

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

JOÃO VITOR PIOVESAN DALLA NORA

ESTUDO DA NITROCARBORNETAÇÃO A PLASMA PARA AÇOS
BAINÍTICOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO

PORTO ALEGRE

2024

JOÃO VITOR PIOVESAN DALLA NORA

**ESTUDO DA NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA PARA AÇOS
BAINÍTICOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO**

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

JOÃO VITOR PIOVESAN DALLA NORA

**ESTUDO DA NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA PARA AÇOS
BAINÍDICOS DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO**

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 do PPGE3M: Prof. Dr. Rodrigo Peroni

Aprovado em: 03/04/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes – PPGE3M/UFRGS - Porto Alegre_____

Dr. Victor Velho de Castro - UFRGS - Porto Alegre_____

Prof. Dr. Vinicius Waechter Dias - IFRS - Caxias do Sul_____

Prof. Dr. Fernando Michelin Marques - IFSC – Criciúma_____

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Nicolino Dalla Nora Junior e Lenir Bernadete Piovesan, pelo apoio e incentivo para iniciar e permanecer no mestrado. Também agradeço ao Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros e Prof. Dr. Ederson Bitencourt das Neves pelo encorajamento para seguir na área acadêmica.

Ao Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha pela orientação, paciência e transmissão de conhecimentos e ensinamentos.

Ao Diretor do Centro de Tecnologia da UFRGS, Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes pelo apoio e ajuda diários.

Ao Prof. Dr. Vinicius Waechter Dias pelos conselhos, apoio, auxílio e sugestões ao longo de todo o mestrado.

Ao Prof. Dr. Rafael Luciano Dalcin pelo esclarecimento de diversas dúvidas.

Aos bolsistas de graduação Lorenzo Suarez da Silva, Daniela Klocko, Gabriela Baumartt. e Sabrina Santi pela ajuda durante a realização de diversos ensaios.

Aos colegas de pós-graduação e amigos MSc. Thairo Rangel Mafia, MSc. Leonardo Fonseca Oliveira, MSc. André Rosiak, Eng. Mateus Ritter Pasini, Eng. Morvan Silva Franco, Eng. Camaro Ramos Rocha, e em especial ao Eng. Douglas Rodrigues de Rodrigues e MSc. Felipe Canal pela troca e construção de conhecimentos.

Aos técnicos e colegas de pós-graduação do LdTM–UFRGS, Luis Eduardo Pinow Ribas e César Henrique Rocha Silveira pela fabricação de amostras e ajuda durante as aulas práticas para graduação.

Aos laboratórios LS&TC e LAFUN (UFRGS) pelo empréstimo dos seus equipamentos e infraestrutura. Em especial ao MSc. Régis Fabiano do Amaral pelo bom humor diário.

Ao LACER (UFRGS), especialmente a Dra. Márcia Corrêa Machado, pela realização dos ensaios de difração de raios-X necessários ao presente trabalho.

Ao LAPEC (UFRGS), principalmente a Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti e ao Dr. Victor Velho de Castro pela orientação, ajuda na definição de parâmetros do ensaio de

desgaste *reciprocating* e discussão dos resultados e a Emily Britzke pela ajuda durante a execução dos ensaios.

Ao CEOMAT (UFRGS), ao Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira e à Maria Helena pela obtenção dos perfis das trilhas desgastadas.

Ao CMM (UFRGS) pela realização de MEVs e EDS das amostras utilizadas neste trabalho, em especial as bolsistas Laura, Livia e Manoela pela rapidez e qualidade das imagens geradas.

Por fim, agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado (processo nº 88887.688933/2022-00) e pelo suporte financeiro ao Programa BRAGECRIM (Processo 88881.142485/2017-01 - número do auxílio 1844/2017).

“Esses eventos não podem ser interrompidos:

a determinação herdada,

o sonho das pessoas,

a mudança de maré das eras.

Enquanto pessoas buscarem respostas para a liberdade... eles existirão.”

(Tradução livre de parte da página 1 do capítulo 100 de One Piece.

Escrito e desenhado por Eiichiro Oda desde 1997.)

RESUMO

Aços bainíticos de resfriamento contínuo têm sido estudados recentemente devido a sua alta tenacidade e resistência mecânica quando comparados a aços convencionais, mesmo sem tratamentos térmicos posteriores. Ao aplicar-se tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma para essa classe de aços, é possível alcançar alta dureza superficial e resistência ao desgaste requeridas para aplicação industrial. Dessa forma é possível reduzir etapas de processamento e custos de produção em comparação com rotas de processamento tradicionais para aços de baixo e médio teor de carbono. Porém, ainda há espaço para demais investigações quanto aos possíveis tratamentos a plasma aplicáveis para esta liga. Um dos tratamentos de interesse é a nitrocarbonetação a plasma, entretanto há pouca ou nenhuma informação sobre os efeitos de parâmetros de tratamento, tais como o percentual de gás portador de carbono a ser utilizado, resistência ao desgaste, espessura resultante da camada de nitretos e composição de fases. Tendo isto em vista, o presente estudo visa avaliar a resposta a nitrocarbonetação a plasma de dois aços, HSX 130HD e HSX 130HD XTP® - *Xtreme Performance Technology* ®. Ambos são considerados aços bainíticos de resfriamento contínuo com a mesma composição química, porém o segundo possui pós-processamento termomecânico que lhe garante uma microestrutura mais refinada. Os materiais foram tratados a plasma na temperatura de 500 °C durante 6 h, com o emprego de diferentes quantidades de CH₄, 0% (nitretação, utilizada como referência), 3% e 5% (nitrocarbonetação) em atmosfera contendo 75% de N₂ e H₂ em balanço. As amostras foram analisadas quanto à microestrutura, rugosidade, dureza, composição química, desgaste e coeficiente de atrito. Associados ao aumento de CH₄, os resultados mostraram redução da espessura da camada branca, aumento da dureza superficial, da rugosidade e maior formação da fase Fe₂₋₃N para os dois aços. Houve formação de Fe₃C e menor desgaste para amostras do aço HSX 130HD XTP® tratado com 5% de CH₄ e menor coeficiente de atrito para o mesmo aço tratado com 3% de CH₄. Conclui-se que a nitrocarbonetação a plasma é uma alternativa viável para os aços estudados.

Palavras-chave: Nitrocarbonetação a plasma; Aços bainíticos de resfriamento contínuo, XTP®; Desgaste.

ABSTRACT

Continuous cooling bainitic steels have been studied recently due to their high toughness and mechanical strength when compared to conventional steels, even without subsequent heat treatments. When combined with thermochemical plasma nitriding, it is possible to achieve high surface hardness and wear resistance required for industrial applications. Hence, it's feasible to reduce processing steps and production costs compared to traditional processing routes for low and medium carbon steels. However, there is still room for further research into other plasma treatments for this alloy. One of the treatments of interest is plasma nitrocarburizing, but information such as the quantity of carbon carrier gas to be used, wear resistance, the resulting thickness of the nitride layer and phases is unknown for this class of steel. Based on those circumstances, this study aims to evaluate the response to plasma nitrocarburizing of two steels, HSX 130HD and HSX 130HD XTP® - *Xtreme Performance Technology*®. Both are considered continuously cooled bainitic steels with the same chemical composition, but the latter has a thermomechanical post-processing that promotes a more refined microstructure. The materials were plasma treated at a temperature of 500 °C for 6 hours, using different amounts of CH₄, 0% (used as a reference), 3% and 5% (nitrocarburizing) in an atmosphere containing 75% N₂ and H₂ in balance. Samples were analyzed for concerning microstructure, roughness, hardness, chemical composition, wear and friction coefficient. Associated with an increase in CH₄, the results showed a reduction in thickness of the white layer, an increase in surface hardness, roughness and greater formation of the Fe₂-₃N phase for both steels. Formation of Fe₃C and lower wear was identified for samples of HSX 130HD XTP® steel treated with 5% CH₄ and a lower friction coefficient was found for the same steel treated with 3% CH₄. Plasma nitrocarburizing proved to be viable for both steels studied.

Keywords: Plasma nitrocarburizing, Continuous cooling bainitic steels, XTP®, Wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de processamento para a) aços convencionais e b) para aços bainíticos avançados de uma engrenagem cilíndrica.	21
Figura 2 - Classificação dos aços tendo em vista o alongamento em função do limite de escoamento. A estrela indica a liga HSX 130HD.	23
Figura 3 - Curva CCT para o aço HSX 130HD.	24
Figura 4 - Representação simplificada da microestrutura bainítica a) granular e b) ripada livre de carbonetos.	25
Figura 5 - Microscopia óptica da microestrutura bainítica granular. CGA indica o contorno de grão prévio austenítico.	26
Figura 6 - Diferenciação entre bainita granular a) e c) e bainita em ripas b) e d) via MEV e MET, respectivamente.	27
Figura 7 - Diferentes morfologias identificadas para o constituinte M/A em decorrência da variação da taxa de resfriamento.	28
Figura 8 - Processo XTP®.	29
Figura 9 - Diagrama de fases para nitretos de ferro.	32
Figura 10 - Etapas da formação da camada branca durante a nitretação do ferro abaixo de 592 °C.	32
Figura 11 - Formação de camada branca, agulhas de γ' -Fe ₄ N e nitretos dispersos ao longo da zona de difusão de um aço IF.	33
Figura 12 - Composição da camada branca para diferentes concentrações de N ₂ para o aço HSX 130HD.	34
Figura 13 - Seção isotérmica do diagrama de fases F-N-C para 570 °C.	35
Figura 14 - Etapas de crescimento da camada branca durante a nitrocarbonetação do ferro abaixo de 592 °C.	36
Figura 15 - Distribuição das fases de nitretos ao longo da camada de compostos.	37
Figura 16 - Camada de compostos após tratamento de nitrocarbonetação em ferro puro.	39
Figura 17 - Desgaste adesivo.	41
Figura 18 - Desgaste abrasivo.	42
Figura 19 - Coeficiente de atrito para diferentes condições de tratamento a) e presença de delaminação, micro trincas e deposição de material do contra corpo após ensaio <i>reciprocating</i>	44
Figura 20 - Crateras formadas após calo teste para aço AISI 4140 (a) não tratado, nitretado a plasma por 1h (b), 2h (c) e 3h (d).	44
Figura 21 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.	46
Figura 22 - Morfologia dos aços utilizados na condição inicial.	48
Figura 23 - Desenho esquemático dos componentes do forno de tratamento a plasma.	49
Figura 24 - Amostras durante tratamento a plasma.	50
Figura 25- Orientação das medidas de rugosidade.	51
Figura 26 - Representação gráfica do parâmetro Rz.	51
Figura 27 - Representação do corte e embutimento das amostras.	52
Figura 28 - Disposição das indentações no perfil de microdureza.	53
Figura 29 - Princípio do teste de indentação VDI 3198.	54
Figura 30 - Desenho esquemático dos componentes do teste a) e equipamento disponível no LdTM b).	55

Figura 31 - Diagrama esquemático de um tribômetro.....	56
Figura 32 - Representação da trilha de desgaste gerada pelo ensaio <i>reciprocating</i> e região de análise.	58
Figura 33 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HSX e XTP.	59
Figura 34 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HN75 e XN75 após tratamento.	60
Figura 35 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HNC3 e XNC3 após tratamento.	61
Figura 36 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HNC5 e XNC5 após tratamento.	61
Figura 37 - Espessura da camada branca para as condições de tratamento.....	62
Figura 38 - MEVs dos aços HSX (esquerda) e XTP (direita) na condição inicial.	63
Figura 39 - MEV da camada formada para HN75 indicando a presença de porosidades.	63
Figura 40 - MEVs da seção transversal das amostras HN75, XN75, HNC3, XNC3, HNC5 e XNC5.	64
Figura 41 - R_a para as diferentes condições testadas.	65
Figura 42 - R_z para as diferentes condições testadas.	65
Figura 43 - Perfis de microdureza para a) HN75, b) XN75, c) HNC3, d) XNC3, e) HNC5 e f) XNC5.	67
Figura 44 - Microdureza superficial Vickers para diferentes cargas.	68
Figura 45 - Dureza HRC de núcleo para as diferentes condições testadas.	69
Figura 46 - Indentações Rockwell C na superfície de amostras tratadas e formação de trincas superficiais indicadas pelas setas.	70
Figura 47 - Difratomogramas para os aços na condição inicial em a) e aproximação para os ângulos 40° a 100° (2θ) em b).	71
Figura 48- Difratomogramas para as condições HSX, HN75, HNC3 e HNC5 em a) e aproximação para os ângulos 40° a 60° (2θ) em b).	71
Figura 49 - Difratomogramas para as condições XTP, XN75, XNC3 e XNC5. Fonte: Autor (2024).	73
Figura 50 - Difratomogramas para XN75, XNC3 e XNC5 com aproximação para os ângulos 40° a 60° (2θ).	73
Figura 51 - Crateras formadas após calo teste para as três diferentes distâncias de ensaios: 15, 60 e 100 m, respectivamente.	74
Figura 52 - Resultados do volume desgastado para os ensaios de micro abrasão (calo teste).....	75
Figura 53 - Profundidade de cratera formados nos ensaios de micro abrasão (calo teste).	76
Figura 54 - Metalografias das crateras de 100 m atacadas com Nital 2%.	76
Figura 55 - Coeficiente de micro abrasão para as diferentes condições ensaiadas.	77
Figura 56 - MEVs das trilhas de desgaste de das amostras HSX, HN75, HNC3 e HNC5.	78
Figura 57 - MEVs das trilhas de desgaste de das amostras XTP, XN75, XNC3 e XNC5.	79
Figura 58 - Volume desgastado de trilha a) e esfera b) para as diferentes condições do ensaio <i>reciprocating</i>	81

Figura 59 - COF para as diferentes condições testadas nos três tempos de ensaio <i>reciprocating</i>	82
Figura 60 - Comparação entre COFs para os dois substratos em diferentes condições de tratamento. Ensaios de 30 minutos.	83
Figura 61 - Comparação entre os COFs de todas as condições testadas para 30 minutos do ensaio <i>reciprocating</i>	83
Figura 62 - MEVs das superfícies das amostras XNC3 e XNC5.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga HSX 130HD.	22
Tabela 2 - Nomenclatura utilizadas para as condições testadas.	47
Tabela 3 - Composição química dos aços HSX e XTP (% em peso).	47
Tabela 4 - Parâmetros de Tratamento	50
Tabela 5 - Valores de profundidade da zona de difusão e microdureza superficial extraídas dos perfis de microdureza para as condições testadas.	66
Tabela 6 - Resultados da análise de EDS para as trilhas das amostras desgastadas e esfera de alumina.	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AHSS	<i>Advanced High-Strength Steels</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BG	Bainita Granular
BR	Bainita em Ripas
BRAGECRIM	<i>Brazilian-German Collaborative Research Initiative on manufacturing Technology</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CCT	<i>Continuous Cooling Transformation</i>
CEOMAT	Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais
CFC	Cúbico de Faces Centradas
CGA	Contorno de Grão prévio Austenítico
CI	Condição Inicial
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
COF	Coefficiente de atrito
CP	<i>Complex Phase steel</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DP	<i>Dual Phase steel</i>
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
FB	Ferrita Bainítica
FP	Ferrita Pró-eutetóide
HC	Hexagonal Compacto
HRC	Dureza Rockwell C
HSLA	<i>High-Strength Low-Alloy steel</i>
HV	Microdureza Vickers
IF	<i>Interstitial Free steel</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAFUN	Laboratório de Fundição
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LS&TC	Laboratório de Soldagem e Técnicas Conexas
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica
LE	Limite de Escoamento
LR	Limite de Resistência
M/A	Martensita/Austenita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
N75	Nitretação a plasma (75% de N ₂)
NC3	Nitrocarbonetação a plasma (3% de CH ₄)
NC5	Nitrocarbonetação a plasma (5% de CH ₄)
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
SAE	<i>Society of American Engineers</i>
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity steel</i>
TWIP	<i>Twinning-Induced Plasticity steel</i>

UFRGS
VDI
XTP®

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Verein Deutscher Ingenieure
Xtreme Performance Technology

LISTA DE SÍMBOLOS

(hkl)	Índices de Miller
A	Área média das trilhas de desgaste
$A5$	Alongamento
A_{C1}	Temperatura de início da transformação austenítica
A_{C3}	Temperatura final da transformação austenítica
A_{r3}	Temperatura de início da transformação austenítica
B_s	Temperatura de início da bainita
D	Diâmetro da região desgastada da esfera no ensaio <i>reciprocating</i>
f	Frequência
$Fe-\alpha$	Ferrita
$Fe-\gamma$	Austenita
h	Altura
K	Coefficiente de micro abrasão
L	Comprimento de trilha
M_s	Temperatura de início da martensita
R	Raio
Ra	Rugosidade média
Rz	Valor correspondente a soma da altura do maior pico e profundidade do menor vale dentro do comprimento analisado
t	Tempo
V_f	Volume desgastado da trilha
V_p	Volume desgastado da esfera durante ensaio <i>reciprocating</i>
V_t	Volume desgastado da cratera
X	Distância de deslizamento no ensaio <i>reciprocating</i>
α''	Fase de nitretos $Fe_{12}N_2$
γ'	Fase de nitretos Fe_4N
ε	Fase de (carbo)nitretos $Fe_{2-3}(C)N$
θ	Metade do ângulo de difração
\emptyset	Diâmetro

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	16
SUMÁRIO	17
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo geral	20
1.2 Estrutura do trabalho	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Aços bainíticos de resfriamento contínuo	21
2.2 Microestrutura	24
2.3 XTP® - <i>Xtreme Performance Technology</i>	29
2.4 Nitretação a plasma	30
2.5 Nitrocarbonetação a plasma	35
2.6 Tribologia	39
2.6.1 Desgaste Adesivo	41
2.6.2 Desgaste Abrasivo	41
2.6.3 Delaminação	42
2.6.4 Desgaste corrosivo/oxidativo	42
2.6.5 Atrito e Desgaste Após Tratamentos a Plasma	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Caracterização inicial	47
3.2 Parâmetros de tratamentos	48
3.3 Avaliação da rugosidade	50
3.4 Análise morfológica	51
3.5 Ensaio de dureza	52
3.5.1 Perfil de microdureza Vickers	52
3.5.2 Microdureza superficial Vickers	53
3.5.3 Dureza de núcleo	53
3.5.4 Adesão da camada – VDI 3198	53
3.6 Análise de fases	54
3.7 Ensaio de micro abrasão - calo teste	54
3.8 Avaliação de desgaste via ensaio <i>reciprocating</i>	56

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO PRELIMINAR.....	59
4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	59
4.1.1 Condição inicial.....	59
4.1.2 Nitretação a plasma - N75.....	60
4.1.3 Nitrocarbonetação a plasma com 3% de CH ₄ - NC3.....	60
4.1.4 Nitrocarbonetação a plasma com 5% de CH ₄ - NC5.....	61
4.1.5 Medição da espessura da camada branca.....	61
4.2 MEV.....	62
4.2.1 Condição inicial.....	62
4.2.2 Tratamentos a plasma.....	63
4.3 RUGOSIDADE.....	65
4.4 DUREZA.....	66
4.4.1 Perfis de microdureza Vickers.....	66
4.4.2 Microdureza superficial Vickers.....	68
4.4.3 Dureza de núcleo.....	69
4.4.4 Avaliação de adesão de camada.....	69
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	70
4.5.1 Análise de fases para a condição inicial.....	70
4.5.2 Análise de fases para o aço HSX tratado.....	71
4.5.3 Análise de fases para o aço XTP tratado.....	72
4.6 CALO TESTE.....	73
4.7 <i>RECIPROCATING</i>	77
4.7.1 MEVs das trilhas de desgaste.....	77
4.7.2 EDS das trilhas e esfera.....	79
4.7.3 Volume desgastados das trilhas.....	80
4.7.4 Coeficiente de atrito cinético.....	82
5. DISCUSSÃO GERAL.....	84
5.1 CAMADA NITRETADA.....	84
5.2 RUGOSIDADE.....	85
5.3 DUREZA.....	86
5.4 DESGASTE.....	87
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
8. REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

A busca por uma rota de fabricação de menor custo energético e menor impacto ambiental é de suma importância para o setor industrial. Por este motivo, aços bainíticos de resfriamento contínuo surgem como uma alternativa promissora, pois possibilitam redução de etapas de reaquecimento após forjamento aliado a excelentes propriedades mecânicas, propiciando aumento da eficiência energética para a cadeia de produção de componentes mecânicos (DALCIN *et al.*, 2020a; MENEZES, 2021). Porém, em determinadas aplicações, suas propriedades superficiais devem ser aprimoradas e processos como a nitretação a plasma apresentam grande potencial para esta liga, mantendo uma rota de manufatura eficiente (MENEZES, 2021) ao promover aumento de dureza superficial (ROCHA, 2000), indução de tensões residuais superficiais compressivas, pouca influência sobre a dureza de núcleo (DALCIN *et al.*, 2020b) e aumento da resistência à corrosão (BASSO *et al.*, 2009).

Apesar de os tratamentos termoquímicos serem vastamente estudados, ainda há espaço para novas investigações envolvendo a utilização de novos aços e sua resposta a diferentes atmosferas de tratamento e suas influências sobre as propriedades finais do material, em especial para o aço bainítico de resfriamento contínuo HSX 130HD (DIN 18MnCrSiMo6-4). Um dos tratamentos de interesse é a nitrocarbonetação a plasma, que consiste na adição de baixos percentuais de CH₄ (ou outro gás contendo carbono, como CO₂) na atmosfera de nitretação. A nitrocarbonetação é um tratamento termoquímico de grande valia para a modificação superficial de materiais metálicos, pois permite a difusão de nitrogênio e carbono (FONTES *et al.*, 2019) com o objetivo de produzir uma camada com boa performance tribológica e resistência ao desgaste (SOMERS, 2013; TOTTEN, 2006). A técnica já se demonstrou eficiente para aplicação em diferentes ligas, permitindo menores espessuras de camada branca, menor porosidade e maior dureza em relação a condições de tratamento semelhantes sem adição de CH₄ (SKONIESKI, 2008).

Dado o contexto, o presente estudo busca avaliar a resposta à nitrocarbonetação a plasma dos aços bainíticos de resfriamento contínuo HSX 130HD e HSX 130HD XTP® - *Xtreme Performance Technology*®. A principal diferença entre os dois aços é o refinamento microestrutural gerado pelo pós-processamento termomecânico XTP®. O refinamento microestrutural pode contribuir para maior formação de camadas superficiais durante tratamentos a plasma (AIZAWA *et al.*, 2019). Os materiais foram tratados com tempo e temperatura fixos de 500 °C e 6 h e três diferentes quantidades de CH₄ (0, 3 e 5%) em atmosfera contendo 75% de N₂ e H₂ em balanço. As amostras foram analisadas

como recebidas e após tratamentos superficiais quanto à microestrutura, rugosidade, dureza, composição química, desgaste e coeficiente de atrito.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a resposta dos aços HSX 130HD e HSX 130HD XTP® a tratamentos superficiais de nitretação e nitrocarbonetação a plasma, verificando a modificação da morfologia formada na superfície, variação de dureza superficial e de núcleo, formação de fases na camada branca e avaliação da resistência ao desgaste.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho foi dividido em 5 tópicos, realizando inicialmente uma revisão bibliográfica sobre os temas, envolvendo os objetivos e justificativa explicitados anteriormente. Inicialmente são apresentados os materiais utilizados, a classe de aços a que pertencem, principais características mecânicas e metalúrgicas. Na sequência são abordados os tratamentos a plasma, os principais parâmetros de processo e algumas aplicações em aços bainíticos de resfriamento contínuo. Por fim, o tema apresentado é o desgaste e o comportamento de aços tratados a plasma em diferentes ensaios tribológicos, com base em informações reportadas pela literatura.

O terceiro tópico descreve os materiais e métodos utilizados para cumprir os objetivos descritos. Inicialmente foi realizada uma caracterização dos aços na condição inicial e após cada um dos diferentes tratamentos, finalizando com avaliações de desgaste.

Em seguida foram apresentados os resultados para cada ensaio descrito no tópico anterior para todas as condições testadas, com breves explanações dos resultados. As relações dos resultados com a literatura e correlações entre os mesmos foram apresentados no tópico de discussão geral, para que, as evidências então encontradas e já relatadas no tópico de resultados pudessem ser então discutidas e utilizadas em conjunto para formulação das futuras conclusões.

As principais conclusões alcançadas com este trabalho, são resumidas no tópico de conclusões. Para terminar, são apresentadas as referências utilizadas ao longo de todo o trabalho.

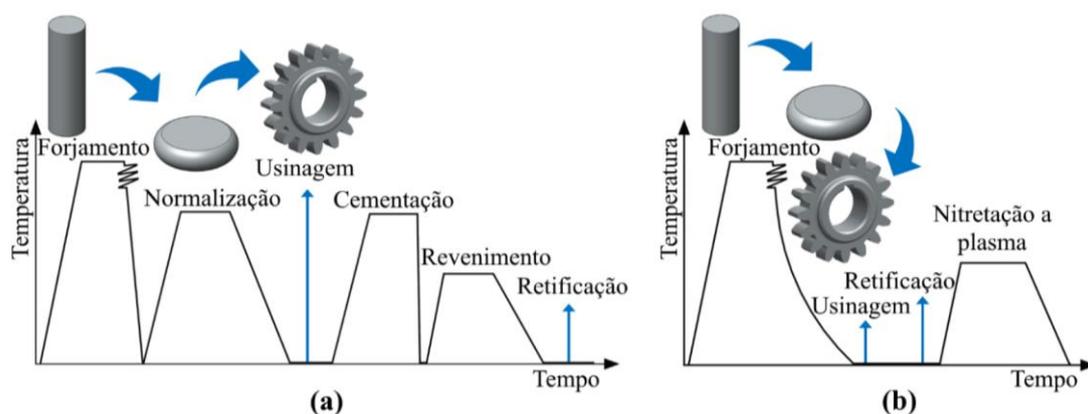
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo versará sobre aços bainíticos livres de carbonetos, principais elementos de liga e suas funções, microestruturas características e uma descrição em linhas gerais sobre o pós-processamento XTP® (*Xtreme Performance Technology*) aplicado em um dos materiais utilizado neste trabalho. Também serão abordados os tratamentos a plasma, primeiramente descrevendo conceitos fundamentais sobre nitretação a plasma e em um segundo momento sobre a nitrocarbonetação a plasma, para então finalizar com mecanismos de desgaste.

2.1 Aços bainíticos de resfriamento contínuo

Aços bainíticos de resfriamento contínuo são utilizados como uma alternativa aos aços perlíticos-ferríticos uma vez que não necessitam de tratamentos térmicos como têmpera e revenimento após o processo de laminação e/ou forjamento a quente para atingir propriedades mecânicas semelhantes (SOURMAIL, 2017). A aplicação destes aços possibilita a modificação e redução de etapas durante a fabricação de componentes forjados (CASTRO *et al.*, 2021; SILVEIRA *et al.*, 2020) proporcionando redução de consumo energético (MENEZES, 2021). Na Figura 1 é apresentada uma comparação entre uma rota de fabricação típica para um aço perlítico-ferrítico (a) e uma rota proposta para um aço bainítico livre de carbonetos (HSX 130HD) (b) mostrando como o segundo possui menos processos de aquecimento após forjamento em comparação com o primeiro.

Figura 1 - Rotas de processamento para a) aços convencionais e b) para aços bainíticos avançados de uma engrenagem cilíndrica.



Fonte: MENEZES (2021)

Inicialmente o desenvolvimento de aços AHSS (*Advanced High-Strength Steels*) foi motivado pela indústria automotiva com o objetivo de redução de peso de componentes para diminuição do consumo de combustível e enquadramento em normas ambientais e de segurança. O principal alvo foi o aumento da razão entre resistência e ductibilidade (alongamento) em comparação com aços de alta resistência convencionais, para assim possuírem alta resistência mecânica sem haver grande redução da tenacidade e conformabilidade. De modo geral, AHSS são aços que possuem limite de escoamento superior a 300 MPa e limite de resistência acima de 600 MPa, sendo grande parte dessa resistência atribuída às fases e morfologias presentes nesses aços - ferrita, martensita, austenita retida e bainita - e ao efeito de encruamento (MORALES-RIVAS, 2022). Uma liga de grande interesse desta classe é o aço HSX 130HD, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 1 (TURRA 2021). Com limite de escoamento (LE) superior a 700 MPa e limite de resistência (LR) acima de 1000 MPa é considerado um aço de alta resistência.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga HSX 130HD.

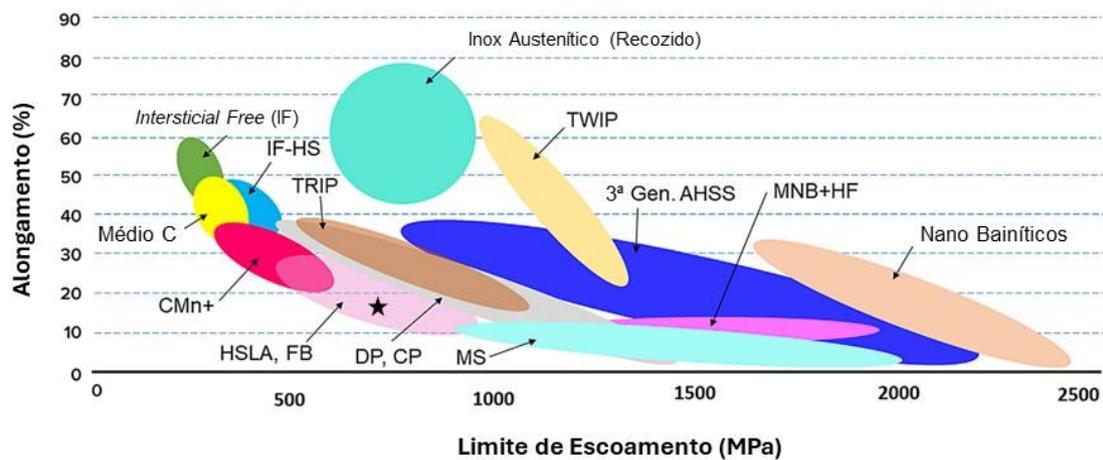
Propriedade	Aço DIN 18MnCrSiMo6-4 (Bainítico)
TGA (μm)	24 \pm 2
LE (MPa)	715 \pm 8
LR (MPa)	1005 \pm 1
A5 (%)	17 \pm 1
RA (%)	44 \pm 1
Dureza (HV30)	325 \pm 6
Microestrutura	FB+M/A+FP

Fonte: Adaptado de TURRA (2021).

É possível observar esta relação entre limite de escoamento e alongamento na Figura 2 para diferentes classes de AHSS. A primeira geração contempla aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), DP (*Dual Phase*), CP (*Complex Phase*), HSLA (*High Strength Low Alloy*), MS (*Martensitic*), FB (*Ferrite and Bainite*). A segunda geração aços TWIP (*Twinning-Induced Plasticity*) e a terceira geração aços TRIP com médio teor de Mn (LEE; HAN, 2015). Dentro deste contexto, ainda estão em desenvolvimento novas tecnologias para refinamento microestrutural de aços laminados a quente, como o processo termomecânico XTP®. Ao controlar o tamanho de grão desta classe de aços é possível modificar propriedades mecânicas como o limite de escoamento,

tenacidade ao impacto e ductibilidade (BURDA *et al.*, 2022). Este processo será tratado com mais detalhamento no item 2.3.

Figura 2 - Classificação dos aços tendo em vista o alongamento em função do limite de escoamento. A estrela indica a liga HSX 130HD.



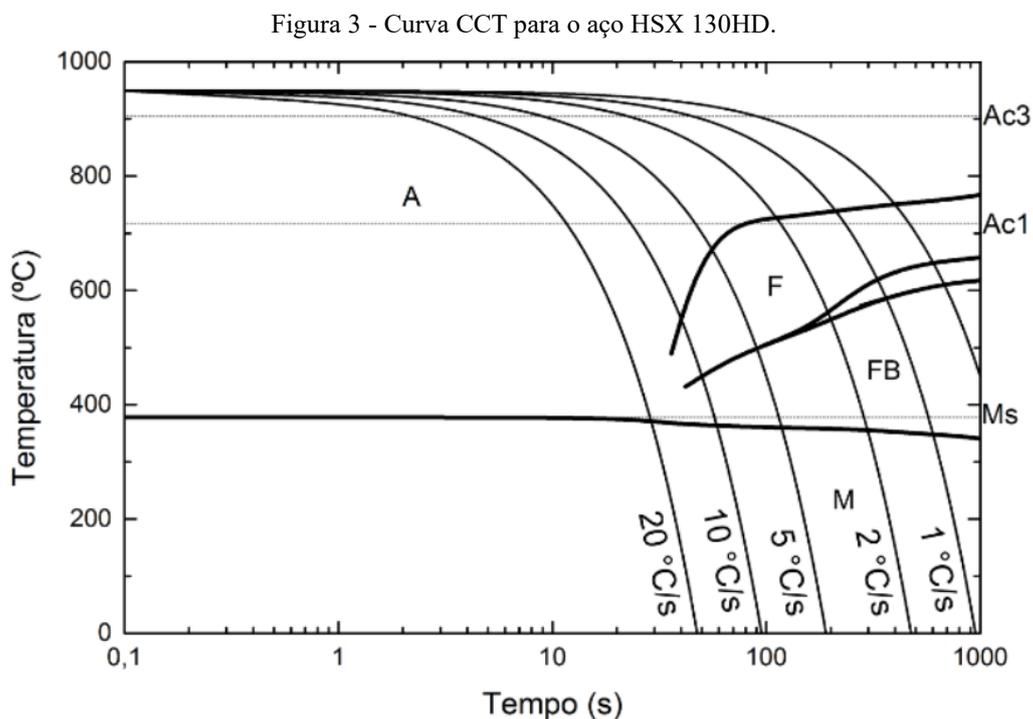
Fonte: Adaptado de KUMAR; SINGH (2021).

Uma das principais características do aço HSX 130HD é a formação da microestrutura bainítica livre de carbonetos após resfriamento contínuo (TURRA, 2021). Aços bainíticos de resfriamento contínuo são formados, basicamente, pelo sistema Fe-C-Mn-Si e podem conter outros elementos de liga como Cr e Mo (MORALES-RIVAS, 2022). Esta combinação possui grande potencial, uma vez que gera boas propriedades mecânicas e há possibilidade para uma economia circular pela fácil reciclagem destas ligas (MORALES-RIVAS, 2022).

A presença de carbonetos em aços pode ser deletéria devido à possibilidade de nucleação vazios e formação de trincas, portanto ligas contendo apenas ferrita e austenita retida apresentam um grande potencial. Quando silício é adicionado em quantidades suficientes, pode suprimir a formação destes carbonetos frágeis, típicos da transformação bainítica em aços convencionais (BHADESHIA; EDMONDS, 1983; QIAN *et al.*, 2012). Com o aumento da quantidade de silício na liga há redução da cinética da transformação bainítica, já que o aumento de concentração do elemento inibe a formação de carbonetos e estabiliza a austenita retida em filmes, após resfriamento contínuo (TIAN *et al.*, 2019). Alumínio também pode ser utilizado para evitar a precipitação de carbonetos em aços bainíticos, porém é mais caro quando comparado ao silício e sua adição ao aço fundido pode apresentar riscos para os operadores (HASAN *et al.*, 2020).

Outros elementos como Cr e Mn são adicionados, uma vez que possibilitam aumento suficiente da temperabilidade, além de serem os elementos de liga de menor custo que propiciam este efeito. Assim, durante o resfriamento contínuo, promovem a formação bainítica (HASAN *et al.*, 2020). Molibdênio atua na redução das temperaturas de início da transformação bainítica, proporcionando finas ripas de bainita ferrítica (MORALES-RIVAS, 2022).

Desta forma, é possível obter um aço contendo ferrita pró-eutetóide e bainita livre de carbonetos a partir do resfriamento contínuo. De acordo com o diagrama CCT (*Continuous Cooling Transformation* – transformação sob resfriamento contínuo) para o aço HSX 130HD (Figura 3) após aquecimento e formação de austenita (A) e resfriamento em ar calmo, com taxa de resfriamento em torno de 1 °C/s há formação de ferrita pró-eutetóide (F), ferrita bainítica (FB) e martensita (M).



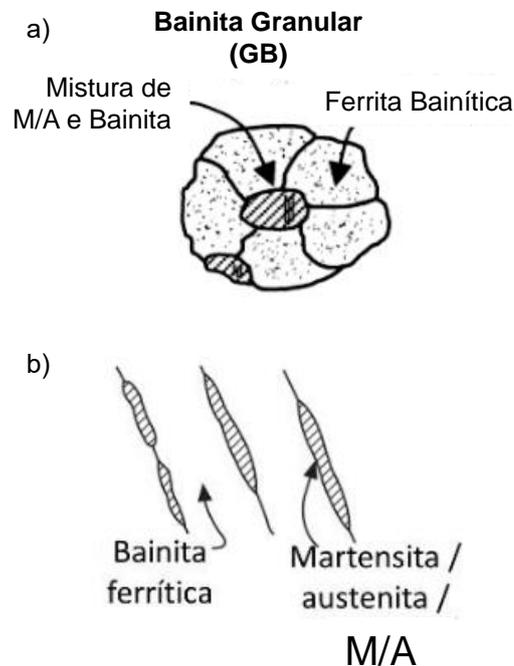
Fonte: TURRA (2021).

2.2 Microestrutura

Diferente de aços bainíticos convencionais que apresentam microestruturas formadas por bainita superior e/ou inferior, os aços bainíticos livres de carbonetos formam majoritariamente, após o resfriamento contínuo, bainita granular e ferrita pró-

eutetóide podendo conter ainda bainita em ripas (BHADESHIA, 2018) representadas esquematicamente na Figura 4.

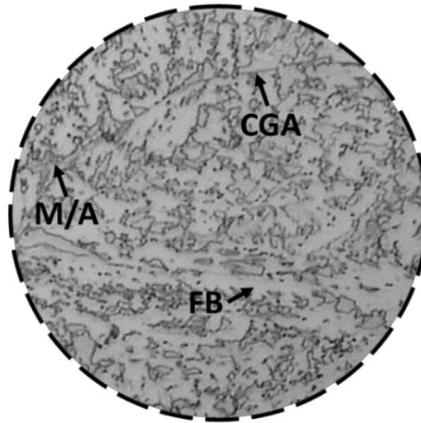
Figura 4 - Representação simplificada da microestrutura bainítica a) granula e b) ripada livre de carbonetos.



Fonte: Adaptado de ZAJAC; SCHIWINN; TACKE (2005) (a) e CABALLERO *et al.* (2012) (b).

A bainita granular é composta por ferrita irregular em formato de grãos e uma segunda fase localizada entre estes grãos de ferrita (Figura 5). Ela foi identificada no início da década de 1950, encontrada em aços de baixo carbono resfriados continuamente, apresentando uma microestrutura descrita como placas grosseiras e de aspecto quase granular juntas de ilhas de austenita retida e martensita, sendo comum devido ao resfriamento natural de grandes estruturas de aço. A partir de investigações mais aprofundadas, descobriu-se que essas placas são, na verdade, feixes de ferrita bainítica (FB) com pequenas regiões de austenita entre as subunidades, não visíveis via microscopia óptica. Uma das principais características da bainita granular é a ausência de carbonetos, uma vez que o carbono que é particionado durante a formação da ferrita bainítica para a austenita, que é então estabilizada como austenita retida. Portanto a microestrutura final pode conter diferentes fases oriundas de transformações austeníticas, como ferrita, austenita e martensita (M/A), estas fortemente influenciadas pelos elementos de liga presentes no aço (ZAJAC; SCHIWINN; TACKE, 2005; BHADESHIA, 2018; MORALES-RIVAS, 2022).

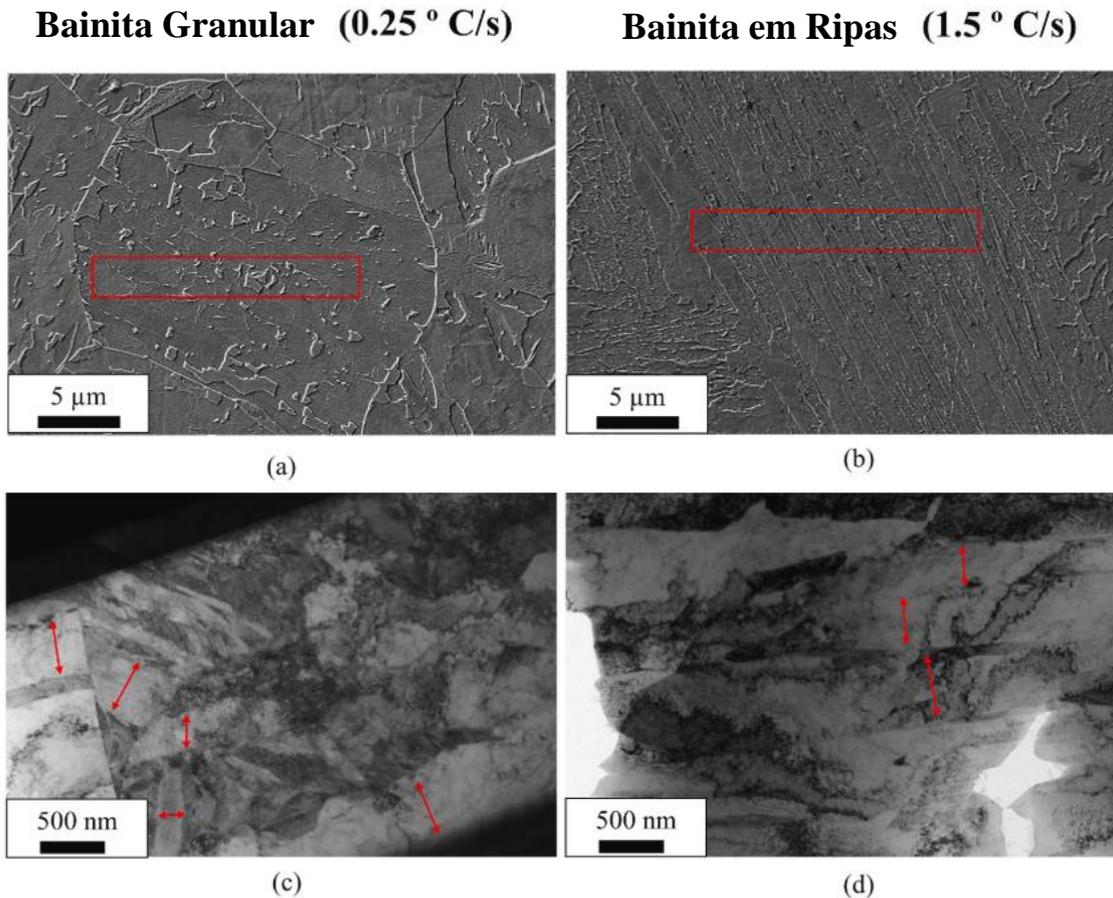
Figura 5 - Microscopia óptica da microestrutura bainítica granular. CGA indica o contorno de grão prévio austenítico.



Fonte: TURRA (2021).

Outra definição é a classificação dada pelo *Bainite Research Committee of Iron and Steel Institute of Japan* (Comite de Pesquisa sobre Bainita do Instituto de Ferro e Aço do Japão) na qual a bainita granular (também chamada de ferrita granular) é definida como feixes de cristais ferríticos alongados, com baixos ângulos de desorientação entre si e alta densidade de discordância que possuem ilhas de M/A com alto carbono, aproximadamente equiaxiais (DE-CASTRO *et al.*, 2022 apud ARAKI *et al.*, 1992). Assim, com baixas magnificações, a bainita granular aparenta possuir ferrita semi-equiaxial com ilhas de M/A. Porém a bainita granular é, na verdade, formada por feixes de ferrita bainítica (DE-CASTRO *et al.*, 2022). O mesmo instituto ainda define a bainita em ripas como uma microestrutura constituída de ripas de ferrita amplamente deslocadas por contornos de grão de baixo ângulo e M/A entrelaçados entre elas, semelhante à bainita superior, mas livre de carbonetos. Na Figura 6 é possível observar com maior detalhamento as microestruturas bainíticas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os feixes de ferrita bainítica via microscopia eletrônica de transmissão (MET), identificando as ripas das morfologias por setas vermelhas. A bainita em ripas livre de carbonetos é formada por mecanismos metalúrgicos semelhantes à bainita granular, porém a primeira possui diferenças fundamentais em relação à segunda (DE-CASTRO *et al.*, 2022).

Figura 6 - Diferenciação entre bainita granular a) e c) e bainita em ripas b) e d) via MEV e MET, respectivamente.

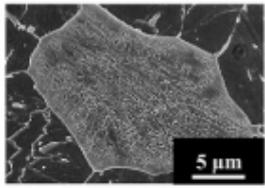
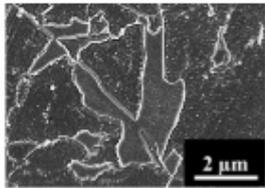
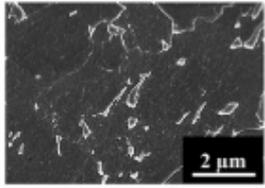
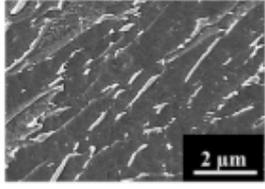
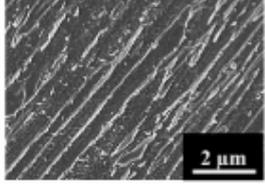


Fonte: Adaptado de DE-CASTRO *et al.*, (2022).

Ainda no estudo de De-Castro *et al.*, (2022), foi avaliado o impacto de diferentes taxas de resfriamento sobre a microestrutura bainítica de em aço micro ligado com baixo teor de carbono. Foi mostrado que a morfologia do constituinte M/A varia dependendo da taxa de resfriamento empregada, podendo apresentar grandes grãos isolados, blocos grosseiros, grãos finos e filmes longos ou curtos dispersos na matriz ferrítica ou ao longo do contorno de grão prévio austenítico para 0,25 °C/s. Com o aumento da taxa de resfriamento para 0,5 °C/s, a formação de filmes curtos foi mais frequente e houve redução da quantidade de grãos e blocos de M/A. Em 1 °C/s a morfologia predominantemente encontrada foram filmes pequenos e grãos finos, não mais sendo encontrados grãos ou blocos de M/A ao longo do contorno de grão prévio austenítico. Para as maiores taxas de resfriamento testadas (1,5 e 2 °C/s), houve aumento da proporção

de filmes de M/A e diminuição de grãos finos, acompanhado do aumento do comprimento desses filmes (Figura 7), gerando uma morfologia de bainita em ripas.

Figura 7 – Diferentes morfologias identificadas para o constituinte M/A em decorrência da variação da taxa de resfriamento.

	Tipo de M/A	Taxa de resfriamento	Área
	Grãos Grandes de M/A	Baixa	$> 100 \mu\text{m}^2$
	Blocos Grosseiros de M/A	Baixa	$\sim 5 - 30 \mu\text{m}^2$
	Grãos finos de M/A	Baixa/Média	$\sim 0,1 - 3 \mu\text{m}^2$
	Filmes pequenos de M/A	Média/Alta	$\sim 0,1 - 3 \mu\text{m}^2$
	Filmes longos de M/A	Alta	$\sim 0,5 - 5 \mu\text{m}^2$

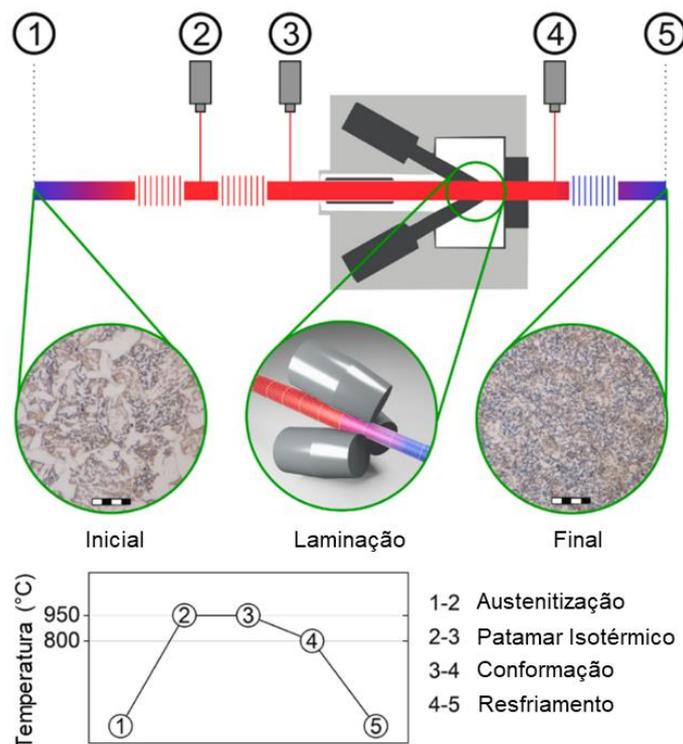
Fonte: Adaptado de DE-CASTRO *et al.*, (2022).

Jia *et al.*, (2020) também estudaram o efeito de diferentes taxas de resfriamento na formação de bainita granular e em ripas para aços utilizados em tubulações. Com a diminuição da taxa de resfriamento contínuo de 60 °C/s para 5-10 °C/s a ferrita bainita que possuía uma estrutura ripada passou a apresentar grandes grãos semi-equiaxiais. Efeito semelhante ao relatado anteriormente.

2.3 XTP® - Xtreme Performance Technology

O processo XTP® é uma nova tecnologia de laminação a quente, cujos parâmetros não são totalmente divulgados por motivos de propriedade intelectual, que consiste em aplicar uma alta deformação durante a laminação a quente de um aço, causando um refinamento no tamanho de grão austenítico (BURDA *et al.*, 2022). Um esquema simplificado do processo XTP® é apresentado na Figura 8 para o aço 13MnSiCr7 estudado por Burda *et al.*, (2022). A primeira etapa do processo consiste no aquecimento indutivo de uma barra até uma temperatura de austenitização próxima de 950 °C (1), mantendo um patamar isotérmico para tornar a temperatura homogênea ao longo de toda a barra (2). Em seguida é realizada a laminação cruzada a quente, utilizando três rolos cônicos cruzados, que promove o refino de grão devido a alta deformação aplicada durante a laminação (3) a (4). Após a laminação, a barra ainda se encontra em altas temperaturas (4) e então passa por um rápido resfriamento à água (200-300 l/min), representado em (5), que gera uma região rica em martensita na superfície da barra.

Figura 8 - Processo XTP®.



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

Este processo permite a redução de uma barra de 40 mm de diâmetro para 30 mm em apenas um passe de laminação. Apesar da redução do tamanho de grão, também pode

haver modificação das fases e microconstituintes do aço após o processo XTP®, no caso do aço 13MnSiCr7 é evidente a maior presença de ferrita em grãos isolados para o aço laminado de forma convencional, como é apresentado da parte esquerda da Figura 8, e após o processo XTP® nota-se a predominância de bainita granular, com ferrita bainítica em menor espessura do que inicialmente (BURDA *et al.*, 2022).

Zhao, Wynne e Palmiere (2017) estudaram o efeito do tamanho de grão austenítico na morfologia da ferrita bainítica em aço baixo carbono micro ligado. Para provocar uma redução do tamanho de grão, inicialmente as amostras de aço passaram por um tratamento de solubilização a fim de dissolver os precipitados de Nb a 1250 °C, em atmosfera controlada, por 30 ou 120 minutos aliados a diferentes graus de deformação. Em seguida, foi realizado o tratamento termomecânico composto por aquecido inicial a 1200 °C, conformado a 1100 °C, resfriado de 950 °C até 500 °C com taxa de 10 °C/s, seguido de resfriamento lento até 350 °C e por fim resfriado em água até temperatura ambiente. Para observação do tamanho de grão prévio austenítico, as amostras foram temperadas em água assim que atingiram a temperatura de 950 °C. Para menores tamanhos de grão (22,3 e 37,0 µm) foram encontradas ripas de bainita ferrítica paralelas, enquanto para maiores tamanhos de grão (52,4 e 62,8 µm) ripas não paralelas e entrelaçadas.

2.4 Nitretação a plasma

O uso de tratamentos a plasma se tornou mais popular ao longo dos anos com o maior entendimento dos fenômenos envolvidos no processo, facilidade do controle de parâmetros, benefícios ao componente tratado, segurança e baixo impacto ambiental ao substituir, principalmente, o gás amônia por nitrogênio e hidrogênio (TOTTEN, 2006). Em geral, tratamentos termoquímicos a plasma são aplicados com o objetivo de aprimorar propriedades mecânicas, tribológicas e químicas na superfície de materiais, aumentando assim sua vida em fadiga, resistência à corrosão e ao desgaste (SALAS, *et al.*, 2003). Durante a nitretação a plasma, átomos de nitrogênio são difundidos para a superfície do aço a temperaturas iguais ou inferiores a 590 °C (ainda em estado ferrítico) devido a sua afinidade química. Em altas temperaturas, os átomos de ferro ainda organizados no sistema cúbico de corpo centrado começam a vibrar, permitindo a difusão de nitrogênio para os interstícios e formação de nitretos com o ferro e elementos de liga como alumínio, cromo, molibdênio, vanádio e titânio. Esses nitretos dificultam a movimentação atômica

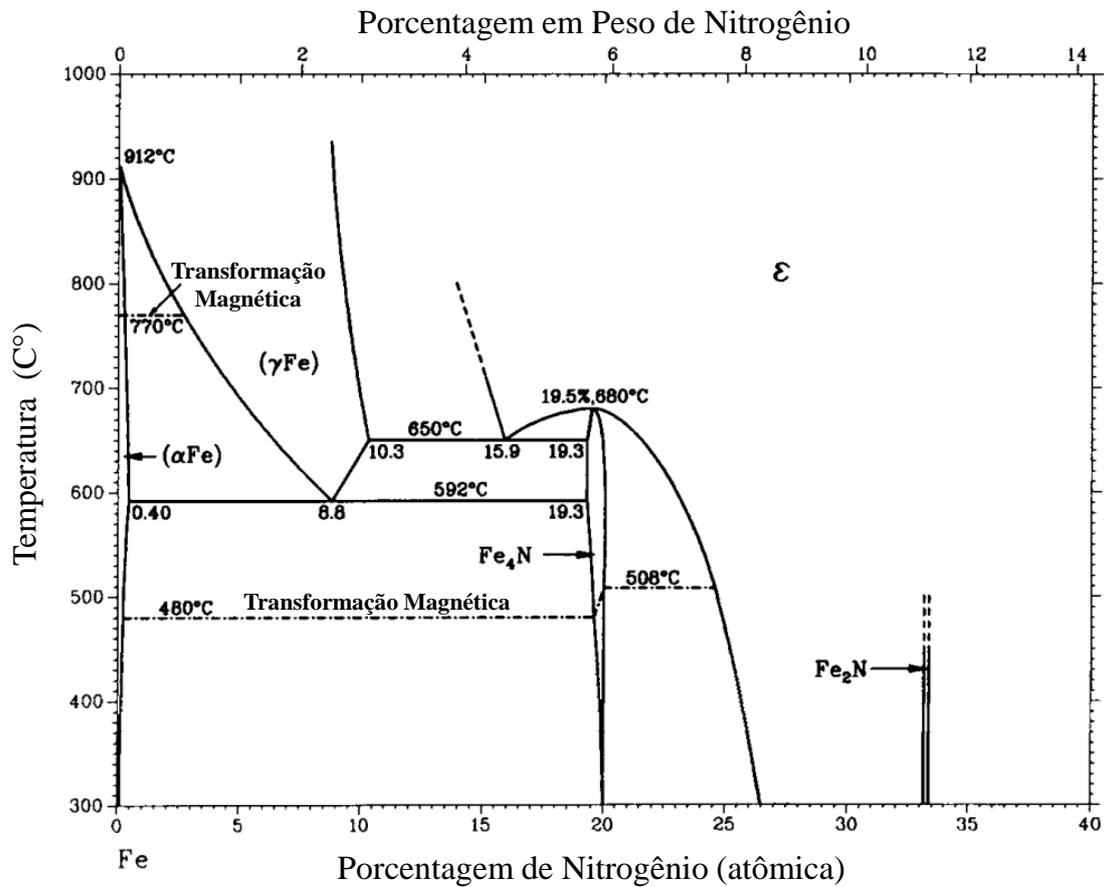
sobre os planos de escorregamento, levando ao endurecimento da camada afetada pela difusão (AGHAJANI; BEHRANGI, 2017).

A camada afetada pela difusão pode ser composta por duas regiões, a camada branca (ou camada de compostos) seguida da zona de difusão. A camada branca pode ser formada por dois tipos de nitretos ϵ -Fe₂₋₃N e/ou γ' -Fe₄N que, geralmente, tende a se formar inicialmente (ROCHA, 2000). O tempo para início da nucleação de γ' -Fe₄N depende também da temperatura de nitretação e mistura gasosa dada uma mesma pressão, tensão e densidade de corrente do processo de tratamento a plasma. Para formação de ϵ -Fe₂₋₃N, são necessários alto potencial de nitrogênio na atmosfera ou a realização do tratamento em altas temperaturas (HIRSH; CLARKE; ROCHA, 2007), como demonstra o diagrama de fases para Fe-N na parte superior da Figura 9 para 500 °C. As etapas de formação da camada branca para processos de nitretação são apresentadas na Figura 10. Inicialmente é formada γ' -Fe₄N e posteriormente ϵ -Fe₂₋₃N.

Salas *et al.*, (2003) avaliaram o desenvolvimento inicial de fases da camada branca durante a nitretação a plasma de ferro puro em atmosfera contendo 75% N₂ - 25% H₂ em 497 °C para diferentes tempos e concluíram que inicialmente há formação de agulhas superficiais de γ' -Fe₄N devido à supersaturação de nitrogênio e crescimento destas agulhas ao longo dos contornos de grão. Com o aumento do tempo de tratamento estas formações iniciais apresentam maior crescimento lateral do que em profundidade, devido a maior difusão de N na matriz ferrítica do que na fase γ' , e a formação de uma cobertura de nitretos ocorre pela formação contínua e ramificações destas agulhas. Já uma camada contínua está relacionada com o espessamento e coalescência destes nitretos.

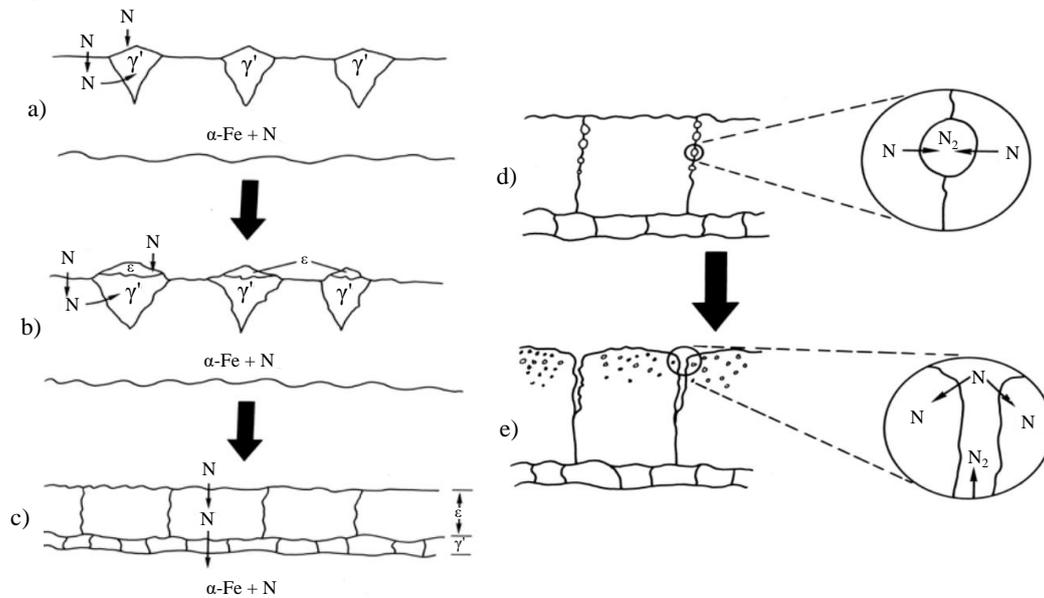
Após a nucleação de γ' -Fe₄N (Figura 10 a), ϵ -Fe₂₋₃N pode ser formada na região superior da camada (b), gerando uma camada bifásica (c) e ao longo do tratamento pode haver surgimento de porosidades (d, e). A zona de difusão consiste em elementos de liga ligados ao nitrogênio (como CrN e AlN) e/ou da matriz metálica supersaturada em nitrogênio intersticial e é responsável pelo aumento da resistência à fadiga pela indução de tensões residuais compressivas na superfície do material tratado (SOMERS, 2013). Apesar do autor relatar mecanismos básicos da formação da microestrutura para tratamentos gasosos, deixa claro que os mesmos são aplicados para tratamentos a plasma.

Figura 9 - Diagrama de fases para nitretos de ferro.



Fonte: Adaptado de WRIEDT; GOKCEN; NAFZIGER, 1987.

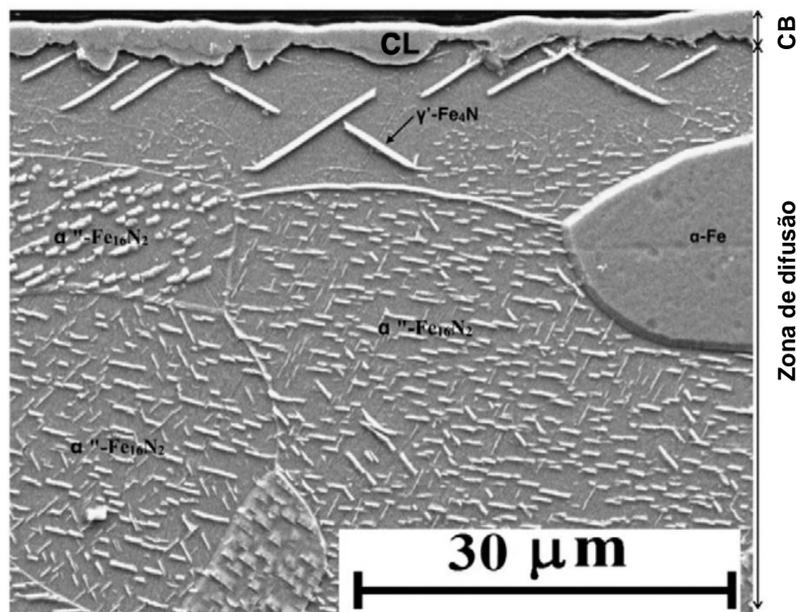
Figura 10 - Etapas da formação da camada branca durante a nitretação do ferro abaixo de 592 °C.



Fonte: Adaptado de SOMERS; MITTEMEIJER (1992).

No estudo de Manfredini, *et al.*, (2014) durante a nitretação a plasma de um aço IF (*Interstitial-free*, aços com baixos teores de elementos intersticiais) tratado a 475 °C por 4 horas atmosfera contendo 60% Ar e 40% de N₂ demonstrou de forma clara a morfologia da camada branca e zona de difusão. Foi possível observar a formação de “agulhas” de γ' -Fe₄N ligadas ou não à camada branca e formação de nitretos do tipo α'' -Fe₁₆N₂ dispersos ao longo dos grãos de ferrita (Figura 11).

Figura 11 - Formação de camada branca, agulhas de γ' -Fe₄N e nitretos dispersos ao longo da zona de difusão de um aço IF.

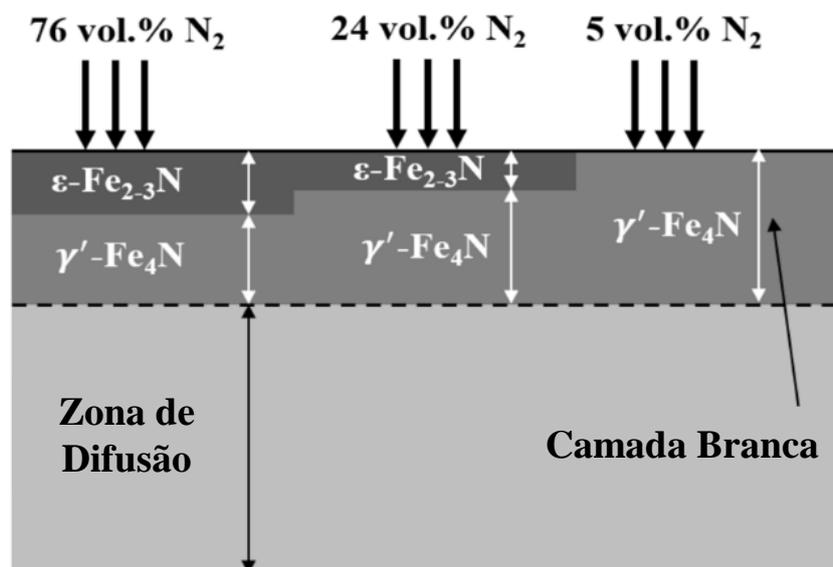


Fonte: Adaptado de MANFRIDINI *et al.*, (2014).

As “agulhas” tendem a crescer ao longo de direções cristalográficas específicas da matriz ferrítica (SALAS *et al.*, 2003). Jasiński *et al.*, (2018) caracterizaram a morfologia e estrutura de camada nitretada por diferentes métodos (gasosa, plasma direto e tela ativa) para aço puro e confirmaram a dependência da difusão de N de acordo com a orientação de planos cristalográficos, sendo preferências para os planos (101) e (001) do que (111) na zona de difusão. Ademais, a intensidade do fluxo de difusão depende do número de regiões de maior energia livre, como contornos de grãos dos planos cristalográficos com orientação preferencial. Ramos, Franco e Vieira (2019) avaliaram a influência da pressão na nitretação a plasma (80% N₂ – 20% H₂; 3 h; 410 e 440 °C) para o aço micro ligado API 5L X70 e observaram menor formação de “agulhas” para a maior pressão testada (4,6 Torr) a 410 °C e ausência das mesmas a 440 °C.

Assim, diferentes parâmetros podem afetar a formação de fases na camada superficial após tratamentos de nitretação a plasma. Dalcin *et al.*, (2022) testaram diferentes combinações de tempos (3, 6 e 9 h) e composições de nitrogênio (5, 24 e 76%) na nitretação a plasma do aço DIN 18MnCrSiMo6-4 para a temperatura de 500 °C. Para atmosfera com maior percentual de N₂ houve formação de ambas as fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, com maior proporção da primeira. Ao reduzir o percentual de nitrogênio, a proporção entre as fases muda, formando majoritariamente γ' para a atmosfera contendo 24% de N₂ e com apenas para 5% houve apenas formação de γ' (Figura 12), apesar de apresentar uma espessura relativamente fina e até mesmo irregular. Quanto ao tempo de tratamento, este influenciou principalmente na espessura de camada branca, que tende a aumentar para tempos mais longos de tratamento. O mesmo ocorreu para maiores percentuais de nitrogênio. Em relação à profundidade de camada e dureza superficial, os maiores valores foram obtidos para a atmosfera rica em nitrogênio e maiores tempos de tratamentos. Tal comportamento também foi encontrado para as tensões residuais compressivas, que foram maiores (em módulo) para as nitretações com 76% de nitrogênio.

Figura 12 - Composição da camada branca para diferentes concentrações de N₂ para o aço HSX 130HD.

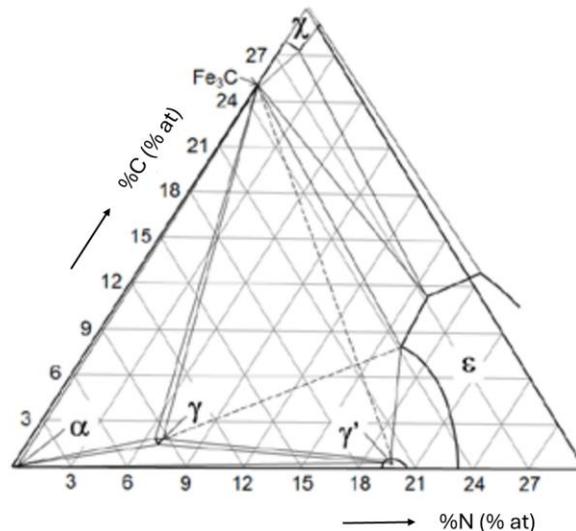


Fonte: Adaptado de DALCIN *et al.*, (2022).

2.5 Nitrocarbonetação a plasma

A nitrocarbonetação a plasma é um tratamento termoquímico utilizado na indústria metalúrgica para aprimoramento das propriedades superficiais de metais pela difusão de nitrogênio e carbono. Assim como na nitretação a plasma, a superfície do material tratado pode apresentar duas camadas distintas, camada de compostos e zona de difusão. Neste caso, a camada de compostos pode apresentar formação das fases ϵ -Fe₂₋₃(N, C), γ' -Fe₄(N, C) e, dependendo da quantidade de carbono na mistura gasosa utilizada, θ -Fe₃C (SILVA *et al.*, 2016). A Figura 13 demonstra a formação destas fases para a temperatura de 570 °C no diagrama de fases Fe-N-C.

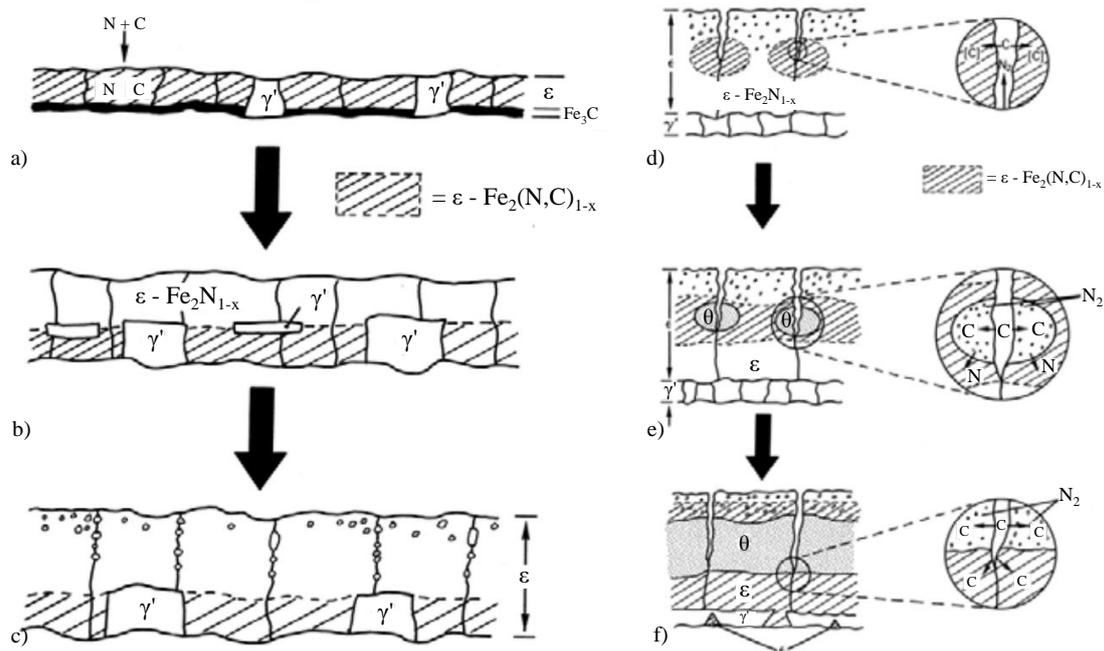
Figura 13 - Seção isotérmica do diagrama de fases F-N-C para 570 °C.



Fonte: Adaptado de NAUMANN; LANGENSCHIED (1965).

Na nitrocarbonetação as etapas e fases formadas na camada de compostos se diferencia da nitretação. Neste caso inicialmente é formada cementita e então ϵ -Fe₂₋₃N que se torna dominante com o tempo de tratamento, até que a cementita desapareça. Ao mesmo tempo há formação de γ' -Fe₄N entre o material e a camada branca e redistribuição do carbono agora incorporado no material (Figura 14). Eventualmente, há formação de uma camada contínua de γ' -Fe₄N na base da camada branca, seguida de ϵ -Fe₂₋₃N e cementita, com possível presença de porosidades (SOMERS, 2013).

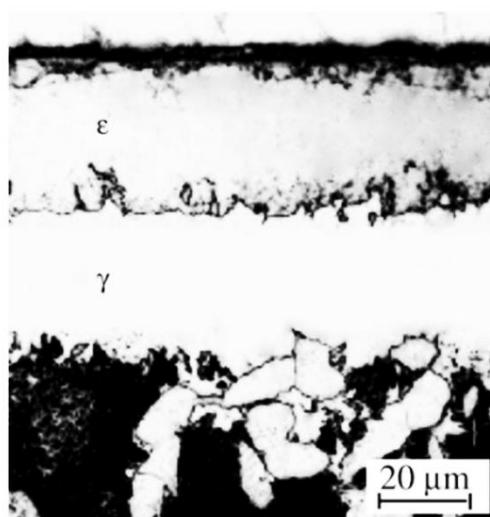
Figura 14 - Etapas de crescimento da camada branca durante a nitrocarbonetação do ferro abaixo de 592 °C.



Fonte: Adaptado SOMERS; MITTEMEIJER; HÄRTEREI (1992).

Este tratamento pode ser dividido em duas categorias diferentes (ferrítica e austenítica), a depender da temperatura empregada. Na nitrocarbonetação ferrítica são empregadas temperaturas abaixo de 590 °C e geralmente uma fina camada de compostos é formada, contendo γ' -Fe₄N que é estável para a faixa de temperaturas. Já a nitrocarbonetação austenítica é realizada em temperaturas acima de 590 °C e pode produzir uma camada de compostos mais espessa em comparação com o método anterior. Abaixo dela é formada uma camada de suporte austenítica composta por ferro-carbono-nitrogênio, ocasionada pela maior difusão de nitrogênio em maiores temperaturas, seguida pela zona de difusão (Figura 15). Depois de temperada, esta camada austenítica pode se transformar em martensita e/ou bainita, aumentando a sustentação da camada de compostos (SUHADI; LI; BELL, 2006).

Figura 15 - Distribuição das fases de nitretos ao longo da camada de compostos.



Fonte: Adaptado de SUHADI; LI; BELL (2006).

Fattah e Mahboubi (2010) ao comparar o efeito da nitretação e nitrocarbonetação a plasma em estado ferrítico e austenítico para o aço AISI 4140 encontraram maior presença da fase ϵ para a nitrocarbonetação a plasma ferrítica (570 °C, 85% N_2 – 12% H_2 - 3% CO_2 por 5 horas) o que, dentro das condições estudadas pelos autores, levou a uma maior resistência à corrosão em comparação às amostras nitretadas. Esta maior presença de ϵ foi atribuída devido a sua maior solubilidade de carbono (3,2% em peso) do que para γ' (0,2% em peso), uma vez que CO_2 foi adicionado na atmosfera gasosa, fornecendo carbono.

Outro ponto de suma importância na nitrocarbonetação a plasma é o efeito de diferentes adições de gases portadores de carbono na atmosfera para definição de parâmetros otimizados. Na sequência do texto serão apresentados estudos que avaliam este assunto. Ainda cabe destacar que estas adições são de pequenos percentuais (geralmente até 5%), porém provocam mudanças significativas, principalmente na camada branca e por consequência na resposta ao desgaste desses materiais tratados.

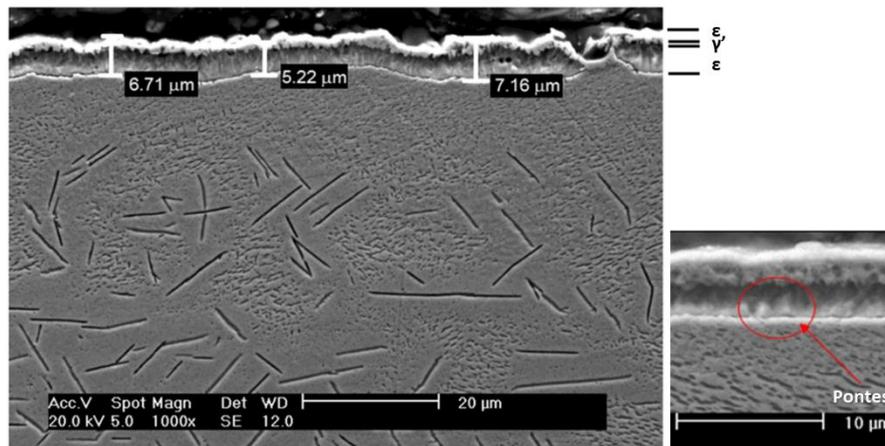
Durante a nitrocarbonetação e pós-oxidação do aço SUM 24L, Jeon, Park e Lee (2007) avaliaram a influência do percentual de nitrogênio e CH_4 na atmosfera de nitrocarbonetação a plasma a 570 °C por 3 h. Inicialmente o percentual de CH_4 foi mantido constante em 3% e a variação de N_2 foi de 40, 60, 80 e 85% (H_2 balanço) e foi constatada formação majoritária da fase ϵ com o aumento de N_2 na camada branca, assim como o aumento de espessura da mesma, gerado pela maior atividade de nitrogênio na

atmosfera. Dada a maior solubilidade de N na fase ϵ do que em γ' não houve formação de um gradiente acentuado de concentração de nitrogênio, facilitando o crescimento rápido de ϵ e levando ao aumento de espessura da camada branca já relatado neste parágrafo. A variação de CH₄ de 2, 3 e 4% (para 85% fixo de N₂) causou formação majoritária de ϵ na camada branca e aumento da espessura da mesma de 2% para 3%, porém redução de 3% para 4%. Os autores consideraram 3% a adição ideal de CH₄ nas condições testadas.

Ye *et al.*, (2014) avaliaram o efeito de diferentes adições de propano na mistura gasosa do tratamento de nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 1045. Para tal, variaram as adições de 0,5% - 2,5% de propano e balanço em N₂ a 510 °C por 4 h, além de um tratamento adição de 1,5% de CH₄ utilizado como controle. O aumento de propano na atmosfera de tratamento levou a um aumento da espessura da camada branca. Quanto a profundidade da zona de difusão, esta atingiu um valor máximo com adição de 1,5% (40 μ m) de propano e tendeu a reduzir com o aumento do percentual deste gás. Um comportamento semelhante ocorreu para a dureza superficial, cujos máximos valores foram atingidos para adição de 1,5%, apresentando queda para diferentes adições. As fases formadas na camada branca foram dependentes da adição de propano, para menos de 1% a fase dominante é γ' , de 1,5-2% ϵ é a fase majoritária, porém cementita já é detectada dos difratogramas de raios-X e para a adição de 2,5% a cementita se torna dominante. Segundo os autores, quando o teor de carbono na atmosfera excedeu a máxima solubilidade de carbono para a fase ϵ houve formação de cementita e quando esta cobre a superfície da amostra o crescimento da camada branca e zona de difusão é suprimido pois a difusão de N e C é impedida.

Ao estudar os efeitos de diferentes porcentagens de CH₄ (0,5-2,5%) usadas durante tratamentos de nitrocarbonetação a plasma em ferro puro, Silva *et al.*, (2016) constataram que a espessura da camada de compostos não foi afetada pela adição de CH₄, mas sim a proporção entre as fases γ' e ϵ . Maiores quantidades de CH₄ favorecem a formação de ϵ , além de suprimir a formação de γ' , e esse efeito foi mais evidente para quantidades acima de 1,5%. Segundo os autores, para maiores percentuais de CH₄, se formam pontes ligando a fase ϵ presente na base da camada de compostos até a região mais externa da camada de compostos (Figura 16).

Figura 16 - Camada de compostos após tratamento de nitrocarbonetação em ferro puro.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, (2016).

Velkavrh *et al.*, (2017) estudaram diferentes métodos de nitrocarbonetação (banho de sais, gasosa e a plasma) seguida de oxidação para a liga DIN 31CrMoV9. O processo a plasma foi realizado em duas etapas, a primeira com atmosfera de N₂ (50%) e H₂ (50%) por 17 h seguida da adição de CH₄ (5%) com redução do percentual de N₂ e para ambos os casos a temperatura foi de 540 °C. A oxidação foi realizada na câmara de tratamento utilizando vapor de água a 520 °C por 60 minutos. As amostras tratadas em plasma apresentaram maiores durezas próximo à superfície, menor camada branca e mais regular, com menor rugosidade. Após ensaios tribológicos *reciprocating* foi encontrado um menor coeficiente de atrito para as amostras tratadas a plasma, porém maior desgaste atribuído à formação de uma camada de óxidos composta majoritariamente por Fe₂O₃.

No estudo de Prochazka *et al.*, (2021) ao comparar o efeito da nitrocarbonetação a plasma (4 e 6 h) e gasosa (apenas 6 h) realizadas a mesma temperatura e mistura gasosa para o aço AISI 3310 (1.5752) encontraram menor espessura de camada branca, menor zona de difusão, menor rugosidade, ausência de poros e menor coeficiente de atrito para os ensaios tribológicos nas amostras tratadas a plasma. Os autores ainda destacaram a maior resistência ao desgaste para a nitrocarbonetação a plasma por 6 horas.

2.6 Tribologia

Meng *et al.*, (2022) define a tribologia como ciência e tecnologia voltada ao atrito, desgaste e lubrificação durante o contato entre superfícies, sendo descrita desta forma desde 1966. Seu desenvolvimento é de interesse da comunidade acadêmica e industrial.

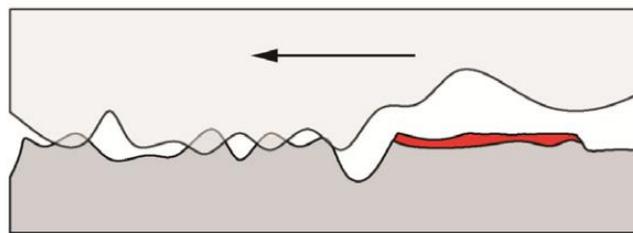
Atrito pode ser descrito quantitativamente pelo coeficiente de fricção e corresponde à razão entre a força tangencial e normal aplicadas a um corpo (modelo proposto por Coulomb). O atrito pode ser dividido entre estático (quando não há movimento relativo entre dois corpos) e dinâmico (com movimento relativo) e o segundo tende a ser menor que o primeiro para materiais similares uma vez que a ausência de deslizamento relativo permite ligações adesiva entre as superfícies. Diversos fatores podem afetar o atrito, como a formação de partículas de terceiro corpo, rugosidade, sistema cristalino, tamanho de grão entre outros. Com alta rugosidade a tendência é que a combinação apresente alto coeficiente de atrito uma vez que uma superfície tenha que ser elevada sobre as asperezas da outra. Isoladamente, a estrutura cristalina afeta devido à facilidade com que o material irá sofrer deformações plásticas e assim gerar maior área de contato. Nos casos dos metais, a estrutura hexagonal (HC) compacta tende a apresentar menor coeficiente de atrito do que cúbica de faces centradas (CFC) ou cúbica de corpo centrada (CCC) pois possui menos planos de escorregamentos. Já para o tamanho de grão, o coeficiente de atrito se reduz com a redução do tamanho de grão do material (ELLIS, 2013).

Desgaste pode ser classificado como uma perda progressiva de material da superfície de um corpo por uma ação mecânica. Assim que esse material é removido, pode ser transferido para a superfície de contato ou simplesmente desprendido como uma partícula. Uma forma de quantificar o desgaste é pela taxa em que o mesmo acontece, seja pela massa, volume ou altura perdida por unidade de tempo ou distância de deslizamento. Alguns fatores afetam de modo diferente o desgaste dos materiais, como a dureza, estrutura cristalina, tenacidade à fratura, força normal, entre outros. Quanto maior a força normal aplicada, maior a área de contato e de adesão, aumentando o desgaste. Quanto maior a dureza dos materiais envolvidos, menor o desgaste. Em relação a estrutura cristalina, especificamente para metais, metais com estrutura cristalina com menos planos de escorregamento (HC) apresentam menor taxa de desgaste comparado com aquelas que possuem mais (CFC ou CCC). Por fim, uma alta tenacidade à fratura promove uma maior resistência ao desgaste de materiais frágeis, como cerâmicos, já para metais se a deformação gerada pelo contato das asperezas atingir valores críticos, o desgaste se torna dependente da tenacidade à fratura. Ainda vale a pena relatar sobre a existência de diferentes mecanismos de desgaste, sendo os principais: desgaste adesivo, abrasivo, de delaminação, erosivo, por fadiga, corrosivo etc. (ELLIS, 2013) que serão tratados separadamente.

2.6.1 Desgaste Adesivo

Durante o contato entre duas superfícies sólidas os átomos desses materiais tendem a ficar em contato em alguns pontos. Nessas regiões as superfícies desenvolvem forças de van der Waals de curto alcance e, numa distância de aproximadamente (1 nm), essas forças tendem a gerar maior influência gerando adesão nas superfícies em contato (ELLIS, 2013). Normalmente o material de menor dureza se adere ao de maior dureza e o movimento relativo entre os dois produz fragmentos planos, como pode ser visualizado na Figura 17 (HONG *et al.*, 2018).

Figura 17 - Desgaste adesivo.



Fonte: HONG *et al.*, (2018).

Moghaddam *et al.*, (2020) estudaram o efeito do desgaste para aço bainítico livre de carbonetos com diferentes frações volumétricas de austenita retida. Após ensaios pino-disco, o mecanismo predominante de desgaste foi adesivo para a menor velocidade testada, comprovado pela formação característica de sulcos grosseiros na região de desgaste. Os resultados indicaram maior resistência ao desgaste nas amostras com maiores frações de austenita devido ao efeito TRIP.

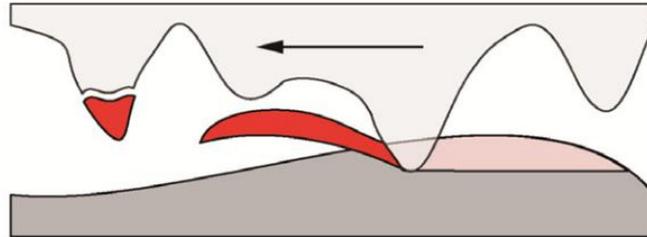
2.6.2 Desgaste Abrasivo

Novamente, considerando o caso de contato entre um material de maior dureza com um de menor, as asperezas do primeiro são pressionadas contra o segundo causando deformações plásticas. Quando há deslocamento relativo entre o par, o material mais duro desliza e remove material macio, gerando desgaste com formação de estrias e ranhuras. A abrasão pode ser dividida em abrasão de dois ou três corpos. Na abrasão de dois corpos um material mais duro desliza sobre um de menor dureza, enquanto na abrasão de três corpos os fragmentos formados pelo desgaste entram em contato com as outras duas superfícies promovendo o desgaste de uma ou ambas (ELLIS, 2013).

O desgaste abrasivo ocorre entre superfícies e asperezas de maior dureza. Neste caso a aspereza pode ser arrancada durante o contato e se torna uma partícula de terceiro corpo.

Caso isto não aconteça, as asperezas provocam riscos na superfície de menor dureza, gerando particulados do mesmo, que geralmente possuem geometria alongada, como demonstra a Figura 18 (HONG *et al.*, 2018).

Figura 18 - Desgaste abrasivo.



Fonte: HONG *et al.*, (2018).

2.6.3 Delaminação

A delaminação gera particulados/detrítos de geometria alongada e fina. De forma resumida, no contato entre duas superfícies são transmitidas forças tangenciais e normais, a região próxima ao contato não sofre tanto trabalho a frio quanto a subsuperfície. Dado o movimento, há surgimento de tensões trativas na superfície exercida pelas asperezas de maior dureza. Estas ainda provocam deformação plástica de cisalhamento na região e, com o tempo e repetição do contato, formam de micro vazios e trincas na subsuperfície. As trincas coalescem e se propagam paralelamente à superfície desgastada até atingirem um comprimento crítico que, por cisalhamento, produz os detritos descritos inicialmente (SUH, 1973).

2.6.4 Desgaste corrosivo/oxidativo

O mecanismo de desgaste corrosivo ocorre quando o contato e deslizamento entre superfícies acontecem em um meio corrosivo. Um dos meios mais comuns é o ar e, nesse caso, pode-se chamar o mecanismo de desgaste como oxidativo, uma vez que o oxigênio é o principal responsável pela corrosão (ELLIS, 2013). Em alguns casos, a oxidação da superfície pode ser benéfica, agindo como um lubrificante sólido e assim mitigando a adesão e reduzindo a taxa de desgaste para pares metálicos (ELLIS, 2013). No estudo de Oliveira *et al.*, (2024) para o aço SAE 4140 nitretado e pós-oxidado a plasma com tela ativa, a formação de uma camada de óxidos adequada gerada pelo tratamento na superfície levou a um aumento da resistência ao desgaste, principalmente nos ensaios tribológicos mais longos. Porém, no mesmo estudo, este efeito não ocorreu para as

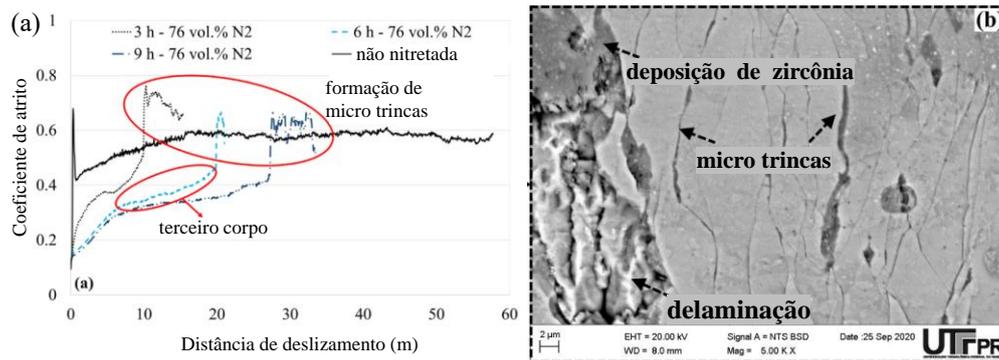
amostras não tratadas, uma vez que a ausência de tratamento superficial proporcionou maior aquecimento em comparação às amostras tratadas, provocando o desprendimento de partículas oxidadas durante o ensaio, que contribuíram para o aumento da taxa de desgaste nesta condição, evidente nas trilhas por marcas de desgaste oxidativo. Nestes casos o fenômeno é conhecido como tribocorrosão, em que a degradação do material ocorre durante a aplicação de um contato mecânico entre duas superfícies com movimento relativo, onde ao menos uma delas é desgastada, modificando seu comportamento quanto ao atrito e uma reação de corrosão ocorre simultaneamente (MÄNTYRANTA et al., 2019). Quanto à camada de óxidos formada durante o desgaste, alguns autores descrevem a formação desta com base em uma espessura crítica produzida durante o contato tribológico na área real de contato entre o par (QUINN; SULLIVAN; ROWSON, 1984).

2.6.5 Atrito e Desgaste Após Tratamentos a Plasma

Com o intuito de avaliar o comportamento das duas diferentes fases de nitretos em relação ao desgaste, Binder *et al.*, (2015) realizaram nitretações a plasma em amostras de ferro puro sinterizado de forma a obter duas condições distintas, a primeira com uma camada composta predominantemente por γ' (80% N₂ – 20% H₂, 560 °C, 120 minutos) e a segunda por ϵ (90% N₂ – 9% H₂ – 1% CH₄, 520 °C, 120 minutos). Após ensaios de desgaste, as amostras com camada branca contendo majoritariamente a fase ϵ apresentaram menor taxa de desgaste e volume desgastado aproximadamente duas vezes menor do que a condição com camada formada predominantemente por γ' , porém a estabilidade do fator de atrito só é atingida após maiores distâncias percorridas.

Dalcin *et al.*, (2022) ao nitretar a plasma o aço HSX 130HD com diferentes tempos e concentrações de nitrogênio observaram que, após ensaio *reciprocating* (descrito no tópico 3.8) a seco, as amostras polidas apresentaram COF (coeficiente de atrito cinético) superior em relação às tratadas para os primeiros metros de ensaio, devido a maior dureza superficial produzida pelos tratamentos (Figura 19a). Com aumento da distância percorrida há formação de partículas de terceiro corpo (da amostra e contra corpo) e aumento da rugosidade, causando um aumento no COF. Para amostras com camada branca bifásica, o aumento do COF supera os valores atingidos pela amostra sem tratamento devido à menor tenacidade à fratura da camada branca, que provocou formação de micro trincas e delaminação, facilmente identificáveis nas trilhas de desgastes (Figura 19b).

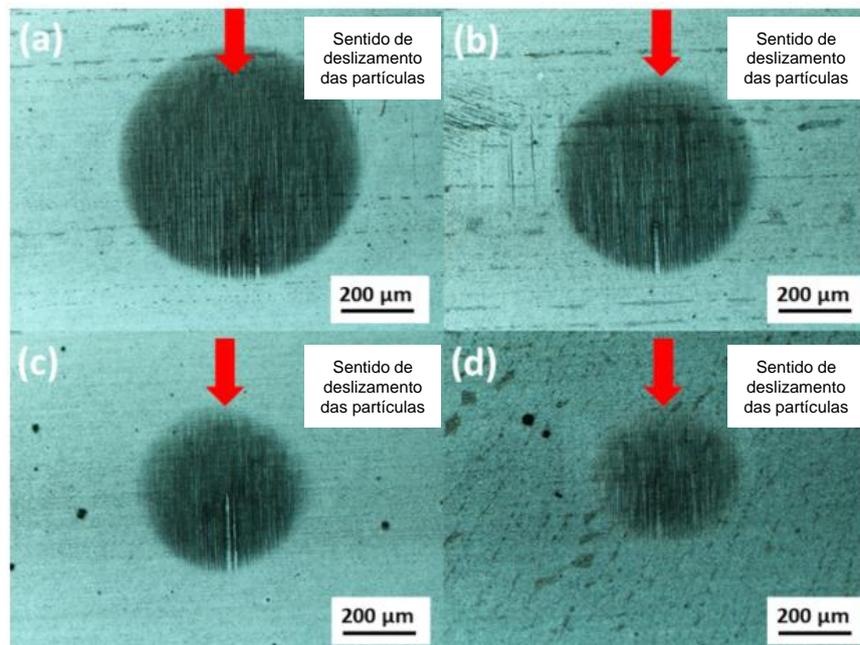
Figura 19 - Coeficiente de atrito para diferentes condições de tratamento a) e presença de delaminação, micro trincas e deposição de material do contra corpo após ensaio *reciprocating*.



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

Valdés *et al.*, (2022) avaliaram a resistência ao desgaste do aço AISI 4140 após diferentes tempos de nitretação a plasma (73-18-9% de N₂-H₂-Ar, respectivamente, a 500 °C por 1, 2 e 3 horas pelo ensaio de micro abrasão calo teste, descrito no tópico 3.7). Houve formação das fases γ' e ϵ e aumento da espessura de camada branca com aumento do tempo de tratamento. Após ensaios de micro abrasão, os autores identificaram redução da profundidade e volume da cratera desgastada com o aumento do tempo de nitretação (Figura 20).

Figura 20 - Crateras formadas após calo teste para aço AISI 4140 (a) não tratado, nitretado a plasma por 1h (b), 2h (c) e 3h (d).



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

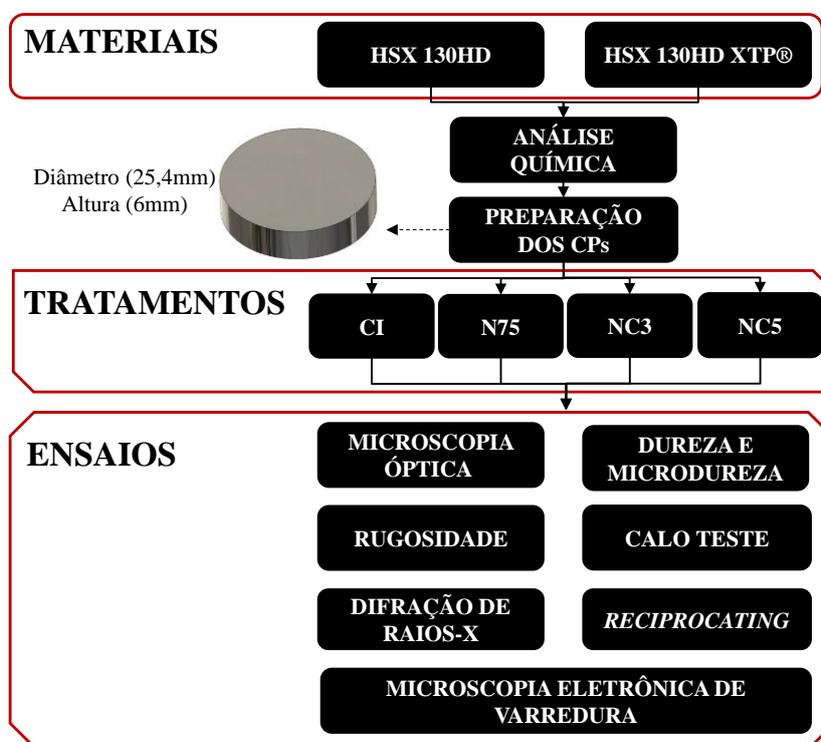
Sun e Bailey (2023) compararam tratamentos de nitretação (80% N₂ - 20% H₂, 15 h, 415 °C) e cementação (98% H₂ - 2% CH₄, 15 h, 470 °C) para o aço inox austenítico AISI

316L. Nos ensaios de desgaste *reciprocating* a seco as amostras nitretadas a plasma apresentaram menor desgaste e nenhum sinal de deformação plástica comparadas as não tratadas ou cementadas. Para as condições de teste a amostra sem tratamento apresentou profundidade de trilha superior a 70 μm , após cementação cerca de 17 μm e aproximadamente 1,5 μm para a amostra nitretada a plasma. Enquanto as trilhas de desgaste da amostra sem tratamento apresentaram desgaste abrasivo, adesivo e de delaminação, nas amostras nitretadas foram identificados sinais de regiões de aspecto polido (micro abrasão) e rugosa (formação e remoção de óxidos devido ao aquecimento gerado pela fricção). Nos ensaios a seco, tanto a cementação quanto a nitretação a plasma apresentaram COF semelhantes de aproximadamente 0,7.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma na Figura 21 apresenta os materiais utilizados, a sequência dos experimentos e ensaios realizados no trabalho. Foi avaliada a condição inicial (controle) dos dois materiais utilizados a fim de gerar dados de referência para posterior comparação com as modificações geradas após os tratamentos a plasma. Foram realizados três diferentes tratamentos a plasma, sendo descritos ao longo do trabalho na seguinte ordem: nitretação N75, nitrocarbonetação NC3 e nitrocarbonetação NC5.

Figura 21 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.



Fonte: Autor (2024).

Dada a espessura de camada branca e composição de fases formadas, a temperatura, tempo e percentual de nitrogênio foram selecionados com base em estudos já realizados para o aço HSX 130HD no próprio LdTM (Laboratório de Transformação Mecânica, em uma tese de doutorado sob a orientação do Prof. Alexandre da Silva Rocha, Dalcin *et al.*, 2021). Já os parâmetros de nitrocarbonetação a plasma se fundamentam nas fases e espessuras de camadas relatadas em estudos sobre o tratamento de nitrocarbonetação, como os de Jeon, Park e Lee (2006), Fattah e Mahboubi (2010), Ye *et al.*, (2014), Silva

et al., (2016), Velkavrh *et al.*, (2018) e Prochazka *et al.*, (2021) já apresentados durante a revisão bibliográfica.

Com base na combinação de aços e tratamentos a plasma a nomenclatura apresentada na Tabela 2 foi adotada de modo a facilitar a leitura e identificação das condições testadas.

Tabela 2 - Nomenclatura utilizadas para as condições testadas.

Nomenclatura	Condição Analisada
HSX	Liga HSX 130HD como recebida.
XTP	Liga HSX 130HD XTP® como recebida.
HN75	HSX após nitretação a plasma.
HNC3	HSX após nitrocarbonetação a plasma (com 3% de CH ₄).
HNC5	HSX após nitrocarbonetação a plasma (com 5% de CH ₄).
XN75	XTP após nitretação a plasma.
XNC3	XTP após nitrocarbonetação a plasma (com 3% de CH ₄).
XNC5	XTP após nitrocarbonetação a plasma (com 5% de CH ₄).

Fonte: Autor (2024).

3.1 Caracterização inicial

Os corpos de prova utilizados nas diferentes etapas do trabalho foram usinados a partir de barras laminadas a quente de 43 mm (HSX 130HD) e 38 mm (HSX 130HD XTP®) de diâmetro. O primeiro ensaio realizado foi a análise química do material como recebido por meio de espectrometria de emissão óptica no equipamento Bruker Q2, utilizando método de análise Fe100, seguindo a norma ABNT NBR/NM 116-1. Foram realizadas três análises para cada material para obtenção da composição química média. O resultado é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química dos aços HSX e XTP (% em peso).

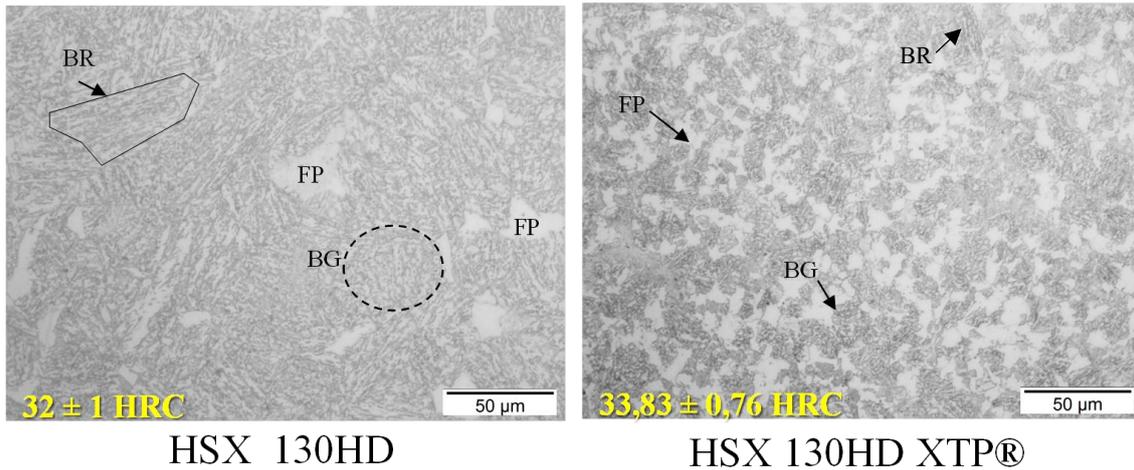
Elemento de Liga (%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
HSX	0,20	1,45	1,20	<0,01	<0,01	1,08	0,32	Balanço
XTP	0,19	1,29	1,59	<0,01	<0,01	1,13	0,22	Balanço

Fonte: Autor (2024).

Na Figura 22 é apresentada a morfologia dos dois aços utilizados na condição de recebimento. As amostras foram retiradas da seção transversal das barras laminadas, preparadas metalograficamente e atacadas com Nital (2%) durante 5 segundos. Os valores

de dureza representam a média de 3 indentações Rockwell C realizadas ao longo do meio raio das amostras. Em ambos os casos, foi identificada a presença de ferrita pró-eutetóide (região mais clara - FP), bainita granular (BG) e bainita em ripas (BR), porém mais refinadas para o aço HSX 130HD XTP® devido ao pós-processamento termomecânico.

Figura 22 – Morfologia dos aços utilizados na condição inicial.

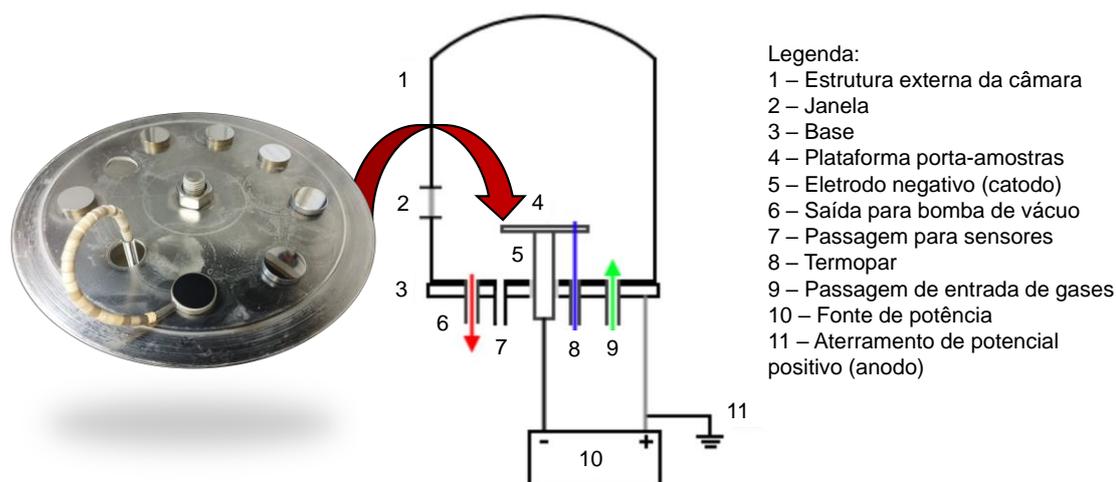


Fonte: Autor (2024).

3.2 Parâmetros de tratamentos

Antes dos tratamentos a plasma, as amostras foram preparadas metalograficamente, utilizando lixas 100, 200, 300, 400, 600 e 1200 *mesh* e, posteriormente, polidas com pasta de diamante de 3 e 1 μm. Em seguida, foram limpas em banho ultrassônico por 20 minutos contendo álcool isopropílico. Ao final desta etapa, as amostras foram inseridas na câmara de nitretação, a qual foi preparada para o tratamento previamente (toda a superfície interna lixada com lixas 600 *mesh* e limpa com algodão embebido em álcool isopropílico). A Figura 23 apresenta de forma esquemática os componentes básicos da câmara de nitretação e a disposição das amostras na mesma. Foram utilizados três corpos de prova de cada aço por tratamento, posicionados de forma equidistante entre si e entre o eletrodo, além de um corpo de prova falso de mesma geometria ligada a um termopar isolado eletricamente por miçangas cerâmicas e tubos de borossilicato.

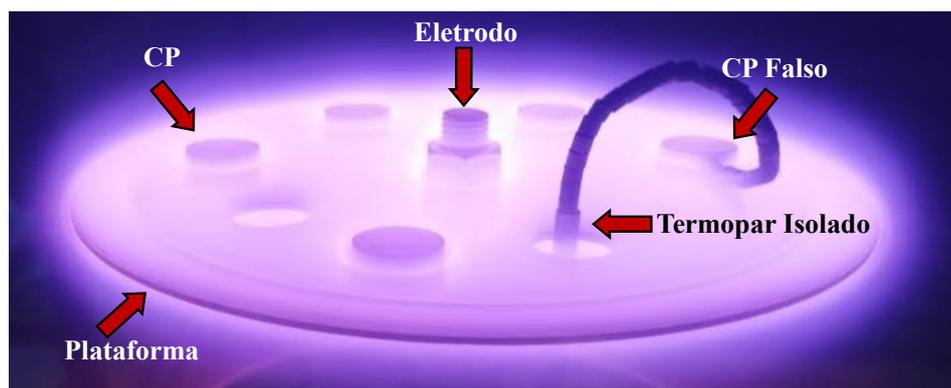
Figura 23 - Desenho esquemático dos componentes do forno de tratamento a plasma.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2017).

O processo se inicia com a evacuação do sistema, aqui adotada uma pressão máxima de 0,05 mbar, dando sequência a segunda etapa de limpeza das tubulações de gás, na qual os fluxômetros são totalmente abertos para a passagem dos gases, garantindo que não haja nenhuma quantidade de ar atmosférico na tubulação e, por consequência, na câmara. Na sequência, é realizada uma nova despressurização da câmara, atingindo-se o vácuo com a pressão base (0,05 mbar) para os tratamentos. Em seguida, uma mistura contendo 50% de Argônio ($200 \text{ Scm}^3/\text{min}$) e 50% de H_2 ($200 \text{ Scm}^3/\text{min}$) é injetada na câmara, a pressão é ajustada para 1 mbar e a tensão é aumentada para abertura do plasma e aquecimento até a temperatura de $300 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, quando se inicia a etapa de *sputtering* (limpeza por bombardeamento iônico) que dura 15 minutos. Ao final do processo, os gases são trocados para a mistura a ser utilizada na fase de difusão, a pressão de tratamento é ajustada gradativamente para 3 mbar e quando alcançada a temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ inicia-se a contagem das 6 horas de tratamento (Figura 24). As misturas gasosas utilizadas e demais parâmetros básicos de tratamento para a fase de difusão são apresentados na Tabela 4. Após os tratamentos, os corpos de prova foram resfriados em vácuo até temperatura ambiente e então retirados da câmara.

Figura 24 - Amostras durante tratamento a plasma.



Fonte: Autor (2024).

Como há uma lacuna de conhecimento sobre a aplicação de tratamentos a plasma para o aço HSX 130HD XTP® e em especial da nitrocarbonetação a plasma para a liga HSX 130HD foram utilizados parâmetros já estabelecidos pela literatura, dada a espessura de camada branca e sua composição de fases (contendo ϵ -Fe₂₋₃N), apresentada na revisão bibliográfica, sendo a temperatura de tratamento de 500 °C, atmosfera contendo 75% de N₂ para a nitretação e adições de 3% e 5% de CH₄ nos tratamentos de nitrocarbonetação (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros de Tratamento

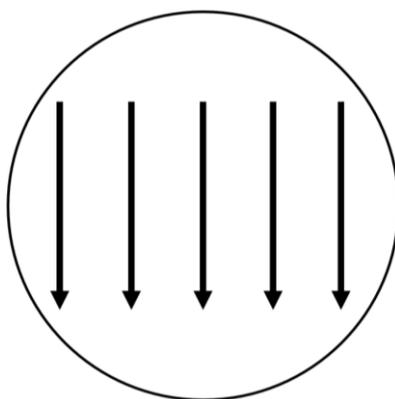
Tratamento	N ₂	H ₂	CH ₄	Tempo	Temperatura	Pressão
N75	75%	25%	-	6 h	500 ± 5°C	3 mbar
C3	75%	22%	3%	6 h	500 ± 5°C	3 mbar
C5	75%	20%	5%	6 h	500 ± 5°C	3 mbar

Fonte: Autor (2024).

3.3 Avaliação da rugosidade

Foram realizadas 5 medições de rugosidade para cada uma das condições analisadas, partindo-se de uma borda em direção a outra das amostras (Figura 25), utilizando perfilômetro Mitutoyo SJ-210, velocidade da haste de 0,25 mm/s, *cut-off* de 0,8 mm e comprimento de medição de 4 mm seguindo a norma ISO 4287-1997, registrando valores de R_a e R_z.

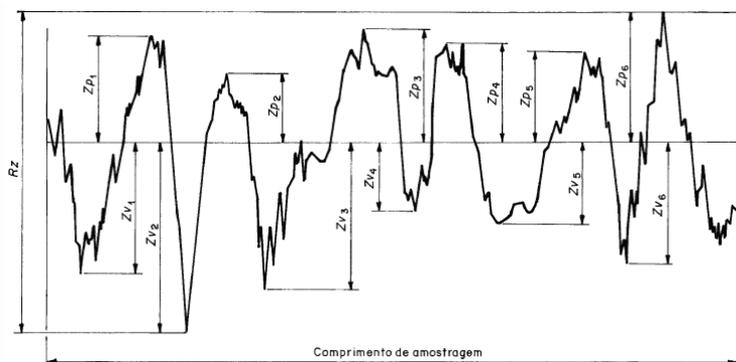
Figura 25- Orientação das medidas de rugosidade.



Fonte: Autor (2024).

De acordo com a norma citada acima, R_a indica a média aritmética da altura absoluta do comprimento analisado e R_z representa a maior altura do perfil, sendo esta formada pela média das 5 maiores alturas e profundidades do perfil dentro do comprimento analisado (Figura 26). Em geral são os dois parâmetros mais reportados na literatura sobre tratamentos a plasma.

Figura 26 - Representação gráfica do parâmetro R_z .

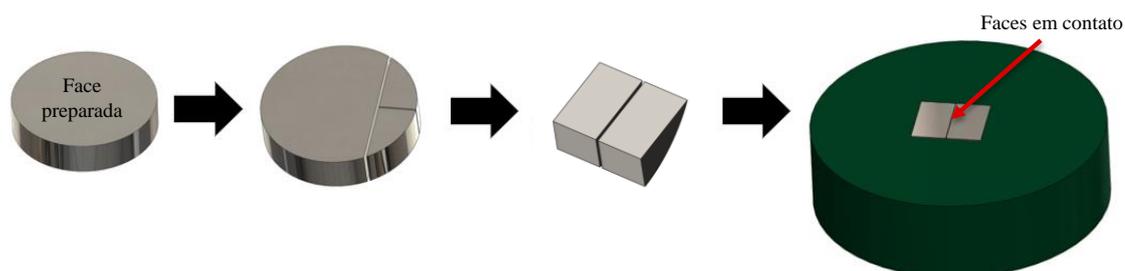


Fonte: ABNT NBR ISO 4287:2002.

3.4 Análise morfológica

A análise metalográfica se deu na seção transversal das amostras. Para tal, as mesmas foram cortadas utilizando máquina de corte de precisão TechCut 4TM, conforme Figura 27, embutidas em baquelite, lixadas (100, 200, 300, 400, 600 e 1200 *mesh*) e polidas utilizando pastas de diamante de 3 e 1 μm , respectivamente. Em seguida foram atacadas quimicamente utilizando Nital (2%) durante 5 segundos, observadas em microscópio óptico OLYMPUS GX-51 com auxílio do *software* Analysis para aquisição de imagens.

Figura 27 - Representação do corte e embutimento das amostras.



Fonte: Autor (2024).

Para medição da espessura da camada branca das amostras tratadas foi utilizado o *software* ImageJ®. Em cada uma das condições avaliadas, 3 imagens com aumento de 1000x foram analisadas, realizando-se 12 medições verticais para cada imagem e destas, dois valores (o maior e o menor) foram descartados. Dessa forma, a espessura média da camada branca e o respectivo desvio padrão para cada material e tratamento é formada por um total de 30 dados.

3.5 Ensaios de dureza

Foram realizadas quatro diferentes configurações de ensaios de microdureza para análise de diferentes regiões das amostras, perfis de microdureza, microdureza superficial, dureza de núcleo e dureza com finalidade de qualificar a adesão da camada superficial. Para avaliar o perfil e núcleo, foram utilizadas amostras cortadas e embutidas (Figura 27) para acesso à seção transversal.

3.5.1 Perfil de microdureza Vickers

Os perfis de microdureza Vickers das amostras tratadas foram realizados utilizando microdurômetro INSIZE ISH-TDV 2000, carga de 0,49 N e tempo de 15 s. A primeira indentação foi realizada à 10 μm da superfície seguido de 7 diagonais de 5 indentações, avançando em 10 μm no eixo vertical (da superfície em direção ao núcleo) e 50 μm no eixo horizontal (Figura 28). Para composição do perfil, o processo foi repetido três vezes, calculadas as médias de cada ponto e desvio-padrão para valores de dureza, além da realização de 3 microdurezas na superfície das amostras para compor o primeiro valor do perfil (plotado como profundidade “zero” para referência). A profundidade da camada de difusão foi definida pela interseção do perfil com a linha de dureza de núcleo do material não tratado.

Figura 28 - Disposição das indentações no perfil de microdureza.



Fonte: Autor (2024).

3.5.2 Microdureza superficial Vickers

Quanto à microdureza superficial Vickers das amostras, esta foi analisada com diferentes cargas (9,81, 4,90, 2,94, 1,96, e 0,98 N) de indentação, tempo de 15 s e 5 medições na superfície de cada corpo de prova, localizados no meio raio, para cada condição de tratamento. Estes ensaios seguiram a norma ASTM E92, respeitando a distância entre indentações, e foram realizados em microdurômetro Digimess, modelo 400.301, disponível no LdTM.

3.5.3 Dureza de núcleo

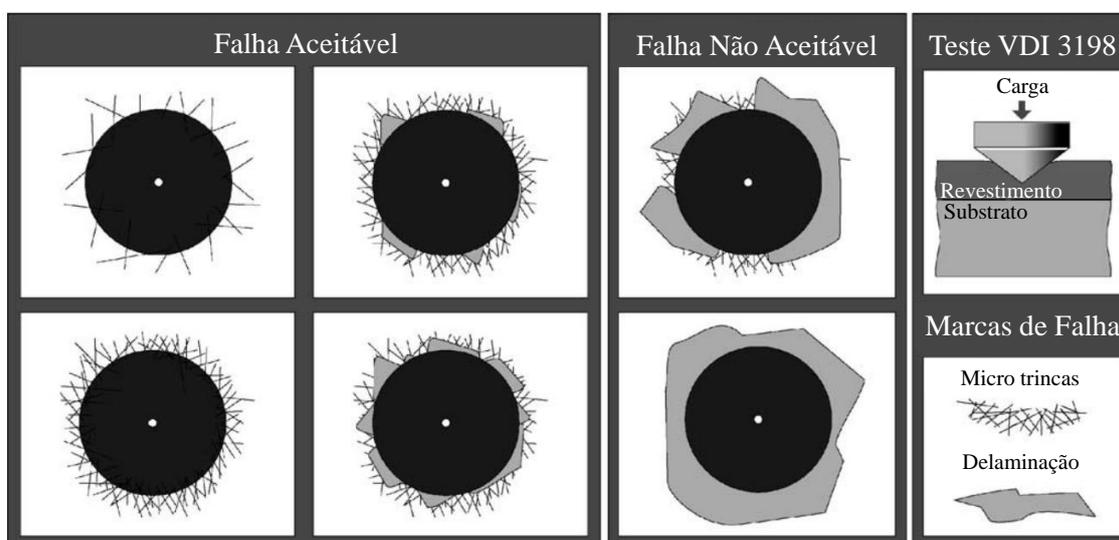
A dureza de núcleo foi avaliada utilizando o ensaio de dureza Rockwell escala C em amostras previamente cortadas e lixadas. Foram realizadas três indentações no núcleo das amostras (meia altura) para composição da média e desvio padrão.

3.5.4 Adesão da camada – VDI 3198

Três indentações foram efetuadas de acordo com o método Rockwell C (carga de 150 kgf e indentador cônico de diamante) ao longo do meio raio da superfície de amostras tratadas. Este procedimento se baseia na norma VDI 3198 utilizada para avaliação da adesão de revestimentos com base na formação de trincas ocasionadas pela deformação gerada durante a penetração de um indentador cônico (VIDAKIS *et al.*, 2003). O ensaio

é executado como uma medição de dureza Rockwell C padrão e, dependendo da distribuição das trincas superficiais e formação ou não de delaminação, a adesão do revestimento pode ser avaliada, utilizando padrões pré-estabelecidos demonstrados na Figura 29 (KRELLING *et al.*, 2017). Apesar de ser utilizada e desenvolvida para avaliar revestimentos, no presente caso serve para estimar qualitativamente a estabilidade e adesão da camada branca, a qual, por ser um material novo formado na superfície do aço, se assemelha a um revestimento.

Figura 29 - Princípio do teste de indentação VDI 3198.



Fonte: Adaptado de VIDAKIS *et al.*, (2003).

3.6 Análise de fases

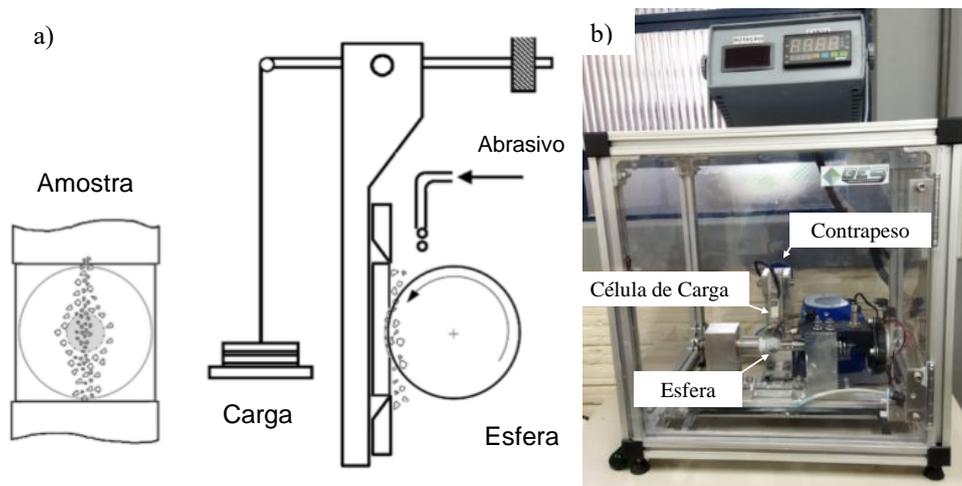
Os ensaios de difração de raios-X foram conduzidos para cada condição diferente de tratamento, bem como para os materiais não tratados, utilizando difratômetro Phillips modelo X'Pert MDP (tubo de raios-X com radiação $\text{Cu-K}\alpha$) para ângulos de 30° a 120° (2θ), passo de $0,02^\circ$ e tempo de 5 s/passos. A análise de fases foi executada utilizando o *software* X'Pert High Score Plus atualizado pela base de dados de março de 2023 da COD (*Crystallography Open Database*), *Bending factor* igual a 2, significância mínima de 2, largura máxima e base de pico (2θ) de $0,01^\circ$, 1° e 2° , respectivamente.

3.7 Ensaios de micro abrasão - calo teste

O ensaio de calo teste consiste em avaliar a resistência a micro abrasão de uma superfície provocando desgaste com ou sem partículas de terceiro corpo. Configurações básicas destes ensaios são apresentadas na literatura por LOPES *et al.*, (2016) e PINTO

et al., (2021). A Figura 30 apresenta de forma simplificada os principais componentes do equipamento que foi desenvolvido e construído para o LdTM-GES, sendo utilizado pela primeira vez nesta dissertação. A amostra entra em contato com um corpo esférico preso entre eixos coaxiais com a carga aplicada por um contrapeso. Também pode haver gotejamento de abrasivo na interface entre a amostra e esfera, que possui uma rotação constante. O equipamento ainda possui célula de carga junto do braço em que a amostra é fixada para medição da força durante o ensaio e da carga efetiva sobre a amostra. Os ensaios foram realizados com os seguintes parâmetros: distâncias de 10, 30 e 60 m, carga de 0,54 N, abrasivo de alumina dispersa em água deionizada (1 μm) com fluxo constante de 25 ml/min e contra corpo esférico de alumina (\varnothing 25,4 mm) com microdureza média de 2265,5 HV_{0,2}. As distâncias e força aqui utilizadas foram selecionadas com intuito de avaliar, principalmente, a resistência ao desgaste da camada branca formada durante os diferentes tratamentos a plasma. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada distância selecionada.

Figura 30 - Desenho esquemático dos componentes do teste a) e equipamento disponível no LdTM b).



Fonte: a) Adaptado de PINTO *et al.*, (2021) e b) Autor (2024).

Após os ensaios, a cratera formada foi analisada via microscopia óptica e seu diâmetro medido utilizando o *software* ImageJ®. Estas medidas foram aplicadas no cálculo de volume desgastado (V_t), profundidade da cratera (h) e coeficiente de micro abrasão (K) (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999):

$$V_t \cong \frac{\pi \cdot d^4}{32 \varnothing} \text{ para } d \ll \varnothing \quad (1)$$

Onde d é o diâmetro da cratera e \varnothing é o diâmetro da esfera.

$$h \approx \sqrt{\frac{V_t}{\pi \cdot Re}} \text{ para } h \ll Re \quad (2)$$

Onde Re representa o raio da esfera.

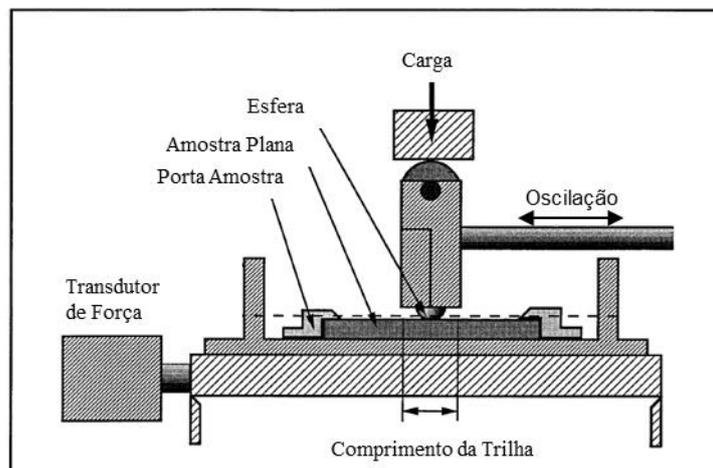
$$K = \frac{\pi \cdot d^4}{32 \cdot \phi \cdot L \cdot F_N} \quad (3)$$

Sendo F_N a força normal e L a distância de deslizamento. V_t é dado em mm^3 , h em μm e K em m^2/N .

3.8 Avaliação de desgaste via ensaio *reciprocating*

O ensaio consiste no deslizamento de uma esfera contra uma amostra plana, com movimento relativo linear e periódico, seguindo parâmetros pré-definidos como frequência de movimentação (oscilação), comprimento da trilha, força normal aplicada à esfera, material da esfera, tempo de ensaio (distância) e utilização ou não de lubrificação (ASTM G133, 2010). Durante o experimento a força gerada pelo atrito é medida e pode ser utilizada para cálculo do coeficiente de atrito cinético (COF). A Figura 31 representa um esquema simplificado do equipamento.

Figura 31 - Diagrama esquemático de um tribômetro.



Fonte: Adaptado de ASTM G133 (2010).

Os ensaios foram executados em tribômetro disponível no LAPEC para tempos de 10, 30 e 60 minutos, força de 2 N, comprimento da trilha de 4 mm, frequência de 4 Hz, a seco e com contra corpo esférico de alumina (\varnothing 4,76 mm) com microdureza média de 2312 $\text{HV}_{0,2}$. Estes parâmetros foram selecionados com base no estudo de Dalcin *et al.*, (2022), porém com algumas modificações. A força aplicada à esfera foi reduzida de 6 N para 2 N

com intuito de evitar o deslocamento da camada branca e avaliar o desgaste da mesma para menores tempos de ensaio. As mostras também foram ensaiadas durante 60 minutos para provocar desgaste da camada branca e parte da zona de difusão.

Para cálculo da distância de ensaio (X), volume desgastado da esfera (V_p) e trilha (V_f), foram aplicadas as equações definidas pela norma ASTM G133 (2010):

$$X = 0,002 \cdot t \cdot f \cdot L \quad (4)$$

Onde X representa a distância total de deslizamento da esfera em metros, t o tempo de ensaio em segundos, f a frequência de oscilação em Hertz e L o comprimento da trilha em milímetros.

O volume desgastado da esfera (V_p) é dado por:

$$V_p = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left[\frac{3D^2}{4} + h^2\right] \quad (5)$$

$$h = R - [R^2 - (D^2/4)]^{1/2} \quad (6)$$

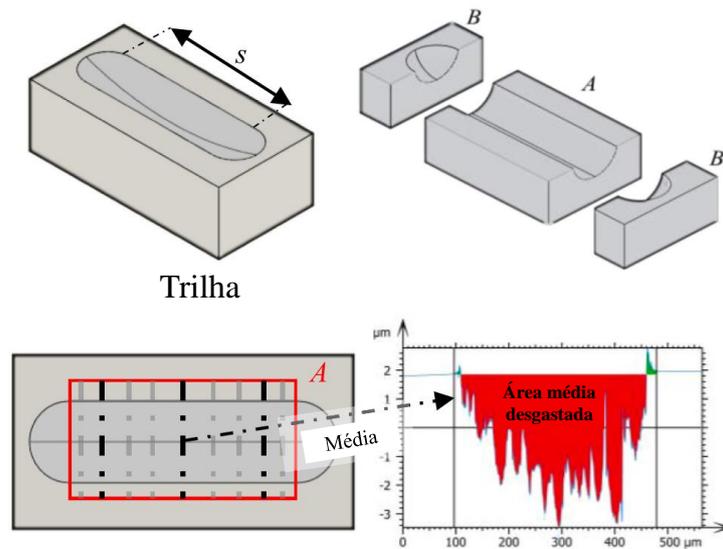
Em que D é o diâmetro do desgaste gerado na esfera durante o ensaio, h é a altura de material removido e R o raio original da esfera, em milímetros.

O volume desgastado da trilha (em mm^3) é dado por

$$V_f = A \cdot L \quad (7)$$

Onde A é a área média da seção transversal das trilhas em mm^2 obtidas por perfilometria a laser (Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais - CEOMAT, perfilômetro Ambios XP-2), evitando-se as zonas arredondadas desgastadas que ocorrem no momento de reversão do movimento da esfera (Figura 32). L representa o comprimento da trilha em mm.

Figura 32 - Representação da trilha de desgaste gerada pelo ensaio *reciprocating* e região de análise.



Fonte: Adaptado de AYERDI *et al.*, (2021).

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia das camadas em amostras embutidas também foi realizada via MEV. Para avaliação das trilhas e análise dos mecanismos de desgaste provocados no ensaio *reciprocating* foram feitas análises via MEV e EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-X). Em ambos os casos o microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO MA10 disponível no CMM – Centro de Microscopia e Microanálise (UFRGS) foi utilizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO PRELIMINAR

Os resultados serão apresentados seguindo a ordem descrita no fluxograma (Figura 21) apresentado no tópico 3. A discussão mais dirigida dos resultados será realizada no capítulo 5, dada a necessidade de contar-se primeiro com todas as análises, sendo assim neste capítulo são apresentadas apenas discussões preliminares isoladas de resultados.

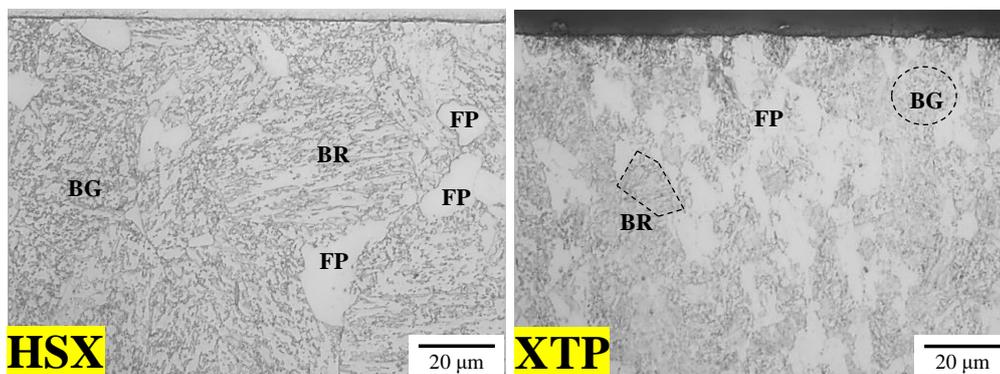
4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Este tópico apresenta as metalografias dos aços nas diferentes condições testadas. Inicialmente foi avaliada a microestrutura dos aços na condição inicial (CI) e em seguida os diferentes tratamentos seguindo uma ordem crescente do percentual de CH₄ utilizado. As imagens aqui selecionadas apresentam a mesma magnificação por motivos de comparação.

4.1.1 Condição inicial

Na Figura 33 é possível observar a seção transversal de uma amostra dos aços HSX e XTP na sua condição inicial, após laminação. Esta posição foi escolhida pois as metalografias após tratamentos também serão realizadas na seção transversal das amostras. As regiões claras representam a ferrita, isoladamente pró-eutetóide (FP), e junto da microestrutura bainítica (ferrita bainítica), enquanto a região mais escura representa o constituinte M/A (austenita retida e martensita). A bainita granular (BG) é constituída de ferrita irregular e uma segunda fase M/A em pequenas ilhas entre grãos ferríticos ou ao longo de grãos bainíticos e a bainita em ripas (*carbide free lath-like upper bainite* - BR), composta por ripas longas e paralelas de ferrita contendo ilhas de M/A com alto teor de carbono em seu entorno (CABALLERO *et al.*, 2010; ZAJAC; SCHWINN; TACKE 2005).

Figura 33 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HSX e XTP.

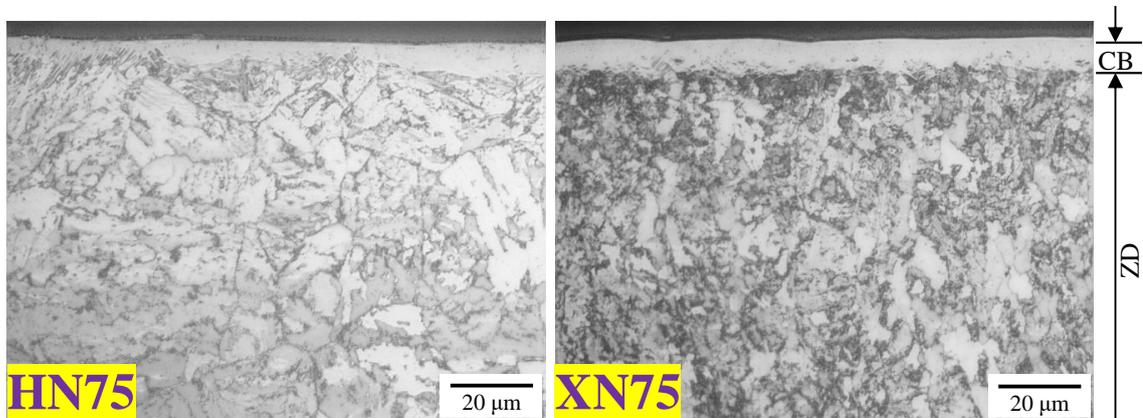


Fonte: Autor (2024).

4.1.2 Nitretação a plasma - N75

Após o tratamento N75 (tratamento com 75% de N₂ e 25% de H₂) é possível observar a formação da camada branca, identificada como CB, na região superior seção da amostra, seguida da zona de difusão, ZD (Figura 34). Esta camada pode ser composta por duas fases de nitretos ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N e a zona de difusão por Fe- α rico em nitrogênio (intersticial), outros nitretos são formados com elementos de liga dispersos na matriz e/ou no contorno de grão (ROCHA, 2000). É possível identificar uma camada branca ligeiramente mais uniforme e mais espessa para XN75.

Figura 34 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HN75 e XN75 após tratamento.

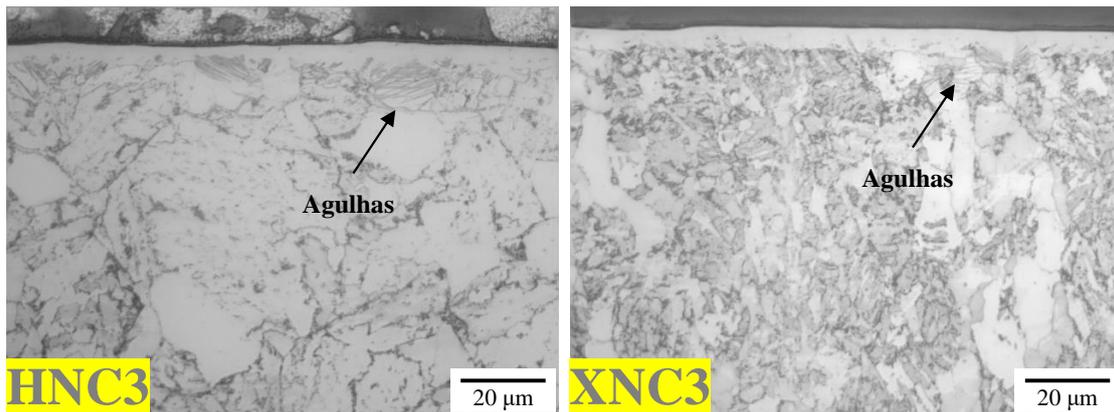


Fonte: Autor (2024).

4.1.3 Nitrocarbonetação a plasma com 3% de CH₄ - NC3

A adição de CH₄ na atmosfera de tratamento provocou um efeito visível (Figura 35) de redução da camada branca quando comparado com o tratamento sem a adição deste gás. Isto é esperado e corrobora com resultados encontrados por outros autores (SKONIESKI, 2008). Num primeiro momento, não existem grandes diferenças entre a espessura da camada branca para os dois aços utilizados. A zona de difusão apresenta diferenças devido às diferenças de refinamento das morfologias iniciais dos materiais. Para HNC3 e XNC3 foi possível identificar a presença de “agulhas” formadas na base da camada branca. Segundo Manfridini *et al.*, (2014) estas agulhas são formadas por γ' -Fe₄N e tendem a crescer ao longo de direções cristalográficas específicas da matriz (SALAS *et al.*, 2003).

Figura 35 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HNC3 e XNC3 após tratamento.

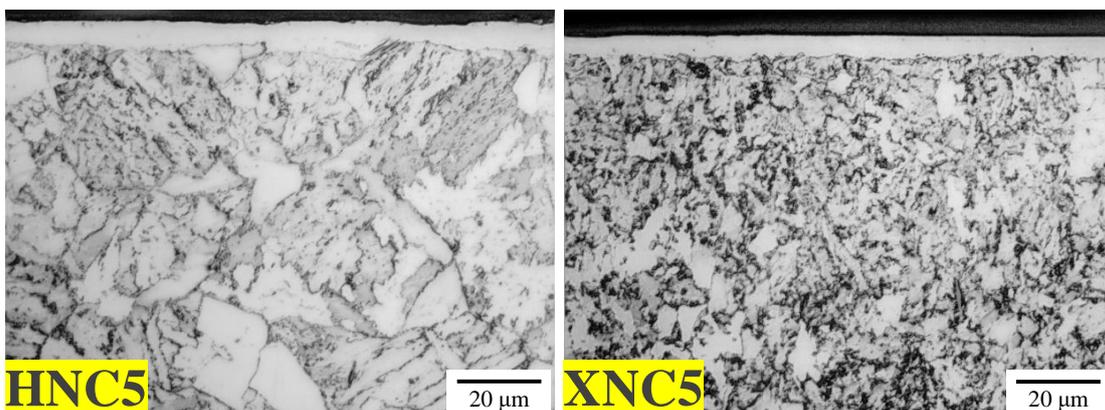


Fonte: Autor (2024).

4.1.4 Nitrocarbonetação a plasma com 5% de CH_4 - NC5

No tratamento com 5% de CH_4 (Figura 36) também houve formação de camada branca para ambos os aços, porém a relação entre as espessuras apresentou mudança evidente em comparação com a nitretação a plasma. Para a maior adição de CH_4 , o aço sem pós-processamento termomecânico (HNC5) formou maior camada branca do que o aço XTP (XNC5).

Figura 36 - Microscopias ópticas da seção transversal das amostras HNC5 e XNC5 após tratamento.



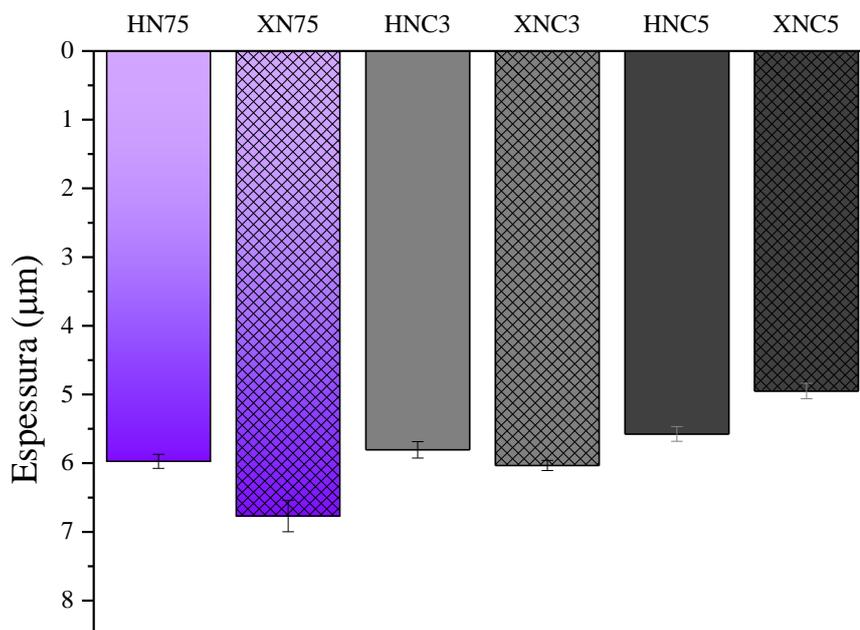
Fonte: Autor (2024).

4.1.5 Medição da espessura da camada branca

As médias e desvios-padrões das medições realizadas para a espessura da camada branca são apresentados na Figura 37. Comparando a resposta dos dois materiais para cada tratamento, houve formação de camada mais espessa, em média, para o aço com

pós-processamento XTP® nos tratamentos N75 e NC3, porém na nitrocarbonetação com 5% de CH₄ esta relação se inverteu, e HNC5 possui maior espessura de camada branca do que XNC5. Foi evidente a redução de espessura média da camada branca para as adições de CH₄, sendo esta queda mais acentuada para o aço XTP do que para HSX tratados. As barras de erro indicam as variações da camada que ocorrem devido a formação não regular da mesma.

Figura 37 - Espessura da camada branca para as condições de tratamento.



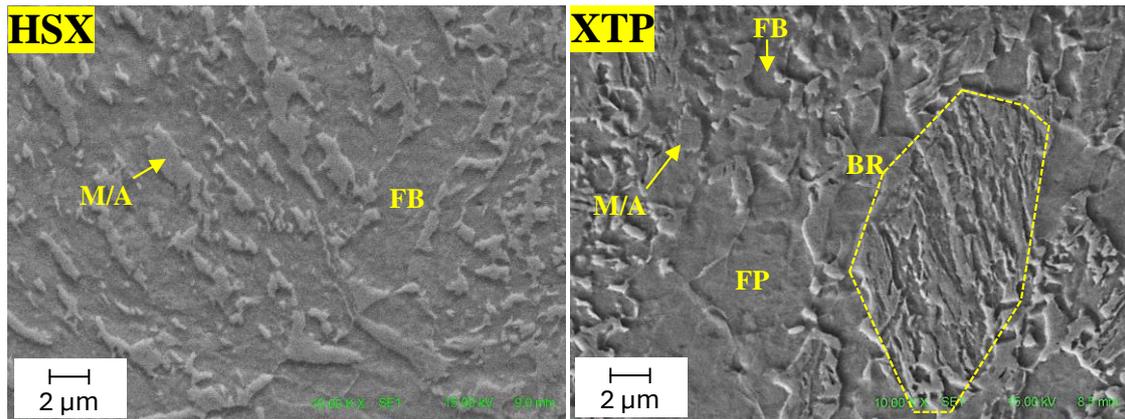
Fonte: Autor (2024).

4.2 MEV

4.2.1 Condição inicial

É possível observar na Figura 38 as morfologias dos aços na condição inicial obtidas via MEV. Neste caso, as regiões mais claras representam M/A e as mais escuras FP ou FB. Para um mesmo aumento, no aço HSX foi possível identificar a presença de FB e M/A sem nenhum grão isolado, enquanto para o aço XTP foi encontrado um grão isolado de BR e FP, uma evidência do maior refinamento microestrutural trazido pelo pós-processamento termomecânico.

Figura 38 - MEVs dos aços HSX (esquerda) e XTP (direita) na condição inicial.

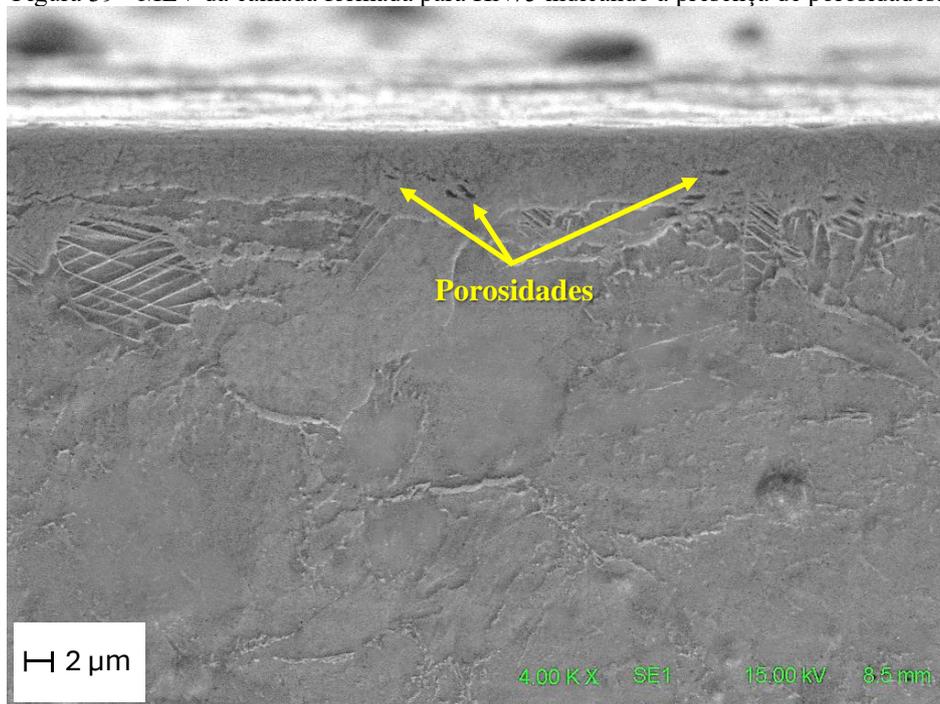


Fonte: Autor (2024).

4.2.2 Tratamentos a plasma

Ao analisar microestrutura das amostras nitretadas a plasma à MEV (Figura 39 e 40) foi possível identificar a formação de “agulhas” na base da camada branca e presença de nitretos dispersos ao longo da zona de difusão. Em especial, para HN75 foram encontradas porosidades na camada branca (Figura 39).

Figura 39 - MEV da camada formada para HN75 indicando a presença de porosidades.

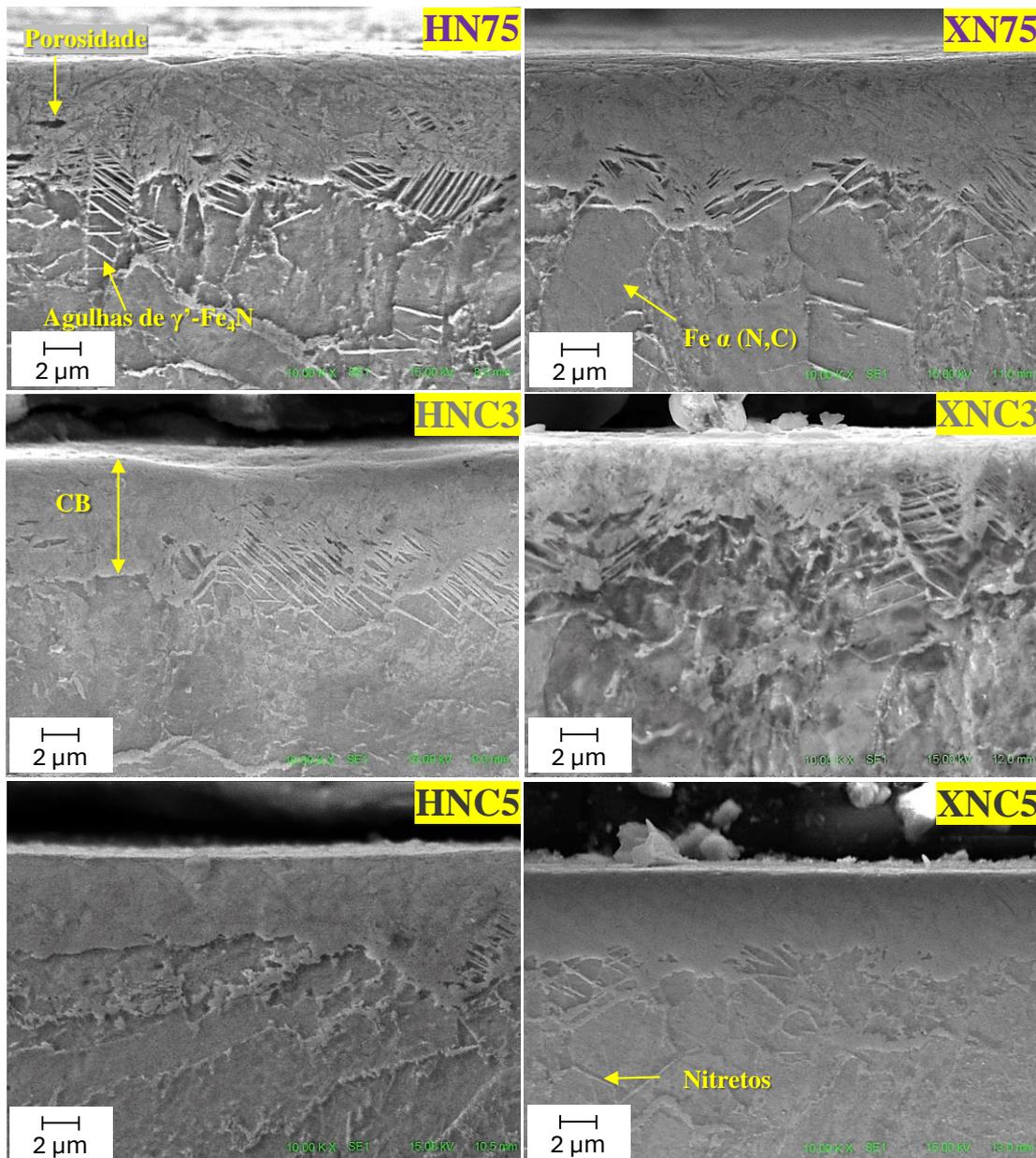


Fonte: Autor (2024).

Para as amostras HNC3 e XNC3 (Figura 40) também houve formação da camada branca com presença de “agulhas” e nitretos dispersos ao longo da zona de difusão.

Comparando com o tratamento anterior, é possível observar a formação de uma camada branca menos espessa. Para o tratamento NC5 foi evidente a menor camada branca formada em XNC5 já observada na microscopia óptica. Em geral, com adição de CH₄ houve formação de camada branca mais compacta para os dois aços testados e não foram encontradas porosidades na camada branca, corroborando com a literatura (SKONIESKI, 2008).

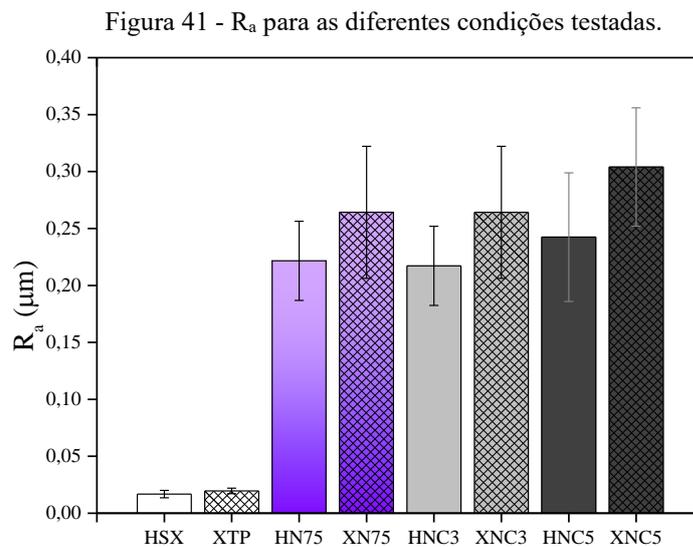
Figura 40 - MEVs da seção transversal das amostras HN75, XN75, HNC3, XNC3, HNC5 e XNC5.



Fonte: Autor (2024).

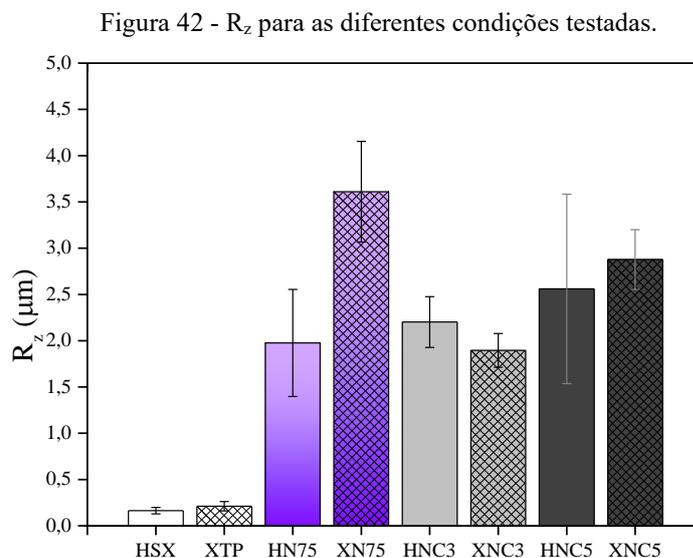
4.3 RUGOSIDADE

Nas Figuras 41 e 42 são apresentados os valores de R_a e R_z encontrados para a condição inicial (os aços polidos) e após cada um dos tratamentos a plasma realizados. Tanto para R_a quanto R_z é evidente o aumento da rugosidade após os tratamentos a plasma. Quando os resultados são analisados para cada material, a rugosidade média (R_a) foi similar nos tratamentos N75 e NC3, porém apresentou média superior no tratamento NC5. Entretanto, ao comparar a resposta de cada aço aos tratamentos, o aço XTP apresenta maior rugosidade média após todos os tratamentos.



Fonte: Autor (2024).

R_z apresentou uma variação entre 2 - 3 μm para a maioria das amostras, com exceção de XNC5, que obteve a maior média.



Fonte: Autor (2024).

4.4 DUREZA

Os resultados dos ensaios de dureza serão apresentados conforme ordem descrita no tópico 3.

4.4.1 Perfis de microdureza Vickers

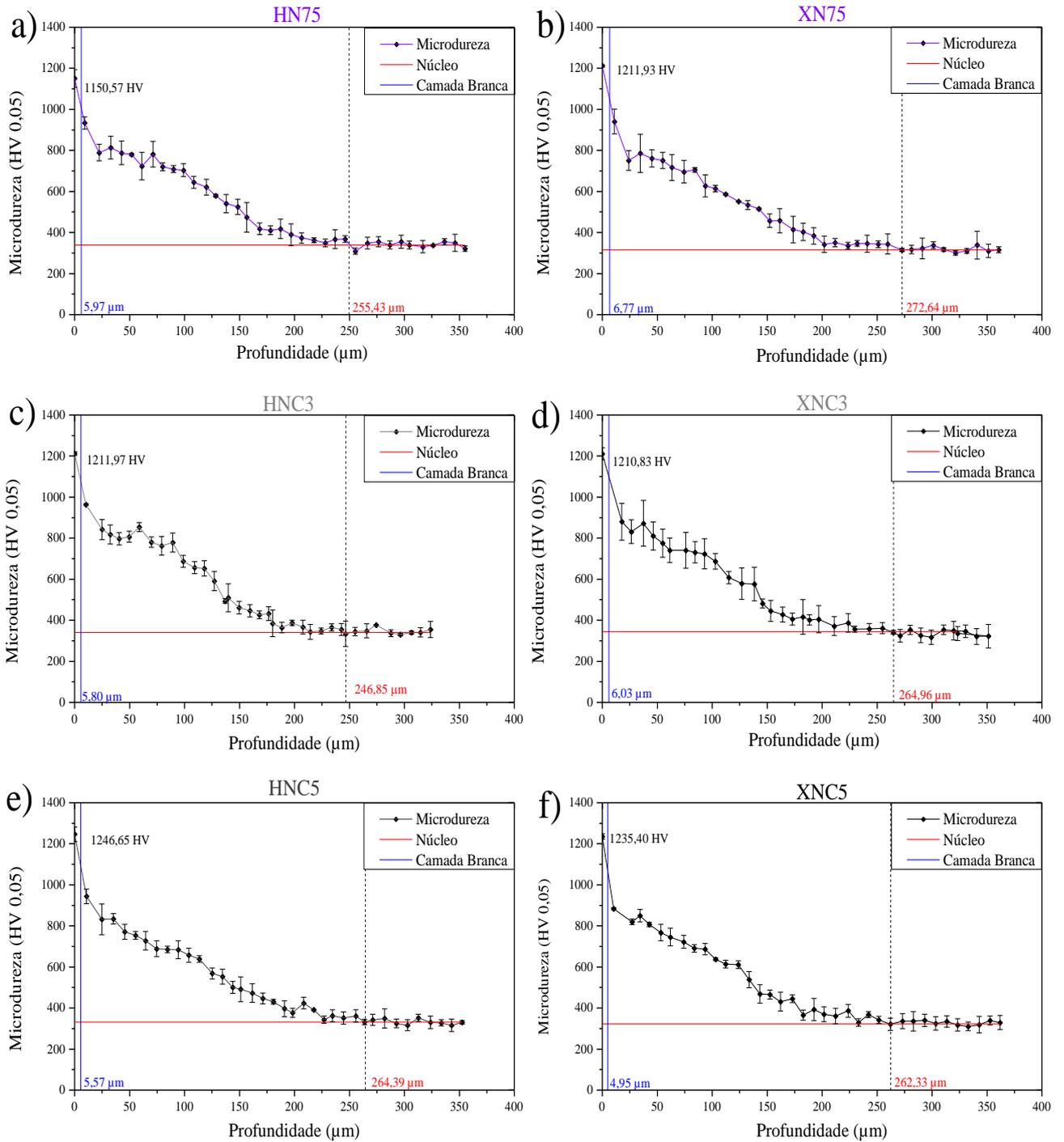
Os perfis de microdureza estão apresentados na Figura 43 juntos da indicação da espessura de camada branca, profundidade da zona de difusão (retas verticais) e microdureza média em que se atingiu estabilidade (reta horizontal). De modo geral, os perfis apresentam queda de dureza quando as medidas avançam na direção do núcleo, com altos valores próximos da superfície e uma queda suave até atingir valores estáveis que representam a microdureza de núcleo. As amostras tratadas apresentaram estabilidade próxima aos 320 HV para os três tratamentos e maior valor de dureza de topo para a condição HNC5. Para cada aço, a microdureza superficial aumentou com o aumento de CH₄ na atmosfera de tratamento. A zona de difusão (definida pela profundidade em que a microdureza atingiu valores semelhantes a de núcleo) foi superior para o aço XTP quando comparada ao HSX nos tratamentos N75 e NC3, porém no tratamento NC5 a zona de difusão foi similar para os dois aços (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de profundidade da zona de difusão e microdureza superficial extraídas dos perfis de microdureza para as condições testadas.

Condição	Zona de Difusão (µm)	Microdureza Superficial (HV_{0,05})
HN75	255,4	1151 ± 43
XN75	272,6	1212 ± 5
HNC3	246,9	1212 ± 9
XNC3	265	1211 ± 29
HNC5	264,4	1247 ± 13
XNC5	262,3	1235 ± 36

Fonte: Autor (2024).

Figura 43 - Perfis de microdureza para a) HN75, b) XN75, c) HNC3, d) XNC3, e) HNC5 e f) XNC5.

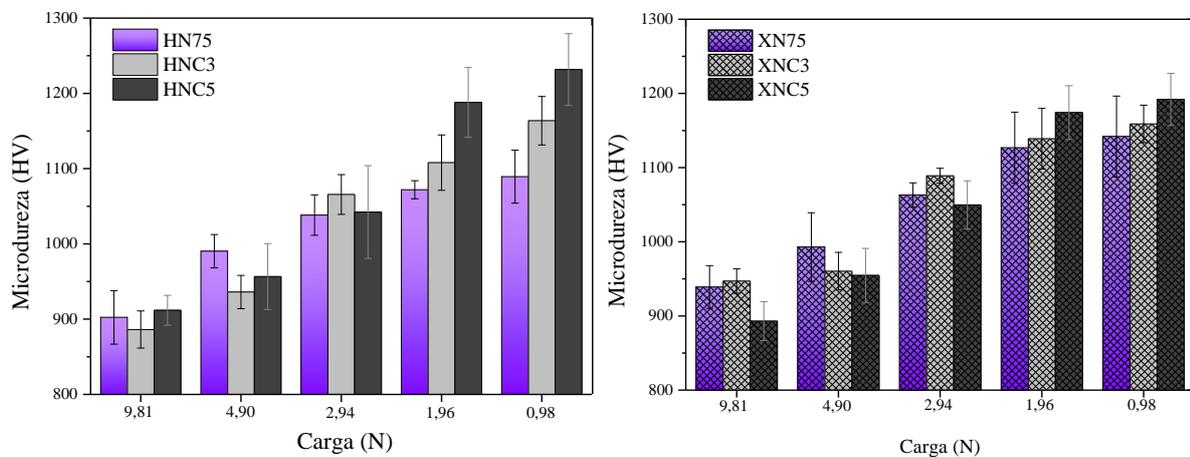


Fonte: Autor (2024).

4.4.2 Microdureza superficial Vickers

Os resultados de microdureza superficial Vickers (Figura 44) mostram menores resultados para maiores cargas (em torno de 900 HV, 950 HV e 1050 HV para cargas de 9,81 N, 4,90 N e 2,94 N, respectivamente), independentemente dos tratamentos realizados. Existem algumas possíveis explicações para esta diferença, sendo a mais provável relacionada às maiores profundidades alcançadas durante ensaios com altas cargas, ultrapassando regiões de maior dureza (camada branca), e assim registrando menores durezas. Apesar dos valores de dureza serem calculados com base na carga e diagonais da indentação formada no método Vickers, a profundidade atingida em cada penetração será maior quanto maior a área e carga, devido à geometria piramidal do indentador. Além disso, é conhecida a discrepância de valores obtidos para diferentes cargas no ensaio de dureza Vickers, quando aplicados à uma mesma amostra, em especial para materiais tratados superficialmente. Assim, a medição de dureza em materiais tratados superficialmente pode ser difícil, uma vez que menores cargas são necessárias devido à diferença entre as camadas, porém podem gerar maior dispersão de resultados dada a heterogeneidade dos tratamentos (VALKO; RUDENKO; SANDOMIRSKII, 2022). Apesar XNC5 apresentar menores valores de dureza em relação a HNC5, o mesmo comportamento é observado para os dois aços: aumento de dureza superficial diretamente proporcional à adição de CH₄ para as duas menores cargas ensaiadas. A redução dos valores de microdureza podem estar associados à medição em fases menos duras da camada branca (γ') e/ou na proximidade da interface entre a camada branca e zona de difusão.

Figura 44 - Microdureza superficial Vickers para diferentes cargas.

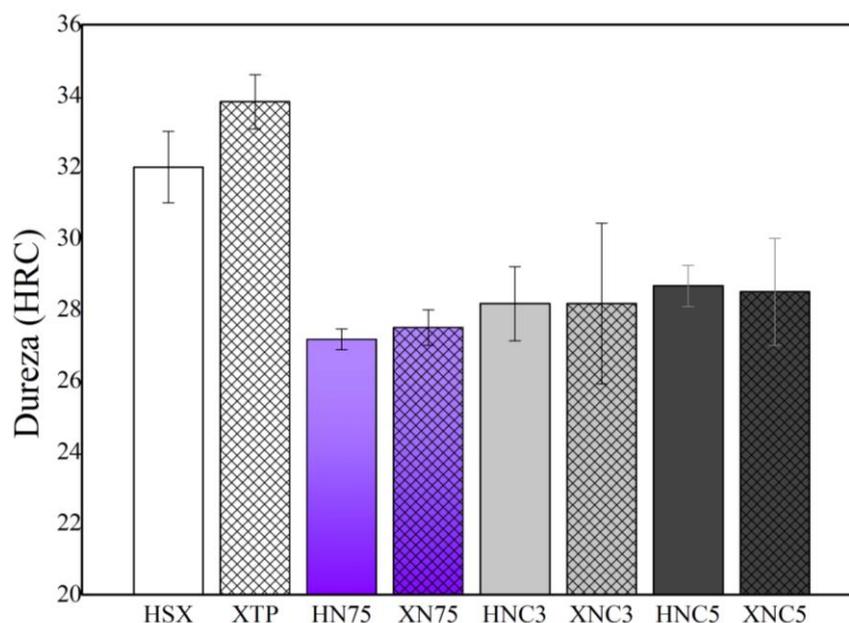


Fonte: Autor (2024).

4.4.3 Dureza de núcleo

Para os três tratamentos, os resultados de dureza de núcleo foram semelhantes, apresentando queda quando comparadas à dureza de núcleo das amostras na condição inicial (Figura 45).

Figura 45 - Dureza HRC de núcleo para as diferentes condições testadas.



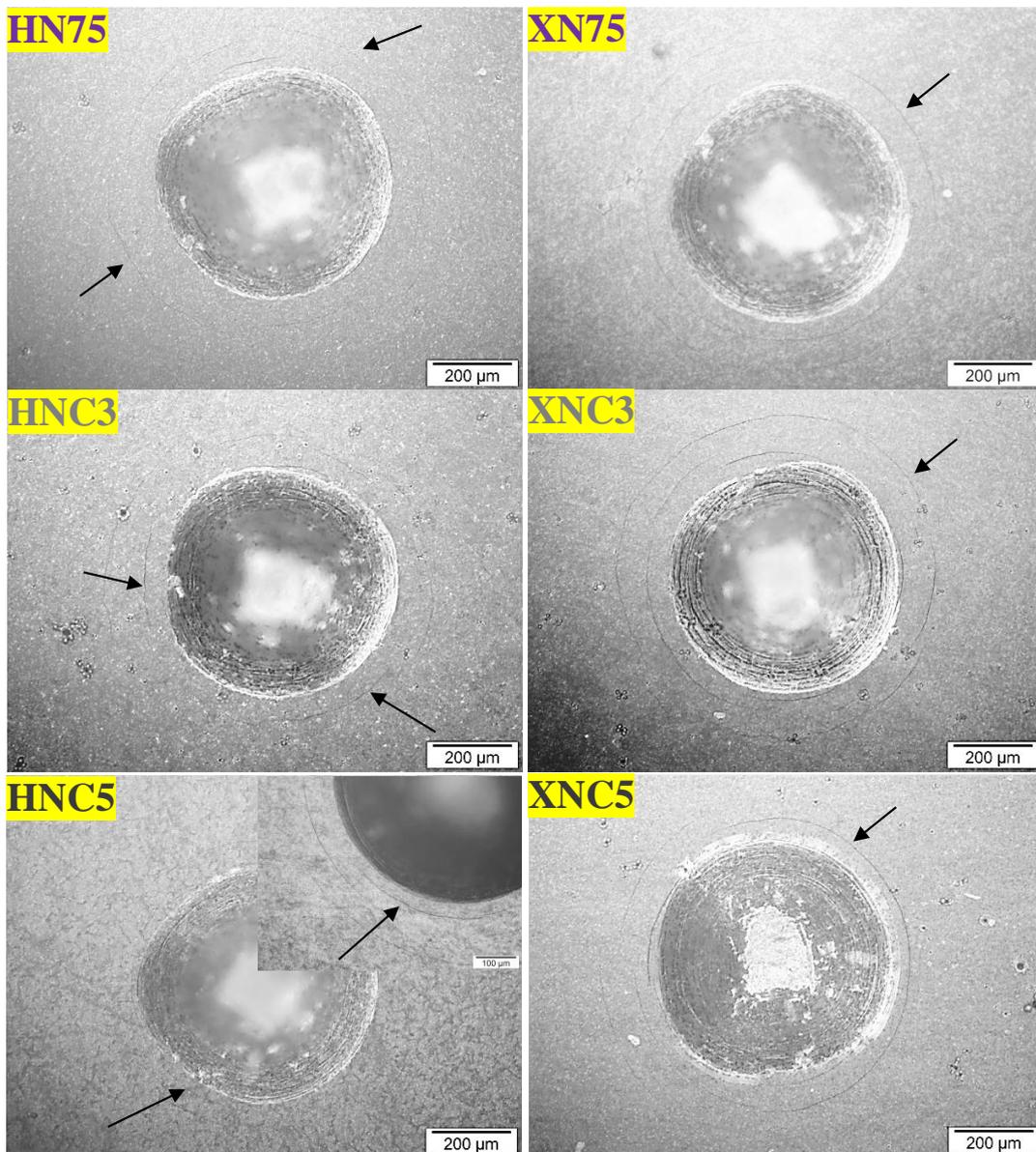
Fonte: Autor (2024).

A dureza de núcleo do aço XTP tende a ser maior do que do HSX devido ao refinamento microestrutural. As amostras tratadas apresentaram uma redução de dureza devido ao efeito de revenido dos tratamentos (aquecimento a 500 °C por 6 h), atingindo valores próximos a 27 e 28 HRC. A redução de dureza é esperada e pode ser acompanhada de perda de refinamento estrutural para tempos mais longos de tratamento (RODRIGUES *et al.*, 2022).

4.4.4 Avaliação de adesão de camada

Após ensaios de dureza Rockwell C na superfície das amostras tratadas, foram realizadas micrografias das regiões indentadas (Figura 46). Apenas trincas circunferenciais formadas nas regiões periféricas às indentações em todas as amostras tratadas foram identificadas. Segundo Krelling *et al.*, (2017) a formação de trincas circunferenciais indica uma boa adesão da camada com o substrato. Mesmo com a modificação da atmosfera de tratamento ou do aço, o comportamento da camada neste ensaio foi semelhante.

Figura 46 - Indentações Rockwell C na superfície de amostras tratadas e formação de trincas superficiais indicadas pelas setas.



Fonte: Autor (2024).

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

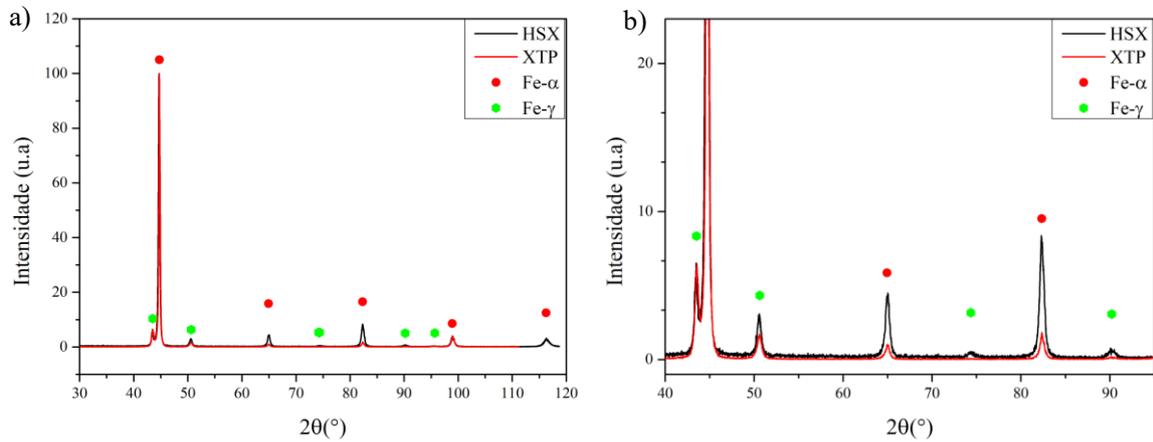
Nesta seção serão apresentados os resultados de difração de raios-X para as diferentes condições testadas, agrupadas para os aços em sua condição inicial, em seguida para o aço HSX e por fim XTP nos diferentes tratamentos a plasma.

4.5.1 *Análise de fases para a condição inicial*

Os difratogramas para os aços na condição inicial está apresentado na Figura 47. Foram detectadas as fases ferríticas (representando a ferrita pró-eutetóide, ferrita bainítica e martensita) e austenítica (austenita retida) para os dois aços sem tratamento. Ao observar

os difratogramas ampliados (Figura 47 b), foi encontrada uma diferença entre a intensidade dos picos de Fe- α (00-006-0696) e Fe- γ (00-023-0298) entre os dois aços, sendo menores para XTP, um provável efeito do pós-processamento termomecânico.

Figura 47 - Difratogramas para os aços na condição inicial em a) e aproximação para os ângulos 40° a 100° (2 θ) em b).

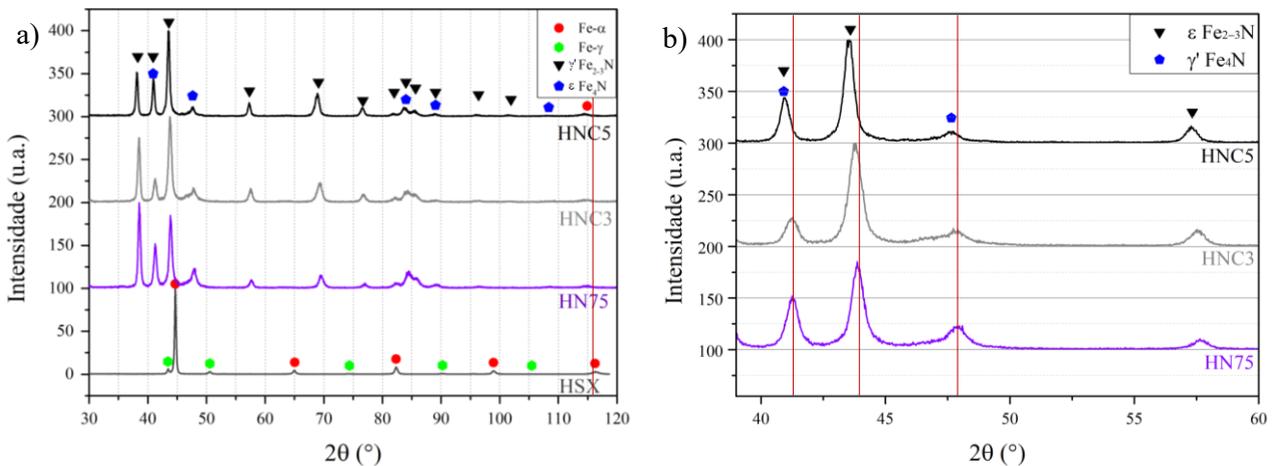


Fonte: Autor (2024).

4.5.2 Análise de fases para o aço HSX tratado

A Figura 48 corresponde aos difratogramas para as amostras HSX, HN75, HNC3 e HNC5. Em todos os tratamentos houve formação das fases ϵ -Fe_{2,3}N (01-083-0876; 00-049-1663) e γ' -Fe₄N (01-077-2006; 00-001-1219). Os picos isolados de, aproximadamente, 38°, 44°, 57°, 69°, 77°, 82°, 86°, 96°, 102° (2 θ) são característicos da fase ϵ -Fe_{2,3}N e 48°, 108° (2 θ) característicos de γ' -Fe₄N. Picos localizados em aproximadamente 42°, 84° e 89° são compartilhados pelas duas fases.

Figura 48- Difratogramas para as condições HSX, HN75, HNC3 e HNC5 em a) e aproximação para os ângulos 40° a 60° (2 θ) em b).



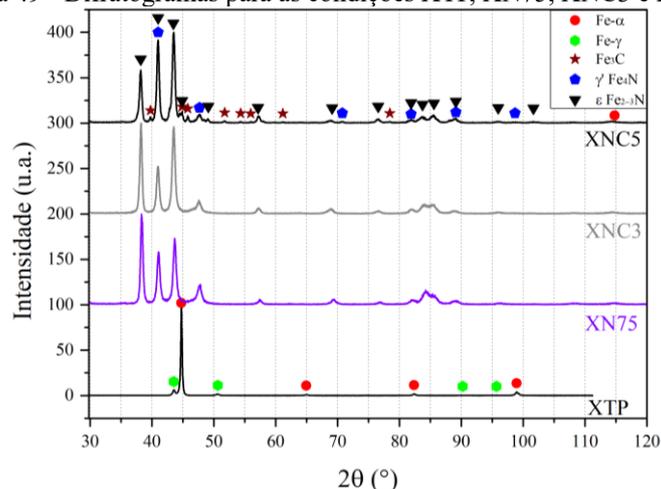
Fonte: Autor (2024).

A Figura 48 b) indica uma aproximação entre os ângulos 40° a 60° (2θ). Foi identificada uma diferença na intensidade dos picos isolados de cada fase. Ao adicionar CH_4 na atmosfera de tratamento houve aumento de intensidade dos picos isolados de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e redução do pico de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Este efeito pode indicar maior formação de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e menor presença de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, já que a diferença de intensidades de picos (para uma mesma fase) em difratogramas após diferentes condições de tratamentos está associada à quantidade de fases formadas (FAWEY *et al.*, 2023). O deslocamento de picos identificados pelas linhas verticais na Figura 48 pode estar relacionado a modificação das fases presentes na superfície após cada tratamento e a modificação do estado de tensões residuais no local de análise. De acordo com a Lei de Bragg o deslocamento dos picos de $\text{Fe-}\alpha$ para a esquerda após os tratamentos (Figura 48 a) pode indicar a presença de tensões residuais compressivas na zona de difusão devido a difusão de nitrogênio no reticulado de $\text{Fe-}\alpha$ (ROCHA, 2000). O mesmo efeito acontece nos picos de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (Figura 48 b) o que pode indicar a presença de tensões residuais menos trativas na camada branca formada na nitrocarbonetação do que na nitretação, uma vez que esta região é caracterizada por apresentar tensões residuais trativas (ROCHA, 2000).

4.5.3 Análise de fases para o aço XTP tratado

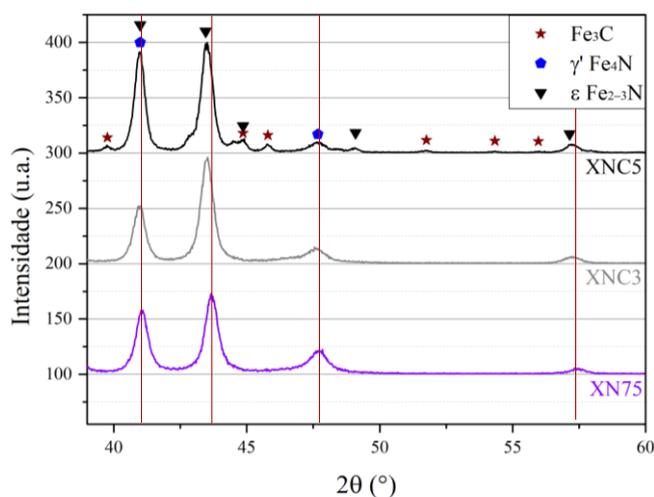
Também houve formação dos nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ nos três tratamentos, além da formação de Fe_3C (01-077-0225) para XNC5 (Figura 49). Com a adição de CH_4 , os picos isolados de ϵ (44° e 57° , 2θ) apresentaram aumento de intensidade, enquanto o pico isolado de γ' (48° , 2θ) uma redução (Figura 50). Mais uma vez, o deslocamento de picos apresentado pode estar relacionado a modificação do estado de tensões residuais no local de análise (Figura 50), indicado pelas linhas verticais. Segundo SILVA *et al.*, (2016) a adição de CH_4 promove a formação de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ e supressão de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e, quando em excesso, pode levar a formação de Fe_3C , o que corrobora com os resultados aqui encontrados.

Figura 49 - Difratomogramas para as condições XTP, XN75, XNC3 e XNC5.



Fonte: Autor (2024).

Figura 50 - Difratomogramas para XN75, XNC3 e XNC5 com aproximação para os ângulos 40° a 60° (2θ).



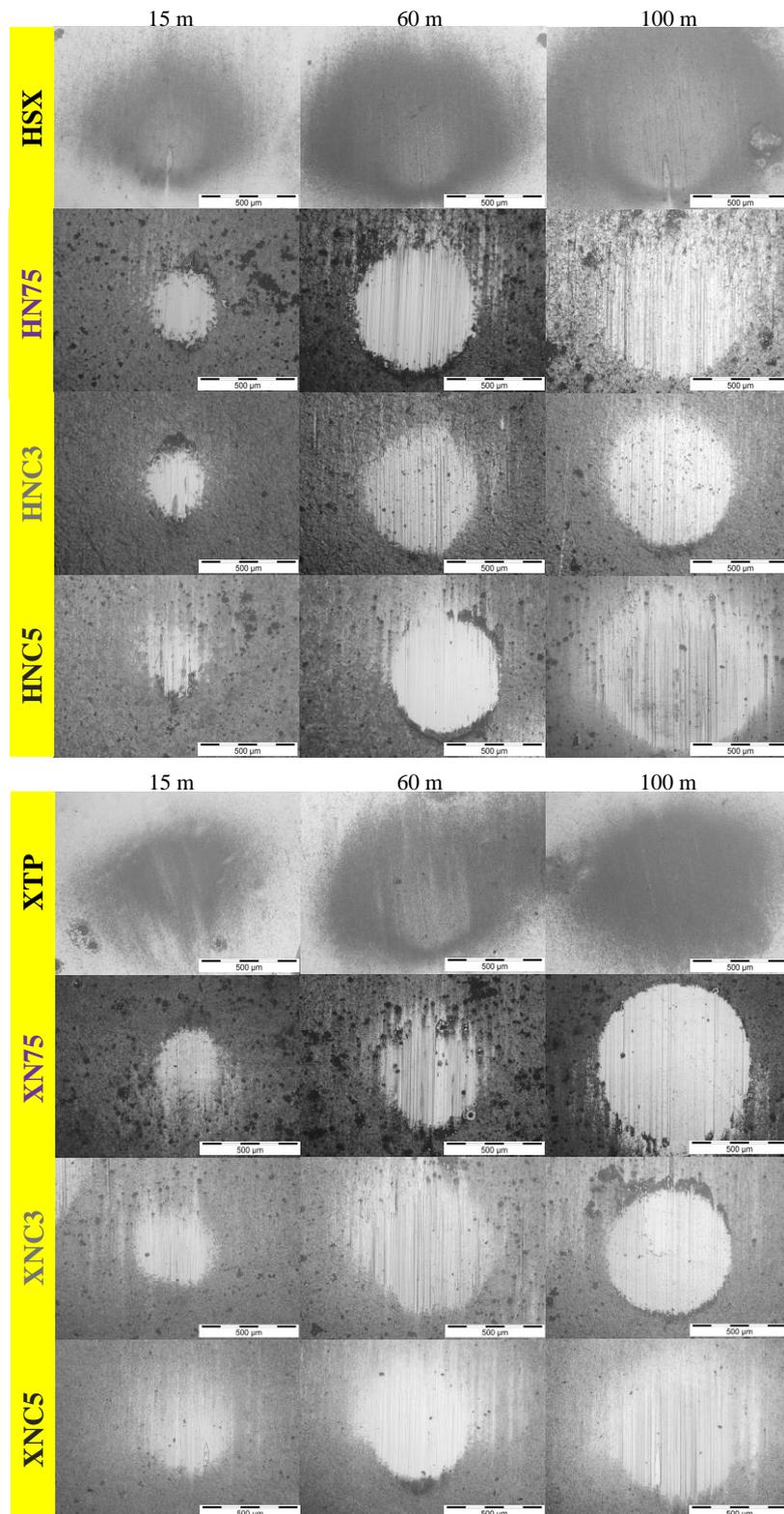
Fonte: Autor (2024).

4.6 CALO TESTE

As crateras características geradas pelo ensaio para diferentes distâncias são apresentadas na Figura 51, sendo visíveis crateras irregulares (devido à concentração de partículas de alumina durante o contato) com ranhuras no sentido de giro da esfera provocadas durante o ensaio, comuns pelo desprendimento de detritos de revestimento (PINTO *et al.*, 2021) - neste caso da camada branca - além da redução de pressão de contato da esfera pelo aumento da área da cratera. Ao observar o volume desgastado calculado com base na Equação (1) (Figura 52) é visível que para 15 m, as amostras tratadas apresentaram menor volume desgastado do que as não tratadas. Para 60 m as amostras tratadas apresentam aumento de desgaste, se equiparando as não tratadas, provavelmente pela formação de partículas de terceiro corpo oriundas do desgaste de

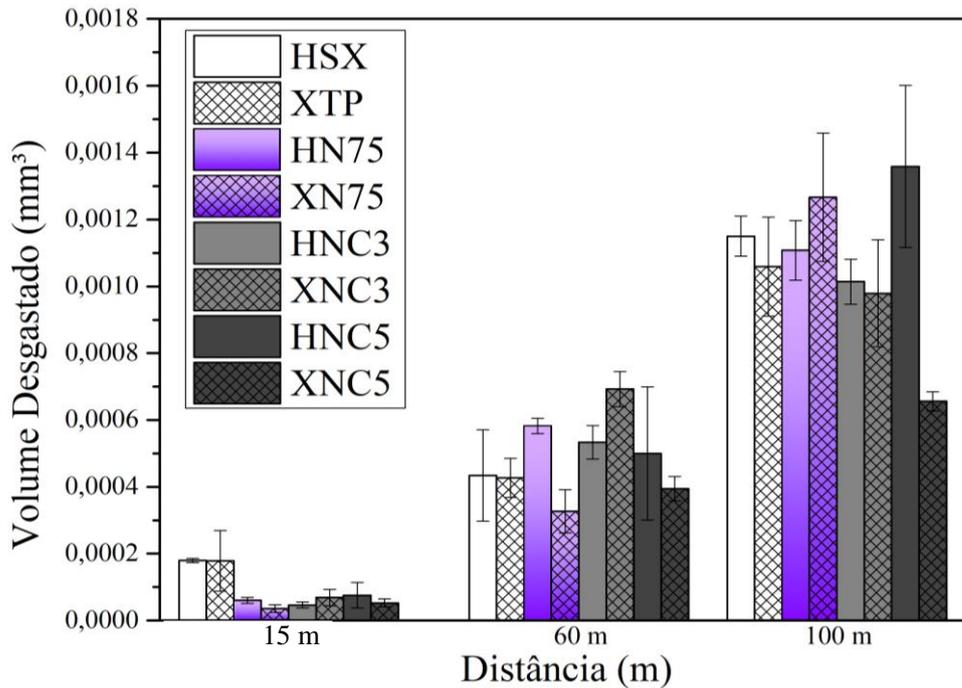
camada branca. Em 100 m as amostras do aço XTP apresentam menor volume desgastado médio do que as HSX (tratadas ou não), com exceção de XN75.

Figura 51 - Crateras formadas após calo teste para as três diferentes distâncias de ensaios: 15, 60 e 100 m, respectivamente.



Fonte: Autor (2024).

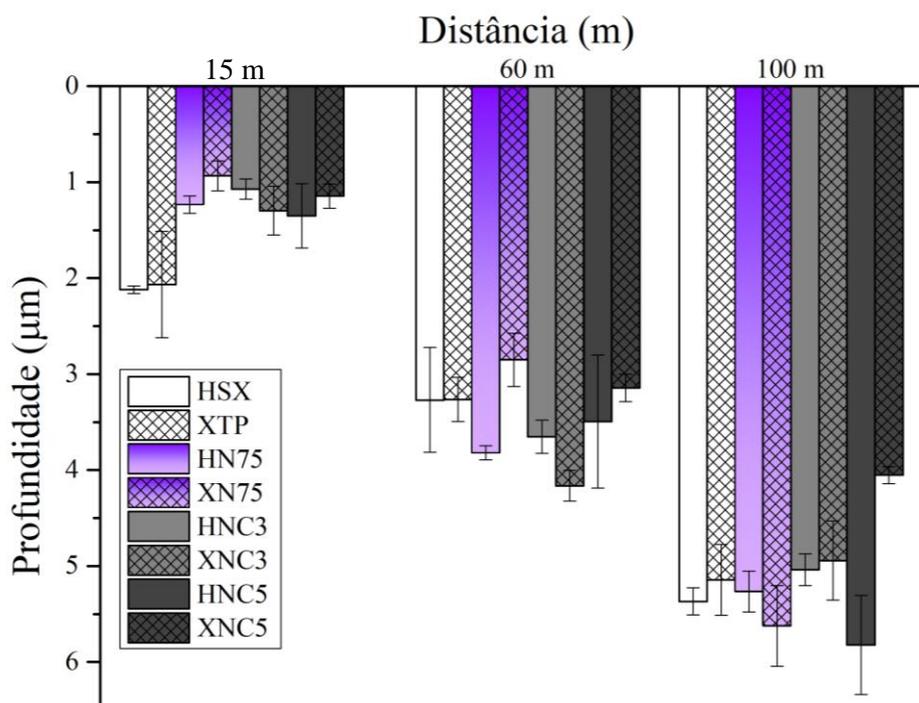
Figura 52 - Resultados do volume desgastado para os ensaios de micro abrasão (calo tese).



Fonte: Autor (2024).

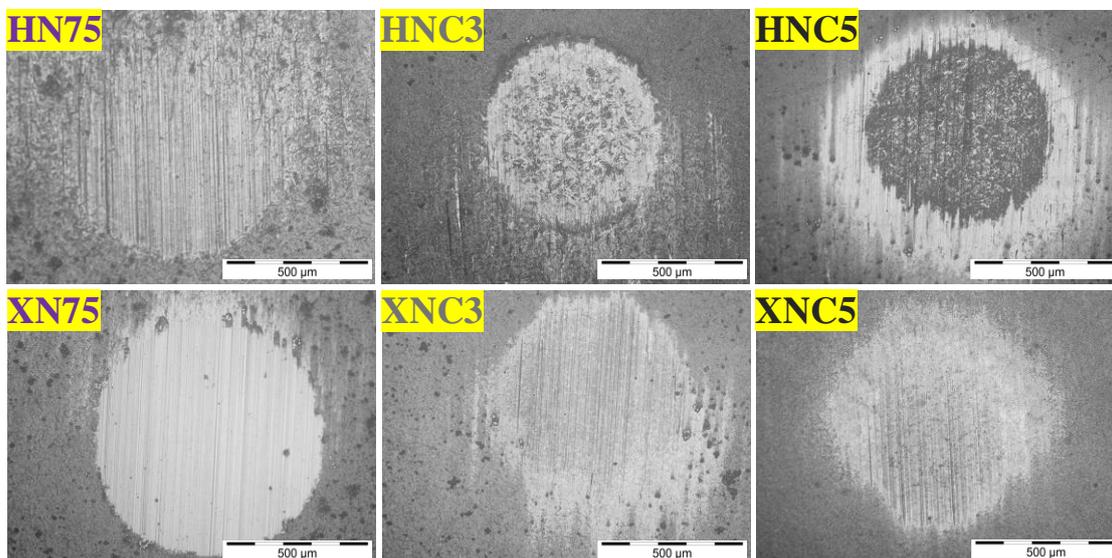
Resultados similares aos de volume desgastado foram encontrados para a profundidade de cratera (Figura 53) calculada utilizando a Equação (2), que é menor quanto menor o volume desgastado. HNC5 apresentou profundidade de cratera ($5,82 \pm 0,52 \mu\text{m}$) mais profunda que a camada branca ($5,57 \pm 0,11 \mu\text{m}$) para 100 m, comprovado após ataque químico com Nital 2% (Figura 54). A camada branca não é atacada pelo reagente (ROCHA, 2000), diferentemente da zona de difusão, formando duas regiões, a primeira clara e periférica semelhante a um anel (camada branca) e uma região central escura (zona de difusão) após ataque. Para HNC3 a profundidade desgastada ($5,0 \pm 0,17 \mu\text{m}$) parece se aproximar da zona de difusão, mas não ocorreu desgaste completo da camada branca ($5,80 \pm 0,12 \mu\text{m}$) uma vez que não houve formação nítida de uma região periférica clara. As demais amostras não apresentaram o mesmo comportamento (Figura 54).

Figura 53 - Profundidade de cratera formados nos ensaios de micro abrasão (calo teste).



Fonte: Autor (2024).

Figura 54 - Metalografias das crateras de 100 m atacadas com Nital 2%.

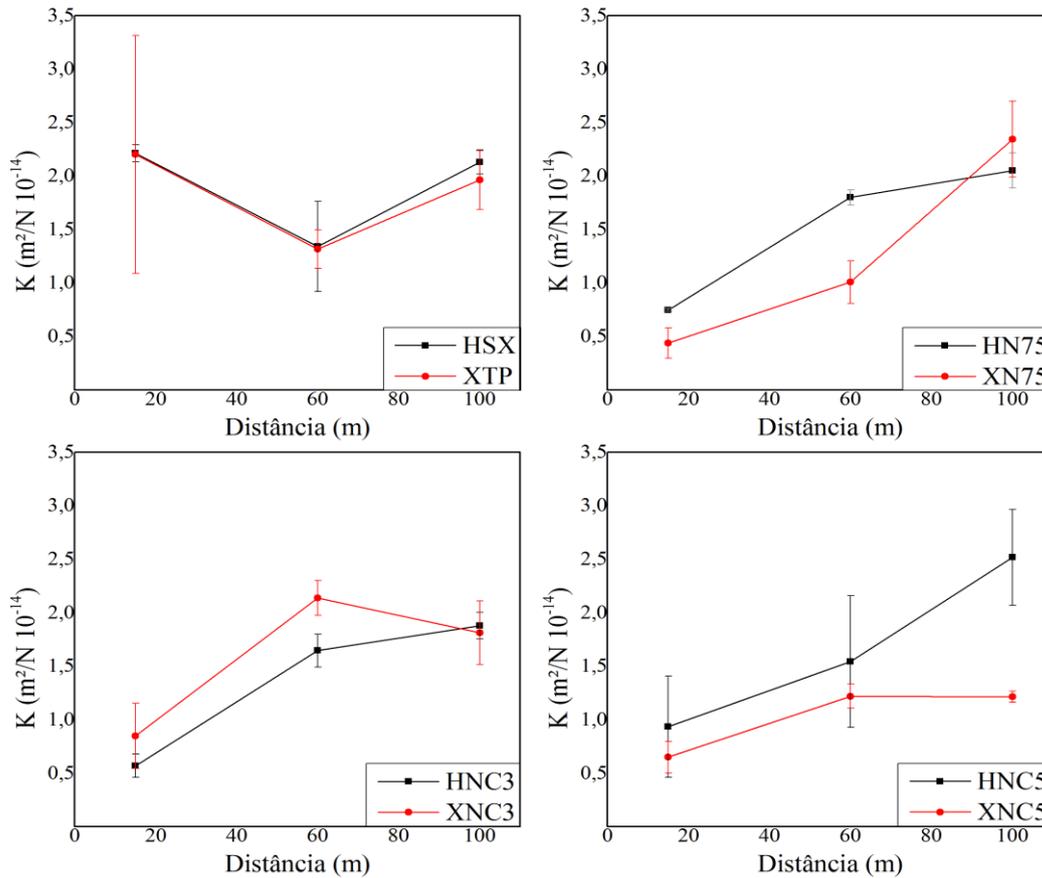


Fonte: Autor (2024).

A evolução do coeficiente de micro abrasão (K) calculado com base na Equação (3) com o tempo de ensaio é mostrada na Figura 55. Para amostras não tratadas K apresenta certa variação entre as três diferentes distâncias de ensaio, porém permanece na faixa de $1,5 - 2,25E-0,14 \text{ m}^2/\text{N}$. A diferença encontrada para 100 m pode ser decorrente da maior dureza do aço XTP em relação ao HSX. Para as amostras tratadas K foi menor para 15 m,

provavelmente pelo desgaste de fases de (carbo)nitretos de maior dureza formadas na superfície das amostras. Em 60 m houve aumento de K, que pode ser explicado por um efeito conjunto do desgaste de fases de nitretos menos duras e presença de partículas de terceiro corpo da mesma. Nos ensaios de 100 m, K tende a estabilizar ou apresentar pouco aumento, com exceção de XN75.

Figura 55 - Coeficiente de micro abrasão para as diferentes condições ensaiadas.



Fonte: Autor (2024).

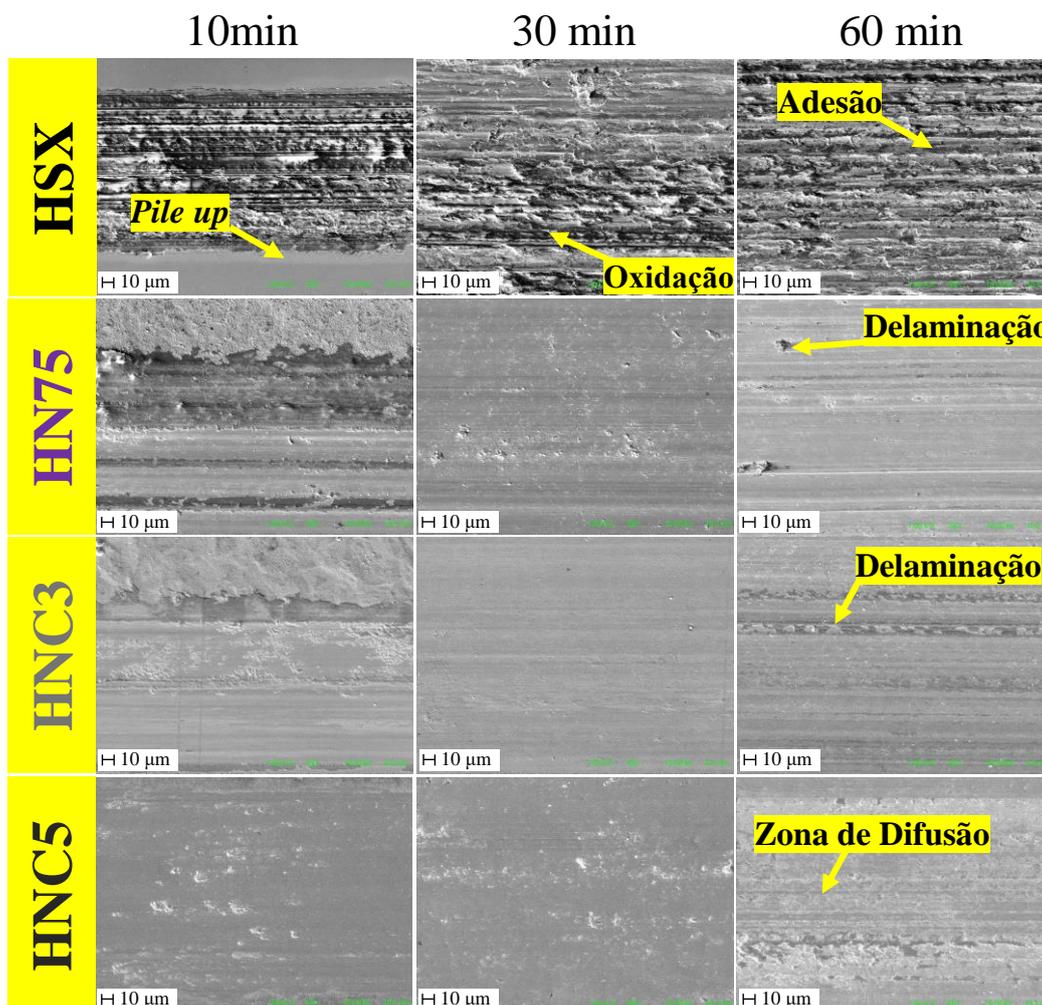
4.7 RECIPROCATING

A seguir serão apresentadas as imagens obtidas via MEV das trilhas de desgaste após três diferentes tempos do ensaio *reciprocating*. Na sequência o volume desgastado em cada condição de teste e o COF obtido durante os ensaios.

4.7.1 MEVs das trilhas de desgaste

Nas Figuras 56 e 57 estão dispostas as imagens obtidas via MEVs das trilhas de desgaste para 10 (esquerda), 30 (centro) e 60 (direita) minutos.

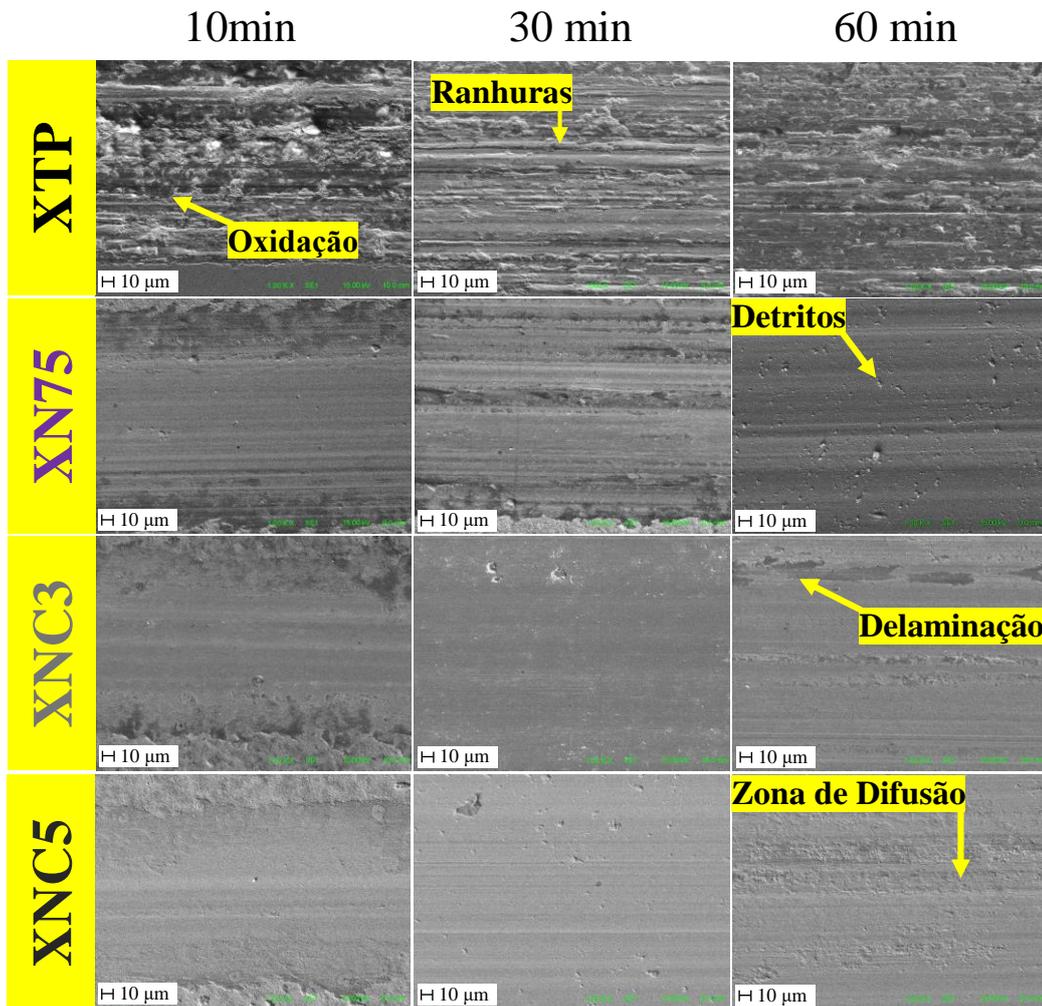
Figura 56 - MEVs das trilhas de desgaste de das amostras HSX, HN75, HNC3 e HNC5.



Fonte: Autor (2024).

Para 10 minutos de ensaio, as amostras HSX (polido), XNC3 e XNC5 apresentam trilhas menos largas dentre as amostras testadas. Os aços sem tratamento apresentar ranhuras mais profundas e marcas de delaminação, adesão, oxidação e abrasão. A trilhas de HSX possuem uma região mais clara em sua borda, indicando uma região mais elevada formada pela deformação plástica do aço (*pile-up*), enquanto nas amostras tratadas não houve formação visível. De acordo com SUN e BAILEY (2023) isto é associado a maior resistência à deformação plástica das camadas nitretadas, gerando trilhas lisas e com ranhuras menos profundas com algumas marcas de delaminação.

Figura 57 - MEVs das trilhas de desgaste de das amostras XTP, XN75, XNC3 e XNC5.



Fonte: Autor (2024).

Destacam-se as amostras XNC3 e XNC5 por possuírem trilhas menos largas e com ranhuras mais lisas. Com 30 minutos de ensaio houve uma inversão no comportamento das amostras não tratadas, com formação de uma trilha menos larga para o aço XTP. As amostras XN75 e XNC3 apresentaram menor desgaste, quando analisado o perfil. Após 60 minutos de ensaio houve intensificação do desgaste em todos os casos. Nas amostras tratadas a profundidade desgastada ultrapassou a camada branca até a zona de difusão, causando marcas de delaminação.

4.7.2 EDS das trilhas e esfera

Na Tabela 6 são compilados os resultados da análise de EDS para as trilhas dos diferentes tempos e amostras testadas, além da análise de uma das esferas de alumina utilizadas como contra corpo durante os ensaios. As células em verde indicam a presença

e os traços (-) a ausência dos elementos químicos. Em geral foram identificados os elementos de liga dos aços, oxigênio devido a oxidação e a presença de nitrogênio para as amostras tratadas. Em nenhuma das trilhas analisadas foi detectada a presença de Al, logo não ocorreu deposição de alumina (esfera) nas mesmas. A análise da esfera confirma sua composição.

Tabela 6 - Resultados da análise de EDS para as trilhas das amostras desgastadas e esfera de alumina.

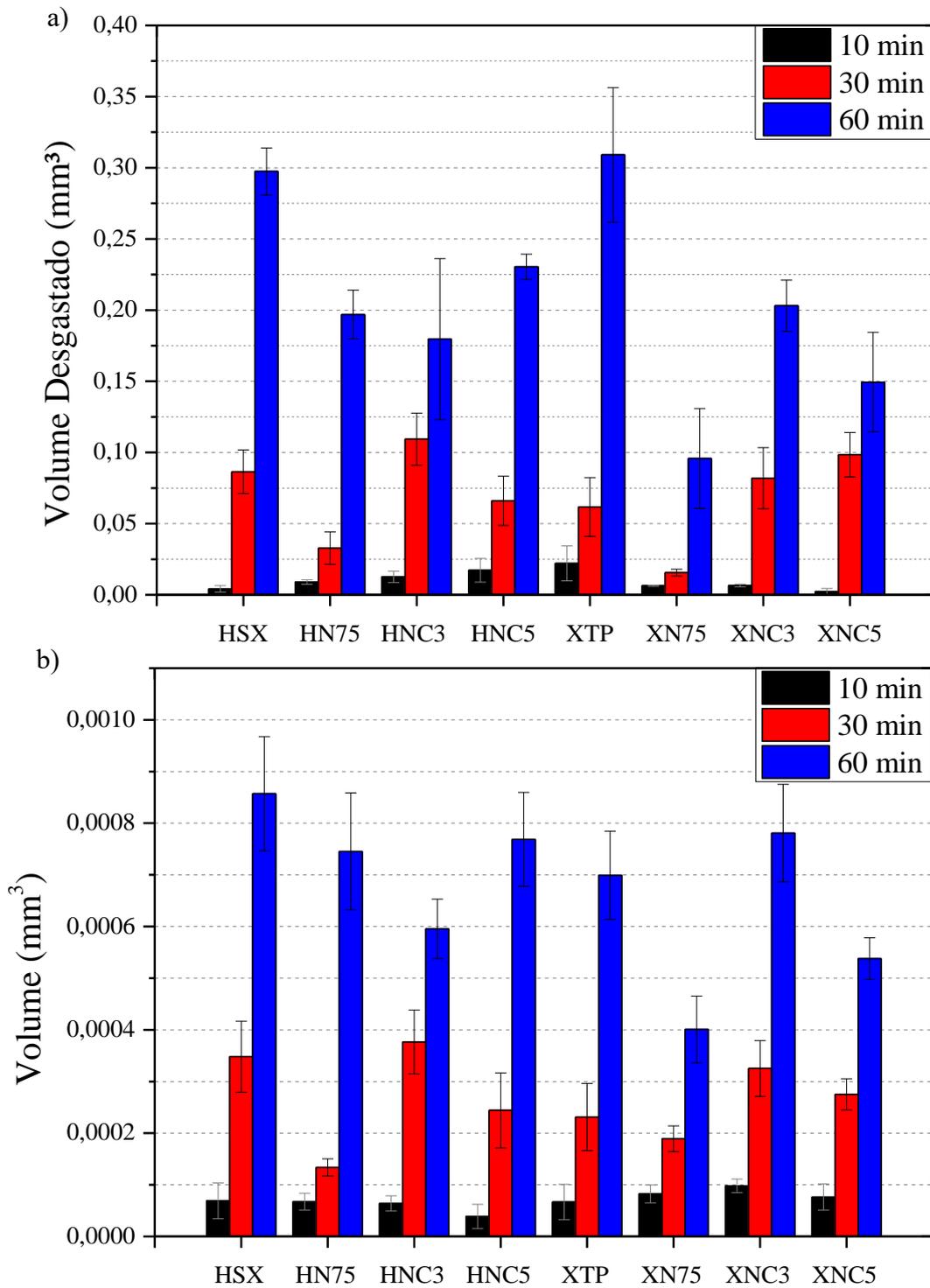
Amostra	HSX			HN75			HNC3			HNC5			XTP			XN75			XNC3			XNC5			Esfera
	10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	
Elementos Químicos	C				-																				
	O				-																				
	Si																								
	Cr																								
	Mn																								
	N	-	-	-																					
	Fe																								
	Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Autor (2024).

4.7.3 Volume desgastados das trilhas

Na Figura 58 estão reunidos o volume médio desgastado para as trilhas e esferas. Apesar de inicialmente HSX apresentar menor desgaste do que XTP, com o aumento do tempo de ensaio, o desgaste tende a ser semelhante com XTP. Em 10 minutos os menores volumes desgastados foram identificados para as amostras HSX, HN75, HNC5 e XNC5. Com o aumento do tempo de ensaio para 30 minutos, as amostras do aço XTP (tratadas ou não) apresentaram menor volume desgastado do que as do aço HSX (com exceção do tratamento NC5). Para 60 minutos houve maior variação entre as condições de tratamento, porém os menores resultados foram encontrados para XN75 e XNC5 (cerca de 0,10 e 0,15 mm³, respectivamente). O desgaste da esfera seguiu padrão similar ao da trilha (Figura 58 b), porém houve diferença na ordem de grandeza entre o volume desgastado de esfera e das amostras testadas. Esta diferença pode estar associada a maior dureza do material da esfera (2312 HV_{0,2}), assim como relatado por outros autores (CASTRO *et al.*, 2023).

Figura 58 - Volume desgastado de trilha a) e esfera b) para as diferentes condições do ensaio reciprocating.

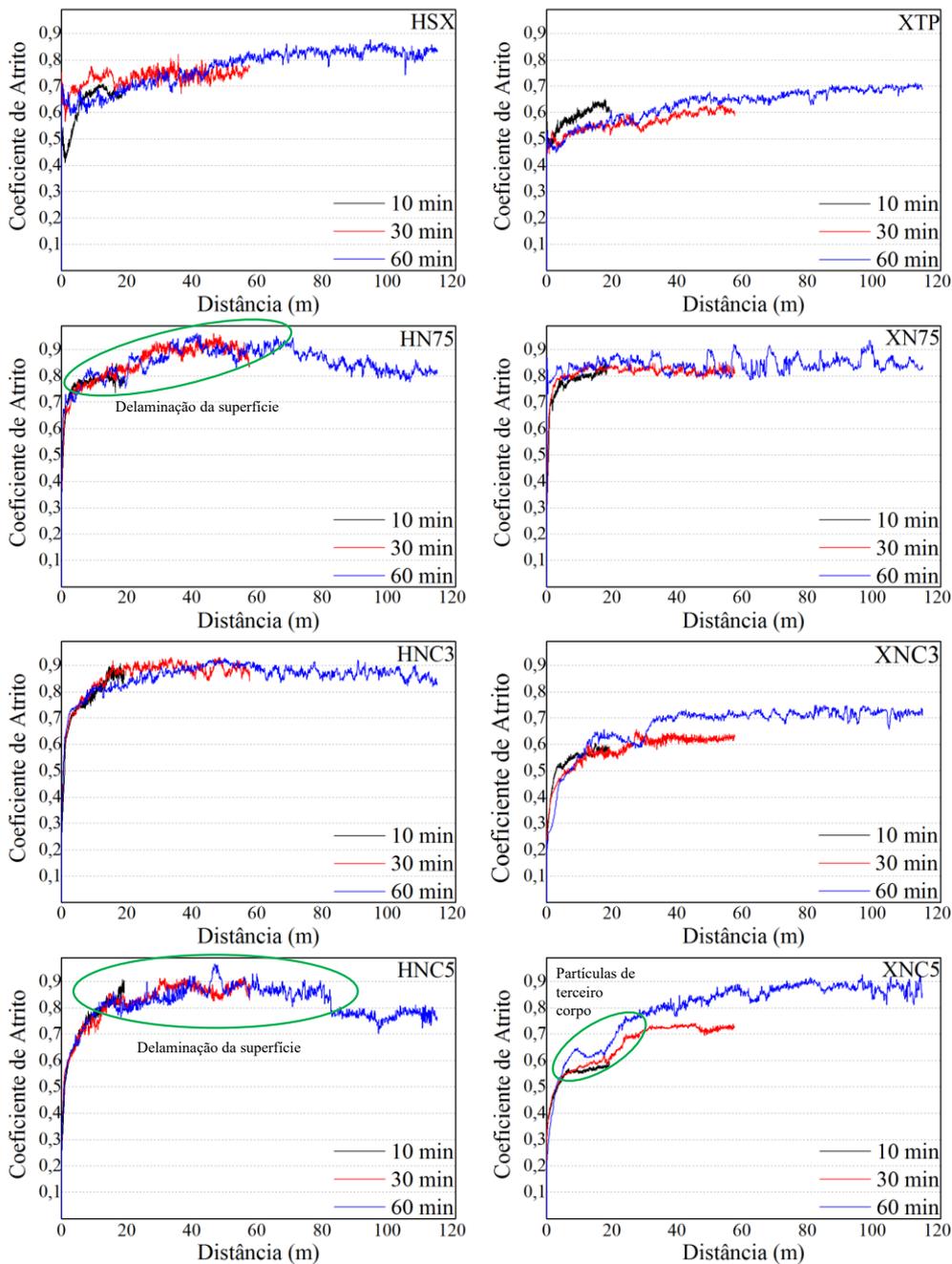


Fonte: Autor (2024).

4.7.4 Coeficiente de atrito cinético

Na Figura 59 é possível observar o COF para 10, 30 e 60 minutos das variações de aços e tratamentos testados. Para cada caso, as trilhas de diferentes tempos convergem e tendem a formar um patamar. Também são identificados mecanismos que podem causar a alteração do coeficiente de atrito.

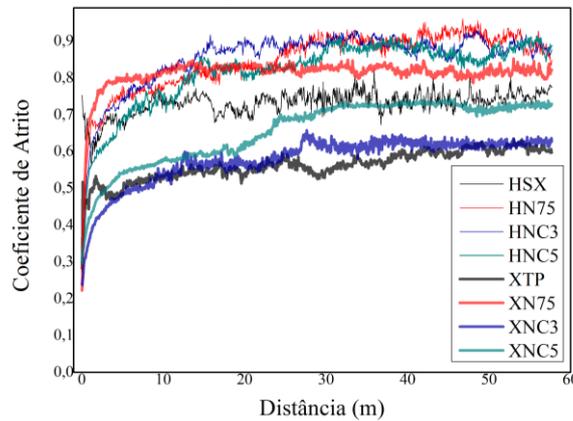
Figura 59 - COF para as diferentes condições testadas nos três tempos de ensaio *reciprocating*.



Fonte: Autor (2024).

Ao comparar os resultados de 30 minutos (que apresentam o comportamento inicial e patamar mais estável) entre os dois aços para o mesmo tratamento (Figura 60) o aço XTP apresentou menor COF em todos os casos.

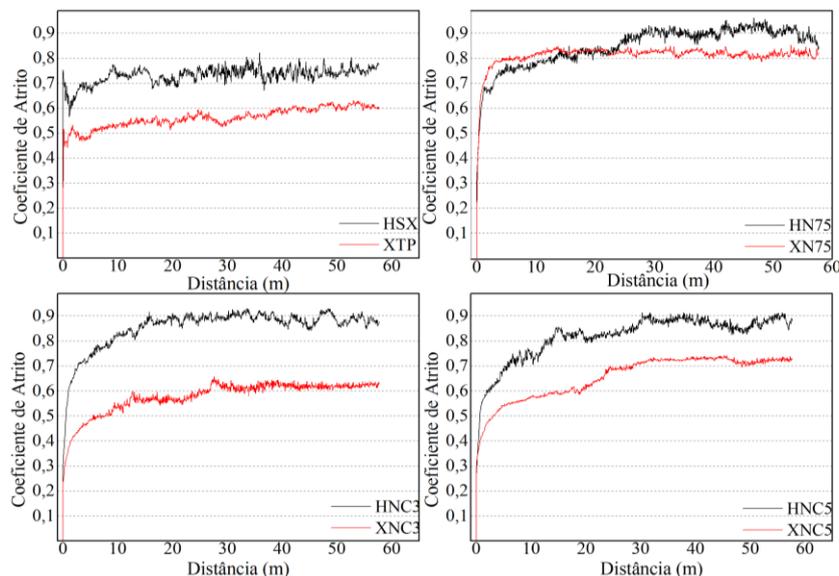
Figura 60 - Comparação entre COFs para os dois substratos em diferentes condições de tratamento. Ensaios de 30 minutos.



Fonte: Autor (2024).

Comparando todos os ensaios juntos (Figura 61) o COF para HSX obteve estabilidade próximo de 0,7 e XTP em 0,55. O menor valor foi encontrado, provavelmente, pela maior dureza inicial. O COF das amostras HN75, HNC3 e HNC5 apresentou estabilidade em torno de 0,9, 0,8 (para XN75, condição com maior R_z médio), 0,55 (XNC3) e 0,7 (XNC5). Apesar das amostras tratadas apresentarem microdureza superficial similar para as duas condições, a rugosidade (seja R_a ou R_z) foi superior em XNC5 do que XNC3. Os menores COFs encontrados foram para XTP, XNC3 ($\sim 0,6$), e HSX e XNC5 ($\sim 0,7$).

Figura 61 - Comparação entre os COFs de todas as condições testadas para 30 minutos do ensaio *reciprocating*.



Fonte: Autor (2024).

5. DISCUSSÃO GERAL

Este tópico terá como principal função discutir e relacionar os resultados dos diferentes ensaios com a literatura, buscando encontrar evidências que corroborem ou não os achados deste trabalho e suas possíveis explicações. Inicialmente será discutida a camada superficial formada durante a nitretação, seguindo para a rugosidade, dureza e, por fim, o desgaste para as diferentes condições testadas.

5.1 CAMADA NITRETADA

Inicialmente, o resultado de espessura de camada branca para HN75 foi similar ao encontrado por Dalcin *et al.*, (2022) para tratamento em condições semelhantes (6 h – 76 vol.% N₂) para o mesmo aço, o que atesta a eficiência e reprodutibilidade do tratamento. Ao analisar as demais condições testadas, foi observada redução da espessura média da camada branca ao se adicionar CH₄ à atmosfera de tratamento em cada aço utilizado. Porém a diferença entre as médias e o valor do desvio-padrão para o substrato HSX mostram que as adições de CH₄ foram pouco influentes quanto a redução de camada branca. Outros tratamentos realizados em condições semelhantes as aqui abordadas - como temperatura, tempo e mistura gasosa (BASSO *et al.*, 2009; SKONIESKI, 2008) - ou menos similares (DALKE *et al.*, 2018) apontam um efeito de redução da camada branca quando a nitrocarbonetação é comparada com a nitretação a plasma. Também existem evidências da redução da espessura desta região com o aumento percentual de CH₄ na atmosfera (FONTES *et al.*, 2019). Porém, para Tang e Yan (2013) a nitrocarbonetação a plasma gerou aumento da espessura da camada branca em comparação com a nitretação para a liga AISI 4140, tratada a 560°C por 4 horas, diferindo dos outros trabalhos já citados. Silva *et al.*, (2016) não encontraram alterações significativas na espessura da zona de compostos ao aumentar a proporção de CH₄ na nitrocarbonetação a plasma, mantendo os demais parâmetros constantes. Vale ressaltar que os estudos apresentados foram realizados para diferentes ligas e parâmetros de tratamento e, portanto, as influências das adições de CH₄ sobre a camada branca variam.

O mesmo pode ser dito sobre o refinamento microestrutural, já que foram identificadas diferenças entre a espessura da camada branca dos dois aços testados neste trabalho. Jasiński *et al.*, (2018) afirmam que a intensidade do fluxo de difusão depende do número de regiões com maior energia livre, como contornos de grãos dos planos

cristalográficos preferencialmente orientados. Aizawa *et al.*, (2019) encontraram diferenças na profundidade da zona de difusão ao avaliar a influência do tamanho de grão médio (15 e 1,7 μm) na nitretação a plasma em baixa temperatura para aço AISI 316, sendo mais profunda e homogênea para o aço com menor tamanho de grão. Asylbaev *et al.*, (2020) estudaram o efeito da nitretação a plasma no aço rápido R6M5 com e sem processo de ultra refinamento de grão (gerado por uma severa deformação plástica torcional) e encontraram maior camada nitretada para as amostras com microestrutura mais refinada. Os trabalhos apresentados corroboram com os resultados aqui encontrados quanto a maior zona de difusão e camada das amostras XN75 e XNC3 em comparação com HN75 e HNC3.

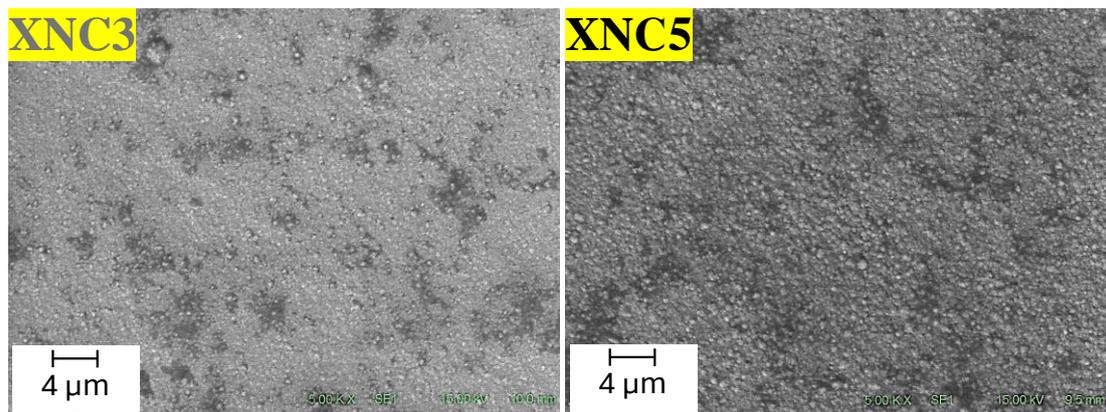
Porém a espessura da camada branca e dureza superficial foram menores para XNC5 do que HNC5 e a zona de difusão atingiu profundidades semelhantes. Ye *et al.*, (2014) relatam que, quando a quantidade carbono excede a máxima solubilidade na fase ϵ , há formação de cementita na superfície, dificultando a difusão de N e C e assim reduzindo a camada nitretada. Se houver formação de cementita suficiente para cobrir a superfície da amostra, a formação de camada branca é suprimida e não ocorrerá mais formação da fase ϵ . Como já relatado no tópico 4.5.3, Fe_3C foi detectada neste estudo durante as análises de DRX para XNC5, o que explica a redução da zona de difusão e camada branca.

5.2 RUGOSIDADE

Após os tratamentos a plasma, houve aumento pronunciável na rugosidade média das amostras. O aumento é esperado após tratamentos a plasma (ROCHA, 2000) devido a formação de asperezas cônicas na superfície tratada (YAZICI *et al.*, 2023) e a dispersão dos resultados indica uma condição superficial heterogênea. Os valores médios encontrados para R_a seguem um padrão, sendo maiores para o aço XTP nas condições tratadas. Como XTP possui uma microestrutura mais refinada pode conter mais sítios para nucleação de nitretos. Segundo (MARINHO, 2018) o nitrogênio dissolvido na rede cristalina e em contornos de grãos aumenta a rugosidade das superfícies. Este efeito pode explicar a formação de camada mais irregular nos tratamentos do aço XTP quando comparado ao aço HSX. Para cada aço, a rugosidade média foi semelhante nos tratamentos em N75 e NC3 (indicando pouca influência da adição de 3% de CH_4 neste aspecto), porém maiores em NC5. Mais uma vez, os resultados de rugosidade (R_a e R_z)

para HN75 corroboram com os encontrados por Dalcin *et al.*, (2022) para condições similares de tratamento. Houve aumento da rugosidade média com aumento de CH₄ na atmosfera de tratamento, diferindo de Skonieski (2008) que menciona uma redução da rugosidade média devido à adição de CH₄ na atmosfera de tratamento quando comparado à nitretação a plasma para a liga AISI 4140 temperada e revenida. Já no estudo de Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015) foram encontrados maiores valores de rugosidade média (R_a) para a nitrocarbonetação a plasma do que na nitretação a plasma nas temperaturas mais altas testadas (450°C e 500°C, próximas as testadas no presente estudo), sendo atribuída à presença de carbonitretos de ferro na superfície. A Figura 62 mostra a superfície no meio raio de amostras XNC3 e XNC5. É perceptível a maior densidade de projeções (precipitações) formadas em XNC5 (2,88 ± 0,32 μm para R_z) o que corrobora com a maior rugosidade média encontrada para esta condição de tratamento, mesmo comportamento descrito por Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015) durante a nitretação e nitrocarbonetação do aço inox duplex 2205.

Figura 62 - MEVs das superfícies das amostras XNC3 e XNC5.



Fonte: Autor (2024).

5.3 DUREZA

As medições de microdureza indicaram maiores valores para as amostras nitrocarbonetadas, o que corrobora com a literatura (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015), sendo maior para a adição de 5% de CH₄ para cada aço. A presença de CH₄ está relacionada com a estabilização da fase ε-Fe₂₋₃N, que possui maior dureza em relação à fase γ'-Fe₄N (SILVA *et al.*, 2016; TANG; YAN, 2013; TOTTEN, 2006). Os resultados de DRX também demonstraram a maior formação de ε - Fe₂₋₃N durante a nitrocarbonetação a plasma dos aços HSX e XTP, fato que concorda com o aumento de dureza superficial.

As microdurezas superficiais para cargas de 1,96 e 0,98 N indicaram maiores valores para XN75 do que HN75, porém com a adição de 3% de CH₄, HNC3 e XNC3 obtiveram valores similares. A adição de carbono na atmosfera de tratamento afetou de modo mais significativo a microdureza superficial média do aço HSX, uma vez que os valores apresentam maior crescimento do que os vistos entre XN75, XNC3 e XNC5. Para o aço XTP a adição de CH₄ provocou maiores alterações nas fases da camada branca. Li e Bell (2007) comparam processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma para o aço AISI 410 e encontraram menores durezas superficiais na nitrocarbonetação, assim como formação predominante de Fe₃C na camada de compostos. Este fato pode explicar a diferença de microdureza superficial entre HNC5 e XNC5.

Quanto a dureza de núcleo, houve queda durante nitretação a plasma para os dois aços, apesar de serem encontrados menores médias do que Dalcin *et al.*, (2022) para o mesmo aço, temperatura e tempo de tratamento, porém a faixa de variação é próxima. Rodrigues *et al.*, (2022) encontraram maiores quedas para microdureza de núcleo de engrenagens forjadas a partir do aço HSX, tratadas a 500 °C para tempos de 20 e 30 h, atingindo cerca de 270-300 HV_{0,5} a depender do tratamento e região analisada, indicando a existência do fenômeno de modificação do núcleo.

5.4 DESGASTE

Ao avaliar o volume desgastado durante o calo teste para a distância de 15 m fica clara a diferença entre as amostras tratadas e não tratadas, dado a menor perda de volume e profundidade de cratera, devido a maior dureza superficial propiciar maior resistência ao desgaste. Entretanto, com o aumento da distância, os volumes desgastados tendem a apresentar menor diferença entre amostras tratadas e não tratadas. A adição de CH₄ no tratamento a plasma provocou uma redução do volume desgastado para amostras do aço XTP em 100 m. Para o aço HSX houve queda de HN75 para HNC3, porém aumento para HNC5, com maior volume médio desgastado em 100 m. Segundo Binder *et al.*, (2015) a fase ϵ possui maior resistência ao desgaste do que γ' , o que pode explicar a queda do volume desgastado de XN75 para XNC3 e XNC5, assim como de HN75 para HNC3. Contudo, para o HNC5 o desgaste ultrapassou a camada branca, alcançando a zona de difusão (que possui menor dureza), provocando o maior desgaste de cratera identificado em 100 m para o calo teste (mesmo comportamento encontrado para o ensaio

reciprocating de 60 minutos). O mesmo não ocorreu para XNC5, amostra em que ocorreu formação de Fe_3C . Poucos autores comparam a resistência ao desgaste de aços nitretados e nitrocarbonetados. Brühl *et al.*, (2016) avaliam a nitretação e nitrocarbonetação a plasma para o aço SAE 1045HM3 e encontram melhor comportamento tribológico após tratamento de nitretação devido a menor rugosidade e porosidade da camada branca. Porém durante o tratamento de nitrocarbonetação não houve formação de Fe_3C e foi identificada a presença de porosidades na camada branca. Para tratamentos semelhantes, Zumbilev e Zumbilev (2020) encontraram menor resistência ao desgaste em aço 25CrMnSiNiMo nitretado do que carbonitretado (presença ou não de Fe_3C) após ensaios de micro abrasão com esfera livre. Outros relatam queda do volume desgastado após tratamentos superficiais em aços com formação de camada bifásica de $\epsilon-Fe_{2-3}N$ e Fe_3C , até aproximadamente $1,5 \text{ mm}^3$, (RASTKAR; SHOKRI, 2011) ou contendo $\epsilon-Fe_{2-3}N$, Fe_3C e Fe_5C_2 , em torno de $0,0014 \text{ g}$ (diferença) para 70 minutos do ensaio de desgaste na configuração cilindro sobre pano (SHEN *et al.*, 2007). Porém em tratamentos eletrolíticos a plasma e não comparam com camadas superficiais formadas sem carbonetos (contendo apenas ϵ e/ou γ'). A formação de nitretos (ϵ e γ') e carbonetos (Fe_3C) pode contribuir para a resistência ao desgaste de aços tratados a plasma, porém há poucas evidências na literatura e nos resultados aqui apresentados, sendo necessárias maiores investigações.

Fontes *et al.*, (2019) realizaram ensaios de micro abrasão (calo teste) para o aço DIN 100Cr6 nitrocarbonetado a 550 e 600 °C para diferentes percentuais de CH_4 . Em ambas as temperaturas, menor volume de desgaste foi encontrado para os tratamentos com maior percentual de CH_4 (2%) dada a maior formação de $\epsilon-Fe_{2-3}N$ na camada de branca. A presença desta fase associada a maior espessura de camada foi essencial para promover menor desgaste e, por consequência, menor profundidade de cratera. Porém, para a menor temperatura de tratamento (550 °C) e menor distância (160 m) testadas pelos autores as amostras tratadas com 0%, 1%, 1,5% e 2% de CH_4 apresentaram desgaste similar.

Cisquini *et al.*, (2019) encontraram um comportamento diferente para o coeficiente de micro abrasão para o aço AISI 304 nitretado e nitrocarbonetado a plasma, que tendeu a se reduzir com o aumento da distância de deslizamento de 129 m até 387 m. Apesar de diferentes fases se formarem na superfície do aço austenítico, nos casos em que houve formação de Fe_3C e Fe_4N o coeficiente de micro abrasão foi superior nas amostras não tratadas para qualquer distância de ensaio. Segundo os autores, as partículas de nitretos duros e frágeis da camada se quebram e aumentam a perda de material durante o processo

de desgaste, levando à formação de maiores ranhuras na cratera. Varela *et al.*, (2022) também reportam aumento no coeficiente de micro abrasão com o aumento da distância de ensaio para amostras de Inconel nitretadas a plasma.

Quanto ao desgaste encontrado durante os ensaios *reciprocating* para as amostras HSX e XTP foram encontrados sulcos profundos e instabilidade do COF (assim como na Figura 59), principais características do desgaste adesivo, causando fratura e remoção de material. Na sequência da adesão, pode ocorrer desgaste por meio da abrasão causado pelo particulado encruado (MOGHADDAM *et al.*, 2020). Ainda no estudo de MOGHADDAM *et al.*, (2020) ao comparar o desgaste de aços bainíticos livres de carbonetos nanoestruturados com diferentes percentuais de austenita retida, foi relatado maior resistência ao desgaste para a condição de tratamento com maior percentual de austenita retida, em determinados parâmetros de teste (para ensaio pino sobre disco com baixa velocidade e desgaste predominantemente adesivo), quando comparada às outras variações estudadas. A possível explicação é um maior efeito do encruamento do que a dureza inicial do material sobre a resistência ao desgaste. Um efeito semelhante pode ter ocorrido entre as amostras HSX e XTP neste trabalho. Como apresentado no tópico 4.5.1 (Figura 47) houve diferença entre a intensidade dos picos de austenita entre os dois materiais base (maior para HSX do que para XTP), junto do menor volume desgastado em 10 minutos do ensaio *reciprocating* para HSX (32 ± 1 HRC) do que XTP ($33,83 \pm 0,76$ HRC), mesmo o segundo possuindo maior dureza inicial do que o primeiro. O maior volume desgastado para as amostras não tratadas (HSX e XTP) também pode estar relacionado a mecanismos de tribocorrosão. Com o aumento do tempo de ensaio pode ocorrer aquecimento da superfície, principalmente para amostras na condição inicial, levando a maiores taxas de desgaste (comparadas às amostras tratadas), assim como observado no trabalho de Oliveira *et al.*, (2024) para amostras de aço SAE 4140 tratadas a plasma com tela ativa.

Os menores volumes desgastados foram encontrados nas amostras HSX, XNC3, XN75 e XNC5 (10 minutos), já para 30 e 60 minutos em XN75. Binder *et al.*, (2015) relatam menor desgaste durante ensaio *reciprocating* para amostras contendo camada branca formada majoritariamente por ϵ do que por γ' , o que pode explicar o menor volume desgastado para as amostras tratadas. No desgaste das amostras não tratadas foram identificados os mecanismos de delaminação, desgaste abrasivo, oxidativo e adesivo, cuja origem pode ser associada a menor dureza (SUN; BAILEY, 2023). De modo geral, o

desgaste ocorreu com partículas de terceiro corpo, devido ao desprendimento de material das amostras.

O COF foi menor para as amostras XTP e XNC3 (~0,55). A variação entre HN75 e XN75 pode ser explicada pela presença de poros na primeira condição, que podem causar uma flutuação no coeficiente de atrito (PROCHAZKA *et al.*, 2021) identificada pelo aumento entre 10 e 60 m. Mesmo XN75 apresentando maior rugosidade (R_a e R_z) do que HN75 seu COF foi menor do que HN75 uma vez atingida estabilidade, o que pode ser explicado pela maior dureza superficial de XN75 (Figura 44), levando a uma redução do COF (ELLIS, 2013). Ainda segundo SUN e BAILEY (2023), um aumento no COF pode estar relacionado a maior resistência ao cisalhamento das superfícies mais duras na interface de contato. Dalcin *et al.*, (2022) relacionam o aumento do COF à formação de partículas de terceiro corpo (detritos da amostra e esfera) formadas durante o desgaste. Os autores ainda salientam que o aumento do COF também está associado à ruptura da camada branca bifásica, gerando micro trincas e delaminação da superfície, como visto para HN75. A presença de detritos duros (carbonetos ou nitretos) tornam o deslizamento entre as superfícies menos suave, modificando os valores de COF (Dalcin *et al.*, 2022). Este mesmo fato foi observado para HNC5 entre 20 e 80 m, dadas as maiores oscilações registradas (Figura 59). A rugosidade também influencia no coeficiente de atrito, que tende a ser maior para maiores rugosidades (PROCHAZKA *et al.*, 2021), especialmente após nitretação a plasma (HACISALIHOGU; YILDIZ; ALSARAN, 2017), o que pode explicar o maior COF encontrado para XN75 em relação às amostras XNC3 e XNC5, já que estas possuem menor R_z do que a primeira. Dessa forma, uma possível explicação para os menores valores de coeficiente de atrito encontrados para XTP podem estar relacionados à maior dureza do que HSX e menor rugosidade do que as amostras tratadas e no caso de XNC3, uma associação entre a menor rugosidade (R_z) e alta dureza superficial (Figuras 42 e 44, respectivamente).

6. CONCLUSÕES

- A nitrocarbonetação a plasma se mostrou eficaz quanto a redução de espessura de camada branca e formação de fase ϵ ;
- Para o aço HSX 130HD XTP® a utilização de 5% de CH₄ provocou a formação de carbonetos na superfície, indicando um limite da adição deste gás no processo;
- O tratamento de nitrocarbonetação com 75% de N₂ e 5% de CH₄ gerou as maiores durezas superficiais e menores camadas brancas para os dois aços testados, porém maior rugosidade média (R_a);
- Apesar da formação de carbonetos na superfície do aço HSX 130HD XTP® tratado com 5% de CH₄, o volume desgastado durante calo teste foi baixo em comparação com as demais amostras para três distâncias ensaiadas.
- O coeficiente de micro abrasão mostrou tendência de aumento com o aumento da distância ensaiada nas amostras tratadas, associado ao desgaste de fases e camadas menos duras presentes em regiões mais profundas das mesmas;
- Ao comparar o COF dos dois aços na mesma condição de tratamento, o aço HSX 130HD XTP® tende a apresentar menor patamar e menor desgaste no ensaio *reciprocating* durante 30 minutos em relação ao aço HSX 130HD. Em especial, após nitrocarbonetação a plasma com 3% de CH₄ onde o patamar de COF foi similar ao do aço sem tratamento (polido);
- A aplicação do ensaio de micro abrasão para as condições testadas se mostrou plausível, dada as correlações encontradas com outros métodos de análise, como a profundidade de cratera e espessura de camada branca descritos ao longo do trabalho;
- Apesar da formação de uma camada superficial com maior dureza na nitrocarbonetação, as amostras apresentaram adesão semelhante as nitretadas durante o ensaio de dureza Rockwell C;
- Os tratamentos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma se mostraram viáveis para aplicação em ambos os aços. Os menores volumes desgastados nos ensaios *reciprocating* e calo teste entre as amostras tratadas foram identificados para o aço HSX 130HD XTP® nitretado a plasma, junto da maior zona de difusão, o que pode levar a maior vida útil de componentes mecânicos fabricados com esta combinação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamentos a plasma com maiores percentuais de CH₄ para o aço HSX 130HD de modo a identificar a quantidade em que ocorrerá formação de Fe₃C na superfície do aço;
- Analisar tensões residuais na camada branca e zona de difusão após nitrocarbonetação a plasma dos aços aqui testados a fim de identificar a modificação das mesmas para diferentes adições de CH₄;
- Executar polimento (mecânico e/ou eletrolítico) após tratamentos a plasma e verificar seu efeito sobre o desgaste em comparação com amostras não polidas;
- Investigar o efeito de diferentes tempos e temperaturas de tratamento sobre o núcleo do aço HSX 130HD XTP®;
- Executar nitrocarbonetação e oxidação a plasma para o aço HSX 130HD XTP® com e sem etapa de polimento entre os tratamentos e investigar o efeito do conjunto de tratamentos no desgaste e coeficiente de atrito cinético durante ensaio *reciprocating*;
- Analisar a morfologia da camada formada a partir da nitrocarbonetação a plasma com diferentes ataques químicos, como Murakami para identificação de carbonetos.
- Realizar diferentes tratamentos a plasma, como oxinitrocarbonetação, tratamentos com tela ativa metálica ou ainda uso tela ativa de fibra de carbono como elemento precursor de carbono.
- Efetuar maiores investigações utilizando o ensaio calo teste, com variações de cargas, material do contra corpo esférico, abrasivo e distância. Caso haja desgaste completo da camada branca, também pode-se utilizar os resultados do ensaio como método alternativo para cálculo da espessura da mesma.

8. REFERÊNCIAS

ABNT NBR ISO 4287:2002. Especificações geométricas do produto (GPS) - rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade. Rio de Janeiro, 2002.

AIZAWA, Tatsuhiko *et al.* Microstructure of plasma nitrided AISI420 martensitic stainless steel at 673 K. **Crystals**, v. 9, n. 2, 2019.

AGHAJANI, Hossein; BEHRANGI, Sahand. **Plasma nitriding of steels**. Springer International Publishing, 2017.

ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, p. 121–132, 2015.

ASTM E92. **Standard test methods for Vickers hardness and Knoop hardness of metallic materials**. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

ASTM G133-05. **Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding**. ASTM International, 2010.

ASYLBAEV, Aleksandr *et al.* The Effect of Grain Size of Steel R6M5 on the Diffusion Rate and Growth Kinetics of the Hardened Layer after Ion Nitriding in a Glow Discharge. **Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020**, p. 792–795, 2020.

AYERDI, J. J. *et al.* Ball-on-flat linear reciprocating tests: Critical assessment of wear volume determination methods and suggested improvements for ASTM D7755 standard. **Wear**, v. 470–471, 2021.

BASSO, R. L.O. *et al.* Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 10–11, p. 1293–1297, 2009.

BHADESHIA, Harshad Kumar Dharamshi Hansraj. **Bainite in steels theory and practice**. v. 53, 2018.

BHADESHIA, H K D H; EDMONDS, D V. Bainite in silicon steels: new composition-property approach Part 1. v. 17, p. 411–419, 1983.

BINDER, C. *et al.* Effect of nature of nitride phases on sliding wear of plasma nitrided sintered iron. **Wear**, v. 332–333, p. 995–1005, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.083>.

BRÜHL, Sonia Patricia *et al.* Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel used to produce engine parts. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 68, n. 1, p. 125–133, 2016.

BURDA, I. *et al.* Fatigue crack propagation behavior of a micro-bainitic TRIP steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 840, p. 142898, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142898>.

CABALLERO, F. G. *et al.* Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels. **Materials Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 95–102, 2012.

CABALLERO, F. G. *et al.* The microstructure of continuously cooled tough bainitic steels. **2nd International Conference of Super High Strength Steel**, p. 10–18, 2010.

CISQUINI, P. *et al.* Micro-abrasive wear resistance of the duplex expanded austenite layer phases produced by plasma nitrocarburizing. **Wear**, v. 436–437, 2019.

DALCIN, Rafael Luciano *et al.* Microstructure and Wear Properties of a Low Carbon Bainitic Steel on Plasma Nitriding at Different N₂-H₂ Gas Mixtures. **Materials Research**, v. 25, 2022.

DALCIN, Rafael Luciano *et al.* Response of a Din 18MnCrSiMo6-4 continuous cooling bainitic steel to different plasma nitriding gas mixtures. **Materials Research**, v. 23, n. 5, p. 1–9, 2020a.

DALCIN, Rafael Luciano *et al.* Response of a DIN 18MnCrSiMo6-4 continuous cooling bainitic steel to plasma nitriding with a nitrogen rich gas composition. **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. 1–9, 2020b.

DALKE, Anke *et al.* Use of a solid carbon precursor for DC plasma nitrocarburizing of AISI 4140 steel. **Vacuum**, v. 149, p. 146–149, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.033>.

DE CASTRO, Pedro José *et al.* Two-step continuous cooling heat treatment applied in a low carbon bainitic steel. **Materials Research**, v. 24, n. 2, 2021.

DE CASTRO, Victor Velho *et al.* Water-based lubricant containing protic ionic liquids and talc lubricant particles: Wear and corrosion analysis. **Wear**, v. 518–519, 2023.

DE-CASTRO, David *et al.* Morphological and crystallographic features of granular and lath-like bainite in a low carbon microalloyed steel. **Materials Characterization**, v. 184, p. 111703, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111703>

ELLIS, E. G. **Fundamentals of lubrication**. v. 17, Springer, 2013.

FATTAH, M.; MAHBOUBI, F. Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy steel. **Materials and Design**, v. 31, n. 8, p. 3915–3921, 2010.

FAWEY, Mohammed H. *et al.* Effect of Triple Treatment on the Surface Structure and Hardness of 304 Austenitic Stainless Steel. **Information Sciences Letters**, v. 12, n. 1, p. 135–148, 2023.

FONTES, Marcos Alves *et al.* Morphology of the DIN 100Cr6 case hardened steel after plasma nitrocarburizing process. **Materials Research**, v. 22, n. 3, 2019.

HACISALIHOGU, Ilyas; YILDIZ, Fatih; ALSARAN, Akgun. Wear performance of different nitride-based coatings on plasma nitrided AISI M2 tool steel in dry and lubricated conditions. **Wear**, v. 384–385, p. 159–168, 2017.

HASAN, Sk *et al.* Materials Science & Engineering A Development of continuously cooled low-carbon low-alloy, high strength carbide-free bainitic rail steels. **Materials Science & Engineering A**, v. 771, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138590>.

HIRSCH, T; CLARKE, T G R; SILVA, A. An in-situ study of plasma nitriding. v. 201, p. 6380–6386, 2007.

HONG, Wei *et al.* Mechanical wear debris feature, detection, and diagnosis: A review. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 31, n. 5, p. 867–882, 2018.

JASIŃSKI, J. J. *et al.* Effects of different nitriding methods on nitrided layer structure and morphology. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 63, n. 1, p. 337–345, 2018.

JEON, Eun Kab; PARK, Ik Min; LEE, Insup. Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 448–451, p. 868–871, 2007.

JIA, Shu jun *et al.* Effects of continuous cooling rate on morphology of granular bainite in pipeline steels. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 27, n. 6, p. 681–690, 2020a.

JIA, Shu jun *et al.* Effects of continuous cooling rate on morphology of granular bainite in pipeline steels. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 27, n. 6, p. 681–690, 2020.

KRELLING, A. P. *et al.* Micro-abrasive wear mechanisms of borided AISI 1020 steel. **Tribology International**, v. 111, p. 234–242, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.03.017>.

KUMAR, Avanish; SINGH, Aparna. Mechanical properties of nanostructured bainitic steels. **Materialia**, v. 15, 2021.

LEE, Y. K.; HAN, J. Current opinion in medium manganese steel. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 31, n. 7, p. 843–856, 2015.

LI, C. X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitro-carburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355–361, 2007.

LOPES, Henrique Solowej Medeiros *et al.* Micro abrasive wear behaviour study of carburization and ion plasma nitriding of P20 steel. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 686–694, 2016.

MANFRIDINI, Ana P.A. *et al.* Surface hardening of IF steel by plasma nitriding: Effect of a shot peening pre-treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 168–178, 2014.

MÄNTYRANTA, A. *et al.* Tribocorrosion behaviour of two low-alloy steel grades in simulated waste solution. **Tribology International**, v. 138, mar, p. 250–262, 2019.

MARINHO, R. R. NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO INOXIDÁVEL 17-4 PH. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 90, 2018.

MENEZES, VALCIR MARQUES DE. **Estudo para manufatura energeticamente eficiente de engrenagens através do emprego de aço bainítico de resfriamento contínuo**. 2021. p. 1–164, 2021.

MENG, Yonggang *et al.* R Eview Article. v. 10, n. 10, p. 1443–1595, 2022.

MOGHADDAM, P. Valizadeh *et al.* Effect of retained austenite on adhesion-dominated wear of nanostructured carbide-free bainitic steel. **Tribology International**, v. 150, 2020.

MORALES-RIVAS, Lucia. Viewpoints on Technological Aspects of Advanced High-Strength Bainitic Steels. **Metals**, v. 12, n. 2, p. 15, 2022.

NAUMANN, F.K.; LANGEHNSCHEID, G. Beitrag zum system Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 20, n. 3, p. 7, 1965.

OLIVEIRA, Leonardo Fonseca. ESTUDO DA NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA E POTENCIAL FLUTUANTE PARA O AÇO RÁPIDO ASTM M2. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1–14, 2017.

FONSECA OLIVEIRA, Leonardo Fonseca *et al.* Effects of gas mixture on active screen plasma nitriding and post-oxidation of a 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 476, p. 130272, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130272>

PINTO, Gustavo *et al.* Study on the influence of the ball material on abrasive particles' dynamics in ball-cratering thin coatings wear tests. **Materials**, v. 14, n. 3, p. 1–29, 2021.

PROCHAZKA, Jiri *et al.* Possibilities of the utilization of ferritic nitrocarburizing on case-hardening steels. **Materials**, v. 14, n. 13, p. 1–14, 2021.

QIAN, Lihe *et al.* Microstructure and mechanical properties of a low carbon carbide-free bainitic steel co-alloyed with Al and Si. **Materials and Design**, v. 39, p. 264–268, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.02.053>.

QUINN, T. F. J.; SULLIVAN, J. L.; ROWSON, D. M. Origins and development ambient temperatures. **Wear**, v. 94, p. 175–191, 1984.

RAMOS, Henver Effgen Ludovico; FRANCO, Adonias Ribeiro; VIEIRA, Estéfano Aparecido. Influence of plasma nitriding pressure on microabrasive wear resistance of a microalloyed steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1694–1700, 2019.

RASTKAR, Ahmad Reza; SHOKRI, Babak. Surface modification and wear test of carbon steel by plasma electrolytic nitrocarburizing. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 3, p. 342–351, 2012.

ROCHA, A. da 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. 182, 2000.

RODRIGUES, D R *et al.* Estudo Preliminar Sobre As Modificações Microestruturais No Núcleo De Amostras De Aço Bainítico Nitretadas a Plasma. **11º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul**, p. 1–13, 2022.

RUTHERFORD, K.L. HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, p. 71–75, 1996.

SALAS, O. *et al.* Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 339–346, 2003.

SHEN, De Jiu *et al.* A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding. **Materials Science and Engineering: A**, v. 458, n. 1–2, p. 240–243, 2007.

SILVA, Heloisa Regina Turatti *et al.* Effect of Methane Addition on Formation of Plasma Nitrocarburized Layers. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 5, n. 6, p. 486–492, 2016.

SILVEIRA, A. C. F. *et al.* Influence of hot forging parameters on a low carbon continuous cooling bainitic steel microstructure. **Metals**, v. 10, n. 5, 2020.

SKONIESKI, Adão Felipe Oliveira. Influência Da Mistura Gasosa Nos Processos De Nitretação E Nitrocarbonetação a Plasma Do Aço Aisi 4140. p. 109, 2008.

SOMERS, Marcel A.J. Nitriding and nitrocarburizing: Status and future challenges. **Heat Treatment and Surface Engineering - Proceedings of Heat Treatment and Surface Engineering, HTSE 2013**, n. 841108, p. 69–84, 2013.

SOMERS, Marcel A.J.; MITTEMEIJER, Eric J. Model Description of Iron-Carbonitride Compound-Layer Formation during Gaseous and Salt-Bath Nitrocarburizing. **Materials Science Forum**, v. 102–104, p. 223–228, 1992.

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.

SUH, N. P. The delamination theory of wear. **Wear**, v. 25, n. 1, p. 111–124, 1973.

SUHADI, A.; LI, C. X.; BELL, T. Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N₂ - H₂ atmosphere with organic vapour additions. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14–15, p. 4397–4405, 2006.

SUN, Y; BAILEY, R. Comparison of Wear Performance of Low Temperature Nitrided and Carburized 316L Stainless Steel under Dry Sliding and Corrosive-Wear Conditions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 32, n. 3, p. 1238–1247, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07182-9>.

TANG, L. N.; YAN, M. F. Microstructure and corrosion resistance of quenched AISI 4140 steel plasma nitrided and nitrocarburised with and without rare earths. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 29, n. 5, p. 610–615, 2013.

TIAN, Junyu *et al.* Transformation Behavior and Properties of Carbide-Free Bainite Steels with Different Si Contents. **Steel Research International**, v. 90, n. 3, p. 1–11, 2019.

TOTTEN, G.E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. 2 ed. Taylor & Francis Group, Portland, p. 832, 2006.

TURRA, C. J. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E METALÚRGICA DE UM AÇO BAINÍTICO DE RESFRIAMENTO CONTÍNUO APLICADO NO PROCESSO INDUSTRIAL DE FORJAMENTO A QUENTE. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1–104, 2021.

VALDÉS, J. *et al.* **Influence of plasma nitriding treatment on the micro-scale abrasive wear behavior of AISI 4140 steel**. 2022.

VALKO, A. L.; RUDENKO, S. P.; SANDOMIRSKII, S. G. Increasing the Accuracy of Measuring the Hardness of Surface-Hardened Steel Products. **Steel in Translation**, v. 52, n. 6, p. 633–637, 2022.

VELKAVRH, Igor *et al.* Optimisation of plasma nitrocarburising for reducing wear in dry sliding contacts. **Key Engineering Materials**, v. 721 KEM, p. 389–393, 2017.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, n. 1, p. 481–485, 2003.

WRIEDT, H. A.; GOKCEN, N. A.; NAFZIGER, R. H. The Fe-N (Iron-Nitrogen) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n. 4, p. 355–377, 1987.

YAZICI, Mustafa et al. Investigation of mechanical, tribological and magnetic properties after plasma nitriding of AISI 316L stainless steel produced with different orientations angles by selective laser melting. **Surface and Coatings Technology**, v. 467, 2023.

YE, Xuemei *et al.* A study of the effect of propane addition on plasma nitrocarburizing for AISI 1045 steel. **Vacuum**, v. 110, p. 74–77, 2014.

ZAJAC, Stanislaw; SCHWINN, Volker; TACKE, K.H. Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. **Materials Science Forum**, v. 500–501, p. 387–394, 2005.

ZHAO, H.; WYNNE, B. P.; PALMIERE, E. J. Effect of austenite grain size on the bainitic ferrite morphology and grain refinement of a pipeline steel after continuous cooling. **Materials Characterization**, v. 123, p. 128–136, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.025>.

ZUMBILEV, I.; ZUMBILEV, A. On the influence of ion carbonitriding on the wear resistance of materials. **Journal of the Balkan Tribological Association**, v. 26, n. 4, p. 653–660, 2020.