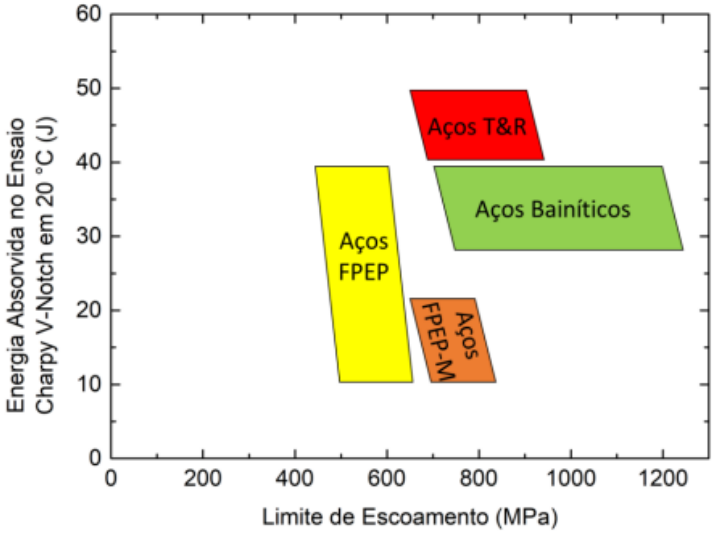
Fonte: ZAJAC *et al*., 2005; HASLER *et al*., 2011; CABALLERO *et al*., 2012 *apud* DALCIN, 2021.

A composição química dos aços bainíticos possibilita a formação da microestrutura livre de carbonetos (TURRA, 2021). O silício é o elemento mais comum utilizado nos aços bainíticos a fim de evitar a formação de cementita (BHADESHIA, 2019), assim como o alumínio (GOMEZ *et al.*, 2008), porém, o alumínio causa a redução da quantidade de bainita transformada implicando diretamente de forma negativa nas propriedades mecânicas, por este motivo o silício é prioritário (TIAN *et al*., 2017).

Carbono, manganês e níquel aumentam a capacidade de temperabilidade e estabilizam a austenita (CHANG, 2004), onde que o níquel melhora a tenacidade e auxilia no controle da formação de cementita como o silício (HASAN *et al*., 2020). Além das funções acima citadas, carbono, manganês e também molibdênio reduzem a temperatura de início da transformação bainítica (TURRA, 2021), formando assim uma microestrutura mais refinada (KONG; XIE, 2006; HU *et al*., 2016; WANG *et al*., 2017). Manganês e molibdênio reduzem ainda a formação de ferrita, favorecendo a formação de bainita (BHADESHIA, 2019).

O cromo aumenta a temperabilidade e a resistência mecânica por conta da maior quantidade de bainita transformada em martensita (BALART *et al.*, 2002; GOMEZ *et al.*, 2008). Outros elementos micro ligantes como boro, nióbio, titânio e vanádio podem ser adicionados para auxiliar no refinamento da microestrutura, aumentando assim, as propriedades de resistência mecânica (TURRA, 2021). A Figura 2 representa a região de propriedades mecânicas dos aços bainíticos de baixo carbono em comparação com outros grupos de aços.

Figura 2 - Propriedades mecânicas de aços com relação ao processamento.



Fonte: Adaptado de (SUGIMOTO *et al.*, 2019) *apud* (TURRA, 2021).

2.2 TRANSFORMAÇÃO INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO

A transformação induzida pela deformação, ou também conhecida por efeito TRIP, define-se como uma transformação de fase provocada pela deformação plástica ocorrida durante o processo de fabricação do material, sendo realizado na fase de laminação (PEREIRA *et al.*, 2015).

A microestrutura destes aços consiste em dispersões finas de austenita retida metaestáveis em uma matriz de base ferrítica (GIRAULT *et al.*, 1999). Esta nova microestrutura multifásica normalmente é gerada por duplo estágio de tratamento térmico (MATSUMURA *et al.*, 1987). Inicialmente o material é recozido e ocorre a formação da austenita, onde que, após este processo, realiza-se a retenção isotérmica de formação

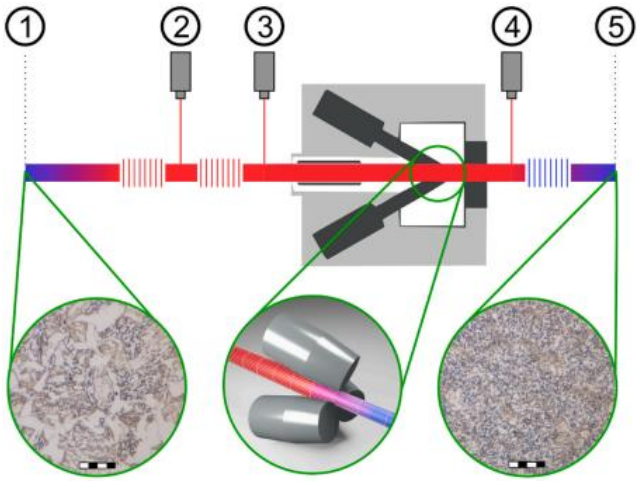
bainítica, estabilizando a austenita e permitindo sua presença em temperatura ambiente (GIRAULT *et al*., 1999).

Os aços TRIP permitem obter materiais com maior resistência mecânica sem reduzir a conformabilidade, sendo amplamente utilizados em peças estruturais e de segurança. Em aços com cerca de 2% de Si, uma quantidade significativa de austenita retida se apresenta no resfriamento até temperatura ambiente através do regime de transformação da bainita (MASTUMURA *et al.*, 1987). A combinação da alta resistência mecânica e ductilidade permite a fabricação de componentes leves de considerável absorção de energia de impacto (BURDA *et al*., 2022).

Durante a deformação plástica de um material sujeito a este processamento termomecânico, a morfologia é alterada com o alongamento dos grãos, aumentando o número de discordâncias nos contornos de grão (GUIMARÃES JUNIOR, 2016). Na situação destas deformações, a microestrutura fragmenta-se, gerando grãos extremamente finos, onde que quanto menor a temperatura de trabalho, mais refinada será a microestrutura (ABBASCHIA *et al.*, 1973).

O método para o processamento TRIP está ilustrado na Figura 3, onde representa o mesmo processo realizado para a obtenção dos aços de classificação XTP. O processo inicia com o aquecimento da barra até a temperatura de austenitização do material (indicado entre os pontos 1 e 2), mantendo-se neste patamar até iniciar a conformação (ponto3) para que ocorra a homogeneização da temperatura ao longo de toda a espessura da barra. A conformação ocorre em um laminador composto por três rolos em forma de cone para que a deformação seja uniforme em toda a seção transversal da barra, esta deformação plástica induz o refinamento do grão (ponto 4) seguido pelo resfriamento da barra (ponto 5).

Figura 3 - Ilustração esquemática do processamento termomecânico com rolos cruzados.



Fonte: Adaptado de (BURDA *et al*., 2022).

2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA

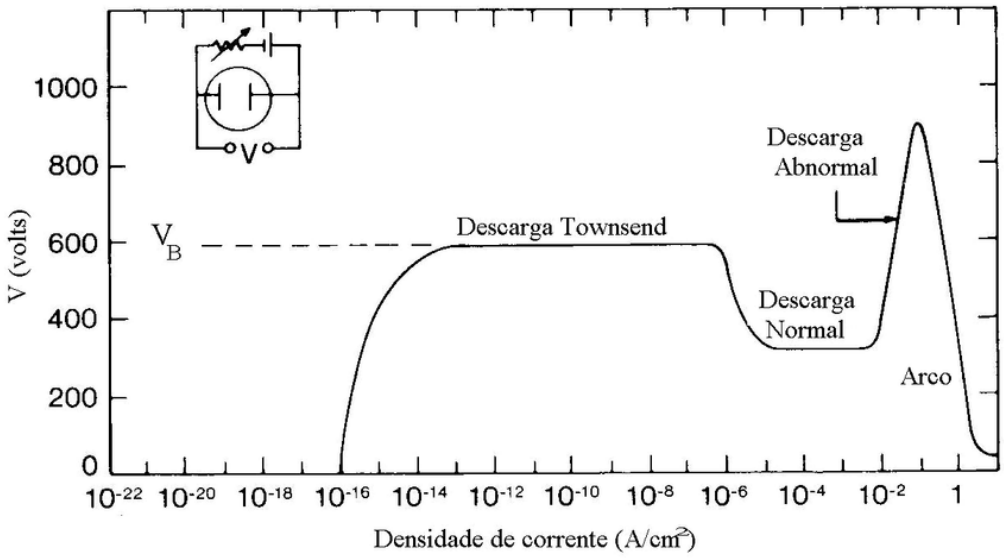
Os tratamentos termoquímicos a plasma possuem diversas vantagens quando comparados a outros tratamentos da área da engenharia de superfície por obter resultados superiores e serem processos versáteis, reprodutíveis, não poluentes e de utilizarem temperaturas relativamente baixas durante o processo, além do controle da microestrutura resultante (ROVANI, 2010).

Os gases utilizados nos processos a plasma são excitados, ionizados ou dissociados no plasma por conta do impacto com os elétrons presentes. Com isso, as moléculas gasosas são aceleradas e direcionadas em direção à superfície do material formando películas e depositando-se no substrato (ESPINOZA, 2003; CRUZ, 2017). Regimes distintos de descarga elétrica ocorrem em ambientes gasosos com diferença de potencial aplicada em eletrodos de um sistema de corrente contínua. A descarga elétrica comporta-se de maneiras distintas quando alterada a potência fornecida ao sistema (OLIVEIRA, 2017).

Na descarga de *Townsend* a tensão elétrica permanece estável com o aumento da potência, onde a densidade de corrente aumenta uniformemente. Quando atingido o regime de descarga normal, a tensão reduz e a região luminescente não possui a capacidade de cobrir uniformemente todo o eletrodo, sendo possível somente com o aumento da potência no sistema até o ponto de descarga abnormal (OLIVEIRA, 2017).

A região de interesse para os processos de nitretação a plasma ocorrem na região denominada de descarga abnormal, ou também conhecida como descarga anômala. Nesta região, a potência induzida ao sistema é suficiente para que a luminescência cubra total e uniformemente o cátodo (ZAMBON, 2011), onde normalmente a densidade de corrente encontra-se entre 0,1 e 5,0 mA/cm² com tensões necessárias que variam entre 400 e 800 V (CAMPOS, 2009). As descargas são emitidas por átomos e moléculas dos gases quando submetidos aos efeitos da diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos a baixas pressões do sistema (CRUZ, 2017). Caso a potência do sistema aumente, arcos elétricos podem ser gerados e direcionados ao substrato, podendo causar danos físicos à superfície e causar pontos de aumento de temperatura localizada, chegando até 5000 °C em pontos específicos (OLIVEIRA, 2017). Estas diferentes regiões encontradas estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Relação corrente-tensão de descargas de plasma.



Fonte: Pascoali (2007).

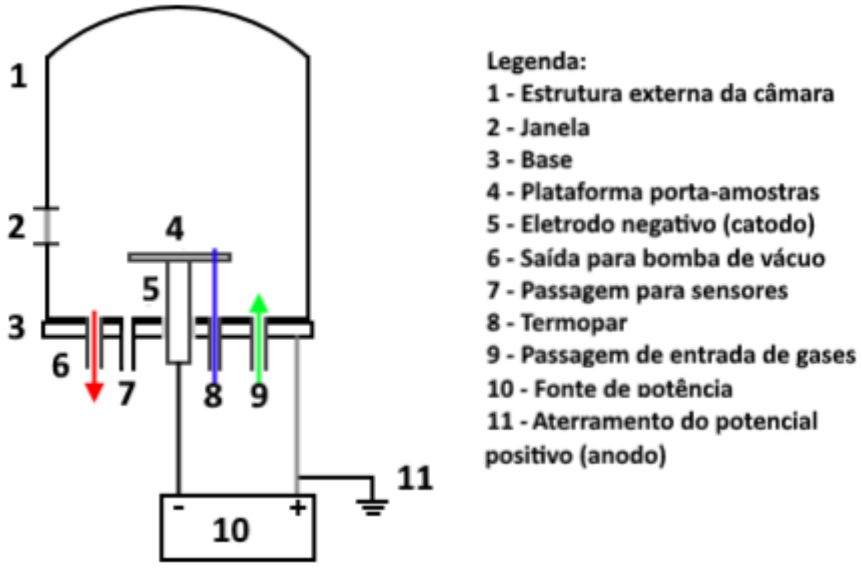
2.3.1 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que possui o objetivo de causar modificações superficiais em materiais metálicos através da difusão dos átomos de nitrogênio na superfície do substrato, onde busca-se proporcionar o aumento na resistência mecânica, resistência ao desgaste e à fadiga, além do aumento da dureza superficial (PYE, 2003; CRUZ, 2017).

O procedimento de nitretação a plasma é extremamente eficiente por seu baixo consumo energético, utilização de gases não poluentes, faixa de trabalho em baixas temperaturas, controle da microestrutura resultante e grande repetibilidade dos ensaios. Neste processo, uma diferença de potencial é criada entre o material a ser nitretado (que é posicionado como cátodo) e a câmara que o envolve (ânodo). Após a realização de vácuo no seu interior, os gases do processo são inseridos e mantidos em baixas pressões, onde após o início da abertura da diferença de potencial, os íons são direcionados à superfície do substrato bombardeando-a, transferindo energia cinética por conta do impacto, causando o aumento da temperatura até os níveis desejados.

O equipamento utilizado conta com canais de passagem para a conexão da bomba de vácuo, entrada dos gases e de outros canais para instrumentação utilizada no controle dos parâmetros do processo, como sensores de temperatura e pressão. A Figura 5 ilustra o equipamento utilizado para processos que envolvem plasma.

Figura 5 - Ilustração esquemática de um reator para tratamentos a plasma.



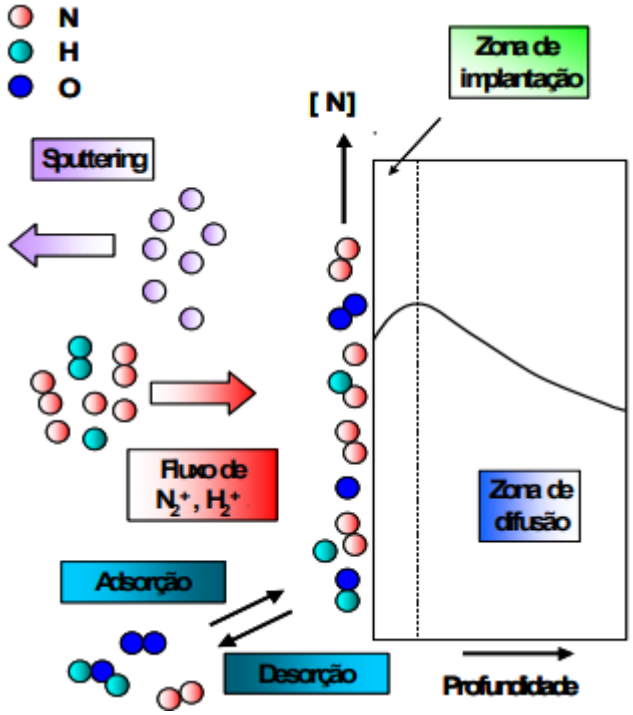
Fonte: Oliveira (2017).

Duas etapas distintas ocorrem nos processos de nitretação a plasma, a primeira conhecida como pulverização catódica (*sputter cleaning*) e a segunda é a nitretação propriamente dita. Na primeira etapa realiza-se a limpeza da superfície do substrato através da remoção de óxidos, óleos, graxas e outras possíveis impurezas que podem estar presentes no material. Para isso, ocorre o bombardeamento de íons energéticos e outras partículas em direção ao cátodo, sendo que é de grande importância esta limpeza pois,

caso a superfície apresente impurezas para a etapa de nitretação, o nitrogênio terá maior dificuldade em se difundir para o interior do material e a camada de nitretos pode ser tornar heterogênea (REIS; NEIDERT, 2011; QUEIROZ, 2014).

A difusão do nitrogênio em direção ao núcleo do material causa a formação de nitretos através da combinação com elementos como cromo, alumínio e vanádio por exemplo (ASTM, 1991; MAHBOUBI, 2005), produzindo uma estrutura composta por duas camadas distintas, a camada de compostos (também denominada como camada branca) e a zona de difusão, responsável pelo gradiente de dureza em direção ao núcleo (ROCHA, 2000). A Figura 6 representa de forma esquemática o fenômeno ocorrido nesta etapa.

Figura 6 - Ilustração esquemática da difusão do nitrogênio em uma liga metálica.



Fonte: Figueroa (2004) *apud* Tomiello (2012).

A região mais próxima da superfície é a camada de compostos, onde as fases γ' (Fe_4N) e ε ($Fe_{2-3}N$) são formadas e que normalmente possui espessuras que variam entre 2 e 15 μm (TOMIELLO, 2012). A fase ε confere ao material a elevação da dureza e o aumento da resistência mecânica, enquanto que a fase γ' é responsável pelo aumento da tenacidade do material, entretanto, possui menor dureza e resistência ao desgaste (ROCHA, 1996). A camada branca é assim denominada por não ser afetada pelo ataque

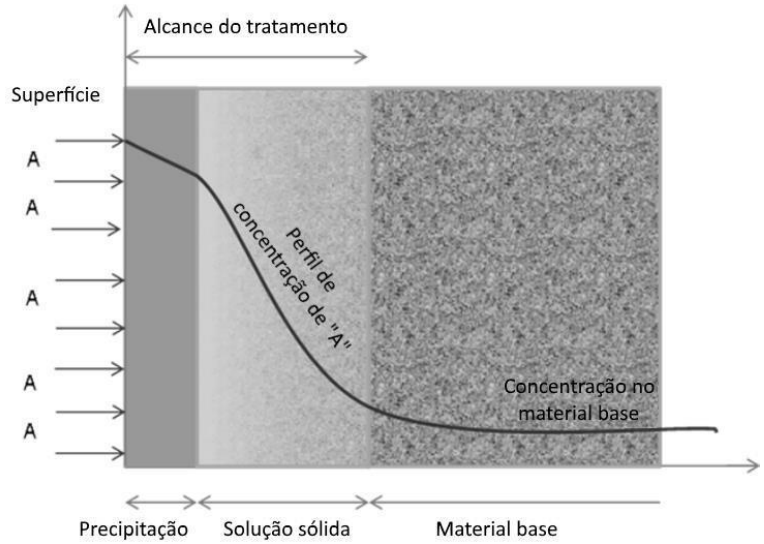
químico realizado para análise da microestrutura, permanecendo branca ao se analisar no microscópio (ASTM, 1991). A camada de compostos é mais frágil e pode apresentar porosidade, influenciando negativamente na resistência ao desgaste e à corrosão, restringindo sua utilização para determinadas aplicações (ALSARAM *et al*., 2004; LI *et al*., 2010; EBRAHIMI *et al*., 2010).

A proporção de nitrogênio na atmosfera nitretante influencia diretamente na formação da camada de compostos (CRUZ, 2017). Por sua vez, a espessura desta região depende de outros parâmetros de processo, como a temperatura e o tempo de ensaio, além da composição química do material tratado (ROCHA, 1996).

Imediatamente após a camada de compostos, inicia-se a zona de difusão. Nesta região a microestrutura passa a ser mais similar à microestrutura do núcleo original do substrato, endurecida por precipitação (TOMIELLO, 2012). Os nitretos formados, juntamente com os elementos de liga do material e o nitrogênio em solução sólida na matriz, têm a função de aumentar a dureza e a resistência do material. O gradiente de dureza nesta região é fundamental para a satisfatória adesão da camada de compostos ou de outro revestimento adicionado na superfície, prevenindo contra quebras e arrancamentos por conta da diferença da dureza entre a superfície e o núcleo (ROCHA, 2000).

Um dos mecanismos de endurecimento envolvido no processo de nitretação a plasma é através do endurecimento por precipitação, onde os compostos formados durante a etapa de nitretação são geralmente nitretos de ferro ou de outros elementos de liga presentes no substrato (RAMOS, 2003). Esta precipitação ocorre a formação da camada de compostos, sendo que na zona de difusão, o endurecimento ocorre por solução sólida (DALCIN, 2021), onde a concentração de nitrogênio reduz gradualmente em direção ao núcleo do material (SKONIESKI, 2008; BOTH, 2011; JUNG, 2011; CZERWINSKI, 2012). Isto ocorre durante o aproveitamento das propriedades de elementos químicos específicos que se dissolvem, formando soluções supersaturadas e que podem precipitar compostos em uma nova fase (PIMENTA, 2001). A Figura 7 ilustra as diferentes regiões afetadas pelos mecanismos de endurecimento em uma superfície nitretada a plasma.

Figura 7 - Mecanismos de endurecimento em superfície nitretada a plasma.



Fonte: (CZERWINSKI, 2012) *apud* (DALCIN, 2021).

2.3.2 Pós-oxidação a plasma

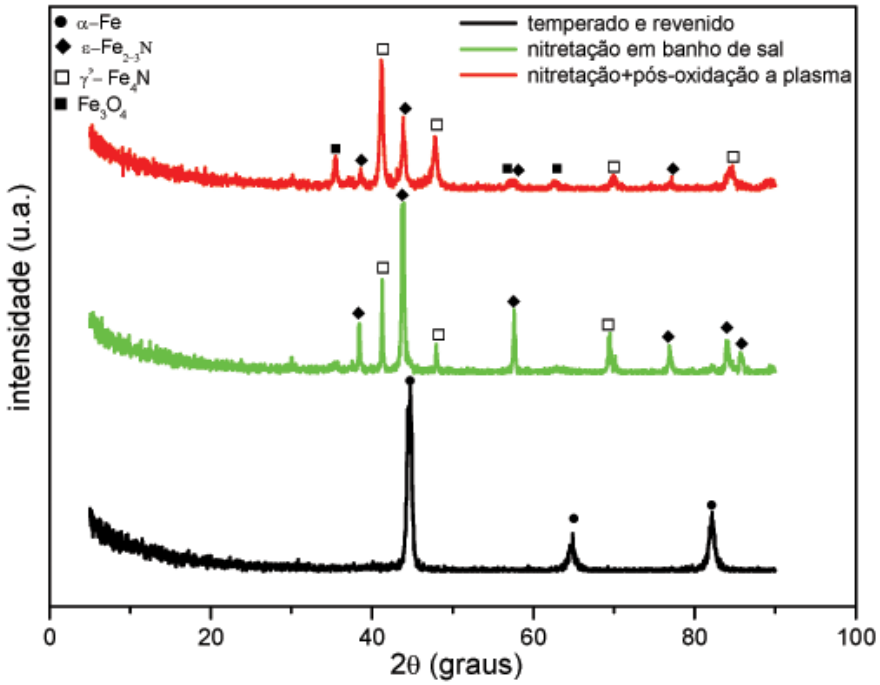
O processo de pós-oxidação ocorre de forma similar ao da nitretação, podendo ser utilizado o mesmo equipamento e sendo iniciado imediatamente após o término da nitretação a plasma. Na oxidação ocorre a incorporação de oxigênio na superfície do material, proporcionando menor coeficiente de atrito, alta resistência à corrosão e alta estabilidade química (HONG *et al*., 2000; LEE *et al*., 2003; BORGIOLI *et al*., 2003; ZLATANOVIC *et al*., 2004).

A camada formada pela pós-oxidação é uma alternativa para processos de cromagem e gera uma camada protetora quimicamente resistente a oxidação, além de proporcionar maior resistência ao desgaste através da redução do coeficiente de atrito (KARIMZADEH *et al*., 2013), com espessuras de camada variadas e de aproximadamente 0,2 a 2 μm (BORGIOLI *et al*., 2002; MAHBOUBI; FATTAH, 2005).

Nesta camada de óxidos, podem ser formadas duas diferentes fases, conhecidas como hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) (MAHBOUBI; FATTAH, 2005). A hematita é conhecida por ser um óxido estável, com baixa resistência mecânica e a corrosão e ser uma fase mais porosa (RANALLI *et al*., 2009; MANDKARIAN; MAHBOUBI, 2009). Por outro lado, a magnetita permite maior resistência mecânica, comportamento autolubrificante e um baixo coeficiente de atrito por se tratar de uma fase de maior dureza e compacta (DONG, 2010; BIROL, 2011), sendo este o motivo de ser indicada a formação

homogênea de magnetita na camada de óxidos. A formação única da magnetita pode ser obtida através do controle dos parâmetros de processo como temperatura, composição gasosa e tempo de tratamento (LI *et al*., 2010). A Figura 8 apresenta um difratograma de raios-x realizado em amostras de aço AISI H10. Foi realizada a comparação neste aço ao ser submetido aos tratamentos de nitretação e de pós-oxidação a plasma, onde apresenta-se a formação homogênea da fase magnetita (Fe_3O_4).

Figura 8 - Difratograma de aço AISI H10 nitretado e pós-oxidado a plasma.



Fonte: RANALLI *et al.*, 2009.

Os processos de nitretação seguidos de pós-oxidação são considerados uma técnica duplex. Este tratamento permite aliar as propriedades da nitretação e da pós-oxidação, onde têm-se uma superfície com melhor coeficiente de atrito e resistência à corrosão oriundos das camadas de óxidos, com elevadas durezas e resistências mecânicas geradas pela formação dos nitretos através da nitretação a plasma. Este processo habilita-se para ser uma alternativa aos revestimentos de cromo duro por conta de se tratar de um processo ecologicamente correto, amplamente versátil por utilizar o mesmo equipamento para ambos os tratamentos e utilizar de baixas temperaturas (HONG *et al*., 2000; MAHBOUBI; FATTAH, 2005).

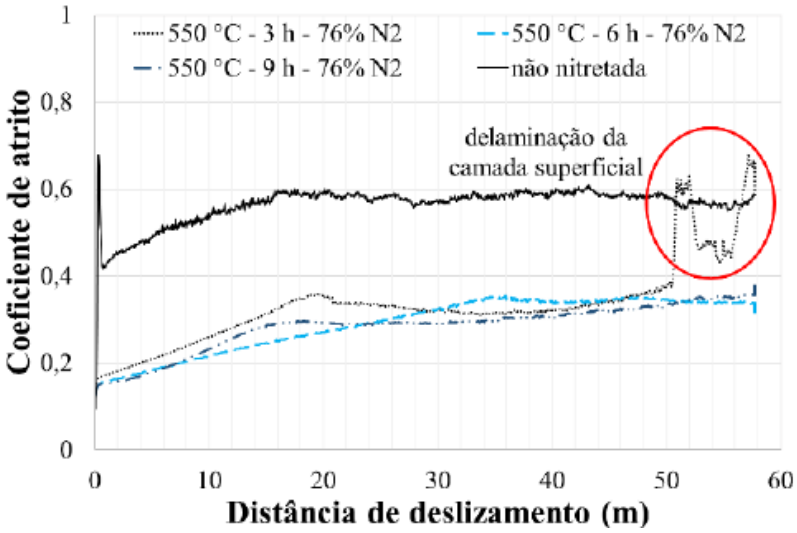
2.4 COEFICIENTE DE ATRITO

A definição de tribologia pode ser dada como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem entre si, consequentemente, envolvendo o estudo como por exemplo do atrito, desgaste e da lubrificação (GAHR, 1987; HUTCHINGS, 1992). Além disso, podemos definir o atrito como sendo a resistência ao movimento que aumenta devido às interações de dois corpos em sua área de contato e o desgaste como sendo a perda progressiva de material de uma superfície devido a ação mecânica (FREISLEBEM, 2014).

A magnitude do atrito geralmente é expressa através do coeficiente de atrito, que nada mais é do que a força tangencial dividida pela carga normal de contato entre os corpos. Este coeficiente de atrito pode variar de aproximadamente 0,001 em contato de rolamentos com cargas leves por exemplo, a até 10 para metais deslizando entre eles. Porém, na maioria dos materiais metálicos, o valor do coeficiente de atrito varia entre 0,1 e 1 (HUTCHINGS, 1992). O coeficiente de atrito é característico de um sistema tribológico, mas não característico do material, sendo que para o caso do atrito estático, parâmetros como carga, processo de fabricação e propriedades do material, causam grande influência em sua determinação (CALAO, 2011).

A carga aplicada entre dois corpos possui uma tendência característica para este tipo de material. Na aplicação de cargas baixas, o coeficiente de atrito é obtido principalmente pelos óxidos da superfície e apresenta valores mais baixos. Já no caso de pressões de contato mais altas, o filme de óxido é rompido, aumentando o coeficiente de atrito (WHITEHEAD, 1950; HUTCHINGS, 1992), como indicado na Figura 9 de estudos realizados por Dalcin, 2021, onde verifica-se este fenômeno de redução do coeficiente de atrito inicial, onde que após a delaminação das camadas superficiais, o coeficiente de atrito eleva-se.

Figura 9 - Coeficiente de atrito em superfícies nitretadas a plasma.



Fonte: DALCIN, 2021.

Quando duas superfícies são colocadas em contato com a aplicação de uma força normal, os picos e vales de ambas as rugosidades começam a desgastar, aumentando o atrito até que atinjam um determinado patamar onde inicia o processo de arrancamento de partículas devido ao alto atrito entre estas superfícies (CALAO, 2011), por conta disso, busca-se diminuir o coeficiente de atrito para aplicações onde não ocorrem impactos severos entre os corpos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e os processos desenvolvidos durante a realização deste trabalho. Inicialmente foi realizada a caracterização dos materiais recebidos e a preparação das amostras para os tratamentos termoquímicos a plasma. Após os ensaios de nitretação e pós-oxidação, foram desenvolvidas diversas análises para caracterizar as camadas formadas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO

O objetivo da caracterização inicial dos materiais recebidos se deu pela necessidade de confirmar as diferenças entre os dois aços utilizados no trabalho. Ambos os materiais analisados foram fornecidos pelo grupo suíço *Steeltec*. O primeiro, denominado como DIN 18MnCrSiMo6-4 HSX® (130HD) é um aço bainítico de resfriamento contínuo, laminado em barras com seção transversal de 43 mm de diâmetro. O segundo material do estudo também é o aço DIN 18MnCrSiMo6-4 XTP® (*Xtreme Performance Technology*), denominado desta forma por ser submetido a maiores deformações em um processo de laminação controlada da barra, fornecida com seção transversal de 34 mm de diâmetro. Esta deformação durante a laminação causa a diminuição do tamanho de grão austenítico prévio do aço. Com o intuito de abreviar a nomenclatura dos materiais analisados, os materiais foram classificados através da denominação de nomenclatura comercial da *Steeltec*, sendo HSX e HSX - XTP, para o aço sem deformação e com deformação superficial durante o processo de laminação, respectivamente. Para simplificar a nomenclatura dos resultados obtidos, será utilizada somente a sigla XTP para o segundo aço estudado nesta dissertação.

Para caracterizar as diferenças entre os dois materiais, ensaios de análise química, dureza superficial, propriedades mecânicas, tamanho de grão e análise metalográfica foram realizados.

3.1.1 Análise química

Para este ensaio foi utilizado o equipamento *Bruker Q2 ION*, disponível nos laboratórios do LdTM – UFRGS, com o método de análise *Fe100*, os dados são referentes

às médias de quatro regiões distintas da mesma amostra analisada nas condições como recebidas. O método de análise foi realizado conforme recomendações da norma ASTM E415 (2014). Os resultados da análise de composição química por espectrometria de emissão ótica estão apresentados na Tabela 1.

Por apresentar teores inferiores a 2% para Mn, Cr e Si, estes aços podem ser considerados como aços de baixo carbono e baixa liga, sendo que o Si é o principal elemento que classifica este material como sendo um aço bainítico (SILVEIRA, 2019; TURRA, 2021).

Tabela 1 – Composição química dos materiais empregados (% em massa).

	C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Mo**	**Ni**	**Al**
HSX	0,15	1,72	1,05	< 0,01	0,04	1,12	0,29	0,07	0,01
XTP	0,14	1,71	1,09	< 0,01	0,04	1,13	0,29	0,07	0,04
	Co	**Cu**	**Nb**	**Mg**	**V**	**Ti**	**W**	**Fe**	
HSX	0,01	0,11	0,016	< 0,005	< 0,005	< 0,003	< 0,1	Balanço	
XTP	0,01	0,13	0,021	< 0,005	< 0,005	< 0,003	< 0,1	Balanço	

Fonte: Autor.

3.1.2 Tamanho de grão austenítico prévio (TGAP)

Por conta do *Transformation Induced Plasticity* (TRIP) realizado em um dos materiais deste estudo, a análise do tamanho de grão se faz necessária para a confirmação da diferença entre os materiais analisados.

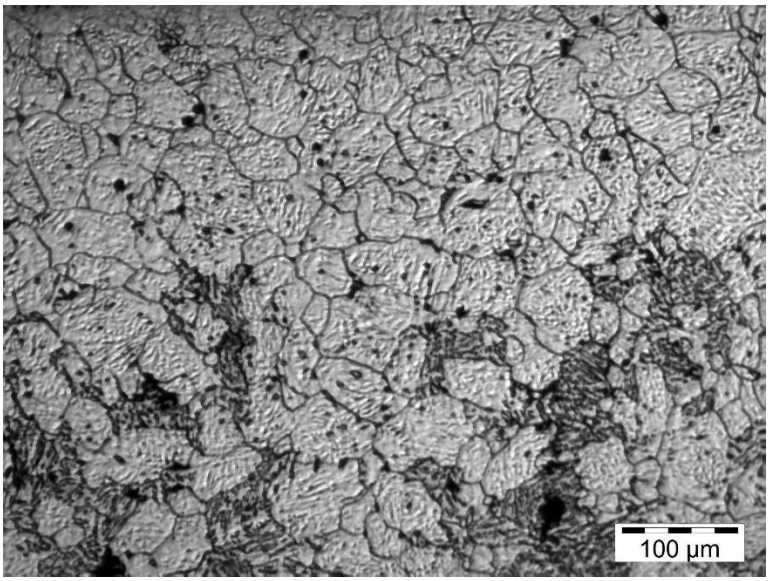
Para a determinação do tamanho de grão, as amostras foram preparadas metalograficamente de acordo com procedimentos de lixamento e polimento, com ataque químico utilizando uma solução contendo 44 mL de detergente neutro, 60 mL de água destilada e 2,3 g de ácido pícrico. Como método de ataque, a superfície da amostra foi esfregada com algodão embebido na solução durante aproximadamente 10 min em temperatura ambiente.

Foram adquiridas imagens da microestrutura dos aços utilizando o microscópio óptico *Olympus® FX50-1000x* e, seguindo o método do intercepto circular conforme as recomendações da ASTM E112 – 2010, foi possível determinar o tamanho de grão para cada material estudado.

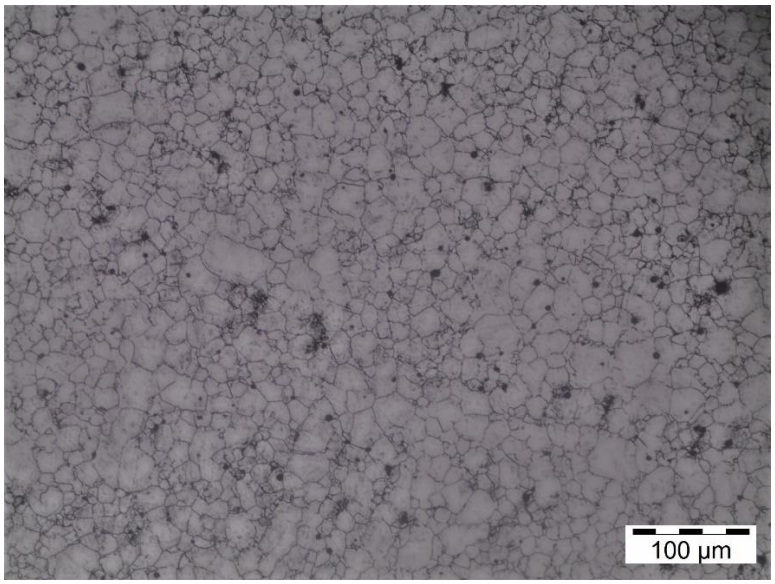
A Figura 10 apresenta o tamanho de grão do (a) HSX e do (b) XTP, onde é possível observar o refinamento do grão do segundo material após ser submetido ao processo TRIP durante a laminação em sua etapa de fabricação. Originalmente, para o caso do HSX o grão é na ordem de aproximadamente 24 µm, no caso do XTP, o processamento TRIP foi capaz de reduzir em até três vezes este tamanho, atingindo dimensões em torno de 7 a 8 µm.

Figura 10 - TGAP do (a) HSX e (b) XTP.

a)



b)



Fonte: Autor.

3.1.3 Propriedades mecânicas

A fim de observar as diferenças das propriedades mecânicas dos materiais, foram produzidos 6 (seis) corpos de prova retirados das regiões do meio raio das barras. As dimensões dos corpos de prova seguiram a norma ASTM E8/E8M (2013) com taxa de deslocamento das garras da máquina de 2 mm/min. O ensaio foi realizado em uma da máquina universal de ensaios *EMIC DL10000* com capacidade de 100 kN.

A dureza dos materiais foi medida na seção transversal das barras com um microdurômetro Vickers. Durante a realização do ensaio de dureza, foi aplicada a carga de carga de 100 gf pelo período de 10 segundos, conforme recomendações da norma ASTM E92 (2017).

Ambos os equipamentos utilizados para a determinação das propriedades mecânicas localizam-se no Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metalúrgicos (LABEMM) do Instituto Federal Catarinense (IFC) – Campus Luzerna. Os dados obtidos nestes ensaios estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços estudados.

	Tensão de Escoamento (MPa)	**Resistência à Tração (MPa)**	**Alongamento (%)**	**Microdureza Vickers ($HV_{0,1}$)**
HSX	825 ± 18	1017 ± 31	17 ± 1	330 ± 12
XTP	881 ± 16	1284 ± 30	19 ± 1	344 ± 10

Fonte: Autor.

Ao se analisar os resultados obtidos, verifica-se maior resistência mecânica para o XTP por conta do refinamento do grão, além de aumentar ainda, a capacidade do material de sofrer deformações, conforme indicados pelo próprio fabricante como sendo capazes de aumentar ambas as propriedades analisadas (STEELTEC), corroborando ainda com resultados obtidos por Rosa da Silva (2007) através do estudo da relação de Hall-Petch.

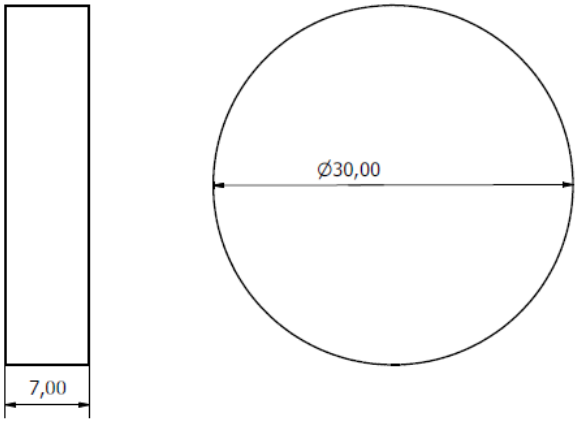
Estas propriedades mecânicas são influenciadas pelo tamanho médio de grão, visto que os contornos de grão agem como limites físicos e barreiras efetivas aos deslocamentos, contribuindo para o aumento da dureza, limite de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento. Além disso, um menor tamanho de grão permite

melhoras na resistência à fadiga, o que poderia ser identificado através de ensaios de resistência de impacto Charpy por exemplo.

3.1.4 Fabricação e preparação das amostras

As amostras foram retiradas das barras laminadas de HSX e XTP, fornecidas pela *Steeltec* com aproximadamente 43 mm e 37 mm de diâmetro, respectivamente. O formato dos corpos de prova é de geometria simples com aparência de discos com faces planas. Para este processo de fabricação utilizou-se de um torno CNC *Romi-Centur 30 D* localizado no Laboratório de Usinagem CNC do IFC – Luzerna. As dimensões dos corpos de prova são de aproximadamente 30 mm de diâmetro e 7 mm de altura, como apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Geometria e dimensões dos corpos de prova. Dimensões em milímetros.



Fonte: Autor.

A fim de garantir similares condições superficiais prévias aos tratamentos termoquímicos a plasma, as faces planas de todas as amostras foram submetidas ao processo de lixamento com lixa d'água com carbeto de silício (SiC) com granulometrias de 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*, alternando o sentido de lixamento em 90° para cada troca de lixa, além de polimento com politriz semiautomática com velocidade de 600 rpm, utilizando pasta de diamante de 3 e 1 μm como abrasivo, seguindo procedimentos descritos na norma ASTM E3 (2018).

É necessário que todas as amostras tenham condições iniciais similares de superfície, uma vez que o estado superficial prévio dos componentes submetidos a

nitretação a plasma tem significativa influência nas propriedades das camadas formadas (ROCHA, 2000), além disso, superfícies lisas tendem a formar camadas com defeitos reduzidos (DURST *et al.*, 2008) quando comparadas com superfícies rugosas.

Antes de carregadas no forno de nitretação para iniciar o processo, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com um ultrassom *Panambra* (*Metassom*-14) em dois ciclos de 10 min cada, utilizando álcool etílico no primeiro ciclo e acetona no segundo ciclo de limpeza.

3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Dois tratamentos superficiais foram desenvolvidos nas amostras, sendo primeiro o tratamento convencional de nitretação a plasma e o segundo a realização do tratamento de pós-oxidação logo após o término da nitretação, sem a necessidade de troca de forno ou retirada das amostras, isto garante que não ocorram variações abruptas na temperatura e/ou ciclos de resfriamento e aquecimento, nem exposição das amostras ao meio ambiente. Além disso, com este processo contínuo conseguiu-se otimizar o tempo total de tratamento.

3.2.1 Equipamento para processos a plasma

Os tratamentos superficiais a plasma foram realizados em um forno de nitretação a plasma tipo sino desenvolvido pelo GES, localizado no LdTM – UFRGS. O forno consiste em uma câmara de vácuo, onde as pressões necessárias durante as etapas de nitretação são obtidas e mantidas através de um sistema de vácuo. A bomba de vácuo é utilizada é *ALCATEL 2033CP+*. A seleção da pressão desejada no interior do forno é realizada por um controlador *MKS Type 651C*, monitorando a pressão interna com um sensor *Baratron* que comanda automaticamente a posição de uma válvula (estranguladora) do tipo borboleta acoplada na saída de vácuo para a bomba, esse sistema permite o controle automatizado da pressão interna do forno com economia de gás. Desta forma, ajustes independentes de vazão dos diferentes gases e da pressão na zona de tratamento podem ser realizados.

Os gases são inseridos na câmara pela parte superior e possuem seu fluxo controlado utilizando fluxômetros de massa *Bürkert 8741* com calibração individual para

os gases utilizados nas etapas de nitretação e *sputtering*, ou seja, Nitrogênio (N_2), Hidrogênio (H_2) e Argônio (Ar). Para o controle da vazão de Oxigênio (O_2) foi utilizado o fluxômetro *MKS GE50A*. A temperatura é monitorada utilizando-se de termopar flexível tipo K, com bainha de *inconel* e isolado com tubo de vidro borossilicato e miçangas cerâmicas de 2 mm de diâmetro, para proteção contra abertura de arcos elétricos ao longo de seu comprimento. A ponta do termopar é posicionada no interior de uma amostra falsa, de mesmo material e dimensões similares às das amostras em tratamento, permitindo acompanhar e controlar a temperatura de maneira mais precisa.

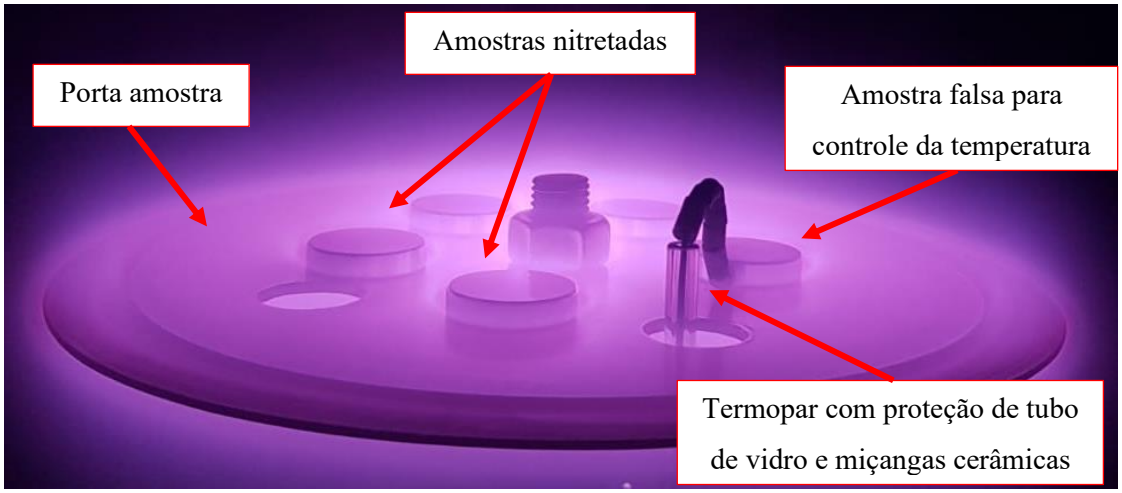
Para gerar a diferença de potencial entre as peças e a parte interna do forno, a carcaça da câmara deve estar conectada ao eletrodo positivo (ânodo). Utilizou-se de fonte de potência para fornecer energia elétrica com formato de onda senoidal retificada com frequência de 120 Hz e amplitude ajustável através de um transformador variável. O forno também conta com uma fonte pulsada que não foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Os sinais elétricos são monitorados com o auxílio de um osciloscópio eletrônico *Tektronix TBS1052B*.

3.2.2 Etapa de nitretação a plasma

No método de nitretação a plasma convencional ou com plasma direto, as amostras a serem submetidas ao tratamento são posicionadas em uma mesa (ou porta amostra) em contato elétrico direto com um dos eletrodos da fonte de potência, neste caso, conectados ao cátodo (eletrodo negativo).

Quando a fonte de potência principal é acionada, é gerada a diferença de potencial entre os dois eletrodos, onde que com o ajuste da atmosfera gasosa e a tensão aplicada, se estabelece a descarga luminescente (Figura 12) sobre a superfície conectada ao eletrodo negativo, ou seja, sobre a superfície das amostras a serem tratadas. O regime de tratamento ocorre na descarga incandescente anômala (Rocha, 2000), a qual apresenta as características ideais para o tratamento termoquímico de materiais metálicos, tais como, elevada densidade de corrente, cobertura completa do cátodo (peças) e proporcionalidade entre tensão e corrente. No entanto, este regime da descarga elétrica plasmática situa-se próximo ao regime de formação de arcos elétricos, devendo-se, portanto, tomar cuidados para evitá-los através de ajuste fino de parâmetros e instalação de dispositivos de segurança (Rocha, 2000).

Figura 12 – Região da bainha da descarga luminescente sobre a superfície das amostras.



Fonte: Autor.

O processo inicia-se com a evacuação da câmara com o acionamento da bomba de vácuo até que pressões abaixo de $5x10^{-2}$ mbar sejam atingidas, permitindo-se então a regulação da vazão dos gases de processo de *sputtering* para gerar uma mistura gasosa na proporção de 50% H_2 e 50% Ar (em sccm) e controle de com 1 mbar de pressão interna no forno.

Quando o sistema estabiliza a pressão interna, aplica-se a diferença de potencial, para elevar a potência gradualmente até a ionização dos gases e aguardar atingir 300 °C, inicia-se a contagem de 15 min para o *sputtering*. Após este período, ocorre a troca para a mistura gasosa de nitretação e eleva-se a tensão, com consequente aumento de densidade de corrente e da temperatura até o patamar desejado. Após o período determinado de nitretação, segue-se o resfriamento, onde que neste trabalho foi realizado em vácuo sem fluxo de gases, ou seja, mantendo-se o sistema fechado e a bomba de vácuo em funcionamento para garantir proteção das amostras contra oxidação até atingirem a temperatura mínima de 70 °C, onde permite-se assim, a abertura do forno e retirada das amostras.

Os parâmetros utilizados para o processo de nitretação a plasma foram definidos objetivando a formação de camadas com elevada dureza superficial e resistência ao desgaste. A etapa de nitretação a plasma convencional foi realizada com pressão interna da câmara de 3 mbar, mistura gasosa binária com proporção de 24% N_2 e 76% H_2 e temperatura de 500 °C. Foram desenvolvidos ainda dois períodos distintos de nitretação,

sendo de 3 e 6 h. A Tabela 3 descreve os parâmetros utilizados nos processos de nitretação a plasma.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na etapa de nitretação a plasma.

Pressão (Pa)	**300**	
Mistura Gasosa	24% N_2 + 76% H_2	
Temperatura (°C)	500	
Tempo de nitretação (h)	3	6
Tensão Média Estabilizada (V)	534	650
Corrente Média Estabilizada (A)	2,04	1,59
Densidade de Corrente (mA/cm²)	1,56	1,22
Potência Média Estabilizada (kVA)	1,42	1,35
Densidade de Potência (kVA/cm²)	1,09	1,04

Fonte: Autor.

Estudos realizados por Dalcin *et al.* (2020) identificaram que tratamentos de nitretação realizados a temperatura de 500 °C permitiriam melhores resultados nas camadas formadas. Tratamentos com temperaturas abaixo de 500 °C, como 400 e 450 °C por exemplo, necessitam de longos períodos para se obter camadas mais profundas. Por outro lado, tratamentos com temperaturas de 550 °C podem influenciar de forma negativa em outras propriedades, diminuindo a dureza da superfície em função do excesso de envelhecimento dos nitretos (ASHRAFIZADEH, 2003; ANAZAWA *et al.*, 2008) e a dureza do núcleo devido ao revenimento da bainita (LUO *et al.*, 2010). Por estes motivos, a temperatura utilizada neste estudo para a etapa de nitretação a plasma convencional foi de 500 °C.

3.2.3 Pós-oxidação a plasma

O processo de pós-oxidação iniciou-se logo após de finalizado o tempo de nitretação a plasma, isso faz com que a perda de energia do processo seja minimizada, não necessitando de novo aquecimento. Para isso, algumas etapas foram realizadas para otimizar o início da pós-oxidação. Primeiramente foi interrompida a diferença de potencial entre o reator e as amostras, o fluxo de entrada dos gases foi encerrado e apenas

a bomba de vácuo permaneceu atuando, com o objetivo de atingir a pressão de base novamente e diminuir a temperatura para a próxima etapa.

Para todos os casos em que se desenvolveu a pós-oxidação, a pressão de trabalho foi de 2,5 mbar, com temperatura de 450 °C e duração de 2 h. A mistura gasosa utilizada foi na proporção de 30% O_2 e 70% H_2. Os parâmetros do processo estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados na etapa de pós-oxidação.

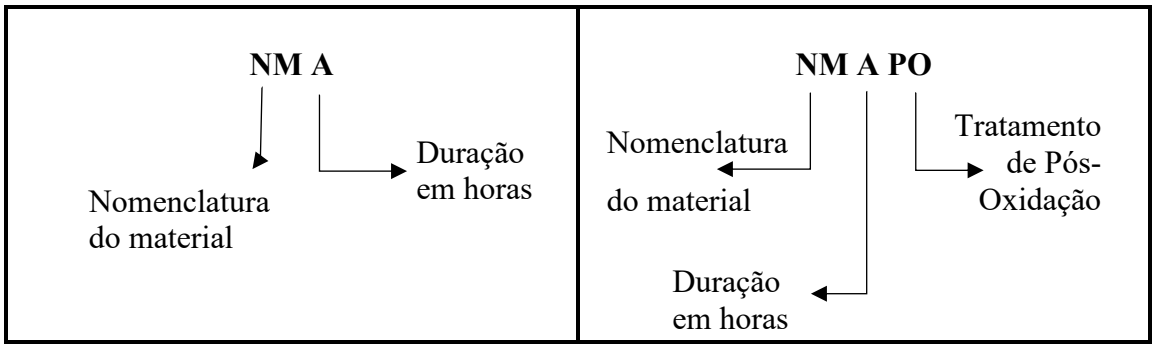
Mistura Gasosa	**30% O_2 + 70% H_2**
Temperatura (°C)	450
Tempo de Pós-oxidação (h)	2

Fonte: Autor.

3.2.4 Identificação dos tratamentos superficiais

Além da utilização da denominação comercial dos materiais em estudo, fez-se necessária a identificação das amostras com relação aos tratamentos superficiais e os respectivos tempos a que foram submetidas. A nomenclatura utilizada é apresentada na Figura 13, com exemplificação na sequência para auxílio na compreensão das posteriores apresentações dos resultados.

Figura 13 - Identificação das amostras.



Fonte: Autor.

- O conjunto de letras "NM" indica a nomenclatura do material utilizado, sendo HSX ou XTP;

- A letra “A” representa a duração do processo de nitretação, podendo ser de 3 ou 6 h;
- As letras “PO” no final da nomenclatura serão utilizadas quando a amostra foi submetida ao processo de pós-oxidação a plasma;
- Amostras não submetidas ao processo de nitretação serão identificadas somente como “HSX” e “XTP”.

Sendo assim, uma amostra de HSX somente nitretada durante 3 h, será nomeada como “HSX3”, enquanto uma amostra de XTP nitretada por 6 h e com pós-oxidação, será descrita por “XTP6PO”. Já as amostras sem nitretação, em seu estado de recebimento, identificam-se como “HSX” e “XTP”.

3.3 ANÁLISES

Para realizar o conjunto de análises metalográficas necessárias objetivando analisar as camadas geradas após a nitretação e pós-oxidação, foram realizados cortes transversais nas amostras. Para que o seccionamento não danifique as regiões próximas ao corte, uma máquina de corte metalográfico *Allied Techcut 4* com disco diamantado foi utilizada, com rotação de 250 rpm, disco de corte de 102 mm de diâmetro e 0,31 mm de espessura e fluido de corte na proporção de 3:1 de água destilada e óleo de corte *Max-Tap10*.

As faces nitretadas foram embutidas justapostas na tentativa de reduzir o efeito de abaulamento de bordas que pode ocorrer durante o lixamento e polimento, processos estes de preparação metalográfica das superfícies.

Antes do embutimento, foi realizado o processo de revestimento de níquel por redução química apenas nas regiões a serem observadas microscopicamente, com o objetivo de gerar uma proteção contra o abaulamento de borda gerado no lixamento e polimento, além de auxiliar na definição dos limites das camadas formadas visualizadas na microscopia ótica e eletrônica de varredura. Para isso, foi utilizada uma solução composta por 30 g/L de Sulfato de Níquel ($NiSO_4(H_2O)_6$), 20 g/L de Hipofosfito de Sódio ($NaPO_2H_2$), 25 g/L de Ácido Lático ($C_3H_6O_3$), 25 g/L de Acetato de Sódio ($C_2H_3NaO_2$), e 22 mg/L de Fluoreto de Estanho (F_2Sn). A solução foi aquecida e agitada até atingir 90 ºC em um agitador magnético com aquecimento do LdTM – UFRGS, onde as amostras

ficaram submersas por aproximadamente 10 min. Após este período, foram retiradas as amostras e iniciado o processo de embutimento.

Foi realizado o embutimento a frio utilizando a resina *GY ARALDITE 279* e catalizador *ARADUR 450 BD* na proporção 1:0,7, com o processo de cura em temperatura ambiente. Optou-se pelo processo de embutimento a frio com esta resina pois embutimentos a quente com resinas fenólicas – formado pela combinação de polimerização de fenol (C_6H_5OH) e formaldeído ou aldeído fórmico (HCHO) e comercialmente chamado de baquelite – geram muita porosidade, o que impossibilita sua utilização em ensaios de microscopia eletrônica de varredura por exemplo.

3.3.1 Difração de raios-X

O método de difração de raios-X foi utilizado para determinar as fases geradas pela nitretação e pós-oxidação a plasma, bem como verificar as tensões residuais que foram induzidas às amostras pelos tratamentos a plasma. Todos os ensaios de difração de raios-X foram realizados no departamento de análise física *Physikalische Analytik* do instituto *Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT* da *Universität Bremen*, durante missão de estudos em mestrado sanduíche.

As análises das fases presentes nos difratogramas de cada amostra foram realizadas utilizando correções pelo refinamento de Rietveld, calculado computacionalmente pelo *TOPAS® 4.2*.

Tensões residuais foram medidas somente na zona de difusão da camada nitretada. As remoções de camadas para a construção do perfil de tensões residuais foram inicialmente realizadas com o equipamento portátil *Struers MoviPol-5*, que consiste em remoção com solução de eletrólitos, podendo-se alterar os parâmetros de tensão e tempo de aplicação para atingir as profundidades necessárias. Porém, devido à dificuldade de remover as camadas das amostras pós-oxidadas através deste processo, outra metodologia foi empregada, obtendo-se maior sucesso.

O segundo método consiste na remoção eletrolítica com solução ácida na proporção de 80% de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 20% de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com aplicação de diferença de potencial utilizando uma fonte *Struers Polectrol Electrolytic Polisher* com aplicação de tensão de 10 V, corrente de 4 A e com variação do tempo para suficiente remoção de material. A Figura 14 ilustra os dois equipamentos utilizados, onde

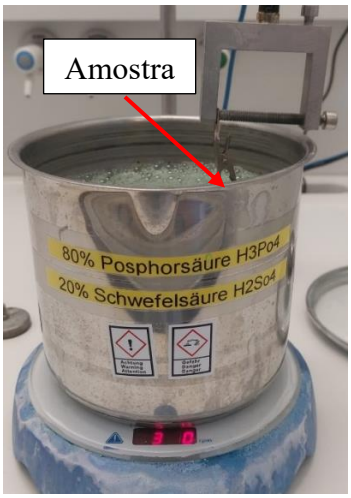
(a) têm-se o equipamento portátil com pistola para remoção, e (b) a montagem do conjunto utilizado para ataque eletrolítico.

Figura 14 - Equipamentos utilizados para remoção de camada: (a) Fonte; (b) Agitador magnético e solução utilizada.

a)



b)

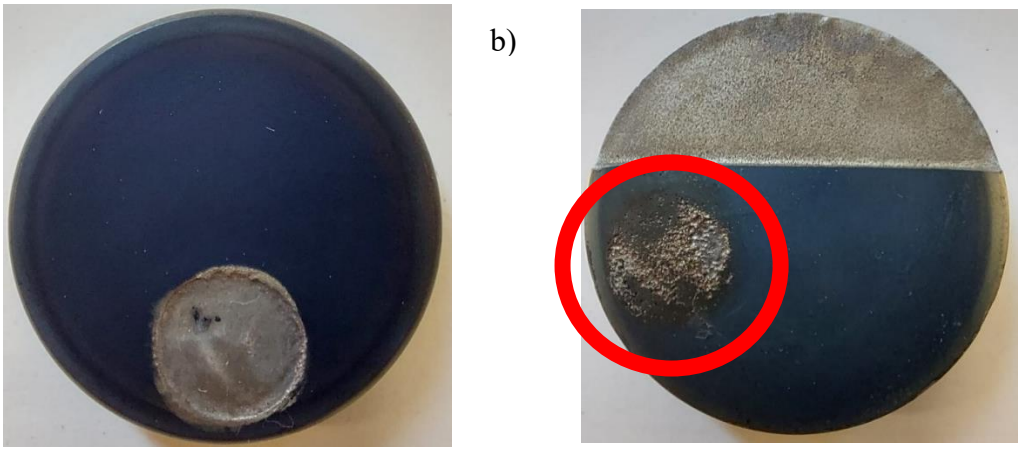


Fonte: (a) Struers (2022) e (b) Autor.

A Figura 15 destaca a diferença da remoção de camada entre as duas técnicas, sendo que em (a) está ilustrada a amostra somente nitretada e em (b) uma amostra com pós-oxidação, onde foram realizadas as duas diferentes técnicas para remoção de camada. É possível observar a remoção não-homogênea (círculo vermelho) na tentativa de utilização do equipamento portátil, com alguns pontos de muita remoção de material e outros pontos intactos. Isto indicou que as camadas geradas pela pós-oxidação aumentaram consideravelmente a resistência à corrosão destas amostras, uma vez que o processo de remoção de material envolve sistemas corrosivos.

Figura 15 - Remoções de camada com (a) equipamento portátil em amostra nitretada e (b) equipamento portátil e ataque eletrolítico em amostra pós-oxidada.

a) b)



Fonte: Autor.

Por tratarem-se de camadas extremamente finas, para análise de fases formadas na camada oxidada, as amostras pós-oxidadas foram submetidas a análises de difração de raios-X de ângulo rasante com radiação Cobre. Os métodos utilizados estão descritos a seguir.

Para as análises de fases por difração de raios-X com radiação Cromo utilizou-se o equipamento *Analytical X-ray MZ VI E* da *General Eletric*, operando a 33 kV e 40 mA com colimador de 2 mm de diâmetro. A radiação Cromo possui comprimento de onda de 2,29 Å, sendo empregado um intervalo de medição (2θ) de 40° a 164° e espaçamento de 0,1°, nestas condições.

No desenvolvimento de análise de fases por difração de raios-x com radiação Cromo se possibilita a verificação das fases formadas pelo processo de nitretação a plasma. Esta radiação foi utilizada por sua maior capacidade relativa de penetração em direção ao núcleo da peça em estudo, fazendo com que um maior volume de material possa ser analisado.

Já a difração de raios-X de ângulo rasante foi realizada em outro equipamento, por se tratar de radiações e componentes mecânicos diferentes quando comparados à radiação Cromo. Neste caso, foi utilizado o *X-Ray Generator KRISTALLOFLEX® 710/710H* da *Siemens*. O ângulo de incidência foi de 2°, com ângulo de varredura (2θ) até 110°, fenda de divergência de 0,3 mm e espaçamento de 0,05°.

As tensões residuais foram analisadas somente na zona de difusão das camadas nitretadas. Foi empregado o método do $sen^2\psi$ com inclinação lateral. Como a análise de

tensão residual foi realizada com a radiação Cromo, utilizou-se do mesmo equipamento supracitado em 3.3.1.1, com comprimento de onda de 2,29 Å, intervalo de medição (2θ) de 142° a 163° e espaçamento de 0,1°. As medições foram realizadas em 19 ângulos *CHI* igualmente divididos entre ângulos de -60° e 60°.

3.3.2 Perfil de composição química via GDOES

O procedimento para verificação da composição química via GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) realiza uma remoção de material da superfície em direção ao núcleo da amostra, com o objetivo de analisar a composição química do material ao longo de sua espessura. O local de remoção, bem como o resultado da erosão no material estão ilustrados na Figura 16.

Figura 16 - Amostra após ensaio de GDOES.



Fonte: Autor.

Neste ensaio, a região da amostra a ser analisada é posicionada em contato direto com um eletrodo catódico e gerado vácuo. Após atingir as pressões necessárias, insere-se argônio e altas tensões elétricas são aplicadas entre o anodo e a amostra (catodo). Os elétrons são direcionados contra a superfície da amostra que, acompanhados dos átomos neutros de argônio, formam o plasma. Os átomos da amostra se difundem no plasma e emitem luz com comprimento de onda característico. A luz emitida é direcionada por uma lente até um espelho, que reflete cada cor desta luz (ou seja, cada elemento químico) para

um determinado fotomultiplicador, que por sua vez, transforma a intensidade da luz em concentração do respectivo elemento químico.

O perfil de composição química por GDOES permite determinar a composição química ao longo da profundidade analisada, permitindo ainda, determinar de forma aproximada as profundidades de cada camada gerada. Para isso, foi utilizado o equipamento de GDOES *Spectruma Analytik GDA 750HR* localizado no laboratório de *Spektrometrie* do departamento de análise física *Physikalische Analytik* do IWT – Bremen.

3.3.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

Para as análises das camadas formadas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras embutidas seguiram o sequenciamento de preparação metalográfica por lixamento e polimento conforme recomendações da ASTM E5 (1995) e já descritas e detalhadas no capítulo 3.1.2.

Após a finalização desta etapa, as amostras foram atacadas com reagente Nital 2% (98% de álcool etílico e 2% de ácido nítrico) para revelar a microestrutura e camadas formadas pelos processos a plasma. O microscópio óptico utilizado foi o *Olympus GX-51* localizado no LdTM – UFRGS. Com o objetivo de analisar de forma mais detalhada a superfície oxidada (por se tratar de uma camada extremamente fina), foram capturadas imagens das seções transversais das camadas utilizando o método de microscopia eletrônica de varredura com o MEV *Zeiss EVO MA10* localizado no CMM (Centro de Microscopia e Microanálises) – UFRGS.

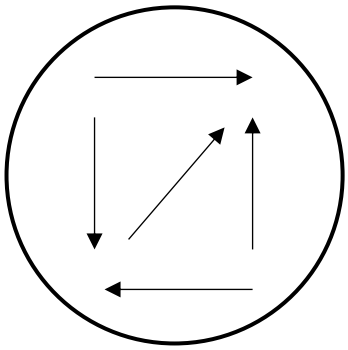
3.3.4 Rugosidade

O procedimento realizado para a medição da rugosidade superficial das amostras foi o método utilizando perfilometria de contato, que consiste em uma haste de cantiléver que possui uma agulha (com raio de ponta de 8 μm) em sua extremidade, que por sua vez, desliza sobre a superfície a ser analisada, acompanhando a topografia do material com as respectivas mudanças de altura (picos e vales).

Neste trabalho, foi utilizado o perfilômetro portátil digital *Mitutoyo SJ-210* localizado no LdTM – UFRGS, com os valores de rugosidade automaticamente

fornecidos pelo equipamento em parâmetros Ra e Rz, calculados com base na norma ISO 4287 (2002). Foram realizadas 5 medições na superfície das amostras, com trilhas de 4 mm de comprimento, velocidade de deslocamento da haste de 0,25 mm/s, e *cutoff* de 0,8 mm. A Figura 17 ilustra as regiões da amostra em que as trilhas foram desenvolvidas.

Figura 17 - Regiões e sentido das trilhas para medição de rugosidade.



Fonte: Autor.

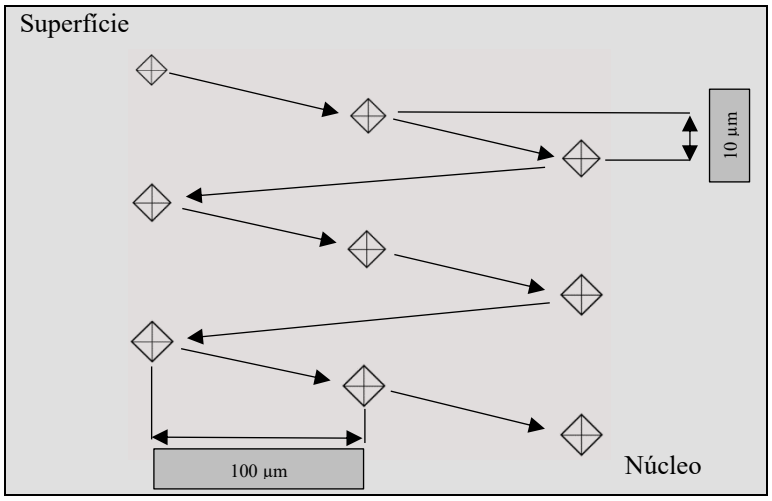
3.3.5 Ensaios de microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados através do método de microdureza *Vickers* utilizando o microdurômetro *Insize ISH-TDV 1000* localizado no LdTM – UFRGS. Toda a amostra foi mapeada, ou seja, foram desenvolvidas medições na face (superfície), no núcleo e ao longo da camada nitretada da amostra, permitindo a verificação de todo o gradiente de dureza formado na camada de compostos e zona de difusão. Em todas as regiões, utilizou-se de um penetrador (indentador) de diamante em formato piramidal, com aplicação de carga de 100 gf durante 10 s.

Para a determinação da dureza superficial, foram realizadas 7 indentações aleatoriamente na face das amostras. Já para a dureza de núcleo, utilizou-se das amostras embutidas e outras 7 indentações foram efetuadas em distâncias maiores do que 2 mm com relação à superfície, tendo garantias de se tratar de uma região não nitretada.

A distância vertical entre indentações foi de 10 μm e horizontal de 100 μm, fazendo com que nenhum valor sofresse influência da indentação anterior. Para cada amostra, 3 perfis de dureza foram determinados. A Figura 18 ilustra a sequência de indentações utilizada para a determinação dos perfis de dureza realizados.

Figura 18 - Sequência de indentações e respectivos distanciamentos entre pontos.



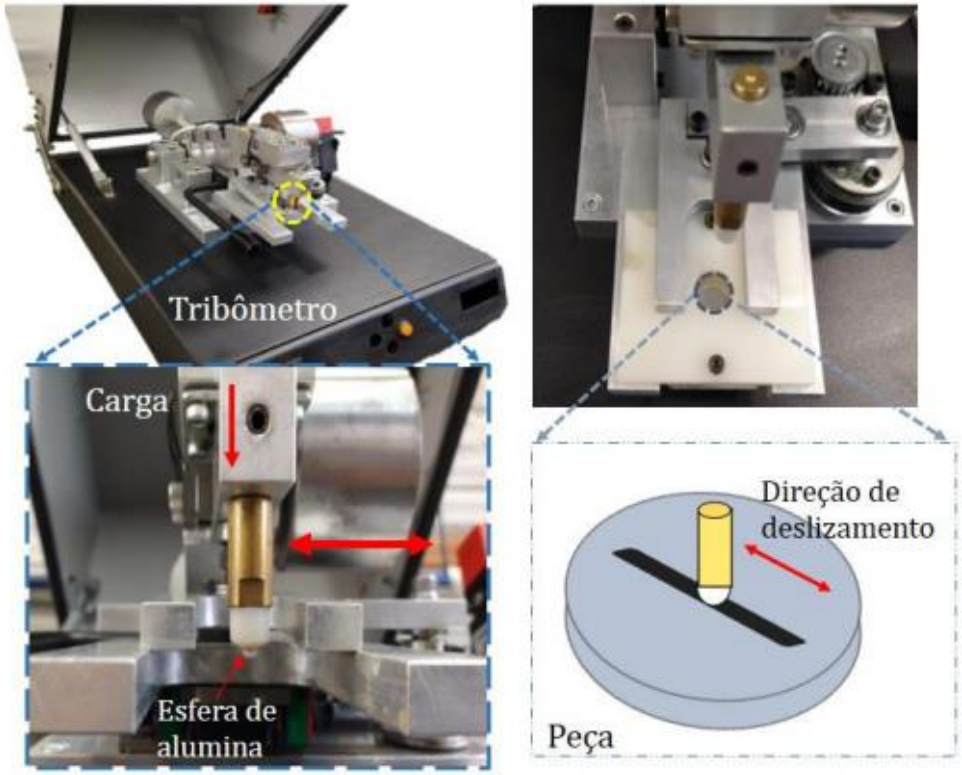
Fonte: Autor.

3.3.6 Coeficiente de atrito por tribômetro em modo *reciprocating*

O ensaio para determinação do coeficiente de atrito da superfície das amostras foi através do método de ensaio de deslizamento linear recíproco, ou *reciprocating*, segundo a norma ASTM G 133(2022). Este método consiste em um pino com uma esfera de alumina (neste trabalho com 5,0 mm de diâmetro) que desliza sobre a amostra com a aplicação de carga constante.

Neste estudo, foram realizadas trilhas com carga aplicada de 2 N, distância de trilha de 4 mm e frequência de 4 Hz. A utilização desta carga deu-se pelo fato de que em cargas superiores, as camadas de pós-oxidação sofrem delaminação de forma extremamente rápida, dificultando a verificação das coeficiente de atrito na superfície das amostras. O coeficiente de atrito é obtido diretamente do equipamento em função da distância de deslizamento. Foi utilizado o tribômetro *CETR-UMT* do LAPEC – UFRGS. A Figura 19 serve como referência ilustrativa do equipamento utilizado e o sentido de deslizamento da esfera de alumina.

Figura 19 - Equipamento utilizado para o ensaio de determinação do coeficiente de atrito.



Fonte: Villamizar *et al.*, 2021.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos nas análises desenvolvidas em amostras dos materiais como recebidos, após nitretação a plasma e após nitretação e pós-oxidação a plasma.

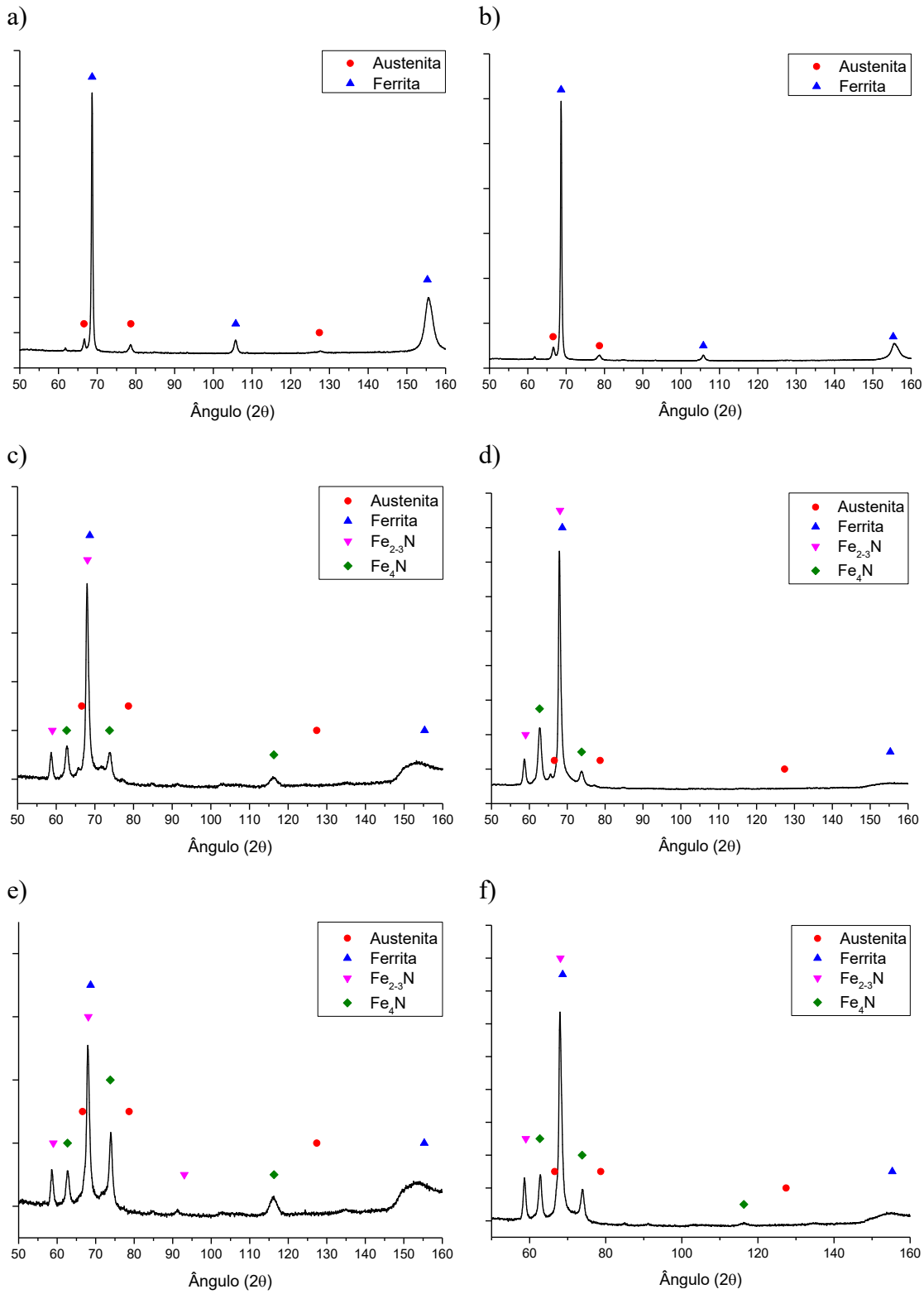
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Como os ensaios e análises utilizando o método de difração de raios-x foram desenvolvidos em experimentos com diferentes métodos, estes resultados foram divididos para melhor compreensão e separação dos grupos de amostras.

4.1.1 Análise de fases por difração de raios-x com radiação Cromo

Na Figura 20 os difratogramas do grupo das amostras somente nitretadas a plasma estão ilustrados, juntamente com os difratogramas dos substratos. As amostras referentes aos materiais conforme recebidos (a-b) indicam a presença apenas da fase ferrítica do material por conta de sua matriz microestrutural, além da presença da fase austenita. Nas imagens referentes às amostras submetidas ao tratamento de nitretação a plasma (c-f) é possível observar a presença das fases de nitretos ε ($Fe_{2-3}N$) e γ' (Fe_4N), além dos picos do ferro-α levemente deslocados por conta das tensões residuais induzidas na superfície do material, assim como os picos da austenita, que sofreram deslocamentos nas amostras nitretadas por 3 h e que sumiram por completo nas amostras nitretadas durante 6 h por conta da camada de nitretos possuir espessura e densidade suficientes para sobrepor totalmente a incidência dos picos de austenita.

Figura 20 - Análise de fases do (a) substrato HSX, (b) substrato XTP, (c) HSX3, (d) XTP3, (e) HSX6 e (f) XTP6.

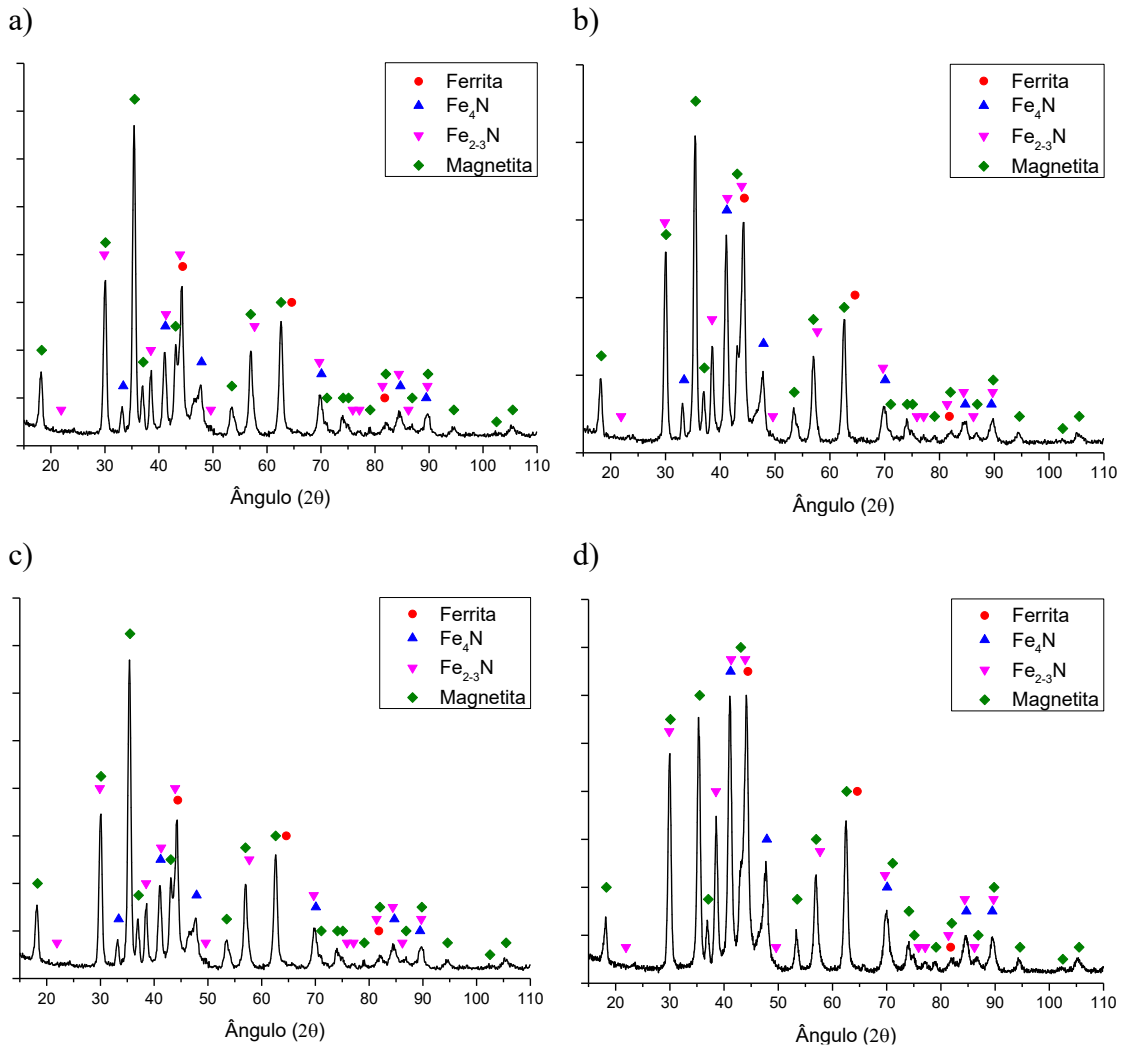


Fonte: Autor.

4.1.2 Análise de fases por difração de raios-x com radiação Cobre

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas das amostras nitretadas e pós-oxidadas através do método de difração de raios-x com radiação Cobre, que permite a análise com ângulo rasante para ser possível analisar as fases presentes na superfície do material em estudo, penetrando em menores profundidades. Este método se fez necessário por conta da baixa espessura da camada oxidada do processo de pós-oxidação. A Figura 18 ilustra de forma individualizada as amostras nitretadas e pós-oxidadas, sendo divididas (a) para a amostra HSX3PO, (b) a amostra XTP3PO, (c) referente à HSX6PO e (d) a amostra XTP6PO.

Figura 21 - Análise de fases de (a) HSX3PO, (b) XTP3PO, (c) HSX6PO e (d) XTP6PO.



Fonte: Autor.

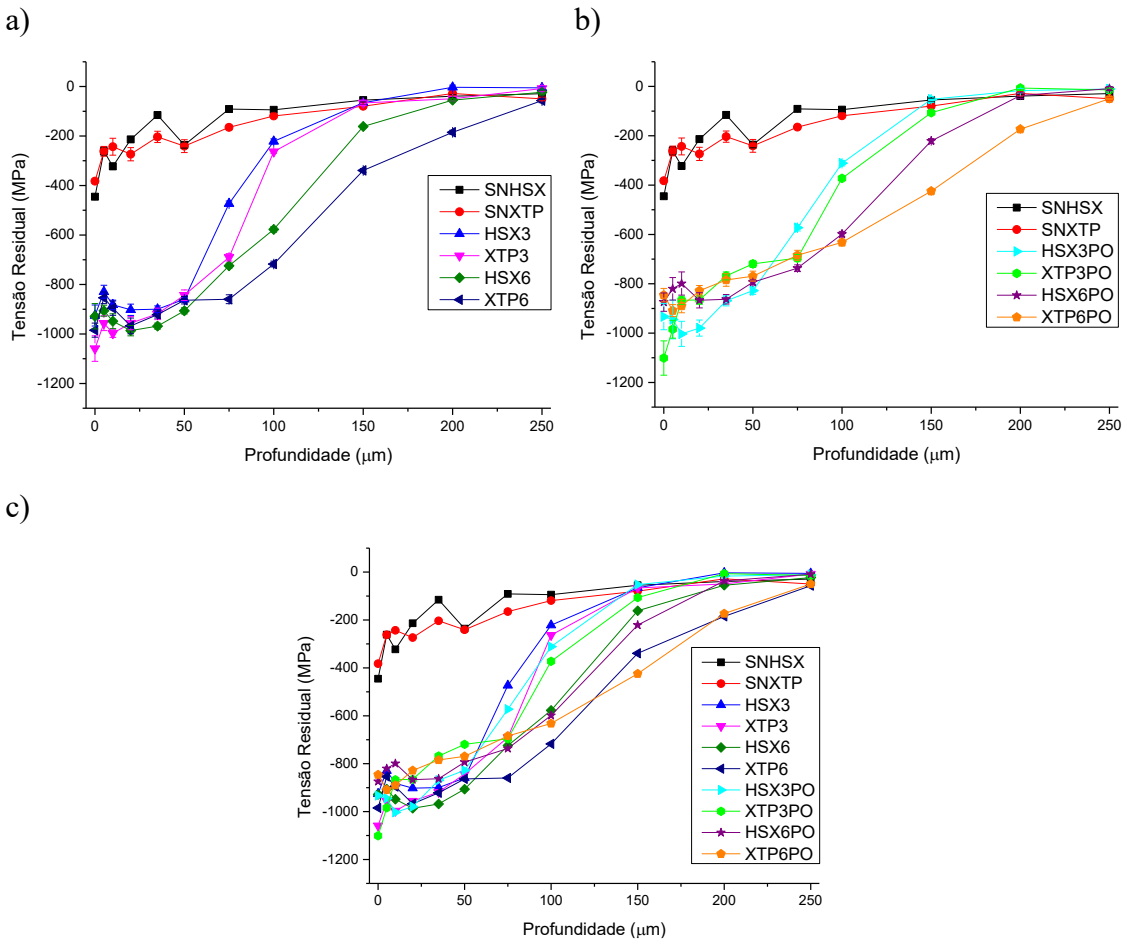
Em todas as amostras foram identificadas as fases de nitretos formadas na primeira etapa de nitretação, além da formação monofásica de magnetita oriunda da pós-oxidação, fase esta que possui melhores propriedades do que a fase hematita. Nestas amostras também se verificou o deslocamento e diminuição da intensidade dos picos da matriz ferrítica que ainda se mostraram presentes, uma vez que todos os picos de austenita não se manifestaram na superfície deste grupo de análise por conta da espessura e densidade das camadas formadas, já visualizadas no grupo de amostras somente nitretadas.

4.1.3 Perfil de tensões residuais

Tratamentos de nitretação a plasma induzem tensões compressivas na zona de difusão do nitrogênio. Essas tensões diminuem gradativamente em direção ao núcleo da peça até se tornarem levemente trativas.

A Figura 22 mostra os perfis de tensões residuais induzidas nos materiais do estudo, sendo indicadas ainda as amostras de substrato que não sofreram nenhum tratamento de nitretação para comparação. As tensões compressivas nas amostras de substrato foram induzidas durante o procedimento de preparação da superfície para receber os tratamentos de nitretação a plasma, sendo realizado o processo de lixamento e polimento. A Tabela 5 representa os valores de tensões compressivas verificados na superfície de todas as amostras submetidas aos tratamentos de nitretação a plasma e ainda nos substratos dos dois materiais, além das profundidades até onde foram induzidas as tensões compressivas.

Figura 22 - Perfis de tensões residuais das amostras (a) substrato e nitretadas, (b) substrato e nitretadas e pós-oxidadas e (c) todas as amostras do estudo.



Fonte: Autor.

Ambos os materiais seguiram os mesmos padrões no que se refere a profundidade afetada para os diferentes tempos de tratamento. Todas as amostras submetidas a nitretação de 3 h, com e sem pós-oxidação, atingiram tensões compressivas em até aproximadamente 150 µm. Quando o HSX foi submetido a nitretações de 6 h, tanto as amostras que sofreram pós-oxidação quanto as que não passaram por esta etapa, demonstraram possuírem tensões compressivas em até 200 µm de profundidade. Já a duração de nitretações a plasma durante 6 h para o XTP, foram capazes de induzirem tensões compressivas em profundidades de 250 µm, sendo as maiores profundidades obtidas entre todas as amostras deste estudo.

Tabela 5 - Tensão residual na superfície e profundidade máxima afetada.

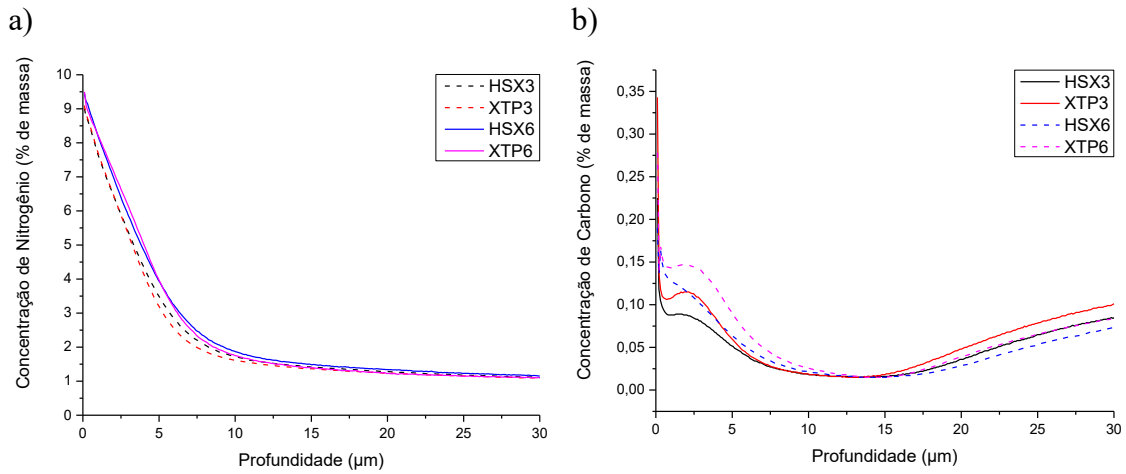
Amostra	Tensão Residual MPa	Profundidade afetada µm
HSX	-445,4 ± 4,8	100 ± 8
XTP	-382,5 ± 8,1	100 ± 7
HSX3	-925,3 ± 42,5	150 ± 8
XTP3	-1058,9 ± 51,6	150 ± 9
HSX6	-928,3 ± 51,2	200 ± 8
XTP6	-984,5 ± 28,5	250 ± 8
HSX3PO	-933,0 ± 53,1	150 ± 5
XTP3PO	-1101,0 ± 69,7	150 ± 4
HSX6PO	-874,4 ± 37,3	200 ± 6
XTP6PO	-846,0 ± 27,3	250 ± 5

Fonte: Autor.

4.2 PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA GDOES

Os perfis de concentração de nitrogênio e de carbono na superfície das amostras nitretadas a plasma estão ilustrados na Figura 23, onde verifica-se o maior teor de nitrogênio nas amostras submetidas ao processo mais longo. Os teores de nitrogênio para as amostras nitretadas durante 6h foram de aproximadamente 9,5%, enquanto que para o grupo nitretado por 3h, a concentração deste elemento caiu para cerca de 9,1% Isto faz com que ocorra uma descarbonetação próxima da superfície com aumento do teor de carbono abaixo da camada nitretada, como visualizado por Dalcin (2021). O deslocamento do carbono no sentido do núcleo é justificado pela formação dos nitretos, formando uma zona rica em carbono nesta direção até atingir teores similares aos encontrados no núcleo (SUN; BELL, 1991).

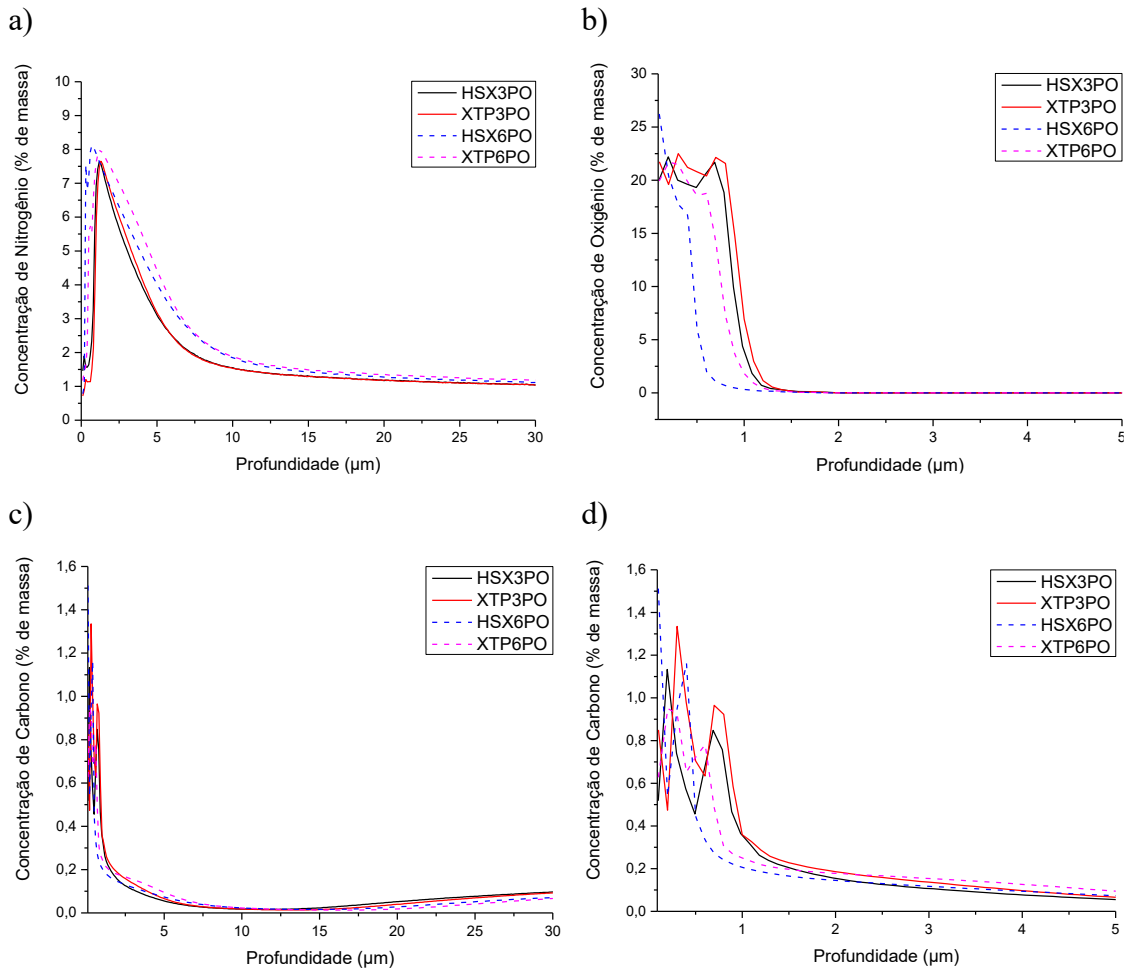
Figura 23 - Perfil de composição das amostras nitretadas a plasma com relação ao (a) nitrogênio e (b) carbono.



Fonte: Autor.

No caso das amostras nitretadas e pós-oxidadas a plasma, ocorre o mesmo fenômeno citado anteriormente, porém, com a adição do oxigênio, conforme é possível visualizar na Figura 24. Quando realizado o tratamento oxidante da camada nitretada, os átomos de nitrogênio são liberados (GRAAT *et al.*, 1999), fazendo com que estes átomos possam se difundir tanto para dentro do substrato quanto para a superfície (MAHBOUBI; FATTAH, 2005). Neste estudo, para as amostras pós-oxidadas, as concentrações de nitrogênio na superfície foram próximas de zero e as de carbono foram superiores às encontradas nas amostras somente nitretadas. Entretanto, após a profundidade de 2 µm, o teor de nitrogênio se torna praticamente o mesmo em ambos os grupos de análise, isto explica-se pelo fato de as camadas oxidadas possuírem espessuras em torno de até 2 µm, como visualizado em diversos estudos como por Mahboubi; Fattah (2005), Borgioli *et al*. (2002) e Karimzadeh *et al*. (2013). Nesta figura, estão apresentados os teores de nitrogênio (a), oxigênio (b) e de carbono (c,d), onde que na ilustração da concentração de carbono, identificam-se as concentrações em dois gráficos para auxiliar na visualização da variação das concentrações muito próximo da superfície, sendo realizado uma redução na escala da profundidade em (d).

Figura 24 - Perfil de composição nas amostras nitretadas e pós-oxidadas com relação ao (a) nitrogênio, (b) oxigênio e (c,d) carbono.

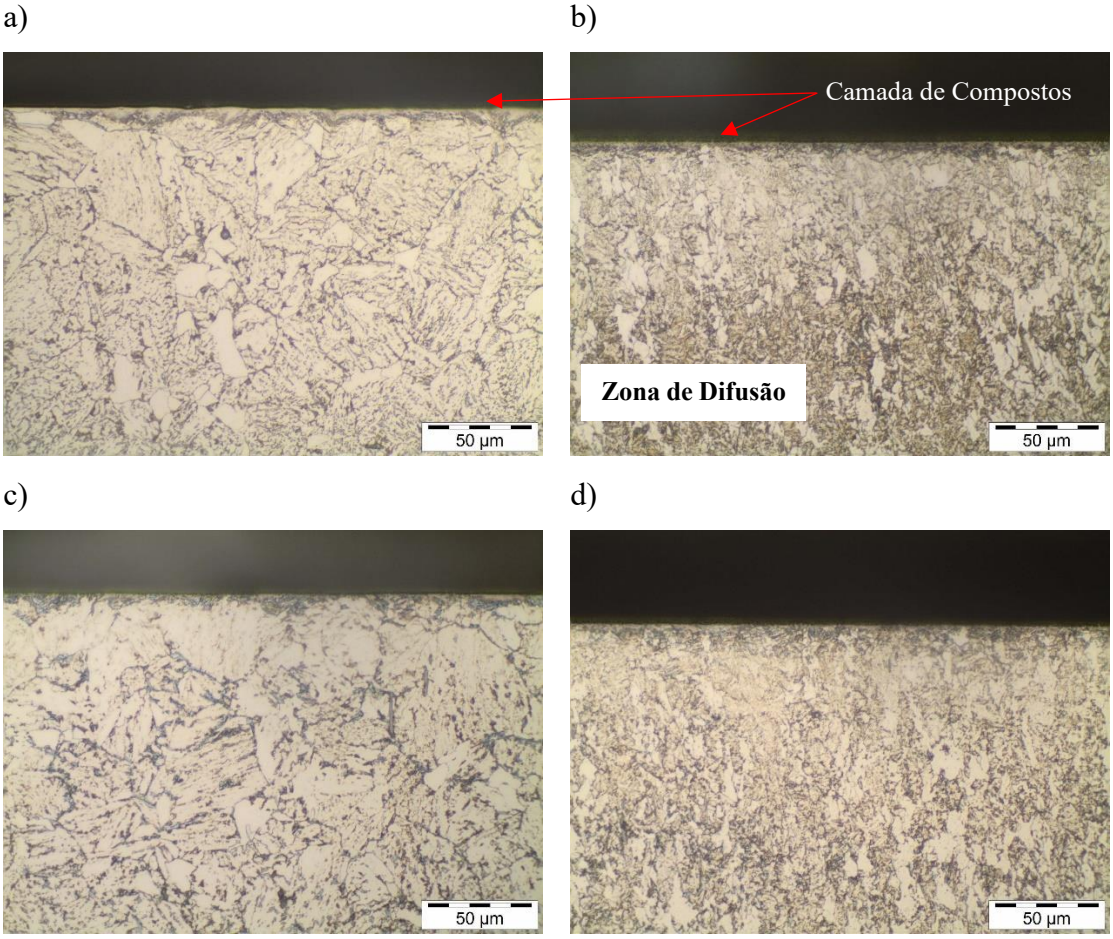


Fonte: Autor.

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O resultado das análises via microscopia óptica estão ilustrados na Figura 25, onde foi explorada a seção transversal próxima da superfície das amostras nitretadas. É possível observar o início de uma formação estreita da camada de compostos na superfície do material, possuindo algumas descontinuidades ao longo da extensão da amostra principalmente no grupo dos materiais submetidos somente à nitretação a plasma. O ataque químico foi realizado utilizando Nital 2%. A região escura acima da superfície refere-se ao encosto metálico utilizado para auxiliar na preparação metalográfica e garantir a planicidade da amostra, contribuindo para a análise desta região.

Figura 25 - Metalografia da seção transversal das amostras somente nitretadas a plasma (a) HSX3, (b) XTP3, (c) HSX6 e (d) XTP6.

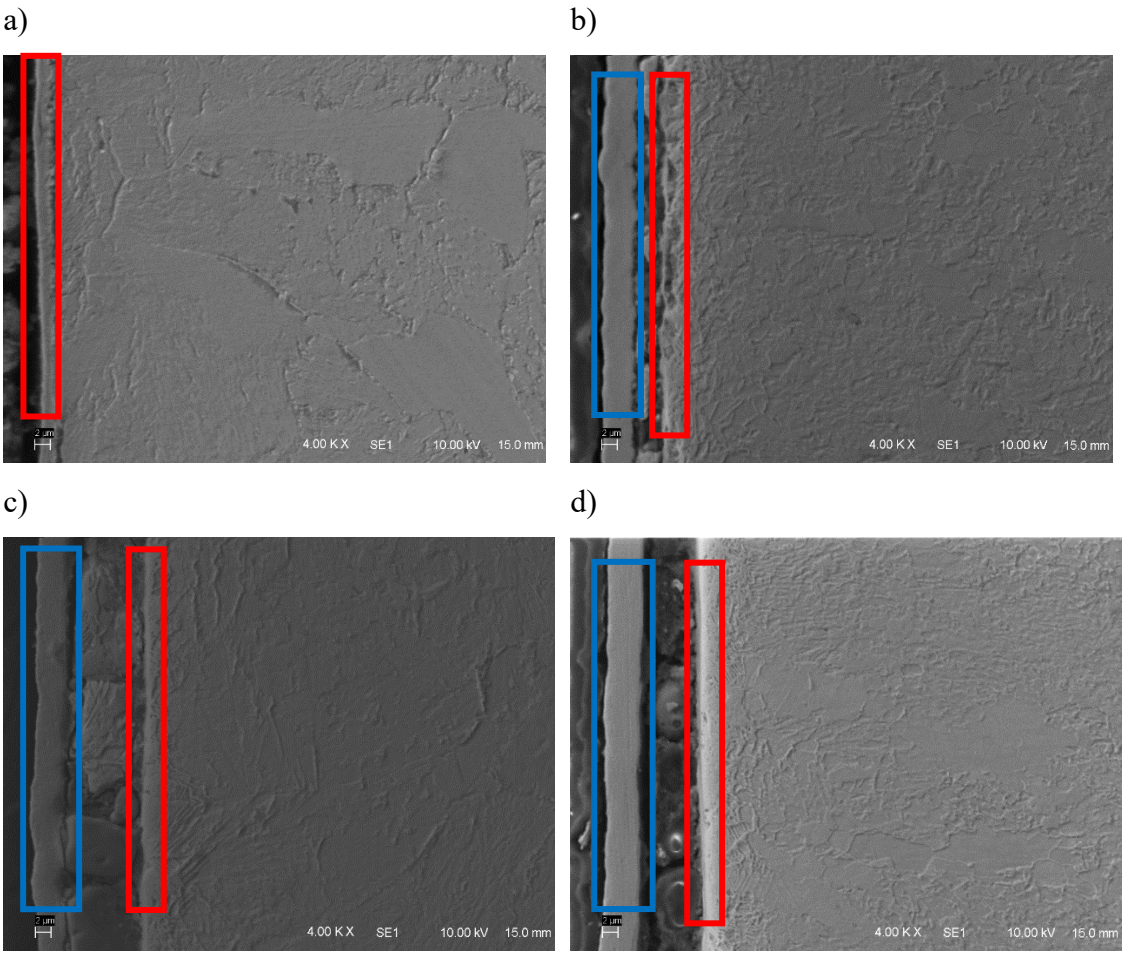


Fonte: Autor.

Para o caso do grupo de amostras nitretadas e pós-oxidadas, foi realizada a análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) por conta de a camada oxidada possuir espessuras estimadas de no máximo 2 µm. A Figura 26 apresenta a seção transversal na superfície das amostras pós-oxidadas. Para o caso das amostras (b-d), verifica-se ainda nas imagens o revestimento com níquel químico (retângulo azul) que foi realizado na tentativa de auxiliar na identificação do início da camada de óxidos e protegê-la durante o procedimento de preparação metalográfica. Contudo, nota-se que o revestimento não apresentou uma excelente adesão com a superfície da amostra, deixando uma região de vazio que pode ter sido preenchida com a resina utilizada para o embutimento.

A região em destaque com o retângulo vermelho refere-se à camada de óxidos oriunda do processo de pós-oxidação, sendo uma região extremamente fina e não apresentando grande homogeneidade, além de algumas descontinuidades como no caso da amostra (b) XTP3PO.

Figura 26 - Seção transversal analisada via MEV de (a) HSX3PO, (b) XTP3PO, (c) HSX6PO e (d) XTP6PO.

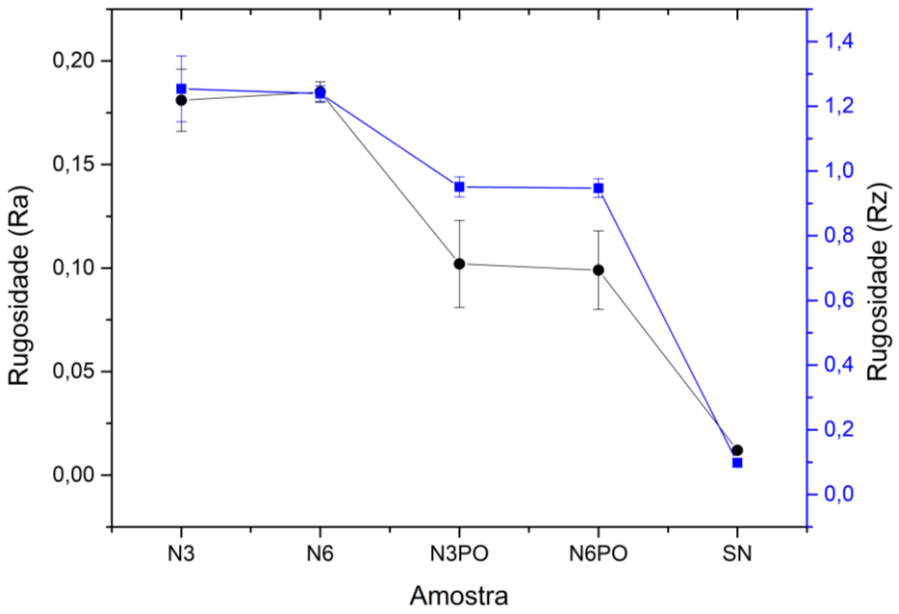


Fonte: Autor.

4.4 ENSAIOS DE RUGOSIDADE

Os valores obtidos através do ensaio de rugosidade demonstraram similaridade para ambos os materiais estudados e em todas as diferentes condições em que foram analisados. Desta forma, os resultados não foram diferenciados entre o HSX e o XTP, com as amostras sem nitretação (nomeado na figura abaixo como SN), nitretados por 3 e 6 h (N3 e N6 respectivamente) e com tratamento de pós-oxidação posterior ao processo de nitretação a plasma (N3PO e N6PO) detalhadas na Figura 27.

Figura 27 – Valores de rugosidade Ra e Rz.



Fonte: Autor.

É possível verificar que nas amostras somente nitretadas a plasma, o tempo de nitretação não causou influencias significativas no que diz respeito à rugosidade destas amostras. Já na análise comparativa dos valores da rugosidade das amostras nitretadas com as amostras sem nitretação (SN), ocorre um aumento considerável da rugosidade por conta do bombardeamento de íons e devido à formação da camada de compostos. Esta camada é formada de nitretos e por precipitação, onde que os precipitados crescem formando projeções cônicas, desenvolvendo picos e vales na superfície da peça.

O processo de pós-oxidação desenvolvido foi capaz de diminuir consideravelmente a rugosidade das amostras. Os processos de nitretação a plasma resultaram em rugosidades de aproximadamente 0,17 Ra e 1,2 Rz, onde que a superfície pós-oxidada apresentou valores em torno de 0,10 Ra e 0,95 Rz. Isto ocorreu principalmente por conta de as camadas de óxido serem mais compactas do que os nitretos, permitindo que os óxidos ocupem os espaços entre os picos e vales da superfície gerados pelo processo de nitretação a plasma convencional (KARIMZADEH *et al.*, 2013).

4.5 ENSAIOS DE MICRODUREZA

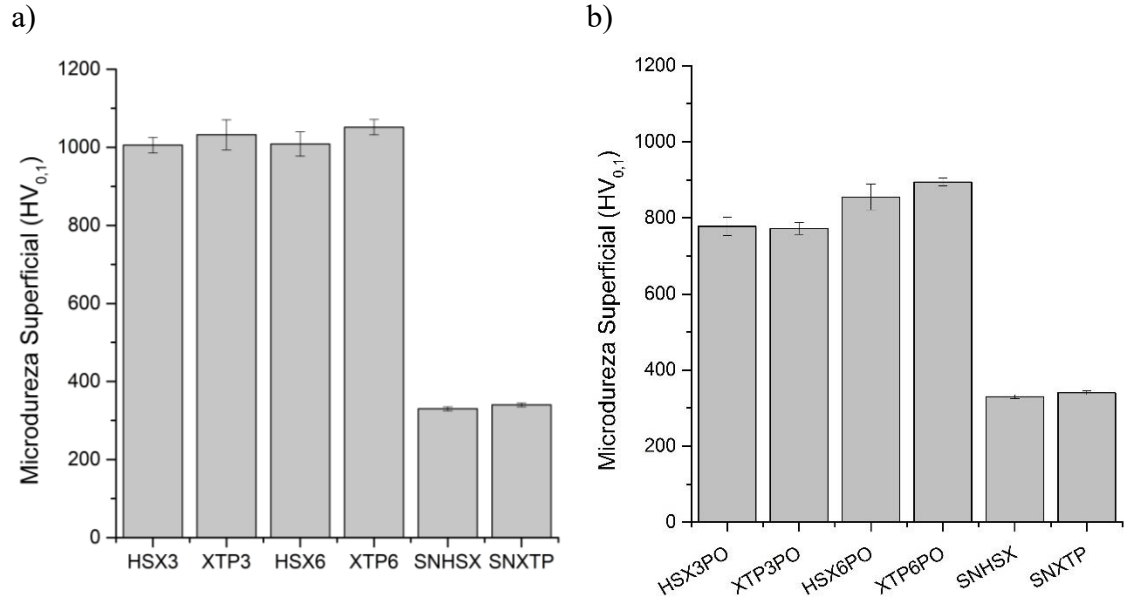
Foram desenvolvidas duas metodologias de ensaios de microdureza conforme supracitado no capítulo 3.3.5. Ambas as metodologias e resultados constam a seguir.

4.5.1 Microdureza superficial

Na Figura 28 estão apresentados os resultados obtidos dos ensaios de microdureza superficial das amostras sem tratamento superficial e todas as outras submetidas aos processos de nitretação e de nitretação com pós-oxidação. A Figura 28 (a) representa o comparativo das amostras de HSX e de XTP somente nitretadas em períodos de 3 e 6 h, acompanhadas dos respectivos substratos para efeito comparativo. É possível verificar um significativo aumento da dureza superficial conforme esperado, atingindo patamares de aproximadamente 1000 HV. Nota-se também que a dureza superficial é ligeiramente superior para o XTP, entretanto, a diferença de tempo de tratamento não representou variações significativas na dureza superficial para ambos os materiais, o que também foi constatado por Dalcin (2021).

Ao analisar os resultados de microdureza superficial após o tratamento de nitretação seguido de pós-oxidação ilustrado na Figura 28 (b), verifica-se significativa diminuição em comparação com as amostras somente nitretadas. Isto deve-se ao fato de que os óxidos formados durante o processo de pós-oxidação possuem dureza inferior aos nitretos oriundos do tratamento de nitretação a plasma, amplamente discutido por diversos autores como Birol (2021), Mahboubi & Fattah (2005) e Borgioli *et al.* (2003).

Figura 28 - Microdureza superficial para (a) amostras nitretadas e substratos e (b) amostras nitretadas e pós-oxidadas e substratos.



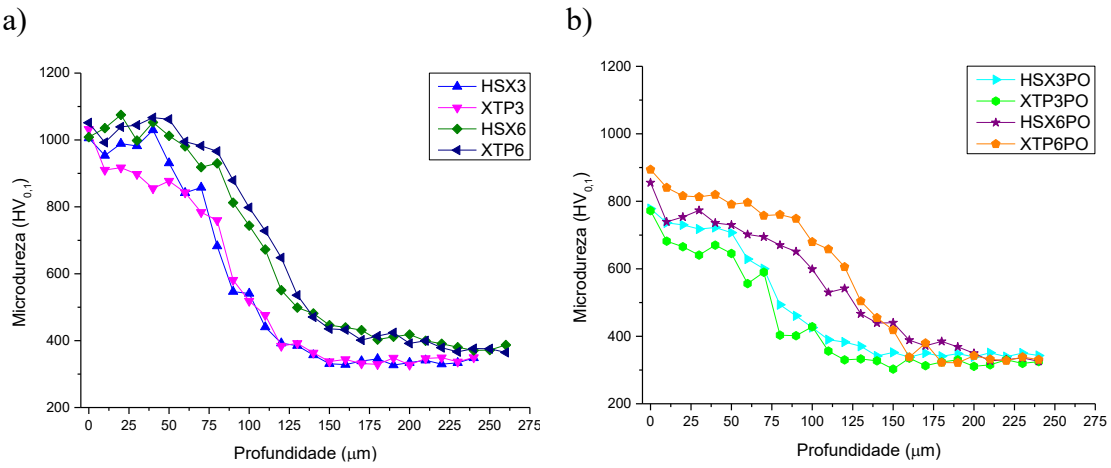
Fonte: Autor.

4.5.2 Perfil de microdureza

A determinação da profundidade da camada nitretada total, que compreende a camada de compostos e a zona de difusão, foi desenvolvida pelo método de perfil de microdureza em escala Vickers. Por conta das limitações técnicas, possíveis erros oriundos dos equipamentos utilizados para mensurar precisamente tanto o valor absoluto da dureza na região quanto a profundidade em que está sendo realizada a medição e o núcleo de cada amostra possuir dureza individualizada, a profundidade de camada total foi atribuída no ponto inicial em que a curva da dureza tende a manter-se constante conforme demonstra a Figura 29.

Para auxiliar na compreensão de todas as curvas, os resultados são apresentados em dois diferentes grupos, como sendo o primeiro grupo contendo as amostras somente nitretadas (a) e o segundo as amostras nitretadas e pós-oxidadas (b). Como determinação para o ponto inicial da curva (ponto zero), foi utilizado o valor de dureza obtido pelo ensaio de microdureza superficial em 7 diferentes pontos aleatórios em cada amostra.

Figura 29 - Perfis de microdureza para determinação de camada nitretada nas amostras (a) somente nitretadas e (b) nitretadas e pós-oxidadas.



Fonte: Autor.

Para facilitar na análise das curvas acima, agrupando e comparando os dados de propriedades obtidos em cada amostra, a Tabela 6 contém os valores de dureza superficial, dureza de núcleo e a profundidade total da camada nitretada.

Tabela 6 - Microdureza superficial, microdureza de núcleo e profundidade total da camada nitretada das amostras em estudo.

Amostra	**Dureza Superficial ($HV_{0,1}$)**	**Dureza de Núcleo ($HV_{0,1}$)**	**Profundidade da Camada µm**
HSX3	1005,6 ± 20,1	335,8 ± 7,4	140 ± 5
XTP3	1032,2 ± 38,5	341,7 ± 8,2	140 ± 5
HSX6	1008,5 ± 31,2	378,1 ± 9,1	175 ± 5
HTP6	1051,5 ± 19,7	372,4 ± 6,4	175 ± 5
HSX3PO	778,1 ± 24,1	346,7 ± 5,8	125 ± 5
XTP3PO	772,3 ± 15,5	326,6 ± 10,5	125 ± 5
HSX6PO	855,1 ± 33,9	329,9 ± 4,5	175 ± 5
XTP6PO	894,1 ± 10,3	339,3 ± 17,6	175 ± 5

Fonte: Autor.

Ao se analisar as curvas obtidas, bem como os valores individuais das propriedades da camada nitretada em cada amostra apresentados na figura e tabela acima, verifica-se que o tempo de nitretação para o grupo de amostras somente nitretadas (Figura 29 (a)) teve maior influência na camada gerada nas profundidades entre 50 e 140 µm,

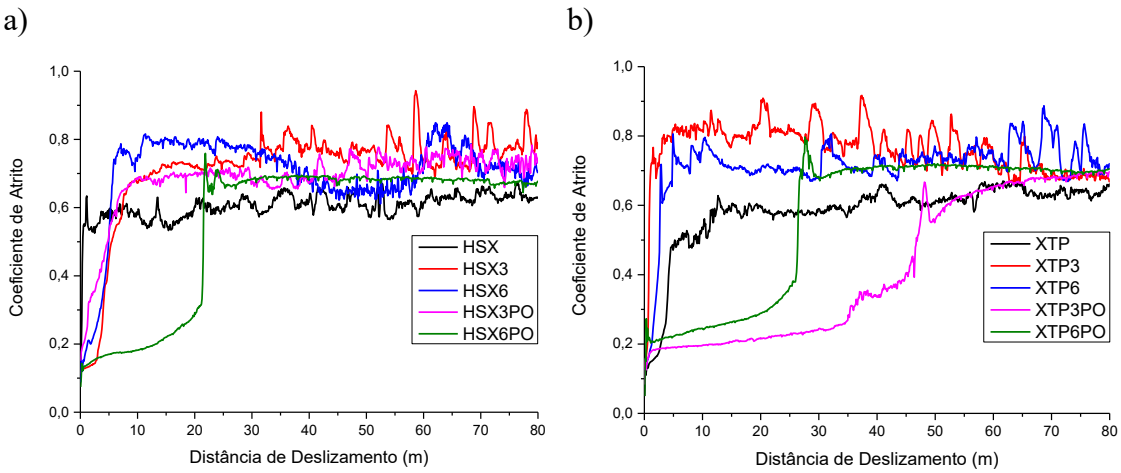
onde as amostras submetidas ao tratamento de nitretação a plasma com duração de 6 h obtiveram durezas de aproximadamente 150 $HV_{0,1}$ superiores às durezas das amostras nitretadas por 3 h. O tratamento com duração mais longa também proporcionou maiores profundidades de camada quando comparado às amostras submetidas ao tratamento mais curto, com espessuras aproximadas de 175 e 140 μm respectivamente, onde ainda, o segundo grupo apresentou a mesma dureza de núcleo do substrato.

No grupo de amostras nitretadas e pós-oxidadas apresentadas na Figura 29 (b), as maiores durezas superficiais foram encontradas no tratamento de nitretação a plasma de 6 h, com as amostras do material XTP demonstrando maior dureza com relação às amostras de HSX. A diferença entre as durezas, quando comparadas as duas durações distintas do tempo de nitretação a plasma, é mais significativa em profundidades entre 70 e 150 μm. As profundidades de camadas obtidas foram de aproximadamente 125 e 175 μm para as nitretações de 3 e 6 h respectivamente, não sendo possível verificar divergências entre os materiais analisados quando realizada a pós-oxidação.

4.6 COEFICIENTE DE ATRITO POR *RECIPROCATING*

Através do método de ensaio de coeficiente de atrito por *reciprocating* é possível analisar de que forma a superfície foi afetada pelos tratamentos de nitretação e pós-oxidação. A análise da Figura 30 demonstra o coeficiente de atrito separado em dois grupos dos materiais (a) HSX e (b) XTP. Para o caso do HSX, o substrato (amostra não nitretada) apresenta maior valor de coeficiente de atrito muito por conta da quebra inicial dos picos e vales da topografia da amostra, fenômeno este que não foi verificado no material XTP, onde o coeficiente de atrito na superfície foi maior para as amostras somente nitretadas tanto para períodos de 3 h quanto para 6 h de tratamento. Os resultados em ambos os materiais demonstram que todas as amostras que passaram pelos processos de nitretação e também de pós-oxidação a plasma apresentaram maiores coeficientes de atrito no estágio estacionário por conta de possíveis fragmentos que desprenderam da superfície já desgastada e continuaram na trilha de ensaio, uma vez que o processo de desgaste foi realizado a seco. O contato desses fragmentos entre a esfera de análise e a superfície das amostras gera o maior coeficiente de atrito verificado mesmo após a fase estacionária.

Figura 30 - Coeficiente de atrito por desgaste *reciprocating* nas amostras de (a) HSX® e (b) XTP®.



Fonte: Autor.

Para o HSX, a fase estacionária iniciou em aproximadamente 22 m para a amostra nitretada durante 6 h e pós-oxidada, e entre 6 e 9 m para as outras condições. Já no caso do XTP, a fase estacionária ocorreu entre 1 e 3 m para as amostras somente nitretadas, 55 m para o caso da XTP6PO e aproximadamente 27 m para o caso da XTP3PO.

O processo de pós-oxidação influenciou significativamente para o grupo do XTP, demonstrando um baixo coeficiente de atrito em distâncias de deslizamento de até 26 e 46 m para a XTP3PO e XTP6PO respectivamente. Ao verificar os resultados do material HSX, a pós-oxidação demonstrou grande diminuição do coeficiente de atrito para a amostra nitretada durante 6 h e uma redução do atrito quando realizada a pós-oxidação em superfícies nitretadas por 3 h, porém, por distâncias consideravelmente menores.

5. CONCLUSÃO

Após apresentação dos resultados e discussões, pode-se concluir que:

A análise de fases por radiação Cromo indicou a presença das fases de nitretos ε ($Fe_{2-3}N$) e de γ' (Fe_4N) em todas as amostras nitretadas, além de picos de austenita em nitretações com duração de 3 h, entretanto, estes mesmos picos não foram identificados nas amostras nitretadas durante 6 h pois a camada de nitretos gerada possui espessura e densidade que sobrepuseram totalmente a incidência destes picos. Nas amostras pós-oxidadas, foram geradas as duas fases de nitretos anteriormente citadas, além da formação monofásica de magnetita (Fe_3O_4) na camada de óxidos, preferível por suas características de resistência mecânica.

Todas as diferentes condições contidas neste estudo atingiram tensões residuais compressivas em profundidades em no mínimo 150 μm na zona de difusão. Quando as amostras de HSX foram submetidas à tratamentos de nitretação a plasma por períodos de 6 h, tanto as amostras somente nitretadas quanto as nitretadas e pós-oxidadas desenvolveram tensões compressivas de cerca de 900 MPa em até aproximadamente 200 μm, enquanto que as amostras de XTP para os mesmos tratamentos a plasma com 6 h sofreram alteração nas tensões residuais de 900 MPa, porém atingiram maiores profundidades, sendo em torno de 250 μm. Para os tratamentos de 3 h, as amostras de HSX apresentaram tensões compressivas superficiais aproximadas de 900 MPa e profundidade de até 150 μm, onde que as tensões compressivas nas amostras de XTP chegaram a até 1100 MPa com profundidade afetada dos mesmos 150 μm do HSX.

A diferença do tempo durante as etapas de nitretação a plasma não representaram significativas variações na dureza superficial das amostras, onde o XTP foi capaz de desenvolver durezas ligeiramente superiores às do HSX, onde a maior concentração de nitrogênio na superfície do XTP pode ter influenciado nestes resultados. O processo de pós-oxidação diminuiu a dureza superficial após nitretação em até 20% devido aos óxidos formados possuírem dureza inferior aos nitretos.

Apesar de as tensões residuais para as nitretações a plasma durante 6 h terem sido afetadas em profundidades de 200 e 250 μm para o HSX e XTP respectivamente, o perfil de microdureza realizado indicou que a profundidade de camada destas amostras foi de aproximadamente 175 μm para ambos os materiais. Em nitretações de 3 h, as amostras

somente nitretadas desenvolveram camadas próximas de 140 μm e as pós-oxidadas em torno de 125 μm.

O processo de pós-oxidação realizado permitiu a redução considerável da rugosidade das amostras devido ao fato de a camada de óxido ser mais compacta do que os nitretos, fazendo com que os espaços entre picos e vales da superfície ocasionados pela etapa de nitretação a plasma convencional fossem preenchidos. Além disso, o coeficiente de atrito foi afetado pela pós-oxidação principalmente para o material XTP, desenvolvendo baixo coeficiente de atrito em distâncias de deslizamento de até 26 e 46 m para as nitretações de 3 e 6 h respectivamente. Já no caso do HSX, esta redução do coeficiente de atrito somente foi verificada de forma mais significativa na condição de nitretação a plasma por 6 h seguida de pós-oxidação e em distâncias de deslizamento de até 20 m.

Em uma comparação direta entre os materiais após a análise dos resultados obtidos, verificou-se uma maior capacidade do XTP em desenvolver tensões compressivas mais profundas do que o HSX, além de maiores tensões e durezas superficiais para o primeiro aço. O processo de pós-oxidação atingiu o objetivo de formar somente a fase magnetita em ambos os materiais, onde que o XTP suportou maiores distâncias de deslizamento quando comparados aos resultados do HSX especialmente nos tratamentos de nitretação de 6h.

Portanto, conclui-se que o XTP demonstrou melhores respostas quando submetido aos mesmos processos de nitretação e pós-oxidação a plasma do que o HSX através dos ensaios realizados em amostras de geometria simples.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver novos procedimentos de pós-oxidação a plasma com diferentes proporções gasosas e analisar as influências oriundas destas alterações na superfície dos materiais.

Investigar a possibilidade de redução do tempo da etapa de pós-oxidação sem prejuízos às camadas formadas, buscando otimizar o tempo de processo e as perdas energéticas.

Realizar ensaios em ambientes corrosivos a fim de comprovar a eficiência do processo de pós-oxidação na proteção dos materiais submetidos a este tratamento.

Aplicar os novos parâmetros em componentes mecânicos para verificar a qualidade e resistência do revestimento, bem como a vida útil do material.

REFERÊNCIAS

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN L.; REED-HILL, R. E. **Physical Mettalurgy Principles.** Fourth Edition, 2009.

ALSARAM, A.; ALTUN, H.; KARAKAN, M.; ÇELIK, A. **Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5150 steel.** Surface and Coatings Technology, v. 176, p. 344-348, 2004. <http://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00700-9>

ANAZAWA, R. M.; ABDALLA, A. J.; HASHIMOTO, T. M.; PEREIRA, M. S.; CARRER, G. R.; ELISEI, C. C. A.; BAPTEISTA, C. A. R. P. **Aumento do limite de escoamento de um aço multifásico devido ao envelhecimento por deformação e efeito TRIP.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 27(1): 19-23, 2008.

ASHRAFIZADEH, F. **Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (CK45) steel.** Surface & Coating Technology, 173/174: 1196-1200, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. **Qualificação para inspetor de pintura industrial.** Rio de Janeiro, 2020. 59 p.

ASTM. **E3 – Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.** 2018. 12 p.

ASTM. **E415 – Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry.** 2014. 10 p.

ASTM. **E8/E8M-13 – Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.** 2013. 28 p.

ASTM. **E92 – Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials.** 2017. 27 p.

ASTM. **G133 – Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear.** 2022. 10 p.

BALART, M.; DAVIS, C.; STRANGWOOD, M. **Fracture behaviour in médium-carbon TI-V-N and V-N microalloyed ferritic-pearlitic and bainitic forging steels with Enhanced machinability.** Materials Science and Engineering: A. v. 328, n. 1-2, p. 48-57, 2002. <http://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01679-3>

BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels.** 3 ed. Cambridge. Maney Publishing, 2015. <http://phase-trans.msm.cam.ac.uk/2018/Bainite_3.pdf>

BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels Theory and Practice.** 3ªed. 2019.

BIROL, Y. **Effect of post-oxidation treatment on thermal fatigue behaviour of plasma nitrided hot work tool steel at elevated temperatures**. Surface And Coatings Technology, v. 205, n. 8-9, p. 2763-2769, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.044>

BORGIOLI, F; GALVANETTO, E; FOSSATI, A.; BACCI, T. **Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel.** Surface And Coatings Technology, v. 162, n. 1, p. 61-66, jan. 2002. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00574-1>.

BOTH, G. B. **Caracterização e avaliação tribológica de superfícies resistentes ao desgaste para aplicação em ferramentas de conformação a frio.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011. 122 p.

BUCHMAYR, B. **Critical assessment 22: bainitic forging steels.** Materials Science and Technology, 32(6): 517-522, 2016.

CABALLERO, F. G. et al. **New Advanced Ultra High Strength Bainitic Steels: Ductility and Formability.** (European Comission, Ed.) Luxambourg, Luxembourg: Pulbication office of the European Union, 2013. <http://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9f8dc6ba-d882-48da-9b7b-aa8d7f00dd24>

CABALLERO, F.G.; ROELOFS, H.; HASLER, St.; CAPDEVILA, C.; CHAO, J.; CORNIDE, J.; GARCIA-MATEO, C. **Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels.** Materials Science and Technology, 28(1): 95-102, 2012.

CAMPOS, M. **Investigação por espectroscopia Mossbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009. 124 p.

CRUZ, D. **Construção de equipamento de tratamento de superfície a plasma com fonte DC pulsada para tratamento de nitretação iônica.** 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2017, 113 p.

CZERWINSKI, F.**Thermochemical treatment of metals.** In: Heat Treatment. Conventional and Novel Applications, 2012.

DALCIN, R. L. **Influência da nitretação a plasma sobre a resistência ao desgaste de engrenagens forjadas em aço bainítico de resfriamento contínuo de baixo carbono.** 2021. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021. 232 p.

DONG, H. **S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys.** International Materials Reviews, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010. <http://doi.org/10.1179/09506609X12572530170589>

DURST, O.; ELLERMEIER, J.; BERGER, C. **Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD).** Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 5-7, p. 848-854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.022>

EBRAHIMI, M.; SOHI, M. H.; RAOUF, A. H.; MAHBOUBI, F. **Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation.** Surface and Coating Technology, v. 205, p. 5261 – 5266. 2010.

EGGBAUER, G.; BUCHMAYR, B. **High-strength bainitic steels for forged products.** Berg-und Hüttenmännische Monatshefte, 160(5): 209-213, 2005.

ESPINOZA, V. A. A. **Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de rádio frequência.** 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003. 98 p.

FIGUEROA, A. A. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio.** 2004. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004. 178 p.

GAHR, K-H. Z. **Microstructure and Wear of Materials.** Elsevier, 1ed, 1987, 572p.

GIRAULT, E. *et al*. **Study of the temperature dependence of the bainitic transformation rate in a multiphase TRIP-assisted steel.** Materials Science and Engineering A273-275, p. 471-474, 1999.

GOMEZ, G.; PEREZ, T.; BHADESHIA, H. K. P. H. **Strong bainitic steels by continuous cooling transformation.** New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels. Buenos Aires, 2008. p. 571-582.

GUIMARÃES JUNIOR, J. M. **Transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 deformados por diferentes processos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2016, 111 p.

HASAN, S. M. *et al*. **Development of continuously cooled low-carbon, low-alloy, high strength carbide-free bainitic rail steels.** Materials Science and Engineering: A, v. 771, October 2019, p. 138590, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138590>

HASLER, S.; ROELOFS, H.; LEMBKE, M.; CABALLERO, F. G. **New air cooled steels with outstanding impact toughness.** In: 3rd International Conference on Steels in Cars and Trucks. Salzburg. June 2011.

HONG, J. M.; CHO, Y. R.; KIM, D. J.; BAEK, J. M; LEE, K. H. **Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer.** Surface and Coatings Technology, v. 131, p, 547-551, 2000. <http://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00852-5>

HU, H. *et al*. **Effect of Mo Content on Microstructure and Property of Low-Carbon Bainitic Steels.** Metals, v. 6, n. 8, p. 173, 2016. <http://doi.org/10.3390/met6080173>

HUCHEL, U.; BRAMERS, S.; CRUMMENAUER, J.; DRESSLER, S.; KINKEL, S. **Single cycle, combination layers with plasma assistance.** Surface and Coatings Technology, v. 76-77, p. 211-217, 1995. <http://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02591-X>

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials.** Edward Arnold. Londres, 296p.

ISO 4287. **Geometrical product specifications (GPS) – surface texture: profile method – terms, definitions and surface texture parameters.** International Organization for Standardization, 2002.

IVANISKI, T. M.; SOUZA, T. F.; ÉPP, J.; ROCHA, A. S. **Constitutive modelling of high temperature flow behaviour for a low carbon high silicon bainitic steel.** Materials Research, 23(5): e20200264, 2020.

JEON, E-K.; PARK, I. M.; LEE, I. **Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel.** Materials Science and Engineering: A, v. 449-451, p. 868-871, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.413>

JUNG, K. S. **Nitriding of iron-based ternary alloys: Fe-Cr-Ti and Fe-Cr-Al.** Doctoral Thesis – Universität Stuttgart. Stuttgart, 2011. 143 p.

KARIMZADEH, N. et al. **The effect of gaz mixture of post-oxidation on structure and corrosion behavior of plasma nitrided AISI 316 stainless steel.** Applied Surface Science, [s. 1.], v. 283, p. 584-589, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.152>

KEUL, C.; WIRTHS, V.; BLECK, W. **New Bainitic Steels for Forgings.** Archives of Civil and Mechanical Engineering, v. 12, n. 2, p. 119-125, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2012.04.012>

KONG, J.; XIE, C. **Effect of molybdenum on continuous cooling bainite transformation of low-carbon microalloyed steel.** Materials & Design, v. 27, n. 10, p. 1169-1173, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.02.006>

LEE, K. H.; NAM, K. S.; SHIN, P. W.; LEE, D. Y.; SONG, Y-S. **Effect of post-oxidizing time on corrosion properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel.** Materials Letters, v. 57, p. 2060-2065, 2003. <http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00709-7>

LEMBKE, M. I.; OLSCHEWKI, G.; ROELOFS, H.; KLÜMPER-WESTKAMP, H. **Nitrieren von hochfesten, bainitischen langprodukten.** Journal of Heat Treatment and Materials, 69 (3): 195-200, 2014.

LI, Y.; WANG, L.; ZHANG, D.; SHEN, L. **Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation.** Applied Surface Science, 256: p. 4149 – 4152. 2010.

LUO, Y.; PENG, J.; WANG, H.; WU, X. **Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of a non-quenched bainitic steel.** Materials Science and Engineering A, 527: 3433-3437, 2010.

MAHBOUBI, F.; FATTAH, M. **Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel.** Vacuum, [S.L.], v. 79, n. 1-2, p. 1-6, jul. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.01.002>

MANDKARIAN, N.; MAHBOUBI, F. **Effect of gas mixture of plasma post-oxidation on corrosion properties of plasma nitrocarburised AISI 4130 steel.** Vacuum, v. 83, n. 7, p. 1036-1042, 2009. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.010>

MATSUMARA, O.; SAKUMA, Y.; TAKECHI, H. **Enhancement of Elongation by Retained Austenite in Intercritical Annealed 0.4C-1.5Si-0.8Mn Steel.** 111th ISIJ Meeting, v. 27, p. 570-579, 1987. <http://jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1966/27/7/7_7_570/_pdf/-char/ja>

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO_2 depositados sobre cerâmica de revestimento via *magnetron sputtering DC*.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007. 185 p.

PEREIRA, J. F. B.; BUSTAMENTE, G. O.; FERREIRA, R. F. **Aços TRIP – Características e Aplicação.** 70° Congresso anual da ABM – Internacional. Rio de Janeiro, 2015.

PIMENTA, M.D. **Tratamento Duplex do Aço ABNT AISI M2.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

PYE, D. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing.** Ohio: ASM International, p. 253, 2003.

QUEIROZ, M. K. N. **Nitretação e pós-oxidação a plasma pulsado de aços baixa liga.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

RANALLI, G. A.; PALLONE, A. S. N.; PEREIRA, V. F.; OLIVEIRA, R. G.; MARIANO, N. A. **Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 14, n. 2, 2009. <http://doi.org/10.1590/S1517-70762009000200005>

RAMOS, F. D. **A influência das tensões sobre a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003. 96 p.

REIS, R. F.; NEIDERT, R. **Influência da limpeza prévia por sputtering na nitretação por plasma de aços inoxidáveis.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 16, n. 2, p. 683-689, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762011000200004>

ROCHA, A. S. **Estudo da nitretação iônica aplicada aos aços rápidos.** 1996. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1996. 96 p.

ROCHA, A. S. **Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço AISI M2.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000. 182 p.

ROSA DA SILVA, H. **Efeito do tamanho de grão ultrafino nas propriedades mecânicas do aço Nb-Ti laminado a morno seguido de recozimento intercrítico e subcrítico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007. 98 p.

SILVEIRA, A. C. F. **Estudo para aplicação do aço bainítico de resfriamento contínuo DIN 18MnCrSiMo6-4 em forjamento a quente.** 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019. 104 p.

SKONIESKI, A. F. O. **Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008. 95 p.

SOURMAIL, T. **Bainite and Superbainite in Long Products and Forged Applications.** HTM Journal of Heat Treatment and Materials, v. 72, n. 6, p. 371-378, 2017. <http://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/105.110342>

SUGIMOTO, K.; HOJO, T.; SRIVASTAVA, A. **Low and Medium Carbon Advanced High-Strength Forging Steels for Automotive Applications.** Metals, v. 9, n. 19, p. 1263, 2019. <http://doi.org/10.3390/met9121263>

SUN, Y.; BELL, T. **Plasma surface engineering of low alloy steel.** Materials Science and Engineering A, 140: 419-434, 1991.

SUZUKI, T.; SABURI, T.; TOKUNAMI, R.; MURATA, H.; FUJII, Y. **Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapor plasma.** Thin Solid Films, v. 506-507, p. 342-345, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.079>

TIAN, J. *et al*., **The Effects of Cr and Al Addition on Transformation and Properties in Low-Carbon Bainitic Steels.** Metals, v. 7, n. 2, p. 40, 2017. <http://doi.org/10.3390/met7020040>

TURRA, C. J. **Caracterização mecânica e metalúrgica de um aço bainítico de resfriamento contínuo aplicado no processo industrial de forjamento a quente.** 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021. 104 p.

VILLAMIZAR, G, Y.; GIAROLLO, D.; MAZZAFERRO, C. **Simulação de microdesgaste por deslizamento linear recíproco: estudos iniciais envolvendo a esfera.** Anais do Congresso Internacional de Engenharia Mecânica e Industrial 2021. <http://dx.doi.org/10.29327/conemi.298536>

WANG, M. *et al.* **Effects of Mn on microstructures and properties of hot rolled low carbon bainitic steels.** Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., v. 32, n. 1, p. 186-189, 2017. <http://doi.org/10.1007/s11595-017-1578-x>

WHITEHEAD, J. R. **Surface deformation and friction of metal sat light loads.** Proceedings of the Royal Society of London. Mathematical And Physical Sciences, v. 201, n. 1064, p. 109-124, 1950. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1950.0046

YAN, B.; URBAN, D. **Characterization of fatigue and crash performance of new Generation high strength steels for automotive applications**. AISI/DOE Technology Roadmap Program, 2003. 97 p.

ZAJAC, S.; KOMENDA, J.; MORRIS, P.; DIERICKX, P.; MATERA, S.; PENALBA DIAZ, F. **Quantitative structure-property relationship for complex bainitic microstructures.** Technical Steel Research report no. EUR 21245EN. European Comission, Luxemboug, 2005. 157 p.

ZAMBON, M. F. **Modificação por nitretação a plasma das superfícies dos aços AISI-4140, AISI-420C e DIN16MnCr5.** 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011, 86 p.

ZLATANOVIC, M.; POPOVIC, N.; BOGDANOV, Z.; ZLATANOVIC, S. **Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steels samples.** Surface and Coatings Technology, v. 177-178, p. 277-283, 2004. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.012>