

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

GUILHERME MOREIRA VALADÃO

INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DE MÉTODOS DE NITRETAÇÃO
POR PLASMA NO AÇO AISI H13 PARA SUPORTE DE UM REVESTIMENTO PVD
AlCrN

PONTA GROSSA
2025

GUILHERME MOREIRA VALADÃO

INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DE MÉTODOS DE NITRETAÇÃO
POR PLASMA NO AÇO AISI H13 PARA SUPORTE DE UM REVESTIMENTO PVD
AlCrN

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências/Física.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

PONTA GROSSA
2025

V136 Valadão, Guilherme Moreira

Investigação comparativa da influência de métodos de nitretação por plasma no aço AISI H13 para suporte de um revestimento PVD AlCrN / Guilherme Moreira Valadão. Ponta Grossa, 2025.

98 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Descarga luminosa. 2. Nanoindentação. 3. Modificação de superfície. 4. Aço ferramenta. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.12

TERMO DE APROVAÇÃO

Guilherme Moreira Valadão

INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DE MÉTODOS DE NITRETAÇÃO POR PLASMA NO AÇO AISI H13 PARA SUPORTE DE UM REVESTIMENTO PVD ALCRN

Defesa aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração: Física dos Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador -



Documento assinado digitalmente
GELSON BISCAIA DE SOUZA
Data: 01/12/2025 10:59:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Gelson Biscaia de Souza – UEPG – Presidente



Documento assinado digitalmente
RICARDO DIEGO TORRES
Data: 01/12/2025 13:14:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ricardo Diego Torres – PUC-PR – Titular



Documento assinado digitalmente
HIPOLITO DOMINGO CARVAJAL FALS
Data: 02/12/2025 06:30:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Hipolito Domingo Carvajal Fals – UTFPR-PG – Titular



Documento assinado digitalmente
LUIZ FERNANDO PIRES
Data: 03/12/2025 12:17:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Luiz Fernando Pires – UEPG – Titular



Documento assinado digitalmente
BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURE
Data: 03/12/2025 10:31:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo – UTFPR-Curitiba – Titular

Ponta Grossa, 27 de novembro de 2025

Dedico este trabalho a meus pais

Adriano e Silvana

e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e boa saúde.

À minha família pelo amor, companhia, pelo incentivo à busca do conhecimento e por todo suporte para a realização de meus objetivos e por ser um porto seguro em momentos de dificuldade.

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza pela orientação desta tese, pelo conhecimento e experiência transmitidos, disponibilidade no decorrer do percurso e pela possibilidade de participação no Projeto Rota 2030.

Ao prof. Dr. Francisco Carlos Serbena pelo conhecimento e experiência transmitidos.

Ao prof. Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz (UTFPR) pela oportunidade de participar do Projeto Rota 2030, pela liderança na organização e realização do Projeto e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Willian Rafael de Oliveira por todo o auxílio no mundo acadêmico, desde as iniciações científicas até este momento.

Aos colegas do Laboratório de Propriedades Mecânicas e Superfícies (UEPG) pelo conhecimento compartilhado e pela companhia.

Ao prof. Dr. Paulo Cesar Soares Jr. e Dr. Bruno Leandro Pereira (PUC) pela realização de boa parte das análises de difração de raios X.

Ao prof. Dr. Carlos M. Lepienski pelas medidas de indentação instrumentada e ensaios de microdesgaste.

Ao C-LABMU/UEPG pela realização de grande parte dos testes experimentais.

À Oerlikon pela deposição dos revestimentos por PVD.

À Villares Metals pelo aço fornecido.

À FAPESP pela bolsa de doutorado do Projeto Rota 2030.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

E a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

RESUMO

O aço martensítico H13 é utilizado em ambientes onde é submetido a altas temperaturas e pressões, o que requer do material utilizado boa resistência à fadiga térmica, à corrosão e ao desgaste para estender sua vida útil. Para melhorar estas propriedades, o tratamento chamado duplex, que combina nitretação por plasma (PN) e deposição de um revestimento duro por deposição física de vapor (PVD), já é utilizado nesta aplicação. A implantação iônica por imersão em plasma (PIII) difere do processo termoquímico convencional de PN por fornecer aos íons valores de energia mais de 10 vezes superiores, e assim envolver mecanismos físicos na modificação da superfície. No entanto, ainda há poucos trabalhos relacionados à nitretação por PIII do aço H13 e sobre a interação das superfícies nitretadas com o revestimento depositado por PVD. Dessa forma, neste estudo, investigou-se superfícies do aço H13 modificadas por PN e PIII através da caracterização microestrutural (microscopia eletrônica de varredura e perfilometria ótica), caracterização estrutural (difração de raios X), e propriedades tribo-mecânicas (ensaios de indentação instrumentada, microdesgaste e pino sobre disco). Também foi avaliada a influência da superfície criada por essas duas técnicas de nitretação nas propriedades de camadas de AlCrN depositadas subsequentemente por PVD em 480 °C. A nitretação por PN foi realizada em 400, 450, 520 e 560 °C, e por PIII em 400 °C, com atmosfera de nitretação com 50% H₂ e 50% N₂ e tempo de tratamento de 3 h. O aquecimento do material durante a nitretação não afeta de modo significativo as propriedades mecânicas e a estrutura do substrato martensítico. Nas superfícies nitretadas, forma-se uma camada de compostos seguida por uma região de difusão com martensita rica em nitrogênio, chamada de martensita expandida (α'_N). A nitretação por PIII resulta em camadas com menor espessura que aquelas obtidas por PN sob a mesma temperatura (27 μm e 59 μm , respectivamente), mas com dureza e resistência ao desgaste equivalentes, e menor formação de nitretos superficiais (os quais são deletérios à estabilidade de um revestimento duro crescido sobre elas). A camada produzida por PVD, com espessura de $\sim 1 \mu\text{m}$, apresenta dureza duas vezes superior à superfície nitretada, com valores acima de 25 GPa. A temperatura do processo PVD atua como um tratamento térmico à zona de difusão, elevando sua espessura em até 20% em comparação à superfície apenas nitretada; há ainda decomposição da camada de compostos em martensita pobre em nitrogênio. Esse fenômeno foi mais significativo na superfície PN devido à maior presença de nitretos, o que resulta na diminuição da resistência ao desgaste da camada duplex. Além disso, os ensaios de microdesgaste mostram que a camada de AlCrN apresenta alta resistência enquanto esta permanece íntegra, mas, após sua falha sob uma carga crítica, a resistência ao desgaste decai para níveis similares ou piores que os das superfícies apenas nitretadas.

Palavras-chave: descarga luminosa, nanoindentação, DRX, modificação de superfície, aço ferramenta.

ABSTRACT

The martensitic steel AISI H13 is employed in environments where it is exposed to high temperatures and pressures, demanding good resistance to thermal fatigue, corrosion and wear to extend its service life. To improve these properties, the so-called duplex treatment, which combines plasma nitriding (PN) and a hard coating deposited by physical vapor deposition (PVD), is already used in this application. Plasma immersion ion implantation (PIII) differs from the conventional thermochemical PN process by achieving ion energies over 10 times greater, therefore including physical mechanisms in the surface modification. However, the existing studies about PIII nitriding of the H13 steel and the interaction between nitrided surfaces and the PVD deposited layer are scarce. Thus, in this study, H13 steel surfaces modified by PN and PIII were investigated through microstructural characterization (scanning electron microscopy and optical profilometry), structural characterization (X-ray diffraction), and tribo-mechanical properties (instrumented indentation, microwear and pin-on-disc tests). The influence of surfaces created by these two nitriding techniques on the properties of AlCrN layers grown by PVD at 480 °C was also evaluated. PN was performed at 400, 450, 520 and 560 °C, and PIII at 400 °C, with 50% H₂ and 50 % N₂ nitriding atmosphere and treatment time of 3 h. The nitriding temperatures do not significantly affect the mechanical properties and structure of the bulk substrate. All the nitrided conditions originate surfaces with uppermost nitride layers followed by diffusion regions with nitrogen-rich martensite, called the expanded martensite. PIII nitriding results in thinner layers compared to those obtained by PN at the same temperature (27 µm and 59 µm, respectively), which nevertheless present equivalent hardness and wear resistance, and achieves a less important topmost nitride precipitation (which are deleterious to the stability of hard coatings grown on them). The PVD coating, with ~1 µm thick, presents hardness twice as high as those of the only nitrided surfaces, with values above 25 GPa. The PVD deposition temperature acted as a heat treatment on the diffusion zone, leading to about 20% thickness increase when compared to the as-nitrided surface; furthermore, the nitride layer decomposes into a nitrogen-poor martensite phase. This phenomenon is more significant on PN surfaces due them holding more nitrides at the top, which eventually impair wear resistance of the whole duplex layer. In addition, microwear tests disclose that the AlCrN layer is highly resilient as long as it remains intact but, after failure upon a critical load, wear resistance drops to levels similar or even worse than those of the only nitrided surfaces.

Keywords: glow discharge, nanoindentation, XRD, surface modification, tool steel.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (a) Esquema do sistema de nitretação por PIII do Laboratório de implantação Iônica e Plasma da UEPG. (b) Foto do tubo de quartzo onde o plasma é formado. (c) Gráfico apresentando o comportamento dos pulsos de alta tensão. (d) Gráfico apresentando o comportamento da frequência. 23
- Figura 2.** Esquema de um sistema de CAE - PVD. 24
- Figura 3.** Imagem de microscópio óptico de óxidos formados na superfície do aço H13 após alguns minutos de exposição à água. À esquerda imagem com ampliação de 50 X e à direita 500 X. 30
- Figura 4.** Fotografia do interior da câmara de nitretação por PN, indicando duas amostras polarizadas, que foram nitretadas normalmente, e uma amostra isolada sobre um disco de alumina, a qual foi utilizada para o estudo dos efeitos da temperatura de tratamento no aço H13. A face dessa amostra que estava voltada para cima foi modificada pela ação do plasma flutuante. 32
- Figura 5.** Gráfico representando a função (9). 40
- Figura 6.** Representação de um feixe de raios X incidindo sobre uma superfície. I_0 é a intensidade do feixe incidente; I_D é a intensidade do feixe difratado; p_d é a profundidade de penetração; θ é o ângulo de incidência; p_m é a profundidade de análise. 41
- Figura 7.** Imagem da seção transversal do material modificado por (a) PN + PVD e (b) PIII + PVD com ênfase na espessura da camada de PVD. 47
- Figura 8.** Difratoograma com ângulo de incidência variando após deposição da camada por PVD. (a) PN+PVD; (b) PIII + PVD. 48
- Figura 9.** Imagens da microestrutura do aço H13 recozido (à esquerda) e revenido (à direita). As imagens (a) e (b) foram feitas com MO (microscópio óptico) com ampliação de 500 X, (c) e (d) com MEV com ampliações de 500 e 3kX. Imagens feitas após ataque nital. 49
- Figura 10.** Difratoograma o aço H13 nas condições recozido e revenido. 50

Figura 11. Propriedades mecânicas do aço H13. (a) Dureza; (b) Módulo de elasticidade.	51
Figura 12. Difratoograma das amostras de substrato, mostrando que a estrutura cristalina não sofre alterações sob as condições de nitretação.	51
Figura 13. Propriedades mecânicas das amostras após tratamento térmico. (a) Dureza; (b) Módulo de elasticidade.	52
Figura 14. Imagens de MEV da seção transversal das superfícies nitretadas (elétrons secundários-SE; ampliações de 500X e 5kX; ataque Nital). Também estão indicadas em algumas das imagens a seção de onde foram feitas as imagens com maior ampliação. (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.	53
Figura 15. Imagens de MEV de seção transversal sobrepostas por seus respectivos perfis de dureza (em preto) e de quantidade de nitrogênio (em vermelho). (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.	54
Figura 16. Difratoogramas obtidos com ângulo de incidência fixo de 10 °. (a) Superfícies nitretadas. (b) Aumento na faixa entre 35 e 50 ° das condições de referência, PN 400 e PIII 400. ϵ – Fe_{2-3}N ; γ' – Fe_4N ; α'_N - martensita expandida; α' – martensita.	58
Figura 17. Valor de rugosidade média Ra	59
Figura 18. Imagens de MEV da superfície nitretada, ilustrando a diferença na microestrutura entre (a) material de referência (com ataque nital 4%) e o material nitretado por (b) PIII; (b) PN 400; (d) PN 560. Note que a escala das superfícies nitretadas tem o dobro de ampliação (10 kX) da superfície referência (5 kX).	60
Figura 19. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade medidos utilizando o método QCSM sobre a superfície nitretada.	61
Figura 20. Comparação entre os perfis de dureza medidos nas seções transversais.	62
Figura 21. (a) Perfil do coeficiente de atrito COF em função da distância percorrida pela esfera. (b) Coeficiente de atrito médio da região de deslizamento estável.	63

Figura 22. Imagens de MEV de elétrons secundários das trilhas de desgaste e perfis de profundidade obtidos por perfilometria óptica. (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.	64
Figura 23. Imagens 3D feitas com perfilometria óptica de uma seção das trilhas de desgaste. A barra ao lado de cada imagem indica a altura de cada perfil. (a) ref; (b) PIII 400; (c) PN 400; (d) PN 450; (e) PN 520; (f) PN 560.....	65
Figura 24. (a) Coeficiente de desgaste específico k (esquerda) e volume de desgaste V (direita) obtidos no ensaio de desgaste. (b) Razão entre H e E calculada utilizando-se os três últimos pontos da Figura 19.....	66
Figura 25. Imagens de MEV de elétrons secundários nas condições: (a) apenas nitretada por PIII; (b) PIII com camada de PVD; (c) apenas nitretada por PN; (d) PN com camada de PVD; (e) nitretada com camada de PVD de acordo com os padrões da indústria. Aumento de 500 e 3 000 X. Superfícies com ataque químico com reagente nital 4% por 40 s.....	69
Figura 26. Imagens MEV com ampliação de 5 kX da seção transversal com ataque químico e sem ataque químico. (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD; (c) PVD.	71
Figura 27. Perfis de dureza e quantidade de nitrogênio sobrepostos às imagens de MEV da seção transversal do material nitretado e com camada de PVD. O início do eixo horizontal coincide com o limite superior da camada modificada (nitretada em (a) e (c) e depositada por PVD em (b), (d) e (e)). Os perfis de nitrogênio são os símbolos quadrados com o eixo à esquerda e os perfis de dureza são os círculos com o eixo à direita.	72
Figura 28. Difratoograma com ângulo rasante de 25°	73
Figura 29. Difratoogramas com diferentes ângulos rasantes. (a) PIII e PIII + PVD; (b) PN e PN + PVD.	74
Figura 30. Propriedades mecânicas das superfícies com filme de PVD depositado. (a) Dureza; (b) módulo de elasticidade.	76
Figura 31. Dureza da seção transversal das camadas modificadas.	77

Figura 32. Imagens de MEV dos riscos com diferentes cargas. (a) PIII; (b) PIII + PVD; (c) PN; (d) PN + PVD; (e) PVD.	78
Figura 33. Imagens de MEV dos riscos produzidos sob 500 mN e seus perfis de profundidade, medidos na mesma direção de riscamento,	79
Figura 34. Perfis dos riscos após subtrair os perfis <i>pre-scan</i> dos perfis <i>post-scan</i>	80
Figura 35. Perfis médios da superfície durante o teste de risco com carga de 500 mN para as superfícies (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD; (c) PVD; (d) ref. O número do ciclo é mostrado à direita. Para facilitar a visualização, o ciclo no qual a camada de PVD foi rompida é mostrado completo à direita, destacando a variação abrupta da profundidade.	82
Figura 36. Profundidade média dos riscos após cada ciclo com carga aplicada de (a) 250 mN; (b) 375 mN; (c) 500 mN. Note que o eixo vertical tem escala diferente para cada carga.	84
Figura 37. Gráfico da razão H/E para as condições avaliadas.	86
Figura 38. Imagens de MEV dos riscos feitos com carga de 500 mN com 2, 4 e 8 ciclos para observar o ponto de quebra da camada de PVD. (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD. ...	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição nominal de aços AISI H13. Valores em %peso.	18
Tabela 2. Composição química medida por EDS do aço H13. Todos os elementos estão apresentados em %peso.	29
Tabela 3. Condições de nitretação utilizadas. PIII: Implantação Iônica Por Imersão em Plasma; PN: nitretação por plasma convencional; S: Substrato; PF: Plasma Flutuante, PVD: Processo duplex da indústria.	31
Tabela 4. Valores de raio de contato e pressão Hertziana para os testes de microdesgaste e pino-sobre-disco.	38
Tabela 5. Quantidade w (adimensional, aqui dada como porcentagem em peso) de Al, Cr e N medidos por EDS na superfície depositada por PVD.	44
Tabela 6. Valores do coeficiente de absorção mássico μ_m multiplicado pela fração respectiva de cada elemento w (Tabela 5) para o composto AlCrN, calculado de três formas diferentes. A última linha, em destaque, traz o valor da média ponderada μ_{med} , que é a soma do valor obtido para cada elemento. A unidade de todas as colunas é cm^2/g	45
Tabela 7. Profundidade de análise p_m dos difratogramas calculadas por métodos diferentes.	46
Tabela 8. Profundidade de análise (em μm) de difração de raios X com os ângulos de incidência utilizadas neste trabalho e as superfícies de interesse.	46
Tabela 9. Espessuras das camadas de compostos e de difusão.	52
Tabela 10. Valores para o cálculo da Fluência para os tratamentos de PN 400 e PIII 400. A Fluência calculada é apresentada na última linha.	57
Tabela 11. Espessuras das camadas modificadas.	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1.	O AÇO AISI H13	18
2.2.	TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	20
2.2.1.	Diferenças entre PN e PIII.....	21
2.2.2.	Deposição física de vapor.....	24
2.3.	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DO AÇO H13.....	25
2.3.1.	Nitretação.....	25
2.3.2.	Nitretação com deposição física de vapor	27
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.2.	MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE	30
3.2.1.	PN	30
3.2.2.	PIII.....	32
3.2.3.	PVD	33
3.3.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	33
3.3.1.	Imagens e composições químicas.....	33
3.3.2.	Difração de raios X.....	34
3.3.2.1.	<i>Avaliação dos parâmetros da nitretação</i>	<i>34</i>
3.3.2.2.	<i>Avaliação da interface entre a camada nitretada e de PVD.....</i>	<i>34</i>
3.4.	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	34
3.4.1.	Avaliação dos parâmetros de nitretação	34
3.4.2.	Avaliação da combinação da camada nitretada e de PVD	35
3.4.3.	Tribologia	35
3.4.3.1.	<i>Pino sobre disco.....</i>	<i>35</i>
3.4.3.2.	<i>Microtribologia.....</i>	<i>36</i>
4.	PROFUNDIDADE DE ANÁLISE DO RAO X	39
4.1.	CÁLCULO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS	39
4.2.	VERIFICAÇÃO COM OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS	43
4.2.1.	Cálculo do coeficiente de absorção mássico	43
4.2.2.	Cálculo da profundidade de análise.....	45

4.3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
5.	MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DO AÇO H13 POR PN PIII.....	49
5.1.	ESTUDO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO.....	52
5.1.1.	Microestrutura e estrutura cristalina	52
5.1.2.	Propriedades mecânicas.....	60
5.1.2.1.	<i>Dureza e módulo de elasticidade</i>	61
5.1.2.2.	<i>Desgaste</i>	62
5.2.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
6.	INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE NITRETADA NA DEPOSIÇÃO POR PVD DE UM FILME AlCrN	68
6.1.	MICROESTRUTURA E ESTRUTURA CRISTALINA.....	68
6.2.	PROPRIEDADES MECÂNICAS	75
6.2.1.	Nanoindentação	75
6.2.2.	Microdesgaste	77
6.3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
7.	CONCLUSÕES GERAIS	89
8.	TRABALHOS FUTUROS	90
9.	DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	91
10.	REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

A fundição em alta pressão (*HPDC*, do inglês *High-Pressure Die Casting*) é utilizada na produção de componentes metálicos e ferramentas para a indústria automobilística, aeroespacial e médica. Nesta técnica, o alumínio fundido, chegando a temperaturas acima de 670 °C, é injetado sob alta pressão, entre 40 e 80 MPa, em moldes com o formato da peça a ser produzida, sendo mantida nessa pressão até a solidificação antes da abertura do molde e remoção da peça, processo que dura poucos minutos por ciclo (Ding et al., 2021).

Portanto, o molde deve apresentar baixa afinidade química ao material fundido para evitar a ocorrência de solda da matriz (*die soldering*), alta resistência ao desgaste, e alta resistência a efeitos térmicos como a fadiga térmica e transformações de fase. A família de aços de alta temperatura é comumente utilizada na *HPDC*, na qual se encontra o aço AISI H13, estudado nesta tese. Ele apresenta alta dureza e boa resistência térmica, mantendo suas propriedades mecânicas em níveis aceitáveis em temperaturas até 550 °C (Deirmina et al., 2019). No entanto, o ambiente severo da *HPDC* demanda de propriedades ainda melhores para se obter uma maior vida útil para os moldes.

Para esta finalidade, técnicas de modificação de superfície como a nitretação ou deposição de revestimentos por PVD (*physical vapor deposition*) são amplamente utilizadas. A nitretação por plasma (PN, do inglês *plasma nitriding*) é um desses processos, o qual permite a obtenção de camadas ricas em nitrogênio com propriedades mecânicas e resistência ao desgaste elevadas. As superfícies modificadas por plasma são compostas por uma camada de compostos e uma camada de martensita rica em nitrogênio intersticial. A superfície nitretada pode ser o produto final sobre a peça, ou então atuar em sinergia a revestimentos duros depositados sobre ela, com composição AlCrN ou similar. A composição AlCrN escolhida leva em conta sua alta resistência ao desgaste, tanto em temperatura ambiente quanto de trabalho, em relação a outros revestimentos de PVD (Özkan et al, 2013). No entanto, para utilizar-se a nitretação como uma técnica intermediária à deposição por PVD dessas camadas duras, é necessário buscar-se parâmetros que evitem a formação de nitretos na superfície, o que prejudica a adesão da camada de PVD e a performance do revestimento duplex (nesta tese, este termo sempre se referirá ao tratamento de nitretação + deposição por PVD).

Uma das formas de se evitar essa formação é o controle da quantidade de nitrogênio disponível no plasma para nitretação, o que pode ser feito através de ajustes na pressão do gás, composição da atmosfera de nitretação ou temperatura de tratamento, que regula a difusão. A

nitretação realizada pelo método de implantação iônica por imersão em plasma (*Plasma Immersion Ion Implantation* – PIII) permite que a inserção de íons na superfície tenha relevância muito maior para a formação da camada modificada do que na nitretação por plasma convencional. Tanto a PN quanto a PIII são processos termoquímicos, mas a energia média empregada na PIII é superior e envolve componentes físicos que facilitam a entrada de uma maior quantidade de íons através da barreira de superfície os quais, a partir daí, passam a difundir sob a ação combinada da difusão térmica e de defeitos gerados por implantação (Chuproski et al., 2024). Já na PN, a maior parte do nitrogênio é incorporado por meio de interações dos íons do plasma com átomos e grupos de átomos do material, num processo que envolve sua ejeção por colisões (*sputtering*), formação de compostos com nitrogênio e subsequente redeposição na superfície (Pastukh, 2016); a alta temperatura no cátodo faz então com que o nitrogênio adicionado difunda na rede. A existência dessas diferenças entre os dois processos permite sugerir-se que a nitretação por PIII pode fornecer uma superfície livre da camada de compostos por permitir um certo controle da quantidade de nitrogênio implantado na superfície, o que pode ainda ser realizado em temperaturas menores do que no plasma convencional. O emprego de temperaturas menores para se conseguir o mesmo teor de nitrogênio na camada modificada acarreta menos energia para a mobilidade de elementos de liga na rede e, conseqüentemente, ocorre menos formação de nitretos.

Assim, é importante avaliar-se os parâmetros de nitretação, a natureza das camadas produzidas por nitretação convencional e por PIII, bem como as propriedades destas visando-se à formação de superfícies resistentes para o aço ferramenta. Questiona-se ainda os impactos que as diferentes camadas nitretadas teriam sobre a adesão e o desempenho de revestimentos aplicados sobre elas por processos como PVD. Outra questão diz respeito à estabilidade da superfície nitretada, que contém fases metaestáveis, frente ao processamento em alta temperatura por PVD. Desta forma, este trabalho se constitui em duas partes que se complementam: a primeira é a investigação dos parâmetros de nitretação, a comparação entre as técnicas de nitretação por PN e por PIII, e os efeitos globais da temperatura de nitretação sobre o aço ferramenta H13; na segunda parte, investiga-se os efeitos que ocorrem na interface entre a camada nitretada (por PIII e por PN) e o revestimento crescido sobre ela por PVD.

Na avaliação da estrutura cristalina de materiais que são submetidos a modificações de superfície como a nitretação ou PVD, ter-se controle da profundidade de penetração para análise de difração de raios X pode permitir obter informações relativas apenas ao material depositado e informações do conjunto entre o material depositado e o substrato. A correlação

entre profundidade de análise no DRX e microestrutura da camada é fundamental para o entendimento dos resultados deste estudo. No entanto, observa-se que há falta de clareza nas informações disponíveis na literatura básica para o cálculo da profundidade de penetração de raios X para a difração pela reflexão, as quais parecem, quando comparadas entre si, estar cercadas de controvérsias e falta de confiabilidade. Por esse motivo, reservou-se o capítulo 4 para esse tema.

Em suma, observa-se que é rica a literatura que trata do tratamento duplex. As pesquisas se dedicam à busca de melhores condições de resistência tribo-mecânica e de adesão para a camada dura, com foco aos parâmetros de tratamento e à microestrutura da superfície nitretada. Entretanto, há ainda lacunas de conhecimento importantes a serem exploradas. Algumas dessas questões foram investigadas nesta tese.

- (i) Os estudos existentes sobre nitretação por PIII, cujos resultados não se destacaram em relação aos tratamentos por plasma convencional, empregaram a pressão de trabalho usual para a técnica, da ordem de 10^{-1} Pa. O controle do processo pela energia de implantação e a utilização de faixas de pressão maiores, podem resultar em camadas modificadas com estrutura e microestrutura diferenciadas e, possivelmente, mais adequadas para o tratamento duplex.
- (ii) Ainda são poucos os estudos que tratam da interação entre a superfície modificada e a camada de filme duro depositada sobre ela por PVD, o que tem importância para a adesão do revestimento. Em especial, os efeitos que o processo de PVD, realizado em altas temperaturas, causam às fases metaestáveis que constituem a camada nitretada ainda carecem de investigação.

Desta forma, o **objetivo geral** desta tese foi investigar-se os processos de nitretação por plasma convencional (PN) e por implantação iônica por imersão em plasma (PIII) para a formação de martensita expandida e da camada de compostos no aço H13, visando-se expandir resultados encontrados na literatura. Avaliou-se também a estabilidade térmica dessas microestruturas devido à temperatura de deposição de revestimento AlCrN por PVD, correlacionando-as com a microestrutura formada por nitretação para as propriedades finais, em particular dureza e comportamento tribológico, do sistema duplex.

Os **objetivos específicos** desta tese foram:

- Estabelecer um padrão para o cálculo da profundidade média de penetração de raios X, que permita conhecer a profundidade que corresponde à maior parte da informação obtida na análise;
- Comparar os mecanismos de nitretação (PN e PIII) no que diz respeito às diferentes naturezas estruturais e microestruturais das camadas modificadas, como a formação da martensita expandida e ausência ou presença da camada de compostos;
- Caracterizar as superfícies quanto às propriedades mecânicas e ao comportamento tribológico;
- Verificar a influência de cada técnica de nitretação (PN e PIII) nas propriedades de interface com camadas duras de AlCrN formadas sobre elas;
- Avaliar a estabilidade térmica das superfícies nitretadas após a realização do processo de deposição por PVD a aproximadamente 480 °C, identificando possíveis fenômenos como a difusão de nitrogênio e decomposição da camada de compostos;
- Comparar o desempenho dos sistemas PN + PVD e PIII + PVD, buscando-se identificar condições microestruturais mais favoráveis à deposição de filmes duros, com vistas à otimização de tratamentos duplex para aplicações industriais em ferramentas de aço H13.

A tese está dividida em 6 capítulos principais: fundamentação teórica, procedimentos experimentais, três capítulos de resultados e discussões e conclusão. No capítulo 2 (fundamentação teórica) são apresentados os tópicos relevantes ao trabalho, sendo eles: (i) apresentação do aço H13, que é o material de estudo, com foco à sua composição e propriedades básicas; (ii) abordagem das técnicas de modificação de superfície, em particular a nitretação por PN, implantação iônica por imersão em plasma e a deposição de filmes por PVD; (iii) estado da arte sobre modificações de superfície do aço H13. Os resultados e discussões foram divididos em três capítulos, com assuntos interconectados. O capítulo 4 apresenta a avaliação da profundidade de análise de raios X, que é um tema ainda controverso, mas de importância para este estudo, revisitando-se o tema a partir de princípios básicos e comparando-se as equações obtidas aos resultados do trabalho. O capítulo 5 apresenta características de superfície do aço H13 nitretado pelas duas técnicas baseadas em plasma, bem como os efeitos causados ao material pela temperatura de tratamento. No capítulo 6 apresenta-se os resultados do estudo sobre a camada duplex.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. O AÇO AISI H13

O aço H13 pertence à família de aços ferramenta, sendo utilizado em situações em que há exposição a temperaturas elevadas (até 700 °C), como é o caso da fundição de alta pressão em indústrias automobilísticas. Sua composição nominal pode variar levemente de acordo com a norma utilizada. A norma ASTM A681 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição nominal de aços AISI H13. Valores em %peso.

Cr		V		Mo		C		Mn		Si		P	S
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	Max
4,75	5,50	0,80	1,2	1,10	1,75	0,32	0,45	0,20	0,60	0,80	1,25	< 0,03	< 0,03

FONTE: Adaptado de (“Specification for Tool Steels Alloy”, 2022).

Por ser composto majoritariamente de ferro, este aço tende a ser mais barato que outros materiais próprios para altas temperaturas, como as ligas Inconel ou aços inoxidáveis, o que o torna interessante para aplicações como a fundição em alta pressão ou em moldes para forjamento. Os demais elementos da tabela são adicionados à liga para a obtenção de propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e de resistência à fadiga térmica apropriadas. Cada elemento da composição do aço H13 atua da seguinte forma (Sinha; Wu; Liu, 2006):

- *Cromo*: aumento da temperabilidade (capacidade de aumento de dureza, ou formação de martensita no substrato, após a têmpera), facilitação da formação de carbeto e melhora das propriedades em alta temperatura e alta pressão.
- *Vanádio*: melhora a resistência ao desgaste, aumenta a resistência mecânica em altas temperaturas e a resistência à fadiga. Também causa elevado endurecimento secundário durante o revenimento, que é o aumento de dureza pela precipitação de carbeto dos elementos de liga.
- *Molibdênio*: permite obtenção de grãos mais refinados em aços, melhora a temperabilidade e as resistências à fadiga, à corrosão e à fluência (*creep*). Assim como o vanádio, também pode induzir endurecimento secundário durante o revenimento.

- *Carbono*: é o principal elemento responsável pela temperabilidade da maioria dos aços, causando aumento de dureza através de sua presença em solução sólida e em precipitados de carbeto dispersos pela matriz. Maiores quantidades de carbono resultam em maior dureza, mas menor ductilidade e soldabilidade. Tem tendência a segregar em defeitos, como contornos de grão e discordâncias, o que pode causar fragilização.
- *Manganês*: utilizado para desoxidação e dessulfurização. É benéfico para a qualidade da superfície, além de facilitar a forjabilidade e soldabilidade.
- *Silício*: um dos principais desoxidantes. Em aços tratados termicamente, como é o caso do H13, aumenta a temperabilidade, resistência ao desgaste, tensão de escoamento e o limite elástico.
- *Fósforo*: pode estar presente no aço H13 como impureza. Assim como carbono, pode segregar em defeitos e causar fragilização do material.
- *Enxofre*: pode estar presente no aço H13 como impureza. Pode causar fragilização do aço quando aquecido acima de 460 °C pela formação de sulfetos que possuem menor ponto de ebulição que o aço, tornando-o propenso a fraturas.

A estrutura cristalina em temperatura ambiente do aço H13 é cúbica de corpo centrado. Em geral, costuma passar por tratamentos térmicos para obtenção de martensita revenida. A estrutura cristalina e as propriedades mecânicas podem ser controladas através de tratamentos térmicos para se atingir valores otimizados para dureza. Além da temperatura, outros fatores importantes para a realização de tratamentos térmicos apropriados são o tempo mantido na temperatura máxima, a velocidade de resfriamento e, em menor importância, a velocidade de aquecimento. Os tratamentos principais utilizados no aço H13 são (Chiaverini, 1990):

- *Recozimento (Annealing)*: costuma ser realizado em temperaturas próximas (acima ou abaixo) à temperatura de transição da ferrita para a austenita, entre 850 e 870 °C, seguido geralmente por um resfriamento lento. Possui diversas finalidades, como zerar o histórico térmico, melhorar a usinabilidade, remover tensões residuais, ajustar o tamanho de grãos ou formar carbeto.
- *Têmpera (Quench hardening)*: é feita pelo resfriamento rápido do aço a partir de uma temperatura acima da transição austenítica, entre 995 e 1040 °C, em óleo ou ar. A finalidade da têmpera é a obtenção da martensita como microestrutura final. Devido ao rápido resfriamento, esse tratamento resulta em

um material com altas tensões internas, tanto mecânicas, que surgem devido à retenção de carbono em solução sólida na estrutura cúbica de corpo centrado, quanto de natureza térmica, devido às diferentes taxas de resfriamento entre a região exterior (próxima à superfície) e interior (distante da superfície) do material.

- *Revenimento (Tempering)*: é realizado após a têmpera, e diferentes faixas de temperatura resultam em propriedades diferentes para o material. O aço H13 costuma passar por revenimento entre 540 e 650 °C, faixa na qual ocorre a precipitação de carbonetos com elementos de liga (Cr, Mo e V) e resulta no endurecimento secundário. Este tratamento permite o alívio das tensões internas geradas pela têmpera, corrige a fragilidade da martensita e aumenta sua ductilidade e resistência ao choque. A têmpera pode causar a retenção de alguma fração de austenita, a qual torna-se martensita após o primeiro revenimento, sendo comum a realização do tratamento duas vezes para afetar também a martensita secundária, gerada no primeiro revenimento (Guanghua et al., 2010).

É possível, e muitas vezes necessário, utilizar materiais com propriedades mecânicas e resistência à corrosão ainda superiores às aquelas que são inerentes ao material. Para tal, buscam-se alternativas como a aplicação de diferentes ligas ou utilização de técnicas de modificação de superfície. É possível encontrar materiais específicos com propriedades superiores, mas isso pode acarretar um aumento significativo no preço de produção, visto que tais materiais podem demandar de elementos raros em sua composição ou exigir técnicas mais sofisticadas, além da necessidade de realização de testes para averiguar sua viabilidade na aplicação desejada. Por outro lado, a modificação das superfícies de materiais tradicionalmente utilizados permite menos gastos financeiros e economia de tempo, sendo necessário apenas avaliar as técnicas e condições ideais de tratamentos para cada caso.

2.2. TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Existem diversas técnicas de modificação de superfície que são empregadas visando a melhora de propriedades dos materiais. Alguns exemplos são citados a seguir, com destaque às técnicas utilizadas neste trabalho:

- **Nitretação**

- **PN (do inglês *Plasma Nitriding*, também chamada nitretação convencional ou nitretação por descarga luminosa);**
- **Implantação iônica por imersão em plasma (PIII, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*);**
- Nitretação em banho de sal;
- Nitretação gasosa.
- **Deposição física de vapor (*PVD*, do inglês *Physical Vapor Deposition*);**
- Deposição química de vapor (*CVD*, do inglês *Chemical Vapor Deposition*);
- HVOF (do inglês *High Velocity Oxygen Fuel*);
- Revestimento a laser (*laser cladding*);
- Revestimento MIG (*MIG cladding*) (do inglês *Metal Inert Gas*).

Em geral, a nitretação é amplamente utilizada para melhorar a dureza e resistência à corrosão em aços, enquanto o PVD permite melhora ainda maior nestas propriedades quando usado em conjunto à nitretação.

2.2.1. Diferenças entre PN e PIII

A nitretação assistida por plasma consiste na inserção de íons de nitrogênio na superfície de materiais a partir da exposição do material a um plasma contendo nitrogênio. É um assunto bem conhecido, possuindo diversas aplicações na pesquisa e indústria, e com explicações contundentes tendo sido apresentadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa tanto sobre o processo de PN — também chamada de Descarga Luminosa/*Glow discharge* (Assman, 2011; Kurelo, 2019) — quanto nitretação por PIII (De Oliveira, 2016). No entanto, este trabalho tem como um dos pontos centrais a comparação entre ambas as técnicas, sendo pertinente destacar suas diferenças.

A forma mais usual para a formação do plasma utilizado em modificações de superfície é a aplicação de um campo elétrico forte em um gás em baixas pressões, permitindo a obtenção de plasma em temperaturas tão baixas quanto a ambiente, assumindo que a pressão e o campo elétrico tenham valores adequados. Esta é a forma de obtenção do plasma para ambas as técnicas utilizadas neste trabalho. O plasma é fracamente ionizado (com densidades de íons e elétrons semelhantes), mas ainda apresenta potencial positivo. Nas imediações do cátodo, na região denominada de bainha, a queda de potencial é muitas vezes maior que o potencial de plasma, o que leva à depleção de elétrons e ao deslocamento dos íons em direção ao polo negativo. A desaceleração dos íons causa efeitos ao cátodo, como remoção de átomos

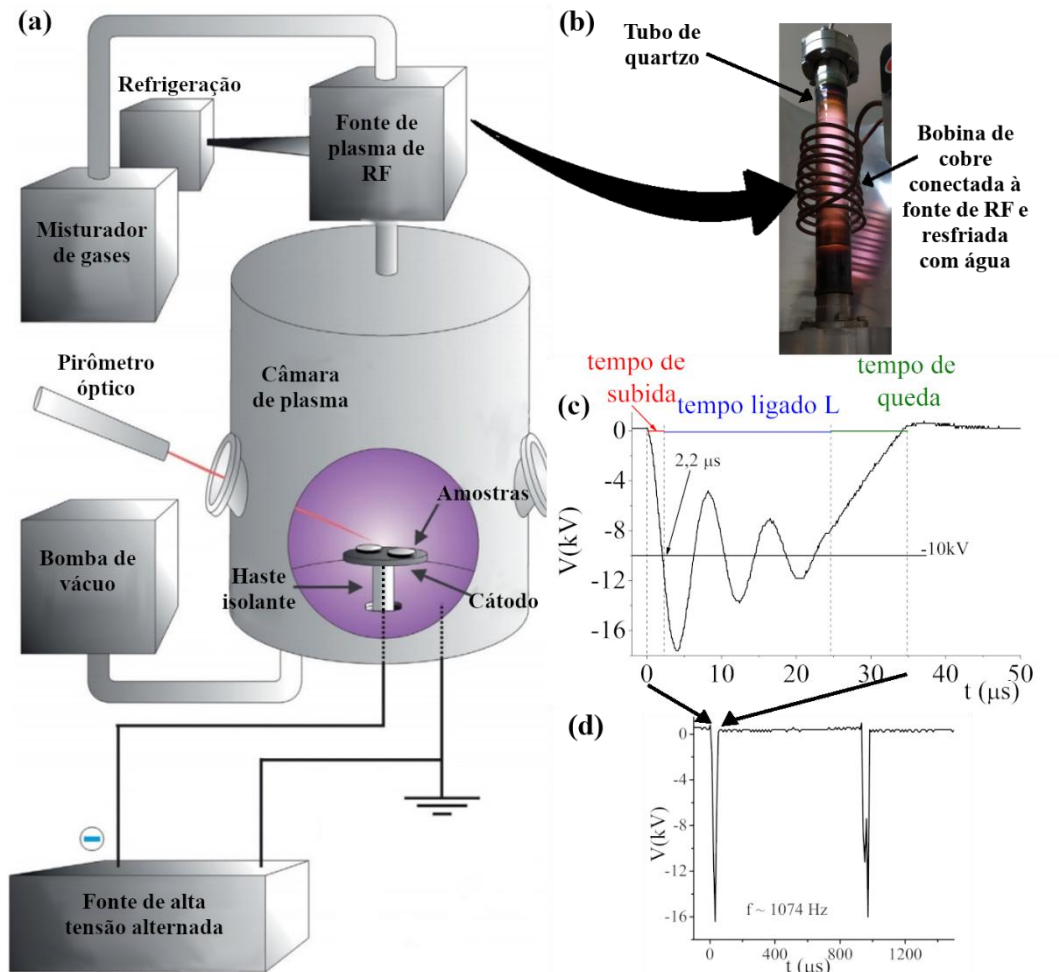
(*sputtering*), geração de defeitos e implantação iônica, bem com o aumento da temperatura (Lieberman, 2000).

Assim, controla-se a temperatura, decorrente da transferência de energia do plasma para o material, por parâmetros como tensão, corrente, largura e frequência de pulso de tensão. A possibilidade de se controlar o aquecimento do cátodo permite escolher condições de nitretação otimizadas, evitando-se atingir altas temperaturas que possam prejudicar as propriedades do material. Os equipamentos de nitretação podem também possuir sistemas de aquecimento auxiliar, para definição da temperatura de tratamento de modo independente das variáveis do plasma.

A técnica de PN é realizada pela aplicação de uma diferença de potencial contínua entre o cátodo e a parede da câmara de nitretação. A tensão e corrente (<1000 V e <1 A nos equipamentos utilizados neste trabalho) são os parâmetros que servem como controle para a manutenção da temperatura de tratamento. Devido à baixa energia, uma fração pequena de íons tem energia suficiente para ser efetivamente implantado. Entre os diversos processos possíveis para a implantação, apresentados no modelo de PN de Pastukh (2016), o processo de *sputtering* de grupos de átomos da superfície, interagindo com o nitrogênio e sendo redepositado, tem um papel mais relevante em comparação à implantação física dos íons na superfície. Além do *sputtering*, os processos de adsorção física e química e de difusão térmica são mediadores importantes para a PN, o que é observado em diferentes modelos como o de Pastukh (2016), Kolbel (Kolbel, 1965 *apud* Pastukh, 2016) e Arzamasov (Kolbel, 1999 *apud* Pastukh, 2016). Assim, a PN é uma técnica essencialmente termoquímica, onde interações térmicas ou químicas têm mais probabilidade de ocorrer que interações físicas.

Já na nitretação por PIII, cujo sistema empregado neste estudo é ilustrado na Figura 1a, o plasma é formado a partir do campo elétrico gerado pela aplicação de uma corrente de radiofrequência em uma bobina de cobre localizada em torno de um tubo de quartzo (Figura 1b). A variação da corrente na bobina gera um campo elétrico por indução no gás dentro do tubo de quartzo. Esse sistema é denominado fonte de plasma de RF. De modo independente da geração do plasma, a fonte de tensão pode aplicar tensão alternada com polarização negativa sobre o cátodo de até 25 kV, havendo controle sobre a largura dos pulsos (Figura 1c) e sua frequência (Figura 1d).

Figura 1. (a) Esquema do sistema de nitretação por PIII do Laboratório de implantação Iônica e Plasma da UEPG. (b) Foto do tubo de quartzo onde o plasma é formado. (c) Gráfico apresentando o comportamento dos pulsos de alta tensão. (d) Gráfico apresentando o comportamento da frequência.



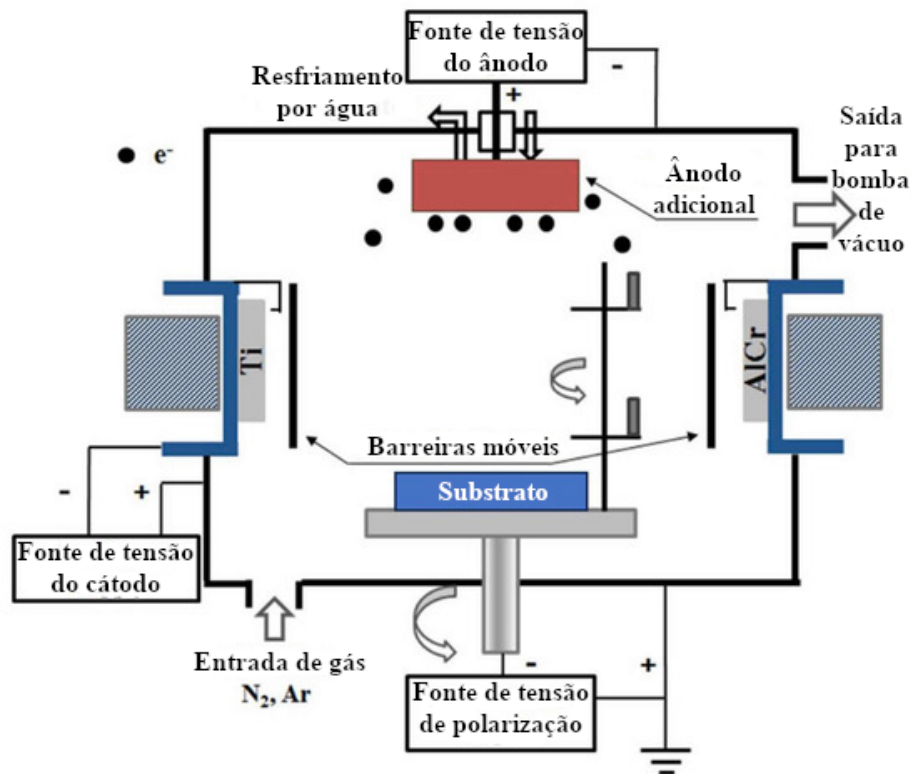
FONTE: (a) Adaptado de De Oliveira et al. (2018). (b) O Autor. (c) e (d) adaptado de De Oliveira (2016).

Nesse sistema, a tensão aplicada será responsável pela aceleração dos íons formados pela fonte de RF em direção ao cátodo, que por sua vez resulta no aumento da temperatura até os valores de tratamento. Os íons são acelerados e implantados no cátodo em uma faixa de tensões no período entre o tempo de subida e início do tempo de queda, ilustrados na Figura 1c, onde o tempo de queda é mais relevante para efeitos como *sputtering*. O plasma na bainha catódica é reabastecido pela fonte de RF quando a tensão é mínima, no intervalo entre dois pulsos consecutivos, como mostrado no gráfico da tensão aplicada em função do tempo na Figura 1d. Pela alta energia dos íons neste processo, sua implantação física na superfície ocorre efetivamente, tendo mais relevância na nitretação por PIII que por PN.

2.2.2. Deposição física de vapor

O processo de PVD consiste na transformação do material alvo em gás ou plasma para sua deposição em uma superfície. A transformação do alvo em vapor pode ser realizada de muitas maneiras, sendo algumas delas o *sputtering* iônico, evaporação térmica, feixe de elétrons, emissão por formação de arco em plasma ou por evaporação por arco catódico (Gudmundsson; Anders; Von Keudell, 2022). Neste trabalho, o método utilizado foi o de evaporação por arco catódico (CAE-PVD, do inglês *cathodic arc evaporation PVD*), com uma representação esquemática mostrada na Figura 2.

Figura 2. Esquema de um sistema de CAE - PVD.



FONTE: Adaptado de Muhammed et al., 2024.

Ao iniciar o processo, após feito vácuo na câmara, o substrato passa por uma limpeza por *sputtering* com íons de um gás inerte, como Ar, ou íons metálicos. Em seguida, o vácuo é refeito para início do processo de deposição, onde arcos elétricos são iniciados no cátodo para promover a evaporação do alvo de CrAl. A alta densidade de corrente na superfície do cátodo causa a erosão do alvo, levando a fusão, ionização e evaporação de espécies do material a ser depositado. Em alguns sistemas, um ânodo adicional é colocado para melhorar a eficiência da ionização e a qualidade final da superfície. Também pode ser utilizado um gás reativo, como o

nitrogênio, como constituinte do sistema gasoso que será depositado. Por fim, como o alvo está sobre o cátodo, com carga positiva, carga negativa é aplicada sobre o substrato para aceleração dos íons em direção ao alvo (Muhammed et al., 2024).

2.3. MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DO AÇO H13

2.3.1. Nitretação

A nitretação por plasma convencional do aço H13 é um assunto bastante investigado (Fernandes et al., 2020; Jacobsen et al., 2016; Kohli; Hanief; Jagota, 2025; Wenchang; Wen; Dejun, 2023; Zagonel et al., 2006; Zagonel; Figueroa; Alvarez, 2005). A superfície obtida é formada por uma região significativa de martensita rica em nitrogênio em solução sólida, chamada de camada de difusão, e uma camada superficial de nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N), chamada de camada de compostos ou camada branca.

A espessura, composição e propriedades superficiais da camada formada sofrem forte influência da temperatura, do tempo e da composição do plasma durante a nitretação. Uma camada do nitreto ϵ (Fe_{2-3}N) pode ser formada em tratamentos de 330 até 510°C, enquanto a fase γ' - Fe_4N pode aparecer em temperaturas acima de 420 °C (Zagonel et al., 2006). Uma explicação proposta para o crescimento da camada assume a natureza termoquímica predominante da nitretação convencional com importantes contribuições do *sputtering*, explicadas anteriormente. O nitrogênio, incorporado na superfície, em sua maioria devido à redeposição na forma de compostos do tipo M_xN_y (M = metal da liga), difunde no substrato pobre em nitrogênio devido, principalmente, ao processo de difusão térmica. Há difusão e ocupação dos interstícios da rede cristalina formando-se uma solução sólida ou, sob as condições termodinâmicas apropriadas (concentração de nitrogênio e temperatura), fases de nitretos, sobretudo de ferro, que é o elemento principal do aço H13 (Miyamoto; Tokuno; Hagino, 2021; Pastukh, 2016).

A baixa solubilidade e alto coeficiente de difusividade do nitrogênio na martensita (Kurelo et al., 2015) ajudam a entender a facilidade de penetração deste elemento na estrutura. O nitrogênio difunde no aço H13 preferencialmente pelos contornos de grão; com aumento da temperatura, sua mobilidade aumenta, facilitando sua difusão para o interior. Por esse motivo, também se pode observar a formação de nitretos dispersos em contornos de grão abaixo da camada de compostos e no início da camada de difusão.

A região modificada possui espessura total que pode atingir de dezenas a centenas de micrômetros. É interessante notar que a nitretação de aços inoxidáveis martensíticos, como o HP13Cr, também resulta em camadas mais espessas que as obtidas em aços de estrutura austenítica ou ferrítica (Kurelo et al., 2015); no entanto, a razão entre nitretos formados e nitrogênio em solução sólida para o aço supermartensítico é inversa à situação observada no aço H13, no qual a fase expandida por nitrogênio é predominante. Uma explicação possível para essa variação pode ser o papel do cromo na retenção de nitrogênio na rede cristalina (Kurelo et al., 2015; Manova et al., 2017), visto que o aço HP13Cr apresenta 13 %peso de cromo e o aço H13 possui apenas 5 %peso.

A nitretação do aço H13 por PIII é escassa na literatura, havendo poucos trabalhos sobre o assunto (Da Silva et al., 2008; Saklakoğlu, 2007). Nesses estudos, a faixa de temperatura estudada foi de 300 a 720 °C. As camadas de difusão do nitrogênio são mais finas (~12 µm para as maiores temperaturas) que as obtidas por nitretação por PN (50 a 350 µm (Fernandes et al., 2020)), mas não se observou a formação de camadas de nitretos nessas superfícies. Para a nitretação em 620 °C e acima, a dureza da superfície diminuiu devido à precipitação e coalescência ('aglomeração') de nitretos e carbeto (Da Silva et al., 2008; Fernandes et al., 2020). Este decréscimo na dureza também é observado na nitretação por PN em temperaturas entre 450 e 650 °C, tanto na superfície modificada quanto no volume (*bulk*) do material (Fernandes et al., 2020).

Contrariamente à PN, a incorporação de nitrogênio na PIII ocorre por implantação efetiva, e o crescimento da camada conta com a componente física de difusão assistida por defeitos, que se soma à difusividade térmica (Chuproski et al., 2024). Apesar disso, esses fatores podem não ser suficientes para se obter resultados equivalentes entre as duas técnicas. Uma das razões pode ser o menor afluxo de nitrogênio na bacia catódica da PIII. A pressão de trabalho típica da nitretação por PN é da ordem de 10^2 Pa, enquanto ela é três ordens de grandeza menor (10^{-1} Pa) nos tratamentos por PIII reportados em (Da Silva et al., 2008; Saklakoğlu, 2007).

De qualquer modo, ainda há necessidade de se avaliar os efeitos da nitretação por PIII no aço H13. A natureza física e termoquímica concomitantes da PIII, associadas ao controle da estrutura e das propriedades das superfícies modificadas por meio da energia de implantação (De Oliveira et al., 2018), colocam esta técnica em uma posição interessante em comparação à nitretação convencional para investigações básicas sobre a modificação de superfícies.

2.3.2. Nitretação com deposição física de vapor

A superfície nitretada se constitui em um bom substrato para a deposição de uma camada dura por PVD, pois a natureza estratificada da camada resulta em um gradiente de tensões residuais, e, portanto, de dureza, desde a superfície até o substrato (Özkan et al., 2023). A combinação da nitretação por plasma com PVD é denominada de *tratamento duplex*.

Para obter a melhor adesão e desempenho mecânico das camadas depositadas, a superfície deve ser composta predominantemente por nitrogênio em solução sólida, buscando-se parâmetros de nitretação que permitam diminuir ou evitar a formação da camada de compostos (Sun; Bell, 1992; Torres et al, 2010). Algumas formas de se conseguir isso são: (i) diminuição do volume parcial de nitrogênio na atmosfera de nitretação, o que diminui a disponibilidade desse elemento para formação de nitretos; (ii) utilização de temperaturas menores, restringindo-se a difusão térmica; (iii) aplicação da nitretação neutra (Miyamoto; Abraha, 2019), que emprega átomos neutros e não íons, o que leva à retenção de quantidades de nitrogênio insuficientes para a formação da camada de compostos; (iv) busca por técnicas de nitretação diferentes, como a PIII, onde os íons têm energias mais altas, sendo mais facilmente implantados na superfície. Este último tópico será investigado nesta tese.

Sun; Bell (1992) utilizaram o tratamento duplex no aço En40B, que é um material de baixa liga com aplicações em altas temperaturas. Eles estudaram a influência dos parâmetros de nitretação na liga e seus efeitos sobre a resistência de camadas de TiN, produzidas posteriormente por PVD. Eles observaram que a camada de compostos oriunda da nitretação se decompõe em uma região pobre em nitrogênio, com propriedades mecânicas similares às do substrato. Com isso, os autores destacam a necessidade de se aplicar o revestimento PVD sobre uma superfície nitretada livre da camada de compostos. Tal decomposição também foi observada em outros tipos de aços (Baek et al., 1998; Dalke et al., 2022). Baek et al (1998) mostrou que o aumento na energia empregada na PVD pode aumentar a severidade da decomposição da camada de compostos. Eles bombardearam íons de Ti sobre um aço AISI 4140 e observaram que a camada de compostos se decompõe quando a deposição possui apenas os íons metálicos. Além disso, que a presença de nitrogênio no processo PVD pode reduzir os níveis de decomposição por fornecer nitrogênio suficiente à superfície para o estabelecimento de uma camada intermediária, que se comporta como uma barreira contra o esgotamento de nitrogênio da camada nitretada.

Fu et al. (2025) realizaram nitretação e deposição de camadas de CrAlN (a mesma desta tese) em superfícies nitretadas e não nitretadas do aço H13. Eles observaram que o emprego de uma superfície nitretada como suporte para a camada PVD melhora suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão se comparadas às camadas produzidas sobre o material sem nitretação. Özkan et al. (2023) investigou a resistência ao desgaste do aço H13 em temperaturas de trabalho com diferentes tipos de camadas de PVD depositadas. Eles mostraram que a nitretação diminui o desgaste do material e melhora a adesão da camada de PVD.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras do aço H13 passaram por tratamento térmico amplamente utilizado para esse material (“Specification for Tool Steels Alloy”, 2022), que consiste em uma têmpera a 1020 °C por 1 hora, resfriamento rápido em ar, revenimento duplo em 620 °C por 2 horas em um forno, com resfriamento lento após cada revenimento. Uma parte do material foi mantido sem têmpera e revenimento, apenas na condição recozida, para verificar o impacto dos tratamentos térmicos sobre o aço.

A composição do aço foi obtida através de análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e é apresentada na Tabela 2, tendo permanecido dentro dos padrões apresentados na Tabela 1. O carbono não foi medido devido à limitação da técnica de EDS, que oferece precisão baixa para elementos leves. Por essa mesma razão, nas análises semiquantitativas de EDS nos cortes transversais das camadas nitretadas, as contagens de nitrogênio foram, portanto, tomadas como valores comparativos e não absolutos. O equipamento utilizado para medição de composições químicas por EDS e obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi um FEG Mira 3/Tescan equipado com um espectômetro de energia dispersiva (EDS, Oxford Instruments / X-Max 80).

Tabela 2. Composição química medida por EDS do aço H13. Todos os elementos estão apresentados em %peso.

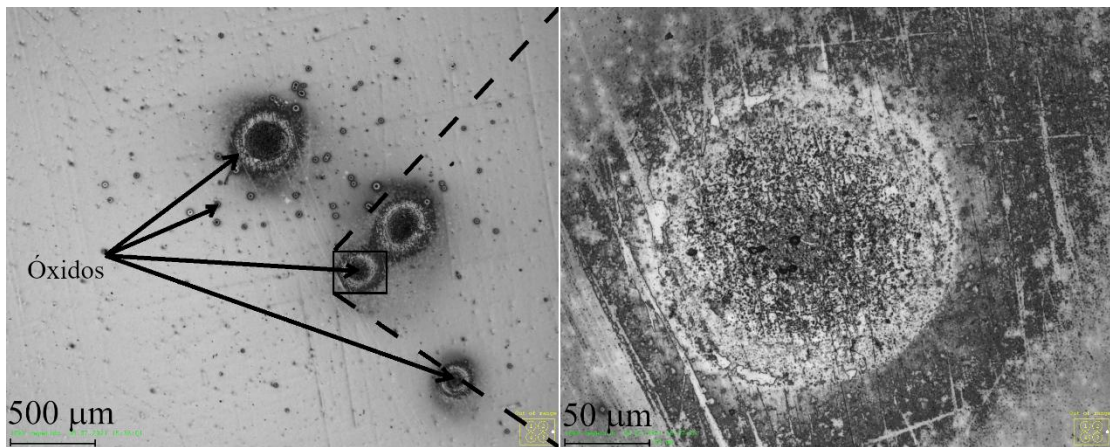
Fe	Cr	Mo	V	Si	Mn
91,1 ± 0,1	5,30 ± 0,06	1,31 ± 0,09	0,87 ± 0,04	0,94 ± 0,04	0,43 ± 0,05

FONTE: O autor.

As amostras passaram por polimento até a obtenção de uma superfície espelhada, com lixas SiC de granulometrias P160, P600, P1200, P2400 e finalização com panos com pasta de diamante com granulometrias de 6 µm, 3 µm, 1µm e 0,25 µm. Após o polimento, as amostras foram limpas em banho ultrassom por 15 minutos com acetona e 15 minutos com álcool isopropílico, sem passagem por banho em água destilada. Como o aço H13 não é inoxidável, a exposição da superfície a água pode promover oxidação por cavidades na superfície (Figura 3),

de modo que a exposição da superfície à água ocorreu apenas durante os lixamentos. A Figura 3 foi feita com o microscópio óptico acoplado ao nanoindentador.

Figura 3. Imagem de microscópio óptico de óxidos formados na superfície do aço H13 após alguns minutos de exposição à água. À esquerda imagem com ampliação de 50 X e à direita 500 X.



FONTE: O autor.

3.2. MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE

A nitretação foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP) da UEPG. Foram utilizados dois métodos diferentes, explicados no capítulo anterior: a PN e a nitretação por PIII.

3.2.1. PN

O processo de PN foi realizado em uma câmara de plasma customizada conectada a uma bomba de vácuo turbomolecular da marca Pfeiffer, uma fonte de tensão contínua e um controlador de gás MKS. As amostras foram submetidas a *sputtering* por plasma em atmosfera de 55% Ar + 45% H₂ por 15 minutos, sob temperatura menor que a utilizada para cada tratamento, e iniciando a contagem de tempo após a temperatura chegar a um valor intermediário. Após a limpeza da superfície na câmara, o fluxo de argônio foi desligado para dar lugar à atmosfera de nitretação. De acordo com a literatura, foi escolhida uma atmosfera de nitretação que promove a formação da camada de compostos na superfície do tratamento por PN para comparar-se com a superfície nitretada por PIII.

A pressão de base, antes da entrada dos gases para nitretação, foi de 1,5 Pa. Os valores de temperatura, pressão média, atmosfera e tempo de nitretação são apresentados na Tabela 3.

A tensão e a corrente foram ajustadas para a manutenção das temperaturas de tratamento escolhidas, com a corrente variando de 219 a 440 mA e a tensão de 413 a 532 V. A temperatura advém da interação do plasma com o cátodo.

Tabela 3. Condições de nitretação utilizadas. PIII: Implantação Iônica Por Imersão em Plasma; PN: nitretação por plasma convencional; S: Substrato; PF: Plasma Flutuante, PVD: Processo duplex da indústria.

Processo de nitretação	Nome da amostra	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Atmosfera de nitretação	Tempo (h)
PIII	PIII 400	386 ± 4	3,03 ± 0,03	50 % N ₂ + 50 % H ₂	3
	PIII ¹	375 ± 8	3,15 ± 0,02		
PN	PN 400	400 ± 3	277	56% N ₂ + 44%H ₂	
	S 400	400 ± 3			
	PN 450	449 ± 3	265		
	S 450	449 ± 3			
	PN 520	519 ± 2	276		
	S 520	519 ± 2			
	PN 560	560 ± 3	245		
	S 560	560 ± 3			
	PN ¹	376 ± 2	280 ± 30		
PN	PVD ²	480	-	-	1,5

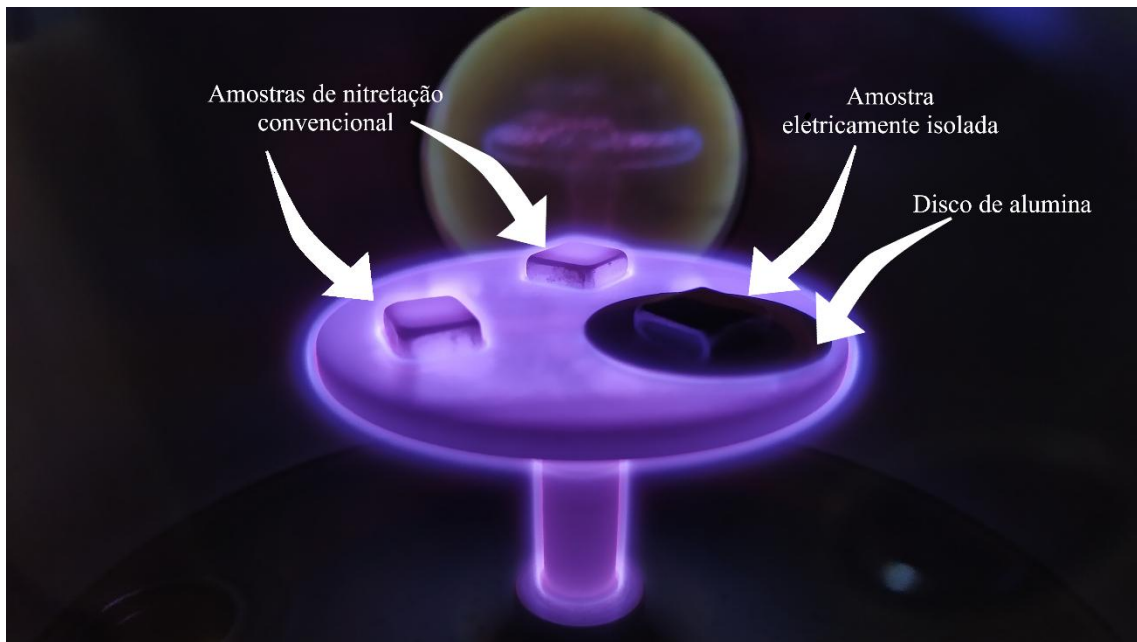
¹ Condições usadas na avaliação da camada duplex com a nitretação realizada no laboratório e a deposição de PVD realizada pela empresa Oerlikon.

² Processo duplex, PN + PVD, realizado pela empresa Oerlikon.

FONTE: O autor.

Para avaliar o efeito da temperatura de nitretação no substrato, uma amostra em cada teste foi eletricamente isolada do cátodo sobre um disco de alumina, como mostrado na fotografia da Figura 4. Assim, a nomenclatura na Tabela 3 utiliza a seguinte regra: (i) as amostras tratadas por PN são indicadas por *PN* (do inglês, *plasma nitriding*) seguido da temperatura de nitretação; (ii) as amostras em que se avaliou apenas o substrato, com superfície voltada ao disco de alumina, foram nomeadas com *S* + temperatura. A amostra nomeada como PN (sem temperatura indicada) é avaliada na segunda parte do trabalho, relativo à interação da superfície nitretada pelas duas técnicas (PN e PIII) com uma camada depositada por PVD.

Figura 4. Fotografia do interior da câmara de nitretação por PN, indicando duas amostras polarizadas, que foram nitretadas normalmente, e uma amostra isolada sobre um disco de alumina, a qual foi utilizada para o estudo dos efeitos da temperatura de tratamento no aço H13. A face dessa amostra que estava voltada para cima foi modificada pela ação do plasma flutuante.



FONTE: O autor.

3.2.2. PIII

O equipamento de PIII consiste em uma câmara de aço inoxidável de 100 L, uma fonte remota de plasma de radiofrequência, um controlador de gás MKS, uma fonte pulsada de alta tensão, uma bomba de vácuo e um pirômetro óptico para medir a temperatura. O sistema é refrigerado por água. A pressão de base foi 0,1 Pa. As condições de nitretação são apresentadas na Tabela 3. As amostras foram submetidas a *sputtering* em atmosfera de 50% Ar + 50% H₂ por 20 minutos. Após *sputtering*, a entrada de argônio foi fechada e a entrada de nitrogênio aberta para a formação da atmosfera de nitretação. O estágio de aquecimento por interação com o plasma demorou 30 minutos, onde a corrente foi ajustada para a obtenção da temperatura desejada, que era próxima a 400 °C. A corrente variou entre 0,8 e 0,9 A, e a voltagem entre 8,9 e 9,1 kV; a largura dos pulsos de alta tensão foi de 24 µs e a frequência de 1,2 kHz.

A diferença na temperatura entre as amostras PIII 400 e PN 400, que se observa na Tabela 3, se deve a uma limitação no controle dos parâmetros de PIII, que impediu a obtenção de valores iguais. Isso poderia ter sido resolvido normalizando-se pela temperatura menor, porém o sistema PIII estava em manutenção nessa época, de modo que o PN foi realizado em primeiro lugar. No entanto, ainda é possível comparar-se as duas condições, pois nessa faixa a diferença térmica entre elas resulta em variações muito pouco significativas sobre a quantidade

e a natureza das fases obtidas. Para a análise com a deposição de PVD foi realizada a nitretação por PIII primeiro para definição da temperatura, e em seguida o tratamento por PN, no qual o controle de temperatura é mais versátil. Em ambos os processos, as amostras foram resfriadas espontaneamente dentro das câmaras de nitretação, sem ventilação forçada.

A amostra PIII 400 (Tabela 3) integra o grupo avaliado na primeira parte dos resultados, com foco apenas na nitretação, enquanto a amostra nomeada apenas como PIII se refere àquela submetida à deposição da camada dura por PVD.

3.2.3. PVD

Para realizar a deposição de um filme por PVD foram escolhidas três condições: nitretada por PN; nitretada por PIII; nitretada dentro da câmara de PVD, sob as condições de tratamento usuais utilizadas na indústria. Essa última foi produzida para ser a amostra de referência do processo.

A deposição de PVD sobre o material nitretado por PN e PIII foi feita na empresa Oerlikon Balzers de São José dos Pinhais - PR, com a utilização do revestimento chamado BALINIT® ALCRONA. Empregou-se evaporação por arco catódico, usando nitrogênio como gás reativo, sobre o alvo metálico, de cromo e alumínio, causando a evaporação dos metais e formando o composto que é, então, depositado sobre a superfície de interesse na forma AlCrN (Oerlikon, 2025). A temperatura da deposição por PVD foi de 480 °C. A temperatura é obtida através de aquecimento auxiliar, e não apenas do plasma, o que difere dos processos de nitretação descritos nas seções anteriores. A amostra de referência do processo, nomeada apenas PVD, foi submetida à nitretação e deposição do revestimento por PVD em um tratamento chamado BALINIT® FORMERA, no qual um processo sucede o outro sem retirada da amostra da câmara, com nitretação em atmosfera de nitrogênio, por 1,5 h e em temperatura de 480 °C, seguido pelo mesmo tratamento de PVD do revestimento BALINIT® ALCRONA.

3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

3.3.1. Imagens e composições químicas

As imagens de MEV foram feitas no equipamento mencionado no início deste capítulo. Foi utilizado o método de elétrons secundários, com tensão de aceleração de 15 kV. Para observar a microestrutura foi realizado ataque químico nas superfícies com o reagente Nital 4% (4ml HNO₃ + 96 ml etanol), espalhando-se a solução na superfície com um cotonete

de algodão por 40 segundos. As medidas de composição química foram feitas por EDS em superfícies sem ataque químico. Para otimizar-se a contagem de nitrogênio por esta técnica, foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV, com objetivo de atenuar-se a excitação de elementos metálicos pesados e favorecer a fluorescência de elementos leves. No entanto, para medidas de nitrogênio o EDS é considerado como técnica qualitativa devido à proximidade da sua energia de emissão com aquela de materiais mais pesados, que terão maior influência no espectro obtido, servindo mais para a comparação entre amostras do que para a definição exata da quantidade de nitrogênio presente. Foram feitas imagens e EDS de topo (da superfície nitretada) e na seção transversal, onde as amostras foram cortadas perpendicularmente à superfície nitretada, permitindo observar e medir a espessura das camadas modificadas.

3.3.2. Difração de raios X

3.3.2.1. *Avaliação dos parâmetros da nitretação*

A análise da estrutura cristalina por DRX referente à primeira parte do trabalho foi realizada na PUC-PR usando um equipamento Shimadzu-XRD7000 com geometria de ângulo rasante, com ângulo de incidência de 10° e radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.3.2.2. *Avaliação da interface entre a camada nitretada e de PVD*

A análise de DRX da segunda parte do trabalho foi realizada no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU / UEPG), em um equipamento Rigaku Ultima 4, utilizando a geometria de ângulo rasante e ângulos de incidência de 5° , 10° , 15° , 20° e 25° para observar a diferença da estrutura cristalina com a variação da profundidade de análise. Este método permitiu observar a estrutura da camada de PVD e também da interface entre a camada e a superfície nitretada.

3.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para avaliação das propriedades mecânicas foi utilizada a técnica de indentação instrumentada, com uma ponta de diamante Berkovich.

3.4.1. Avaliação dos parâmetros de nitretação

As medidas de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram realizadas no CLABMU/UEPG, em um equipamento UNAT / ASMEC. Foi utilizado o método da medida quase-contínua da rigidez (*quasi-continous stiffness measurement - QCSM*) com uma carga

máxima de 400 mN. Para as análises de topo foram feitas 25 indentações, em uma matriz 5 x 5, distantes 100 µm uma da outra para evitar interferência da região plasticamente deformada entre diferentes indentações.

Para mitigar a influência da rugosidade na medida das propriedades mecânicas, realizou-se a correção de cada curva de carregamento de acordo com o método apresentado em (Souza et al., 2006), onde o ponto de contato inicial do indentador com a superfície é ajustado manualmente, diminuindo-se a influência das asperidades na determinação da área de contato.

Na seção transversal, foram realizadas indentações com carga única de 80 mN. Nesta análise, a carga foi aplicada até o valor máximo, mantida constante até a acomodação pela deformação plástica então lentamente diminuída, com a resposta da superfície deslocando a ponta do indentador devido à resposta elástica da superfície. Foram feitas várias indentações distantes 50 µm entre si por toda a região modificada pela presença de nitrogênio para obter o perfil da camada de difusão completa.

3.4.2. Avaliação da combinação da camada nitretada e de PVD

As medidas foram realizadas na UFPR, em equipamento similar ao dos ensaios anteriores (ZHN / Zwick-Roell), instalado do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Nas medidas de topo, foi utilizado o método de múltiplas cargas, onde são feitas indentações com diferentes cargas na mesma posição, permitindo a medida das propriedades com diferentes profundidades. A carga máxima foi de 2000 mN.

Para as medidas de seção transversal foi utilizado o método de carregamento único. A carga máxima foi de 20 mN, com indentações distantes 50 µm entre si, com pontos por toda a camada modificada.

3.4.3. Tribologia

3.4.3.1. *Pino sobre disco*

Nas amostras para avaliação dos parâmetros de nitretação foi realizado teste de pino sobre disco, onde a amostra é colocada abaixo de uma haste, na qual uma esfera é fixada. Então a amostra é rotacionada com velocidade constante até atingir um deslocamento predefinido.

Foi utilizado um equipamento da CSM Instruments disponível no CLAMBU / UEPG, com uma esfera de WC-Co de 6 mm de diâmetro, com carga normal de 10 N, velocidade constante de 0,1 m/s, raio das trilhas de tribologia de $2,5 \times 10^{-3}$ m e distância total da trilha de 500 m. A temperatura de teste foi ambiente, estando próxima de 22 °C para todas as trilhas, e a humidade ficou entre 40 e 50 %.

3.4.3.2. *Microtribologia*

Testes de microtribologia foram feitos em um equipamento de nanoindentação ZHN / Zwick-Roell da UFPR, no modo de deslizamento recíproco. Nestas medidas, a ponta do indentador foi deslocada por um risco de 80 μm de comprimento por 50 ciclos. A ponta do indentador foi uma ponta cônica com raio de 10 μm . Foram utilizadas cargas de 250, 375 e 500 mN. Para cada carga, foram feitos dois riscos.

Este método permite a realização do teste de tribologia com destruição da superfície muito menor que o método de pino sobre disco, além de permitir a realização do teste em peças menores e mais repetições por superfície para obtenção de valores médios. Também permite testes mais extremos, visto que a ponta sendo pequena resultará em pressões muito maiores que as possíveis por pino sobre disco. Os perfis das trilhas de pino-sobre-disco e dos riscos de microdesgaste foram analisados por perfilometria óptica, com um equipamento Zeiss A2.m, no Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR-Ponta Grossa. A área das trilhas de pino sobre disco, para o cálculo do volume de desgaste, foi obtida pela média de 135 medidas em uma seção da trilha de desgaste.

Pode-se comparar a pressão produzida sobre a superfície em ambos os ensaios, de pino-sobre-disco e de microdesgaste, aproximando-se as deformações que ocorrem no indentador e na superfície por um contato Hertziano. O contato Hertziano requer superfícies contínuas e livres de atrito, deformação unicamente elástica e tamanho da área de contato muito pequeno em comparação às dimensões das peças (Johnson, 1985). No entanto, podemos usar a equação da pressão Hertziana para obter, qualitativamente, uma razão entre a pressão aplicada sobre a superfície entre os dois ensaios. A pressão Hertziana máxima de contato p_0 é calculada por

$$p_0 = \frac{3}{2} \frac{P}{\pi a^2}, \quad (1)$$

onde P é a carga aplicada e a é o raio de contato Hertziano, dado por

$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR}{4E_r}}, \quad (2)$$

onde R é o raio da esfera que aplica a carga P , e E_r é o módulo de elasticidade reduzido entre os objetos em contato, calculado através dos seus módulos de elasticidade E_i e respectivos coeficientes de Poisson ν_i :

$$E_r = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}. \quad (3)$$

Para o material AlCrN, $E = 340$ GPa (medido neste trabalho) e $\nu = 0,25$ (Zhou; Holec; Mayrhofer, 2013); para o aço H13, $E = 260$ GPa (medido neste trabalho) e $\nu = 0,3$ (valor aproximado para materiais metálicos); para uma esfera de WC-Co, usada no pino-sobre-disco, $E = 600$ GPa e $\nu = 0,2$ (Doi et al., 1970); para o diamante, usado no ensaio de microdesgaste, $E = 1140$ GPa e $\nu = 0,07$ (Oliver; Pharr, 2004). Sendo os raios de esfera $R = 3$ mm para o teste de pino-sobre-disco e $R = 10$ μ m para o microdesgaste, pode-se calcular os raios de contato Hertziano para os dois testes com a equação (2) e, com as forças aplicadas, obter-se as pressões Hertzianas pela equação (1).

Os valores são apresentados na Tabela 4, onde se considera a carga de 5 N para o ensaio de pino sobre disco. Mesmo para a menor carga utilizada no teste de microdesgaste, a pressão exercida sobre a superfície é mais de 10 vezes superior àquela obtida no teste de pino-sobre-disco, o que ilustra a possibilidade de realização de testes em condições extremas com o equipamento de indentação instrumentada. É importante ressaltar que o objetivo desses valores é meramente ilustrar a severidade alcançada no microdesgaste, pois nesse ensaio o contato sob a pressão aplicada é elasto-plástico, o que exclui a validade efetiva da equação (2). Isto é consequência da intensidade das pressões de contato p_0 , apresentadas na Tabela 4. Em metais, a tensão de escoamento se relaciona com a dureza H por $\sigma_y \approx H/3$, a qual também pode ser tomada como *limite inferior* para cerâmicas, dado que nesses materiais a relação tende a ser maior (Zhang et al, 2011). Considerando-se valores de dureza de 5 GPa para o aço H13 e 35 GPa para o AlCrN (obtidas neste trabalho), pode-se facilmente inferir que $p_0 \leq \sigma_y$ nas duas superfícies consideradas quando se utiliza o ensaio tradicional de pino sobre disco, mas a pressão de contato excede em muito a tensão de escoamento sob as condições do microdesgaste.

Tabela 4. Valores de raio de contato e pressão Hertziana para os testes de microdesgaste e pino-sobre-disco.

	Pino-sobre-disco	Microdesgaste		
Aço H13				
Carga (N)	5	0,250	0,375	0,500
a (μm)	38,60	2,12	2,43	2,67
p_0 (GPa)	1,60	26,46	30,29	33,33
AlCrN				
Carga (N)	5	0,250	0,375	0,500
a (μm)	36,60	1,89	2,17	2,39
p_0 (GPa)	1,78	33,21	38,02	41,84

FONTE: O autor

4. PROFUNDIDADE DE ANÁLISE DO RAIOS X

Para estimar a profundidade de análise de medidas de difração de raios X, que serão apresentadas nos capítulos subsequentes, foi utilizado o algoritmo desenvolvido por Henke (Henke; Gullikson; Davis, 1993; X-ray, 2025). No entanto, é importante destacar o significado dos valores que este algoritmo fornece e como obter dele a profundidade de análise efetiva. O valor fornecido diretamente pelo algoritmo não é a profundidade de análise, e este valor difere do que é chamado de profundidade de análise em outros *softwares*, como o XPert Highscore. Na verdade, como será visto, os cálculos por meio desse *software* levam a erros de até quatro vezes na estimativa da profundidade analisada num ensaio de DRX. Assim, julgou-se necessário abordar o tema e compreendê-lo a partir dos primeiros princípios para, então, comparar-se as informações disponíveis e definir as profundidades de análise de raio X no material deste estudo.

4.1. CÁLCULO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

A penetração dos raios X ocorre com decaimento exponencial da intensidade do feixe, de modo que a intensidade será nula, em teoria, num ponto infinitamente distante dentro do sólido. Pela lei de Beer-Lambert, tem-se que

$$I = I_0 e^{-\mu z}, \quad (4)$$

onde I é a intensidade do feixe de raios X na profundidade z , I_0 é a intensidade inicial, e μ é o coeficiente de absorção linear do material sobre o qual está incidindo o feixe de raios X (Cullity; Stock, 2014). Define-se comprimento de atenuação a_L (*attenuation length*) como a profundidade z em que o feixe possui intensidade correspondente a $1/e$ de seu valor inicial I_0 (Cullity; Stock, 2014). Essa é a definição utilizada no algoritmo de Henke (X-ray, 2025). Da Equação (4), o comprimento de atenuação equivale a $1/\mu$. Seja, agora, a profundidade de penetração p_d (*penetration depth*) aquela que equivale à profundidade média alcançada pelo feixe de raios X no sólido. Para uma incidência normal à superfície, a definição de média ponderada leva a

$$p_d = \frac{\int_0^\infty z I_0 e^{-\mu z} dz}{\int_0^\infty I_0 e^{-\mu z} dz} \quad (5)$$

$$p_d = \frac{1/\mu^2}{1/\mu} = \frac{1}{\mu}. \quad (6)$$

Ou seja, $a_L = p_d$, que representa a profundidade média alcançada pelo feixe no interior do sólido.

Pode-se calcular a fração F da intensidade do feixe que é espalhado em uma camada, com espessura p medida a partir da superfície, como sendo a razão entre a intensidade I_p difratada na camada e a intensidade total I_T difratada no sólido. Assume-se que o sólido é infinitamente espesso quando comparado a p . Assim, tem-se:

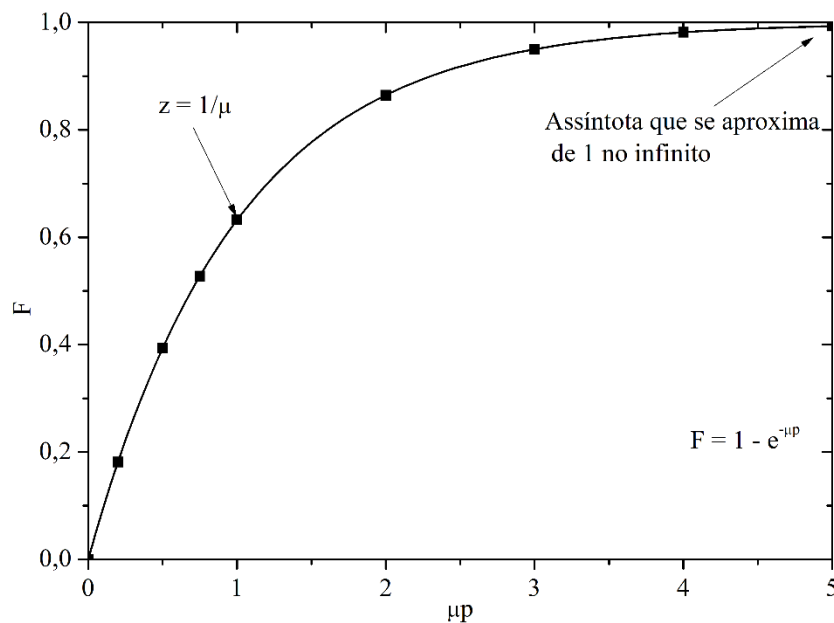
$$I_T = \frac{1}{L} \int_0^{\infty} I_0 e^{-\mu z} dz = \frac{1}{L} \frac{I_0}{\mu} \quad (7)$$

$$I_p = \frac{1}{L} \int_0^p I_0 e^{-\mu z} dz = \frac{1}{L} \frac{I_0}{\mu} (1 - e^{-\mu p}) \quad (8)$$

$$F = \frac{I_p}{I_T} = 1 - e^{-\mu p} \quad (9)$$

(Os cálculos foram normalizados para uma espessura finita L do sólido de modo a se garantir a consistência dimensional para a intensidade.) A Figura 5 apresenta o comportamento desta função. Caso a espessura p seja escolhida como infinita (ou seja, a espessura total do material), a fração difratada pela seção equivalente do material escolhida é, obviamente, 100%. Por outro lado, se a espessura escolhida é zero, então não há difração pelo material, e $F = 0$. Até a profundidade de penetração $p_d = 1/\mu$, 63% do feixe incidente foi espalhado.

Figura 5. Gráfico representando a função (9).



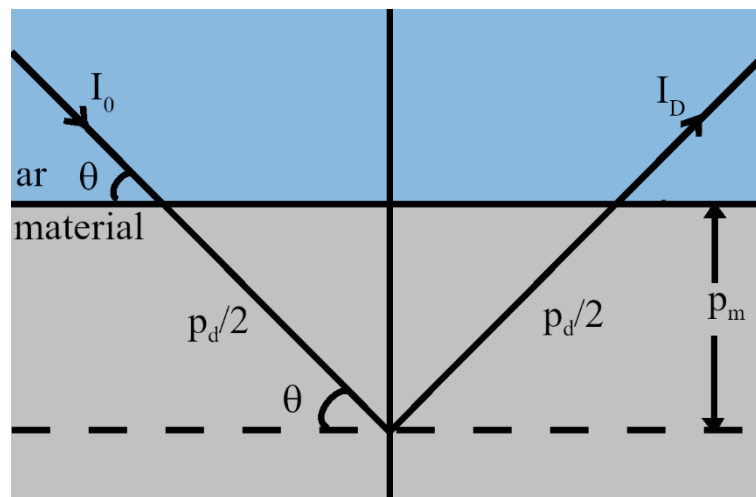
FONTE: O autor.

Então, o problema se torna definir um valor de F que seja apropriado para se avaliar a penetração típica dos raios X no sólido, e, portanto, represente a espessura da camada avaliada. Excluindo-se $F = 1$ (100%), que resulta em $p = \infty$, poderia-se utilizar F como 99% na equação (9). No entanto, como pode ser visto na Figura 5, a contribuição que cada nova seção adiciona à intensidade do feixe difratado é menor que a anterior, tornando-se muito pequena na medida em que F tende a 1. Como a escolha da profundidade parece ser arbitrária, é razoável considerar a profundidade de penetração da Equação (6), $p_d = 1/\mu = a_L$, como sendo a profundidade representativa do alcance dos raios X, que contempla 63 % do feixe espalhado nessa seção do material.

Para o caso de um feixe incidente oblíquo, ilustrado na Figura 6, a profundidade de penetração p_d é encontrada seguindo-se a mesma direção de propagação do feixe. É importante considerar que o índice de refração de raios X nos sólidos é muito próximo da unidade, de modo que se pode considerar que não há mudança na direção do feixe ao passar de um meio para outro (Cullity; Stock, 2014). Como o interesse está no feixe que é difratado no material e sobrevive a novas interações para ser detectado fora dele, o percurso total que deve ser considerado é o que está representado na Figura 6. Portanto, a profundidade média de penetração, ou **profundidade de análise** p_m , seguindo-se o critério de detectar 63% da intensidade do feixe incidente, deve ser

$$p_m = \frac{p_d}{2} \sin(\theta) = \frac{1}{2\mu} \sin(\theta) \quad (10)$$

Figura 6. Representação de um feixe de raios X incidindo sobre uma superfície. I_0 é a intensidade do feixe incidente; I_D é a intensidade do feixe difratado; p_d é a profundidade de penetração; θ é o ângulo de incidência; p_m é a profundidade de análise.



FONTE: O autor.

Em seu artigo, Henke, Gullikson e Davis (1993) realizam o cálculo do fator de espalhamento atômico a partir de dados experimentais e cálculos teóricos aplicados a diversos elementos, com radiação incidente na faixa de 50 a 30000 eV. A partir da soma das seções transversais de fotoabsorção atômica e do espalhamento inelástico, eles obtiveram os coeficientes de absorção mássica μ_m , que são equivalentes ao coeficiente de atenuação linear (μ) dividido pela densidade do material (ρ), $\mu_m = \mu/\rho$, e que podem ser inseridos na equação (10) multiplicando-se e dividindo-se o lado direito por ρ , o que resulta em

$$p_m = \frac{1}{2\mu_m\rho} \text{sen}(\theta). \quad (11)$$

A utilização de μ_m visa eliminar a dependência com o estado físico da matéria, visto que a propriedade passa a ser normalizada pela densidade do material. Os coeficientes μ_m são diferentes para cada átomo, e deve-se realizar a média ponderada para todos os átomos presentes no material para se obter o valor correto, o que já é feito pelo algoritmo de Henke (X-ray, 2025) com base nos valores tabelados no artigo (Henke; Gullikson; Davis, 1993). O algoritmo fornece o comprimento de atenuação a_L multiplicado pelo seno do ângulo de incidência, mas não se considera a saída do feixe, ou seja, que ele deve ser detectado fora do material na geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) da DRX.

Portanto, de acordo com as considerações feitas, a profundidade de análise p_m dos raios X no material deve ser a metade do valor calculado pelo algoritmo de Henke. Note que Henke define o comprimento de atenuação do modo como está na equação (6), ou seja, $a_L = p_d$. Porém, o software XPert Highscore traz esta definição:

A profundidade de penetração é a espessura da amostra da qual se origina 99% da informação coletada em um difratograma.

A *profundidade de penetração*, no sentido dado por essa frase, é comparável à definição anterior de profundidade média de penetração (ou de análise) p_m por considerar a detecção dos fótons que deixam o material, mas difere dela no quesito da espessura da camada analisada (99% contra 63% dos fótons espalhados). Seja essa propriedade indicada por $p_{m,X}$. Por analogia com a Equação (10), $p_{m,X} = \frac{1}{2} p_{d,X} \text{sen}(\theta)$. Pelas Equações (9) e (10), com $F = 99\%$,

$$p_{m,X} = 4,6p_m \quad (12)$$

Logo, o valor calculado por esse *software* deve ser dividido por 4,6 para se obter a profundidade de análise da equação (11).

4.2. VERIFICAÇÃO COM OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Como exemplo, pode-se calcular a profundidade média de penetração de raios X sobre o material AlCrN, com a composição utilizada sendo a medida por EDS neste trabalho.

4.2.1. Cálculo do coeficiente de absorção mássico

Para calcular a profundidade de penetração pela equação (10) é necessário obter o coeficiente de absorção mássico μ_m para um composto, que dependerá da fração em peso p de cada elemento componente. Por outro lado, para utilizar o algoritmo de Henke (X-ray, 2025), é necessário utilizar a fórmula estequiométrica do material, que utiliza o número de átomos, obtido através de sua porcentagem atômica (%at). Portanto, nesta seção é explicada a relação entre essas duas representações. Seja um composto com estequiometria

$$D_{n_1}E_{n_2}F_{n_3}G_{n_4}H_{n_5} \dots Z_{n_j}. \quad (13)$$

Onde $D, E, F, G, H, \dots, Z$ são elementos químicos e $n_1, n_2, \dots, n_j$ as suas unidades na fórmula. As porcentagens atômicas de cada elemento são dadas, por exemplo para o elemento D, como

$$\%at_1 = \frac{n_1}{\sum_{i=1}^j n_i} \times 100. \quad (14)$$

É usual, em metalurgia e química, empregar-se o termo *peso* como sinônimo de *massa* na designação das frações constituintes de um material. Assim, o “peso”, em gramas, do elemento na estequiometria é

$$w_1 = \frac{n_1 M_1}{N_A}, \quad (15)$$

onde M é o peso molar (em g/mol) e N_A é o número de Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). A fração em peso w de um dado elemento i numa composição com j elementos é, então, dada por

$$w_i = \frac{\frac{n_i M_i}{N_A}}{\sum_{x=1}^j \frac{n_x M_x}{N_A}} = \frac{n_i M_i}{\sum_{x=1}^j n_x M_x}. \quad (16)$$

Para obter-se valores em porcentagem, %w, basta multiplicar as equações acima por 100.

O valor numérico do peso molar M é equivalente ao valor numérico da massa atômica A (determinada em unidades de massa atômica unificada $u = 1,660539 \times 10^{-27} \text{ kg}$), fornecida na tabela periódica. Assim, a equação para a fração em peso pode ser escrita como

$$w_i = \frac{n_i A_i}{\sum_{x=1}^j n_x A_x} . \quad (17)$$

De maneira análoga, para obter-se a fração em átomos a partir da fração em peso pode-se realizar cálculo similar, que resulta em:

$$at_i = \frac{\frac{w_i}{A_i}}{\sum_{x=1}^j \frac{w_x}{A_x}} . \quad (18)$$

É possível escrever a equação para o coeficiente de atenuação mássico μ_{med} para misturas e compostos em termos de w (Hubbell; Seltzer, 2004) e μ_m , com o valor μ_m de cada elemento sendo obtido de tabelas experimentais, como do artigo de Henke (Henke; Gullikson; Davis, 1993) ou em bases de dados como a NIST SRD 126 (Hubbell; Seltzer, 2004). Portanto, o coeficiente de absorção mássico médio μ_{med} de um composto pode ser calculado por:

$$\mu_{med} = \sum_{i=1}^j (\mu_m)_i w_i \quad (19)$$

Deve-se atentar, de acordo com os cálculos mostrados acima, que o valor w_i é obtido através da porcentagem em peso do material, como explicado em (Pires; Souza, 2025). A composição mostrada na Tabela 5 foi obtida por EDS em %w, com a porcentagem em átomos calculada através da Equação (18).

Tabela 5. Quantidade w (adimensional, aqui dada como porcentagem em peso) de Al, Cr e N medidos por EDS na superfície depositada por PVD.

Elemento	Al	Cr	N
%w	35,50	39,50	25,00
%at	34,10	19,70	46,20
w	0,35	0,39	0,25

FONTE: O autor

4.2.2. Cálculo da profundidade de análise

Para analisar a profundidade de penetração obtida pelo algoritmo baseado no trabalho de Henke, vamos usar os valores μ_{med} calculados usando os coeficientes μ_m encontrados em seu artigo (Henke; Gullikson; Davis, 1993), na base de dados de referência NIST SRD 126 (Hubbell; Seltzer, 2004) e no programa Xpert Highscore.

Tabela 6. Valores do coeficiente de absorção mássico μ_m multiplicado pela fração respectiva de cada elemento w (Tabela 5) para o composto AlCrN, calculado de três formas diferentes. A última linha, em destaque, traz o valor da média ponderada μ_{med} , que é a soma do valor obtido para cada elemento. A unidade de todas as colunas é cm^2/g .

Propriedade	Elemento	Artigo Henke	NIST SRD 126	Xpert Highscore	μ_m^1
$(\mu_m)w$	Al	16,59	17,76	17,17	47,03
	Cr	97,12	99,55	100,12	245,18
	N	1,76	1,90	1,78	7,00
μ_{med}	AlCrN	115,47	119,20	119,08	--

¹ (Henke; Gullikson; Davis, 1993)

FONTE: O autor.

Por fim, com a Equação (11), utiliza-se os valores de μ_{med} , da Tabela 6, a densidade do material de $4,77 \text{ g/cm}^3$, estimada para uma composição de 50% AlN com densidade $3,25 \text{ g/cm}^3$ (Slack, 1973) e 50% CrN_x com densidade $6,30 \text{ g/cm}^3$ (Hoy; Sloof; Janssen, 2004), e os ângulos de incidência de interesse, obtendo-se assim os valores da profundidade de análise dos raios X p_m , que são apresentados na Tabela 7. A tabela também mostra os valores fornecidos pelo algoritmo de Henke e pelo programa Xpert Highscore.

Considerando as divergências citadas anteriormente, onde o algoritmo de Henke considera a profundidade de penetração como o dobro de p_m e o programa Xpert Highscore como 4,6 vezes maior, observa-se excelente correspondência entre os cálculos realizados por ambos os programas computacionais e pela Equação (11). Deve-se atentar que o algoritmo pede, como dado de entrada, a fórmula química do material, e não sua composição em peso. A fórmula usada para a camada AlCrN foi Al₃₄₁Cr₁₉₇N₄₆₂, com base na Tabela 5.

Tabela 7. Profundidade de análise p_m dos difratogramas calculadas por métodos diferentes.

Ângulo de incidência (θ)	p_m calculado com a eq. (11) (μm)			Valores fornecidos pelos algoritmos (μm)	
	Henke	NIST SRD 126	Xpert Highscore	Algoritmo Henke $p_d = 2p_m$	Xpert Highscore $p_{m,x} = 4,6p_m$
1	0,16	0,15	0,15	0,30	0,74
5	0,79	0,77	0,77	1,58	3,69
10	1,58	1,53	1,53	3,15	7,34
30	4,54	4,40	4,40	9,07	21,14
50	6,95	6,74	6,74	13,89	32,39
70	8,53	8,26	8,27	17,04	39,74
90	9,08	8,79	8,80	18,14	42,29

FONTE: O autor

Os valores utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 8 para o aço H13 e para o filme de PVD. Esses valores foram obtidos a partir do algoritmo de Henke (X-ray, 2025), sendo divididos por 2 conforme explicado acima e mostrado na equação 11. As densidades utilizadas foram de $7,80 \text{ g/cm}^3$ para o aço H13 e de $4,58 \text{ g/cm}^3$ para o filme de PVD, sendo calculada a partir da média da densidade dos compostos AlN e Cr_2N .

Tabela 8. Profundidade de análise (em μm) de difração de raios X com os ângulos de incidência utilizadas neste trabalho e as superfícies de interesse.

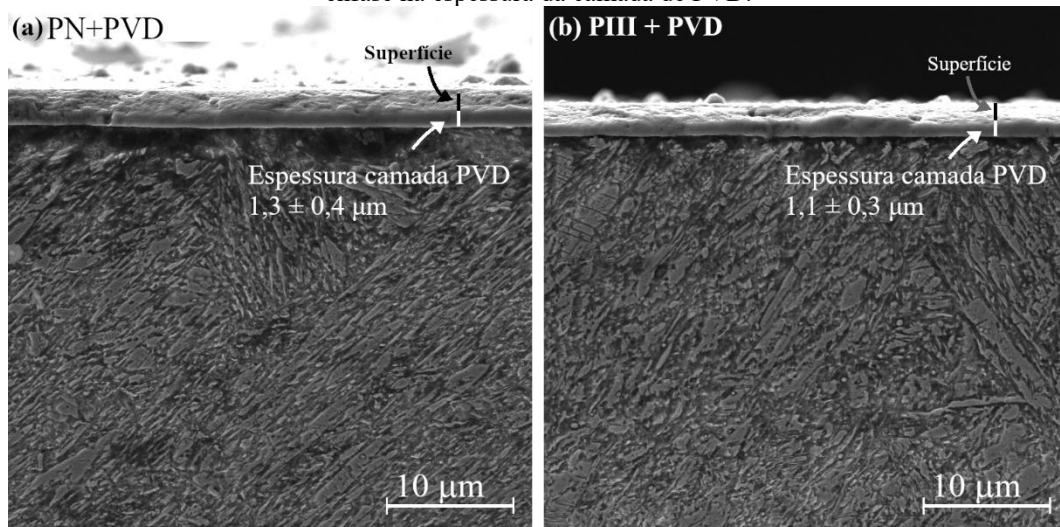
Ângulo de incidência	Profundidade de análise de DRX (μm)				
	5°	10°	15°	20°	25°
Aço H13	0,19	0,38	0,57	0,75	0,93
PVD (AlCrN)	0,79	1,58	2,35	3,10	3,84

FONTE: O autor.

Para verificar que esses valores condizem com o observado, pode-se comparar essas profundidades com alguns resultados que serão apresentados e discutidos com mais detalhes nos próximos capítulos. Esses resultados são as imagens da seção transversal na Figura 7 e os

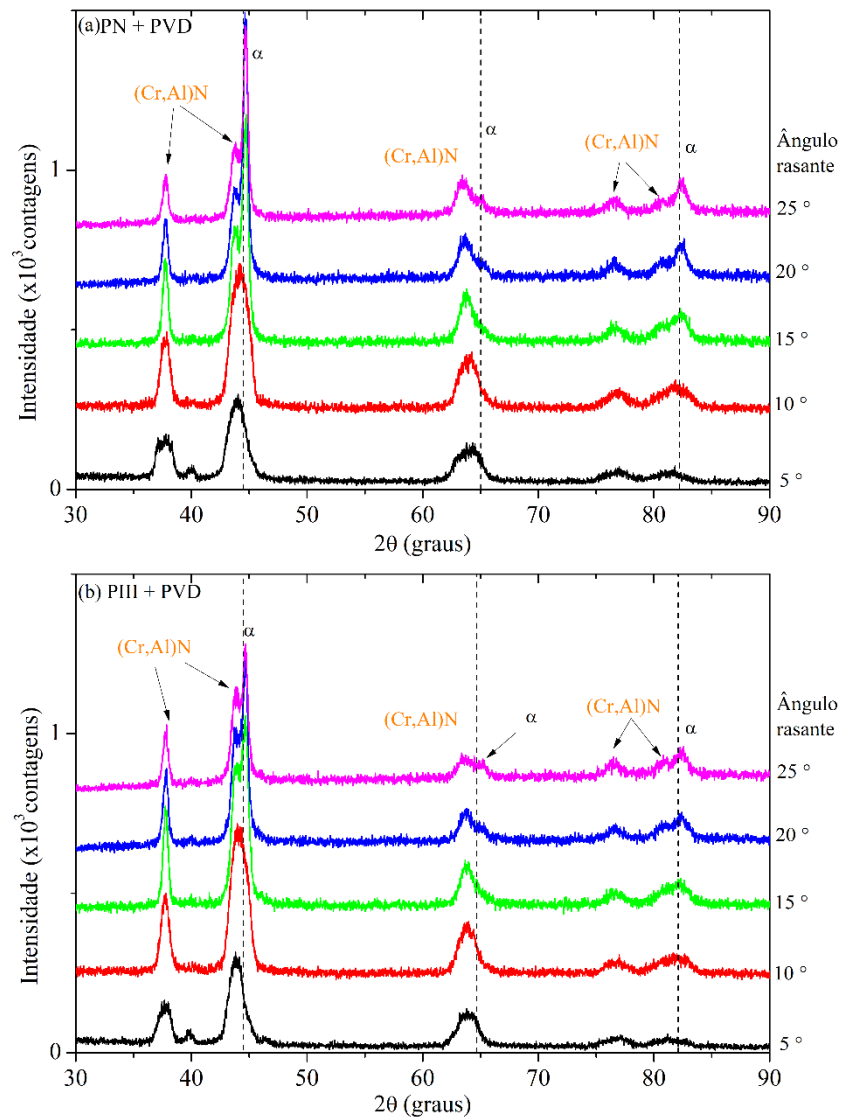
difratogramas de raios X da Figura 8 para alguns ângulos de incidência diferentes. Os difratogramas com ângulo de incidência de 5° apresentam apenas picos relativos ao composto AlCrN, enquanto os picos da fase α' , que surgem pela decomposição da camada de compostos (como será discutido adiante) abaixo da camada de PVD, começam a aparecer como um ‘ombro’ em 10° , que equivale à profundidade de análise de $1,58\text{ }\mu\text{m}$. Este valor é um pouco maior que a espessura da camada de PVD vista nas imagens de MEV. Com ângulo de incidência de 15° e profundidade de análise de $2,35\text{ }\mu\text{m}$, esse pico se torna mais evidente, em concordância com uma diminuição proporcional da contribuição da camada AlCrN aos difratogramas.

Figura 7. Imagem da seção transversal do material modificado por (a) PN + PVD e (b) PIII + PVD com ênfase na espessura da camada de PVD.



FONTE: O autor.

Figura 8. Difratograma com ângulo de incidência variando após deposição da camada por PVD. (a) PN+PVD; (b) PIII + PVD.



FONTE: O autor.

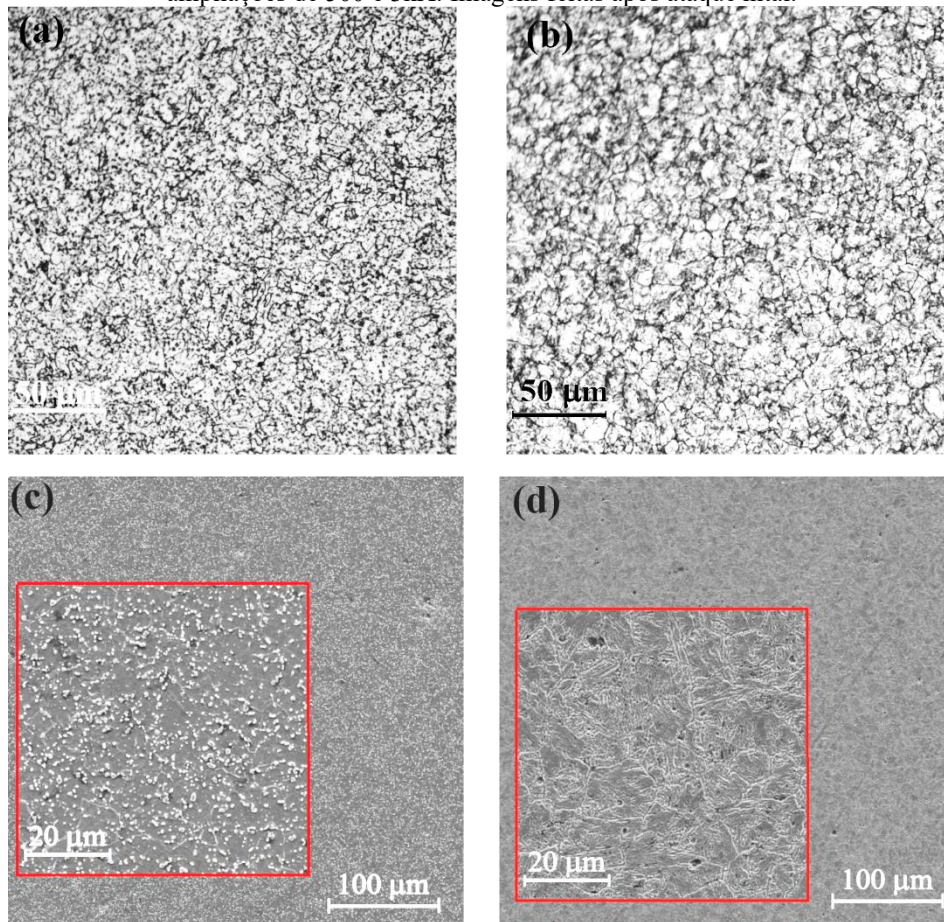
4.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estes resultados indicam que a escolha da profundidade média de penetração dos raios X p_m , que corresponde à espessura de uma camada de onde se originam 63% dos fótons detectados, é adequada e condizente com as observações experimentais. Através dessa definição, é possível conectar a estrutura cristalina da superfície em uma dada região às suas propriedades mecânicas de superfície e a microestrutura da seção transversal. Deve-se lembrar que ainda existe contribuição para os difratogramas, mesmo que pequena, de regiões mais profundas que aquela definida dessa forma.

5. MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DO AÇO H13 POR PN PIH

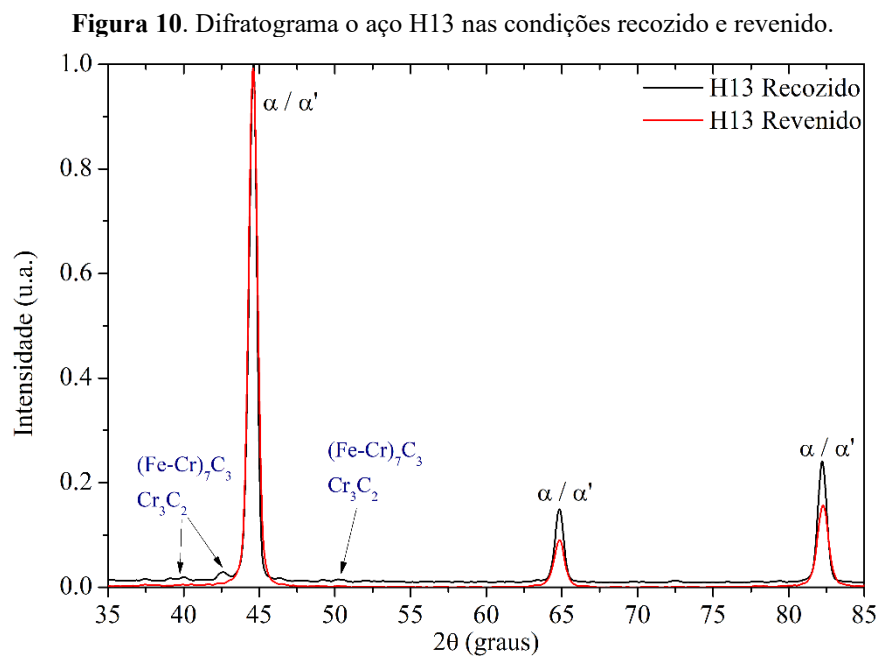
A microestrutura do aço recozido (à esquerda) e revenido (à direita) é apresentada na Figura 9, em imagens de microscopia óptica e eletrônica. No decorrer do texto, o material considerado como referência é o revenido, que é o ponto de partida dos tratamentos posteriores. Nas imagens do aço recozido, (a) e (c), é possível ver pequenos carbeto esfereoidais, na forma de pontos escuros sob microscopia ótica e de pontos claros na microscopia eletrônica (Demir; Gündüz; Erden, 2018). Nas imagens do aço temperado, (b) e (d), a microestrutura é a típica de martensita revenida, com os grãos de tamanho similares à condição recozida e, em vez da grande quantidade de carbeto, a estrutura é de ripas. A têmpera dissolve parte dos carbeto, devido à alta solubilidade do carbono na austenita em alta temperatura, e o choque térmico faz com que grande parte desse carbono se mantenha intersticial, o que resulta na formação da martensita revenida em vez da ferrita.

Figura 9. Imagens da microestrutura do aço H13 recozido (à esquerda) e revenido (à direita). As imagens (a) e (b) foram feitas com MO (microscópio óptico) com ampliação de 500 X, (c) e (d) com MEV com ampliações de 500 e 3kX. Imagens feitas após ataque nital.



FONTE: O autor.

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios X nas condições recozido e revenido, sendo observados os picos da ferrita na primeira condição e martensita na segunda. Como esse aço possui baixa concentração de carbono, a martensita formada possui baixa distorção, com sua microestrutura permanecendo a mesma da ferrita, o que explica os picos coincidirem em ambas as condições. Também são observados picos de carbeto no aço recozido, o que condiz com a sua grande quantidade observada na microestrutura. A intensidade desses picos é baixa, pois sua quantidade relativa à ferrita é pequena. O aço revenido não apresentou picos de carbeto, o que também condiz com a Figura 9, a quantidade restante desses compostos na estrutura é baixa.

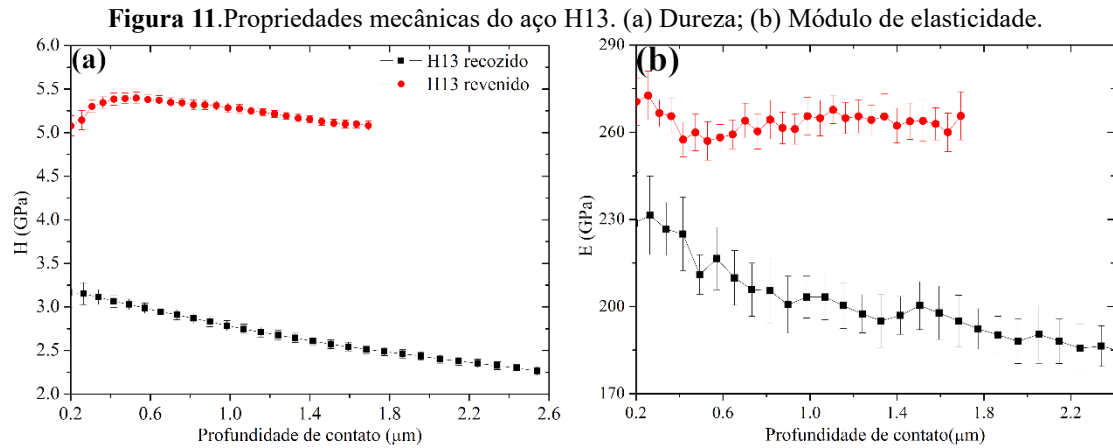


FONTE: O autor.

A dureza e módulo de elasticidade das condições recozida e revenida são apresentados na Figura 11. A aço H13 revenido apresenta dureza próxima ao dobro da condição recozida devido à sua microestrutura composta pela martensita revenida. A baixa dureza do material recozido tem a finalidade de facilitar a usinagem deste aço (Demir; Gündüz; Erden, 2018). A grande diferença no módulo de elasticidade entre as duas condições também é resultado da mudança da microestrutura, de ferrita com carbeto esferoidizados para martensita revenida.

Esses resultados condizem com o esperado para o material, com a condição recozida tendo menor dureza e sendo utilizada para facilitar a usinagem do material e a condição revenida tendo maior dureza e microestrutura martensítica. Esta última é a condição de referência para

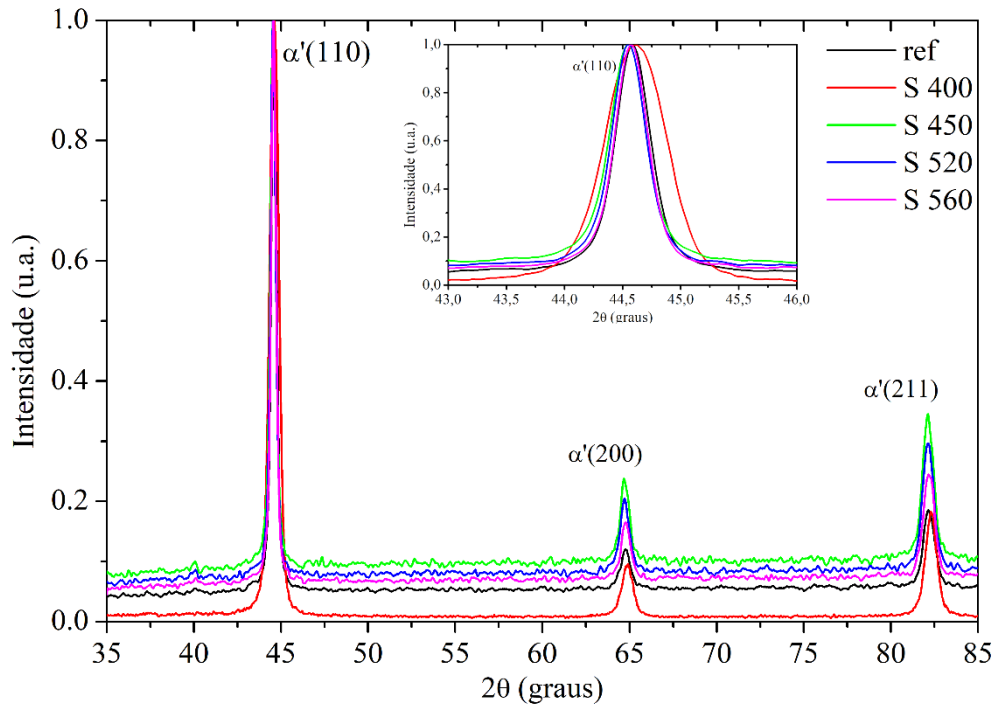
o restante do trabalho, que configura o estado em que o aço H13 se encontrava antes de qualquer modificação de superfície.



FONTE: O autor.

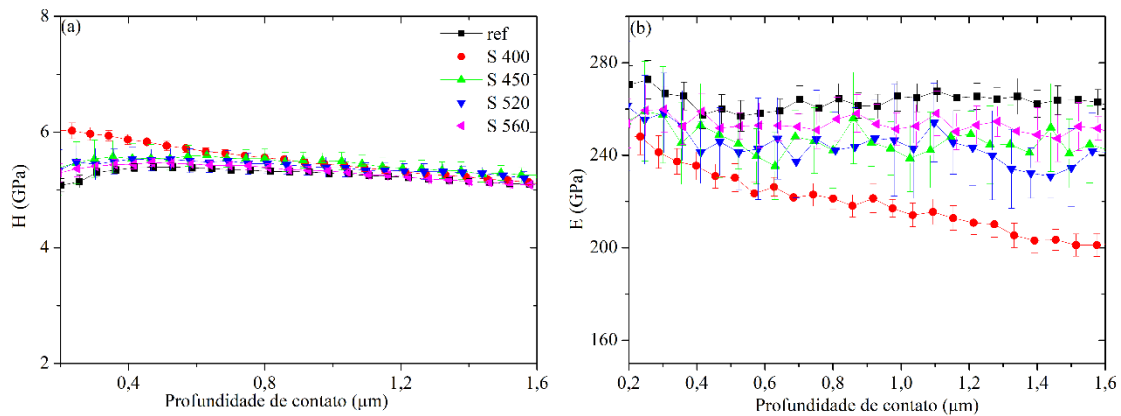
O material revenido, quando submetido às condições térmicas da nitretação, não apresentou variação significativa em sua estrutura cristalina ou nas propriedades mecânicas, como mostrado na Figura 12 e Figura 13, respectivamente.

Figura 12. Difratograma das amostras de substrato, mostrando que a estrutura cristalina não sofre alterações sob as condições de nitretação.



FONTE: O autor.

Figura 13. Propriedades mecânicas das amostras após tratamento térmico. (a) Dureza; (b) Módulo de elasticidade.



FONTE: O autor.

5.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO

Nesta seção são estudados os parâmetros de nitretação, em particular a temperatura do tratamento por PN e a comparação com o tratamento por PIII através da avaliação de tratamentos do material por ambas as técnicas em temperaturas próximas. Como mencionado na seção Capítulo 3, as condições de PN estudadas nesta parte são as nomeadas PN 400 – 560, e o material submetido à implantação iônica de PIII 400.

5.1.1. Microestrutura e estrutura cristalina

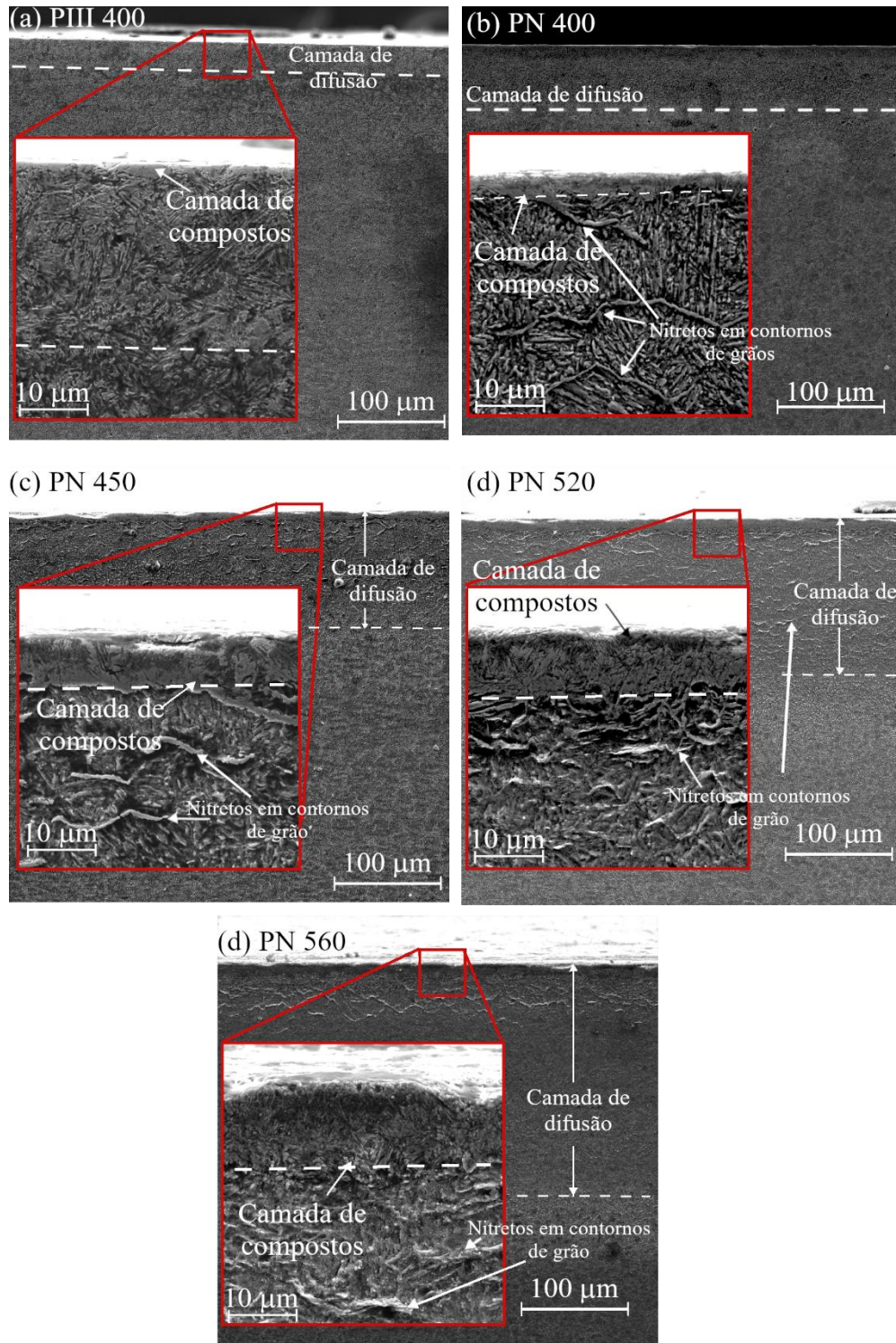
A Figura 14 mostra imagens de MEV da seção transversal das superfícies nitretadas, destacando-se as camadas de compostos e de difusão. A camada de compostos foi formada e pode ser claramente identificada em todas as condições de nitretação por PN, enquanto sua espessura foi bem menor no tratamento por PIII em comparação ao tratamento na mesma temperatura em PN. As espessuras das camadas, definidas a partir das imagens e com auxílio da dureza e perfil de nitrogênio da Figura 15, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Espessuras das camadas de compostos e de difusão.

Condição	Camada de compostos (μm)	Camada de difusão (μm)
PIII 400	1,1 ± 0,3	27
PN 400	3 ± 1	59
PN 450	6,9 ± 0,5	89
PN 520	9 ± 1	148
PN 560	12 ± 2	216

FONTE: O autor.

Figura 14. Imagens de MEV da seção transversal das superfícies nitretadas (elétrons secundários-SE; ampliações de 500X e 5kX; ataque Nital). Também estão indicadas em algumas das imagens a seção de onde foram feitas as imagens com maior ampliação. (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.

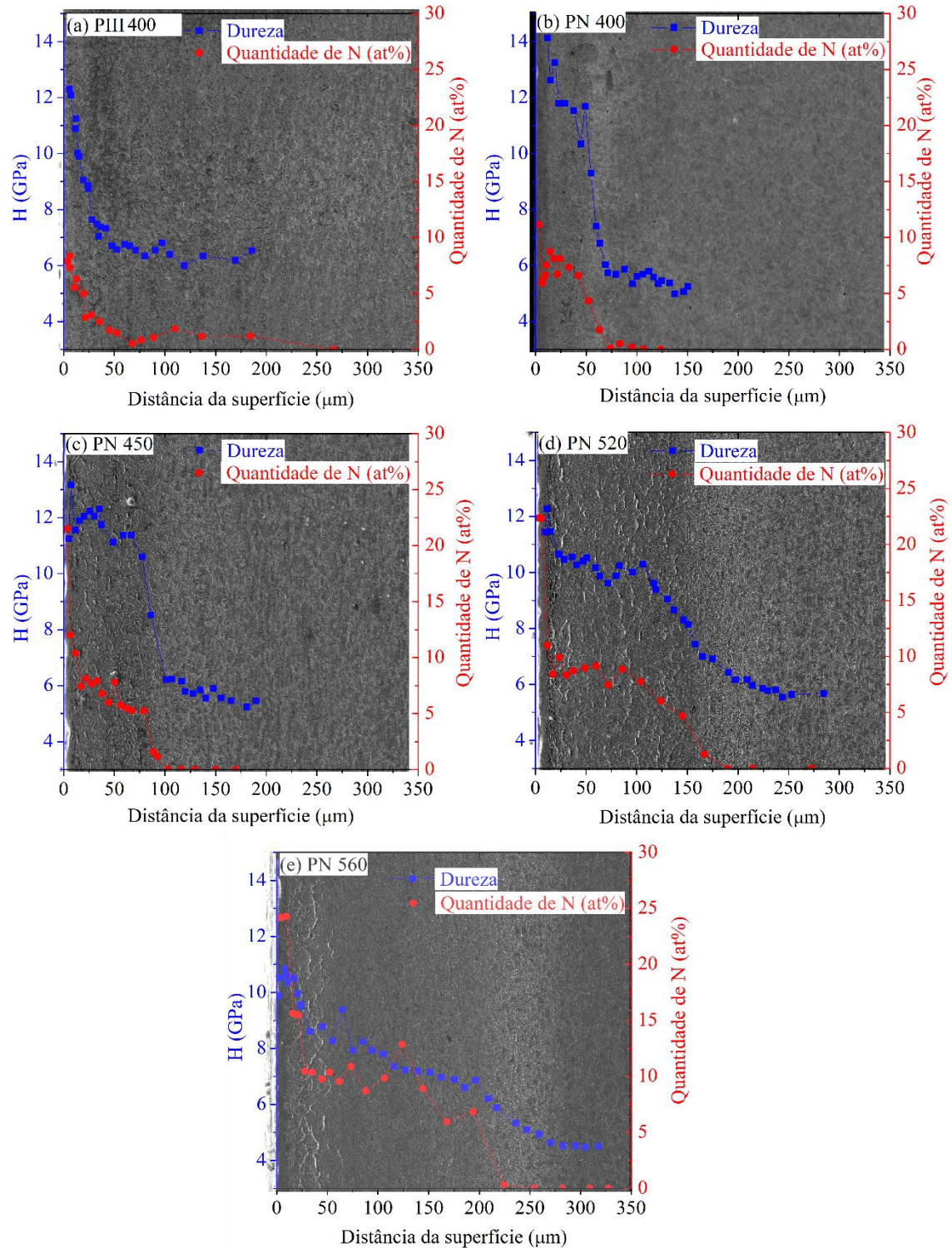


FONTE: O autor.

Os perfis de nitrogênio e de dureza auxiliaram na determinação dos limites da camada de difusão, situado entre a profundidade ao final do platô de dureza e a profundidade do início

da dureza do substrato. Considerou-se que concentrações de nitrogênio abaixo de 1 at.% corresponderiam a níveis do substrato, e quantidades acima de 3 at.% ainda fariam parte do gradiente de nitrogênio.

Figura 15. Imagens de MEV de seção transversal sobrepostas por seus respectivos perfis de dureza (em preto) e de quantidade de nitrogênio (em vermelho). (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.



FONTE: O autor.

A Figura 15 mostra, superpostas, imagens de seção transversal de MEV, quantificação de nitrogênio por EDS e perfis de dureza, com a escala de distância sendo a mesma para todas. As indentações na seção transversal proporcionam melhores informações que indentações de topo, a serem mostradas na Figura 19, devido à grande espessura das camadas obtidas, muito maiores que as profundidades de penetração obtidas na técnica de nanoindentação. As propriedades mecânicas serão discutidas posteriormente no texto.

Pode-se observar que os perfis de dureza e quantidade de nitrogênio seguem o mesmo comportamento, diminuindo da superfície em direção à camada de difusão e então ao valor do substrato. As maiores temperaturas proporcionam maior coeficiente de difusividade devido à rápida mobilidade térmica do nitrogênio na rede. Comportamento similar foi observado em outros materiais nitretados (Kurelo et al, 2018a; Kurelo et al, 2018b) .

O tratamento de PIII (Figura 15 (a)) mostrou uma retenção de nitrogênio comparável, mas visivelmente menor, ao tratamento PN de mesma temperatura, o que é visto nos perfis de porcentagem de nitrogênio e foi discutido anteriormente. Esse comportamento também foi observado para um aço supermartensítico (Kurelo et al, 2018b). No entanto, a quantidade de nitrogênio medida por EDS foi parecida (~ 7 at%) em profundidades próximas à superfície. Na PN, os platôs evidentes de dureza e quantidade de nitrogênio correspondem à camada de difusão com nitrogênio em solução sólida, estando entre a região de nitretos e o substrato. A partir da nitretação de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, a quantidade de nitrogênio atingiu mais de 25 at% próximo à superfície, de acordo com a formação de camadas de nitretos mais espessa observada na Figura 14.

Na Figura 14, os nitretos em contornos de grão apareceram em todos os tratamentos por PN, mas não foram observados na condição de PIII. As razões para isso, particularmente no caso dos tratamentos realizados à mesma temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, devem-se à essência dos dois processos. Primeiramente, como já discutido na Seção 2.3.1, a nitretação por plasma convencional (PN) é um tratamento termoquímico no qual a temperatura tem um dos papéis mais importantes no crescimento da camada: os íons de nitrogênio, fracamente adsorvidos na superfície por interações plasma-sólido (Pastukh, 2016), encontram condições termodinâmicas favoráveis para difundir em direção ao substrato.

A PIII difere da PN por incluir componentes físicas, impostas através da implantação iônica efetiva na superfície (Chuproski et al., 2024). Os íons energéticos implantados causam o deslocamento de uma grande quantidade de átomos, o que leva a deformações de rede produzidas para acomodar o nitrogênio, presente fora do equilíbrio termodinâmico em

quantidades muito maiores que o limite de solubilidade da estrutura. Esses dois efeitos vão se somar à temperatura para viabilizar a formação da camada modificada. Porém, estabelece-se uma região subsuperficial com alta concentração de nitrogênio, a qual favorece a precipitação de nitretos e a consequente retenção de uma fração significativa desse elemento. A difusão para além dessa zona envolveria, portanto, uma fração menor dos átomos que foram implantados.

Além disso, como também já foi mencionado na Seção 2.3.1, o fluxo de íons é menor na PIII devido à pressão de tratamento, que neste caso foi uma ordem de magnitude menor que a pressão da PN (10^1 Pa e 10^2 Pa, respectivamente). Esta diferença impacta diretamente na dose final retida na camada modificada. O cálculo aproximado das correntes iônicas efetivas, relacionadas à fluência, pode ser obtido utilizando-se o método discutido em (De Oliveira et al., 2018), a partir a equação:

$$F = \frac{J}{(1 + \gamma_{SE})} \frac{td}{\bar{Z}e}, \quad (20)$$

que foi adaptada de (Matossian et al., 2000). Aqui, F é a fluência (ou dose incidente), J é a densidade de corrente, que é razão entre a corrente de tratamento e a área do cátodo, γ_{SE} é o coeficiente de elétrons secundários para a energia de íons do tratamento, t é o tempo total da nitretação, d é o ciclo útil do pulso, dado pelo produto $d = fL$, com f sendo a frequência e L a largura de pulso, $\bar{Z}$ é o estado de carga iônica médio, sendo ~ 1 para plasmas de RF formados a partir de $H_2 + N_2$, e e é a carga do elétron. A Tabela 10. mostra os valores da fluência para os tratamentos PIII 400 e PN 400. O coeficiente de elétrons secundários é calculado pelo método apresentado por (Shamim et al., 1991), onde o coeficiente para a energia utilizada é:

$$\gamma_{SE} = \gamma_{ref} \sqrt{V/V_{ref}} \quad (21)$$

com γ_{SE} sendo o coeficiente de interesse, γ_{ref} o coeficiente de elétrons secundários conhecido para uma tensão V_{ref} e V é a tensão utilizada.

A tensão para o tratamento PN 400 foi de 420 V e para o tratamento PIII 400 foi de 9040 V. Os valores de γ_{SE} apresentados Tabela 10 foram calculados utilizando o valor médio entre os valores de três tensões diferentes apresentados em (Shamim et al., 1991). Como no tratamento de PN a tensão não é alternada, utilizou-se os parâmetros L e f como 1.

Tabela 10. Valores para o cálculo da Fluência para os tratamentos de PN 400 e PIII 400. A Fluência calculada é apresentada na última linha.

	PN 400	PIII 400
I (A)	0,26	0,85
A(cm ²)	80	80
J = I / A (A/cm ²)	0,00325	0,01062
V (V)	420	9040
γ_{SE} (adimensional)	0,72	3,36
t (s)	10800	10800
L (s)	1	2,5x10 ⁻⁵
f (Hz)	1	1200
d = f / L (adimensional)	1	0,0288
e (C)	1,609 x 10 ⁻¹⁹	1,609 x 10 ⁻¹⁹
F (íons / cm ²)	1,27 x 10 ²⁰	4,71 x 10 ¹⁸

FONTE: O autor.

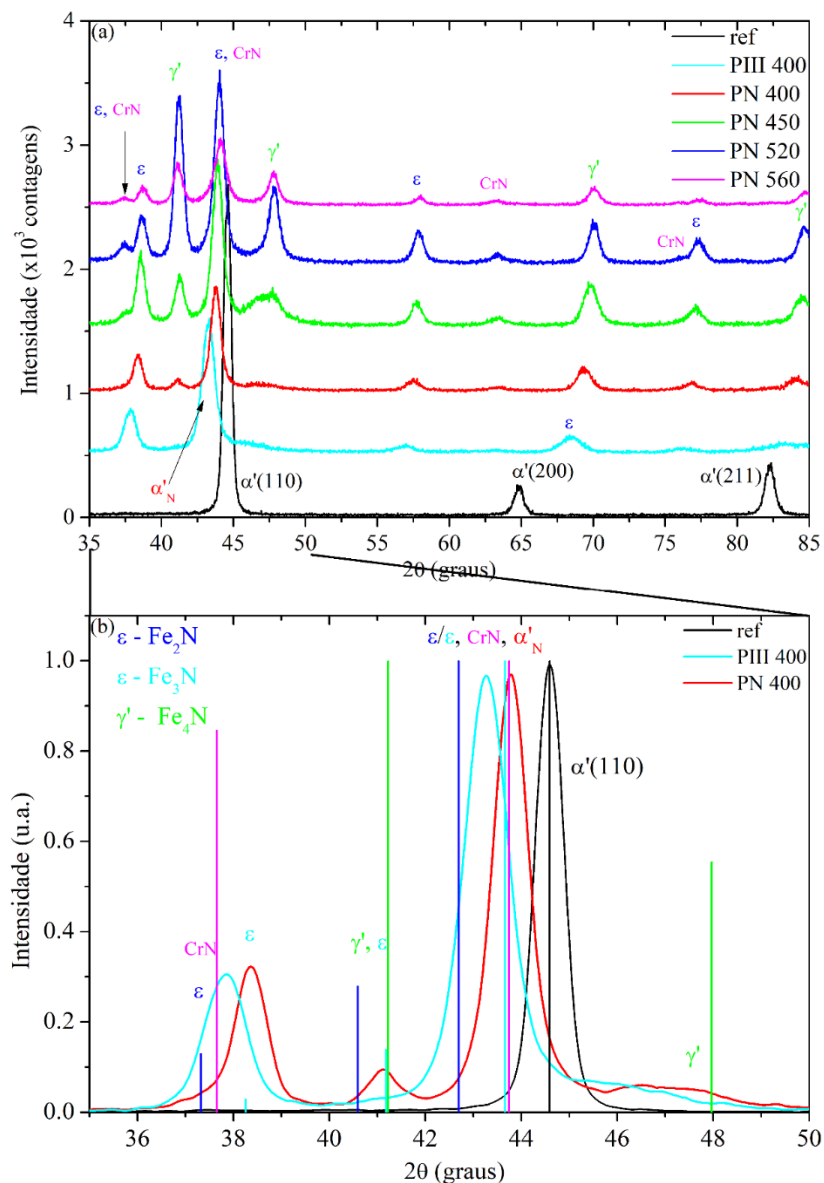
Com os valores de fluência F da Tabela 10, o afluxo de íons na condição PN foi aproximadamente 100 vezes maior que na PIII, o que indica maior abundância de nitrogênio disponível para as interações superficiais.

Evidentemente, a dose retida não depende apenas da fluência. Na PN, as voltagens típicas utilizadas são baixas (<1 kV), de modo que *sputtering* e retroespalhamento de íons são os efeitos predominantes na superfície do material, sendo desprezível a implantação iônica efetiva; a retenção do nitrogênio depende da composição da atmosfera, pressão e tensão aplicadas. Na PIII, ainda que a corrente iônica seja menor, a tensão pode ser mais de dez vezes maior. Quanto maior a distribuição da energia dos íons, mais nitrogênio é implantado, sobrepondo-se aos efeitos de *sputtering* e retroespalhamento.

Apesar dessas diferenças, e à mesma temperatura de 400 °C, a PN se mostrou mais efetiva em produzir superfícies modificadas com alto teor de nitrogênio, favorecendo assim a formação de nitretos em regiões profundas da camada com mais facilidade do que a modificada por PIII. Esses argumentos mostram que as duas técnicas não podem ser comparadas apenas usando-se os parâmetros usuais da PN. De fato, como visto na Tabela 9 e Figura 14, a espessura das camadas de PN 400 e PIII 400 foram comparáveis. A quantificação analítica apropriada da difusão e da dose retida é difícil pois envolve outros parâmetros, muitos dos quais ocorrem na bainha do plasma. Uma discussão aprofundada sobre o assunto é apresentada por Chuproski (2024).

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X para o material nitretado e de referência. Nas superfícies nitretadas foi observada a formação dos nitretos ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N. Devido à camada muito fina de nitretos do material modificado por PIII, o pico em $\sim 43^\circ$ pode ter contribuição da martensita expandida, simbolizada por α'_N . A condição PN 560 apresentou picos com menor intensidade se comparados às outras condições devido, provavelmente, à sua alta rugosidade (que será discutida na sequência), resultado da nitretação por PN potencializado pela maior temperatura.

Figura 16. Difratogramas obtidos com ângulo de incidência fixo de 10° . (a) Superfícies nitretadas. (b) Aumento na faixa entre 35 e 50° das condições de referência, PN 400 e PIII 400. ϵ – Fe₂₋₃N; γ' – Fe₄N; α'_N – martensita expandida; α' – martensita.

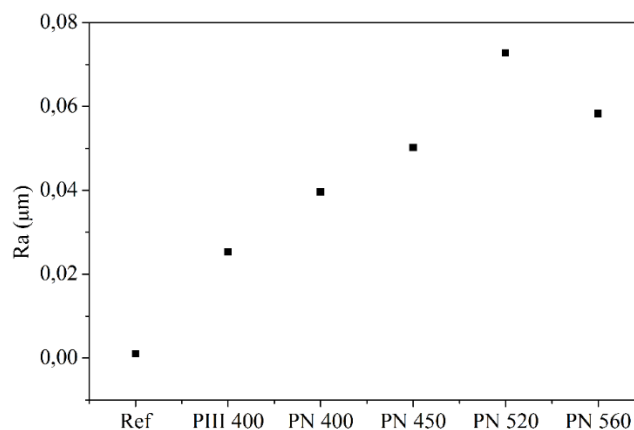


FONTE: O autor.

Uma investigação mais atenta da região do pico α' (110) das superfícies de PIII e PN 400, Figura 16(b), revela uma maior deformação da rede (picos deslocados para menores ângulos) para o material tratado por PIII. Isto indica que, na profundidade de análise $p_d = 0,38 \mu\text{m}$ (Tabela 7) e na mesma temperatura de nitretação, o método de implantação iônica é mais efetivo em formar solução sólida de nitrogênio em posições energeticamente favoráveis da estrutura martensítica. Possivelmente, esta maior expansão foi restrita à região próxima à superfície, já que o perfil de nitrogênio desta condição diminui mais rapidamente que o de PN, como visto na Figura 15.

A Figura 17 apresenta os valores de rugosidade média, R_a , do perfil avaliado, obtidos das imagens de perfilometria ótica de regiões próximas mas fora da trilha de desgaste, que serão mostradas adiante na Figura 23. A Figura 18 mostra imagens de microscopia eletrônica que permitem comparar-se a evolução da morfologia produzida pelos tratamentos. Todas as superfícies nitretadas apresentaram rugosidade maior que a referência devido aos efeitos envolvidos na formação da camada, discutidos anteriormente com base no trabalho de Pastuch (2016). A morfologia produzida na superfície PN 560 (Figura 18) é sugestiva da ocorrência desse processo. Além do mecanismo de *sputtering* / redeposição, a alteração de morfologia (inchaço, ou *swelling*) na direção normal à superfície também ocorre pela expansão da estrutura cristalina pelo nitrogênio retido, visto que a dilatação lateral é restrita (Manova; Lutz; Mändl, 2010).

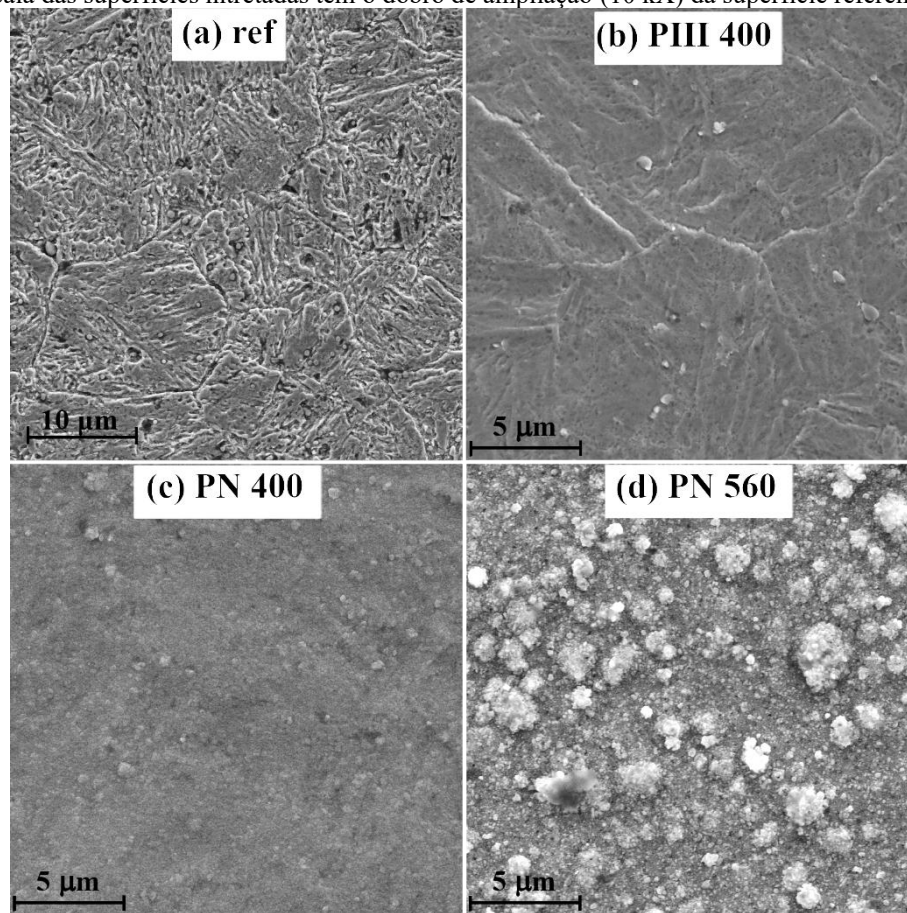
Figura 17. Valor de rugosidade média R_a .



FONTE: O autor.

Pode-se observar que a superfície modificada por PIII apresentou menor R_a que modificada por PN 400, o que pode ser atribuído à maior importância do efeito físico de implantação de íons em relação ao mecanismo *sputtering* / redeposição. Na Figura 18, a superfície PIII 400 apresentou textura mais próxima àquela do material de referência (Figura 18(a)), do que da PN 400, o que reforça que os processos comuns à PN têm menor relevância na nitretação por PIII.

Figura 18. Imagens de MEV da superfície nitretada, ilustrando a diferença na microestrutura entre (a) material de referência (com ataque nital 4%) e o material nitretado por (b) PIII; (b) PN 400; (d) PN 560. Note que a escala das superfícies nitretadas tem o dobro de ampliação (10 kX) da superfície referência (5 kX).



FONTE: O autor.

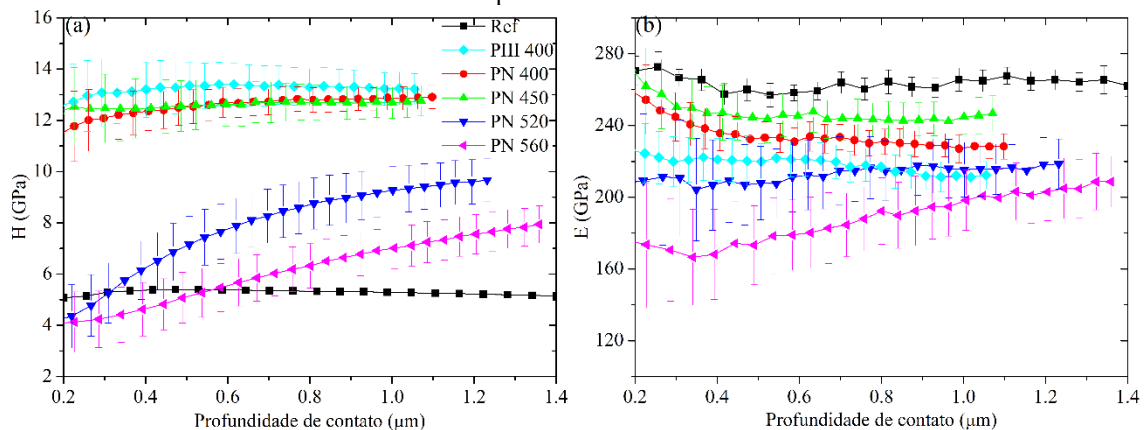
5.1.2. Propriedades mecânicas

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades mecânicas das superfícies nitretadas, iniciando pela rugosidade, que teve grande influência nas medidas de dureza das superfícies nitretadas, seguindo com a dureza de topo e de seção transversal das camadas modificadas e terminando com os resultados dos ensaios de tribologia.

5.1.2.1. Dureza e módulo de elasticidade

A dureza e módulo de elasticidade medidos diretamente na superfície modificada são mostradas na Figura 19. A Figura 20 mostra os perfis de dureza na seção transversal apresentados anteriormente na Figura 15 para facilitar a comparação entre as diferentes condições. Nas menores temperaturas de nitretação, a dureza aumentou quase 3 vezes em relação à condição não nitretada. Os perfis foram aproximadamente constantes por todo o perfil observado da Figura 19. Como platôs de dureza em multicamadas obtidos por indentação instrumentada correspondem, em geral, a 10% de uma camada uniforme (Fischer-Cripps, 2004), isso mostra que as camadas modificadas possuem alguma homogeneidade até pelo menos cerca de 10 μm de profundidade, de acordo com o visto na Figura 14 e Figura 15. A dureza das condições PN 520 e 560 mostraram um comportamento anômalo crescente com a profundidade, o que pode ser devido à alta rugosidade dessas duas superfícies. Esses perfis foram corrigidos, um a um, para reduzir-se os efeitos de rugosidade nos resultados, mas o método apresenta limitações para valores muito altos de picos e vales, o que foi o caso nessas condições de nitretação (Souza et al., 2006).

Figura 19. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade medidos utilizando o método QCSM sobre a superfície nitretada.

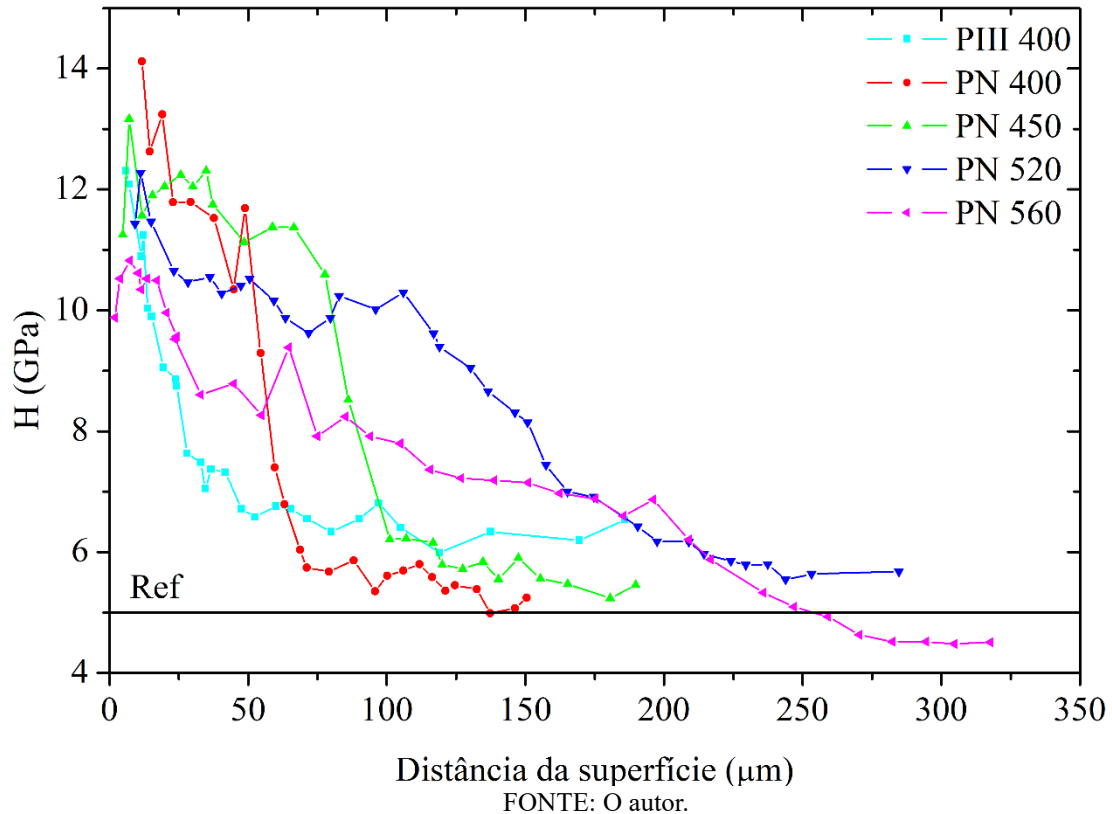


FONTES: O autor.

A Figura 20 permite observar que o aumento da temperatura de nitretação até, pelo menos, 560 $^{\circ}\text{C}$, causa o aumento da espessura da camada modificada. No entanto, o material poder ter sido negativamente afetado em 520 e 560 $^{\circ}\text{C}$ devido, possivelmente, ao deslocamento de carbono para além da camada nitretada (devido à ligação preferencial com nitrogênio), deixando a superfície pobre em carbono (Da Silva et al., 2008; Fernandes et al., 2020; Jacobsen et al., 2015). Para corroborar essa possibilidade, as superfícies submetidas apenas ao tratamento

térmico sob mesmas temperaturas mantiveram sua dureza de topo com o mesmo valor do material de referência, como visto na Figura 13. Isto sugere que, nas temperaturas de tratamento utilizadas neste estudo, as propriedades mecânicas devem permanecer estáveis, com a presença do nitrogênio sendo a responsável pelas variações observadas no material nitretado.

Figura 20. Comparação entre os perfis de dureza medidos nas seções transversais.

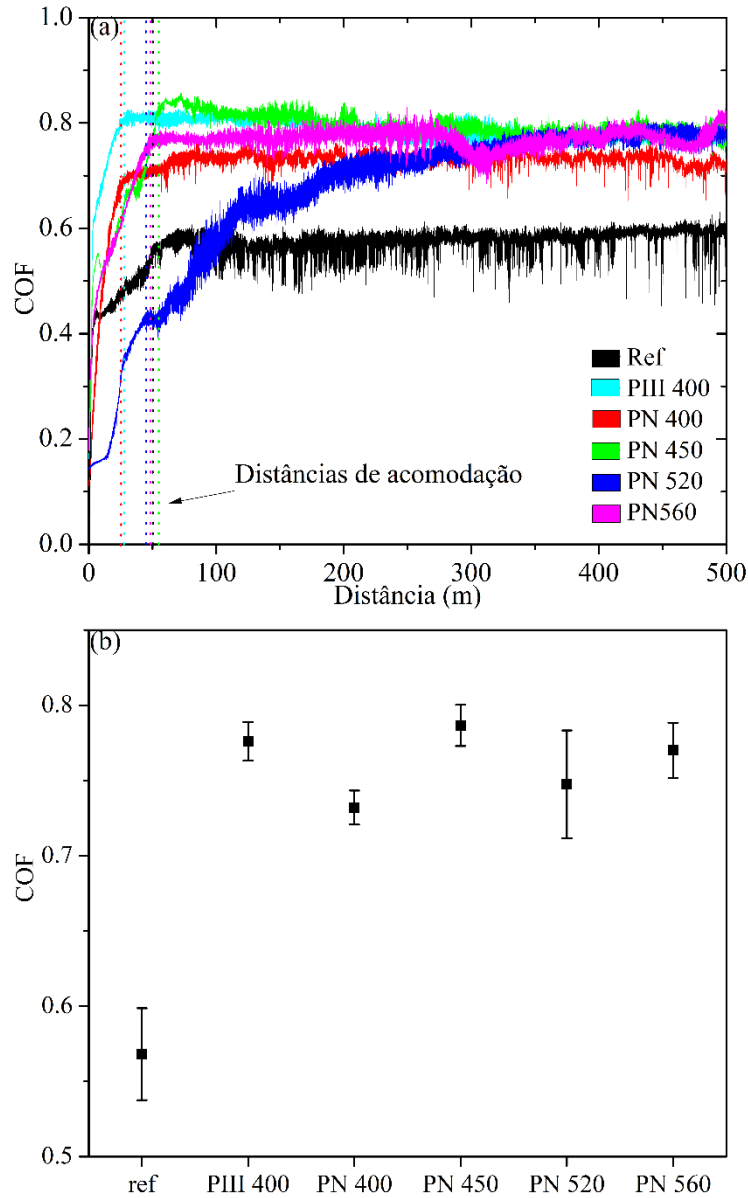


5.1.2.2. Desgaste

Os perfis de coeficiente de atrito (*COF*, do inglês *Coefficient of Friction*) são mostrados na Figura 21(a) em função da distância de deslizamento. Os valores médios são mostrados na Figura 21(b), com a média sendo tomada a partir dos valores após 10.000 ciclos (157 metros) para remover a influência do período de acomodação (*running-in*) antes da estabilização. As barras de erro na Figura 21(b) estão relacionadas à variação dos perfis de atrito ao longo da distância medida. O período de acomodação perdurou no máximo 5000 voltas para todas as superfícies, estando indicados por linhas tracejadas na Figura 21(a). Ambas as condições de 400 °C resultaram em valores muito próximos para o fim da acomodação entre a esfera e a superfície, com a linha limite (vermelha) se sobrepondo no gráfico. Todas as

superfícies nitretadas apresentaram valores de COF cerca de 20% maiores do que o da superfície de referência.

Figura 21. (a) Perfil do coeficiente de atrito COF em função da distância percorrida pela esfera. (b) Coeficiente de atrito médio da região de deslizamento estável.

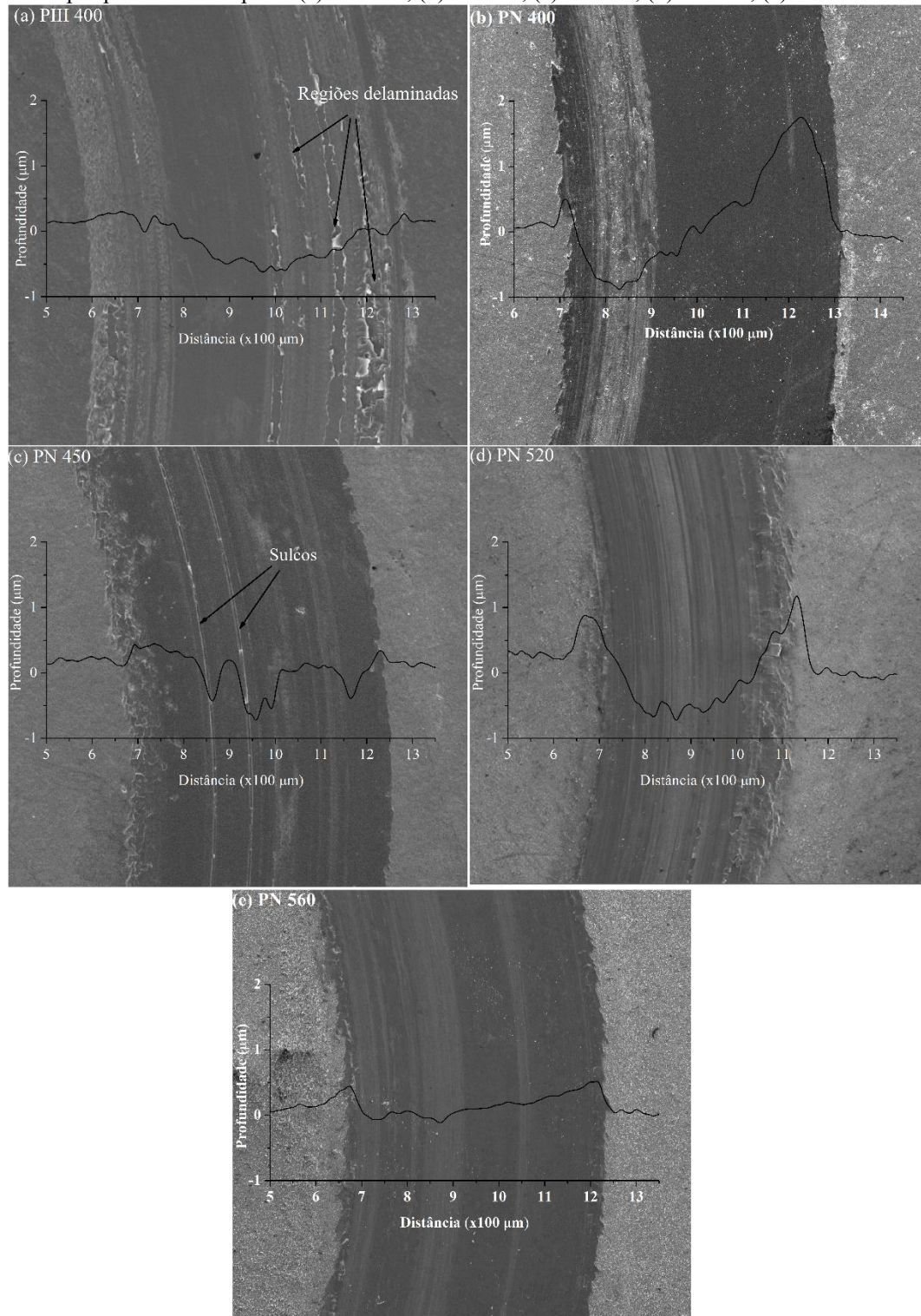


FONTE: O autor.

A Figura 22 mostra as trilhas de desgaste dos testes de pino-sobre-disco. Pode-se observar o acúmulo de material nas bordas das trilhas, proeminente nas condições PN 400 e PN 520. Para todas as trilhas, a profundidade permaneceu abaixo de 1 μm , menor que a espessura da camada de compostos em todas as condições de PN. A condição PIII 400 apresentou delaminação, com uma aparente quebra da camada de compostos superficial em

alguns locais. Como essa camada apresentou $\sim 1 \mu\text{m}$ de espessura nesta condição, de acordo com as profundidades medidas para as trilhas, o desgaste pode tê-la atravessado.

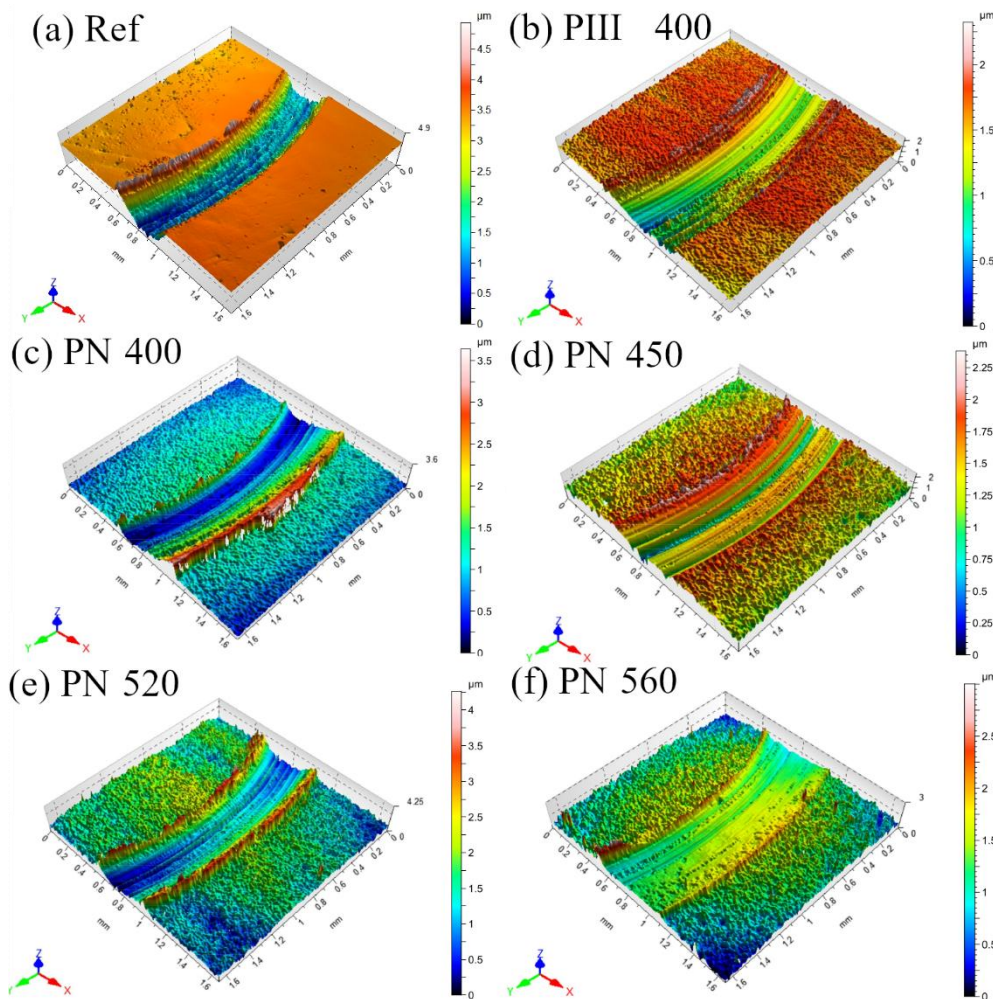
Figura 22. Imagens de MEV de elétrons secundários das trilhas de desgaste e perfis de profundidade obtidos por perfilometria óptica. (a) PIII 400; (b) PN 400; (c) PN 450; (d) PN 520; (e) PN 560.



FONTE: O autor.

A Figura 23 mostra as imagens 3D de uma seção das trilhas de desgaste feitas por perfilometria óptica. Deve-se atentar que cada figura possui sua escala própria devido à diferença entre as profundidades das trilhas. Todas as superfícies nitretadas apresentaram textura diferenciada em relação à condição de referência. Nas bordas das trilhas das superfícies nitretadas é observado algum acúmulo de material, já mencionado anteriormente e visto nos perfis das trilhas.

Figura 23. Imagens 3D feitas com perfilometria óptica de uma seção das trilhas de desgaste. A barra ao lado de cada imagem indica a altura de cada perfil. (a) ref; (b) PIII 400; (c) PN 400; (d) PN 450; (e) PN 520; (f) PN 560.



FONTE: O autor.

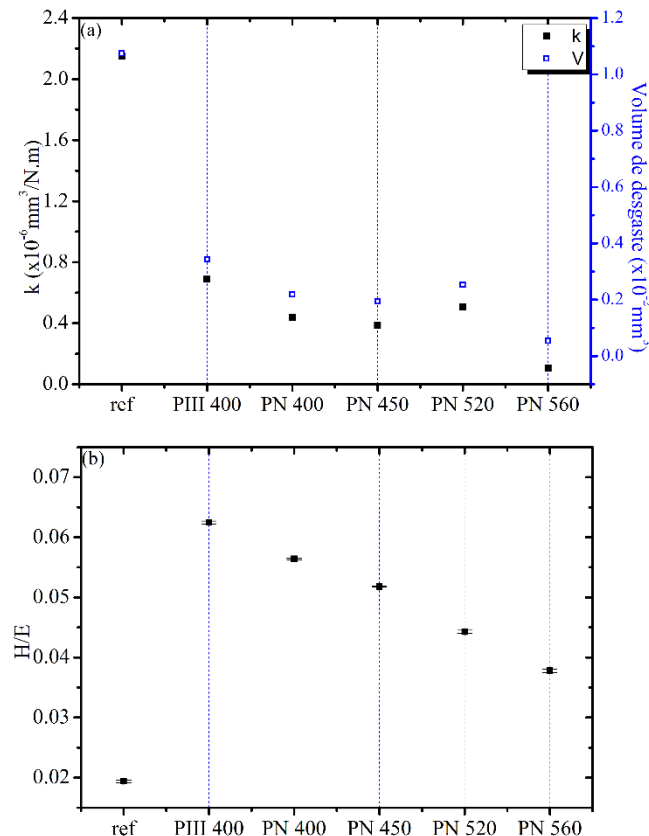
O volume V das trilhas de desgaste pode ser inferido de modo aproximado multiplicando-se a área da seção transversal das trilhas pela sua extensão, $\sim 15,71$ mm. O coeficiente de desgaste específico k é:

$$k = \frac{V}{PR}, \quad (22)$$

onde P é a carga (10 N) e R é o raio da trilha (2,5 mm). A Figura 24 mostra k e V em função das temperaturas de nitretação. Os valores para o material sem nitretação também são mostrados, posicionados próximos ao eixo vertical para facilitar a visualização. Nas camadas nitretadas, k e V foram cerca de 3 vezes menores que os valores obtidos para a condição de referência. A queda do volume de desgaste após a nitretação é resultado da melhora da resistência ao desgaste devido à presença da camada de compostos e da camada de difusão.

Foram utilizados os três últimos pontos de dureza H e módulo de elasticidade E da Figura 19 para se calcular a razão H/E , mostrada na Figura 24, que é amplamente considerada como sendo um indicativo da resistência ao desgaste. Mesmo sob esse critério, os valores não são confiáveis nas superfícies PN 520 e PN 560 devido à alta rugosidade. De modo geral, observa-se que o aumento do parâmetro H/E é condizente com o aumento da resistência ao desgaste, o que está de acordo com outros estudos (Valadão et al., 2025; Pintaude, 2013).

Figura 24. (a) Coeficiente de desgaste específico k (esquerda) e volume de desgaste V (direita) obtidos no ensaio de desgaste. (b) Razão entre H e E calculada utilizando-se os três últimos pontos da Figura 19.



FONTE: O autor.

5.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As temperaturas de nitretação estudadas (de 400 a 560 °C) não causam alterações nas propriedades mecânicas e na estrutura cristalina do volume do aço H13, restringindo-se à superfície do material.

A nitretação da liga por plasma convencional (PN) resulta na formação de uma camada estratificada, com uma região superficial rica em nitretos, com espessuras de 3 a 12 μm . Forma-se, abaixo desta, a camada de difusão (martensita rica em nitrogênio em solução sólida), com espessuras de 50 a 200 μm . A dureza dessas superfícies atinge 13 GPa, que corresponde a 1,6 vezes o valor do substrato, enquanto o módulo de elasticidade se situa entre 200 e 260 GPa, com valores menores que a liga não tratada (260 GPa).

A nitretação por implantação iônica assistida por plasma (PIII) resulta em uma camada de compostos com menos de 1 μm e uma zona de difusão com 20 μm , que são um pouco mais finas que aquelas produzidas por PN na mesma temperatura de 400 °C. No entanto, as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste são similares para os dois tratamentos. A presença de uma camada de compostos menos significativa resulta em melhores condições para a posterior deposição por PVD, como será visto no capítulo seguinte. Assim, a PIII mostra-se como uma alternativa à nitretação convencional.

Ambas as técnicas são processos termoquímicos, mas a PIII conta com maior relevância de efeitos físicos (implantação efetiva, geração de defeitos) que são determinantes para a retenção e difusão de nitrogênio na rede cristalina. Isto, somado à menor pressão da atmosfera de tratamento na PIII, resulta em camadas menos espessas, mas com menor taxa de precipitação de nitretos na superfície do que é observado na PN. Assim, sugere-se que a nitretação por PIII pode ser uma alternativa positiva à nitretação convencional quando se deseja evitar a formação da camada de compostos, como é o caso de um tratamento de superfície que precede à deposição de camada dura por PVD.

6. INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE NITRETADA NA DEPOSIÇÃO POR PVD DE UM FILME AlCrN

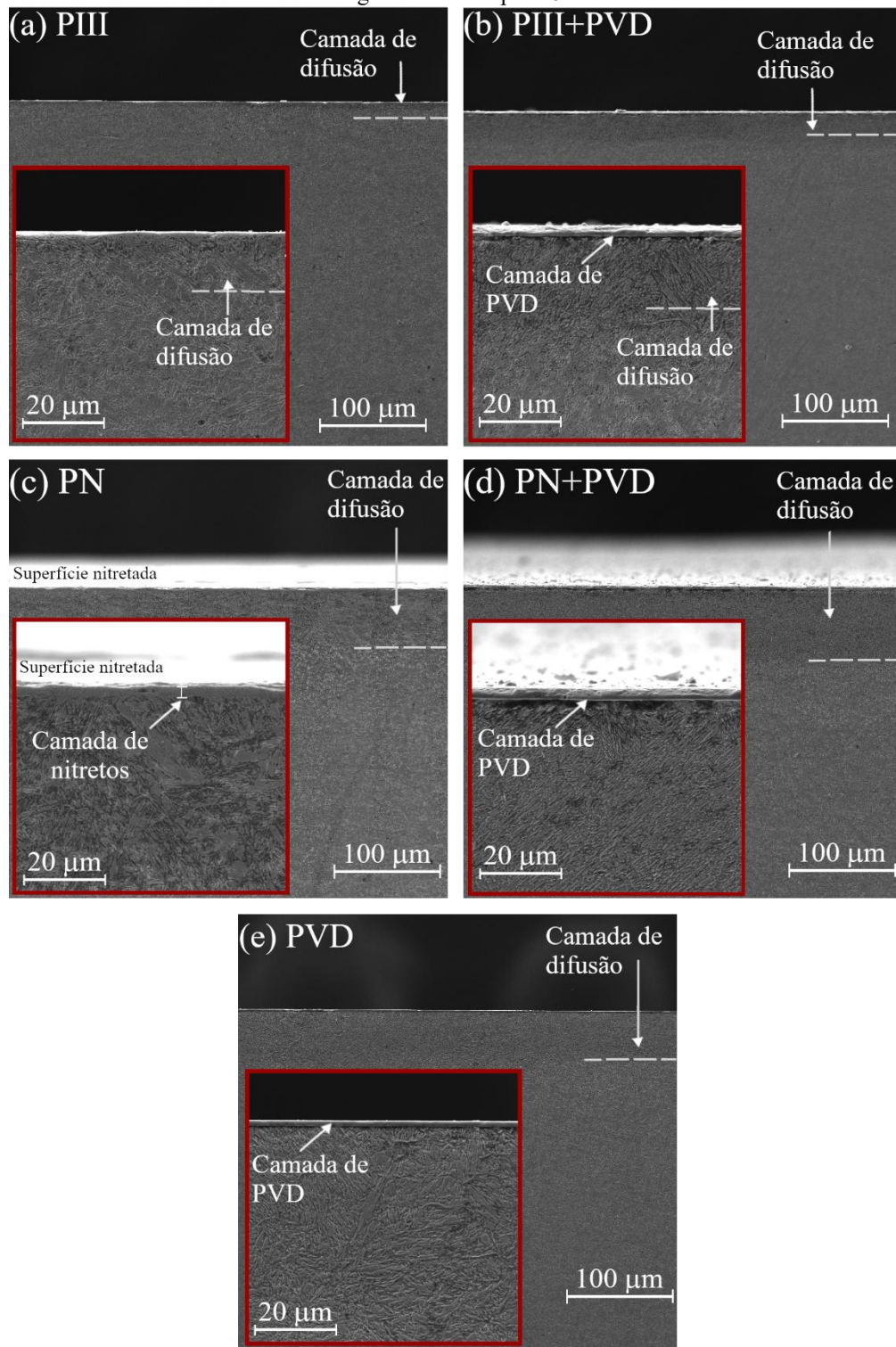
A partir das condições de nitretação avaliadas no capítulo 5, e pela limitação da temperatura possível do sistema de PIII, a temperatura de nitretação por PIII e PN escolhidas para posterior deposição de uma camada AlCrN por PVD foi de 375 °C.

6.1. MICROESTRUTURA E ESTRUTURA CRISTALINA

As seções transversais das superfícies modificadas são apresentadas na Figura 25. Os limites das camadas de difusão, definidos de maneira similar ao realizado anteriormente (o ponto médio da região onde há forte queda de dureza/quantidade de nitrogênio, apresentados na Figura 27), são indicados por linhas tracejadas. As Figura 25(a) e (c) mostram as superfícies apenas nitretadas, onde a espessura da camada modificada por PIII correspondeu a cerca de 30 % da modificada por PN. Ambas as superfícies apresentaram uma camada de compostos, com a PN apresentando uma camada mais definida, com mais de 2 µm de espessura e a PIII apresentando apenas nitretos dispersos pela superfície, sem formar uma camada homogênea.

Após a deposição da camada por PVD, a camada de difusão de ambas as nitretações apresentou aumento devido a difusão térmica do nitrogênio em direção ao substrato. Para as camadas depositadas por PVD, as regiões escuras imediatamente abaixo da camada depositada vistas nas Figura 25(b) e (d) podem ser atribuídas à decomposição da camada de compostos em martensita sem nitrogênio, o que é corroborado pelos difratogramas da Figura 28 que serão vistos adiante. Essa região escura remete a uma maior remoção de material devido a presença de martensita sem nitrogênio, e, conseqüentemente, uma transição abrupta de tensões entre a camada PVD, a martensita e a camada de difusão. Comparativamente à PN, essa região é mais estreita no material modificado por PIII, devido à quase ausência da camada de compostos superficial produzida nessa condição. Esta região não foi observada na amostra de PVD para controle, Figura 25(e), onde houve nitretação e deposição sem retirada da câmara de tratamento.

Figura 25. Imagens de MEV de elétrons secundários nas condições: (a) apenas nitretada por PIII; (b) PIII com camada de PVD; (c) apenas nitretada por PN; (d) PN com camada de PVD; (e) nitretada com camada de PVD de acordo com os padrões da indústria. Aumento de 500 e 3 000 X. Superfícies com ataque químico com reagente nital 4% por 40 s.



FONTE: O autor.

A Tabela 11 apresenta os valores das espessuras das camadas modificadas inferidos das imagens da Figura 25 e dos perfis de dureza e da quantidade de nitrogênio da Figura 27.

Nesta tabela também está presente a espessura da camada depositada por PVD nas três condições de nitretação. A espessura foi similar entre todas as condições, indicando uniformidade na deposição realizada sobre ambas as superfícies PIII e PN (a condição PVD usou parâmetros de nitretação padronizados da indústria). A principal diferença entre as superfícies nitretadas no laboratório e a superfície nitretada na câmara de deposição é o desvio padrão da espessura da camada, foi o triplo/quadruplo para as condições PIII/PN, o que pode ser relacionado à presença de decomposição parcial da camada de compostos nas condições de laboratório, a ser discutida adiante.

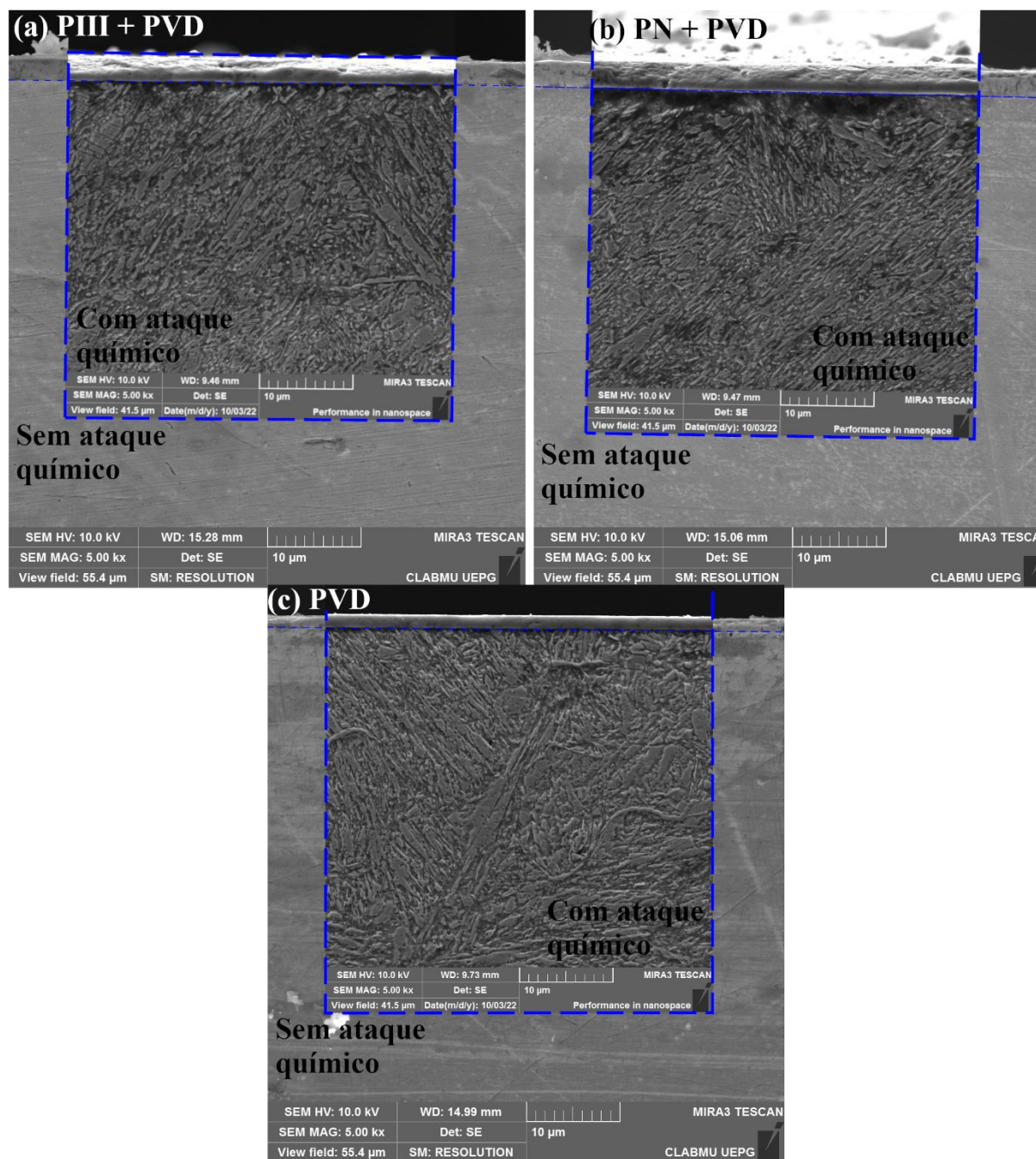
Tabela 11. Espessuras das camadas modificadas.

Condição	Camada de difusão (μm)	Camada de compostos (μm)	Camada de PVD (μm)
PIII	15	< 1	Não se aplica
PIII + PVD	19	Não observado	$1,1 \pm 0,3$
PN	55	$2,6 \pm 0,4$	Não se aplica
PN + PVD	69	Não observado	$1,3 \pm 0,4$
PVD	54	Não observado	$1,2 \pm 0,1$

FONTE: O autor

A Figura 26 mostra a seção transversal das amostras com camada de PVD com ataque químico sobrepostas às imagens da superfície sem ataque químico, com a linha tracejada indicando o limite da camada de PVD. Nas imagens com ataque pode-se visualizar de maneira mais clara a região escura abaixo da camada de PVD, que surge nas superfícies com ataque devido à menor resistência ao ataque da martensita ao comparar com o material da camada de PVD ou com a martensita rica em nitrogênio.

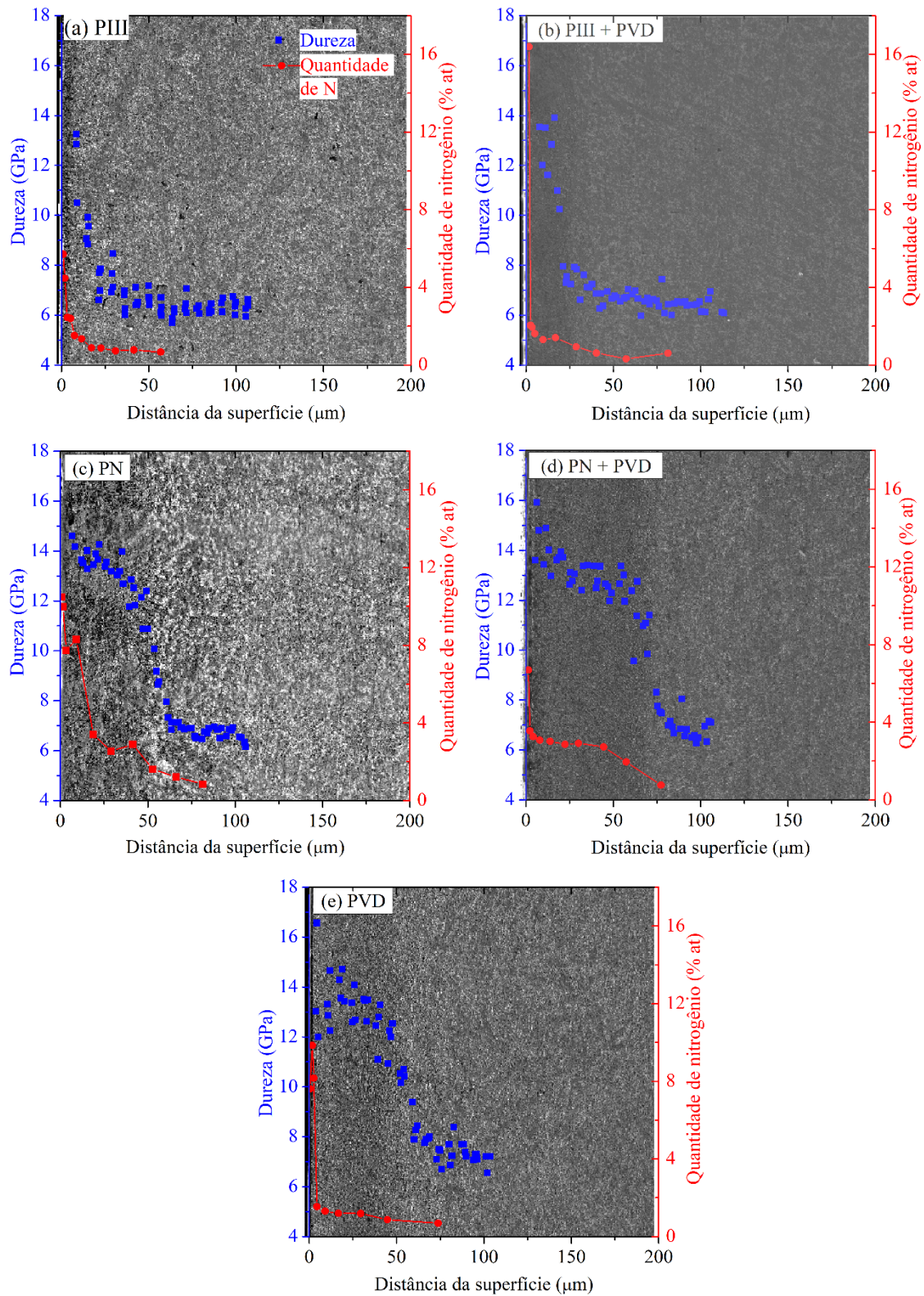
Figura 26. Imagens MEV com ampliação de 5 kX da seção transversal com ataque químico e sem ataque químico. (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD; (c) PVD.



FONTES: O autor

A Figura 27 mostra os perfis de dureza e concentração de nitrogênio sobrepostos à imagem de MEV da seção transversal. Do mesmo modo como visto na seção anterior, ambos os perfis evoluíram com a profundidade de modo similar um ao outro, os quais são compatíveis com o gradiente de composição produzido pela nitretação. Também se pode notar a expansão dos perfis após a deposição de PVD, mostrando que a deposição funciona como um tratamento de difusão do nitrogênio sobre a camada nitretada.

Figura 27. Perfis de dureza e quantidade de nitrogênio sobrepostos às imagens de MEV da seção transversal do material nitretado e com camada de PVD. O início do eixo horizontal coincide com o limite superior da camada modificada (nitretada em (a) e (c) e depositada por PVD em (b), (d) e (e)). Os perfis de nitrogênio são os símbolos quadrados com o eixo à esquerda e os perfis de dureza são os círculos com o eixo à direita.

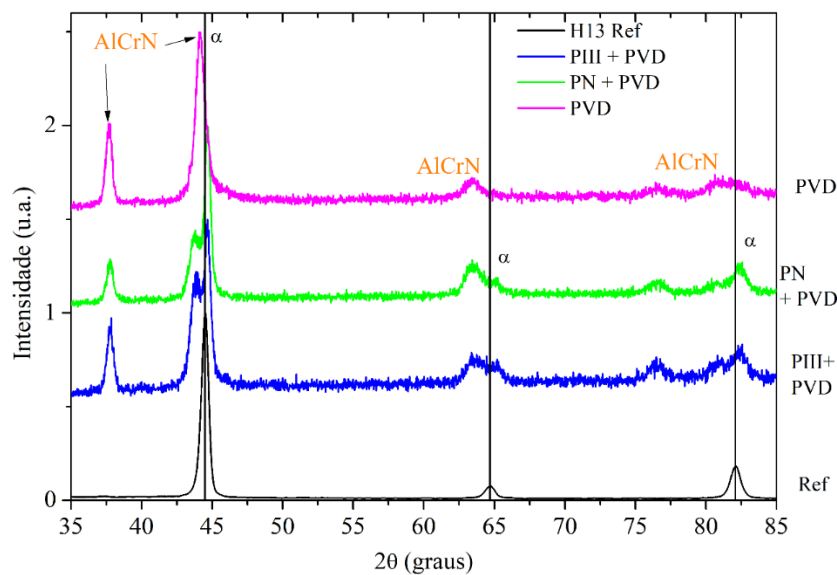


FONTE: O autor.

Na condição PVD, Figura 27(e), o perfil de nitrogênio da camada interna, produzida por nitretação na mesma câmara antes da deposição de AlCrN, é compatível com o decaimento térmico de uma região com menos concentração de solutos do que aquelas produzidas por PN, Figura 27-d.

Os difratogramas das superfícies após deposição de PVD, obtidos com ângulo de incidência de 25°, são mostrados na Figura 28. As profundidades de análise estimadas foram de 4,0 µm no revestimento PVD e 0,9 µm no substrato (Tabela 8), enquanto a espessura das camadas PVD foi de aproximadamente 1 µm. Logo, a camada analisada incorpora o revestimento e uma fração da superfície nitretada. Os picos observados correspondem ao composto AlCrN formado por PVD e à martensita, identificada com base nas posições angulares desta fase no material de referência. Isto corrobora a suposição anterior de que houve decomposição da camada de compostos superficial, formando as faixas escuras paralelas e situadas logo abaixo da camada de PVD nas Figura 25b-d.

Figura 28. Difratograma com ângulo rasante de 25 °.

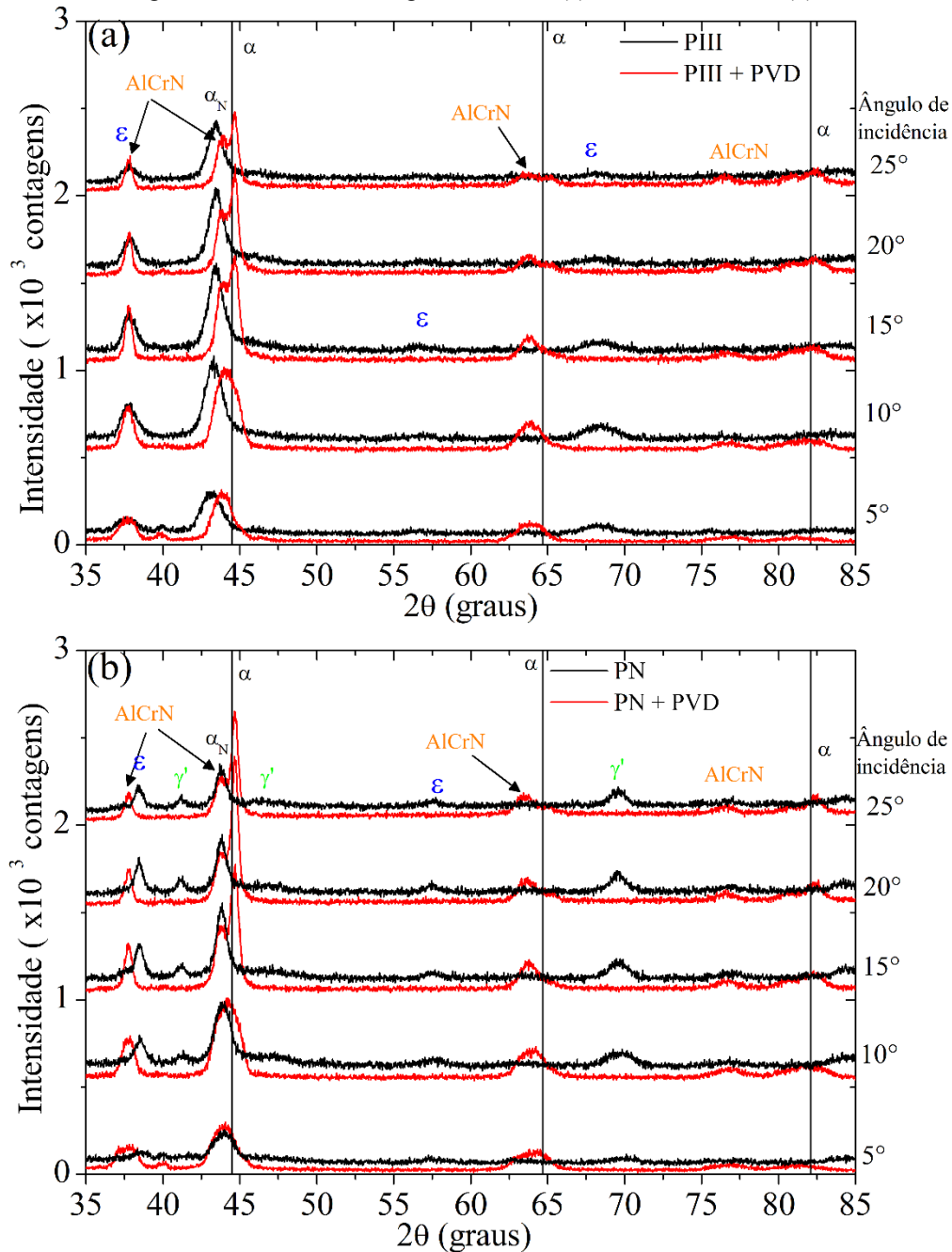


FONTE: O autor.

Para uma melhor avaliação desse fenômeno, realizou-se medidas de DRX sob ângulos de incidência crescentes, mostradas na Figura 29. É importante ressaltar que a radiação empregada é mais penetrante na camada de AlCrN do que na superfície nitretada, e que há sobreposição de espessuras após o processo PVD. Nas superfícies apenas nitretadas (difratogramas em preto) verifica-se as mesmas fases predominantes que já haviam sido reveladas na Figura 16(a): ϵ e martensita expandida (α'_N) na PIII; α'_N e nitretos γ' e ϵ na PN.

Após a deposição por PVD, cujos difratogramas são indicados em vermelho, a investigação sob a menor profundidade de análise, com ângulo de 5° , revelou apenas a ocorrência da fase AlCrN. Aumentando-se a penetração do feixe de raios X, a fase martensita α' e, possivelmente, α'_N , passaram a contribuir para os perfis em algum ponto entre 10° e 15° de incidência, sob os quais a profundidade de análise é maior que a espessura da camada PVD, como discutido no Capítulo 4. É notável que esta fase martensita, aparentemente livre de nitrogênio intersticial, não foi identificada nas superfícies apenas nitretadas.

Figura 29. Difratogramas com diferentes ângulos rasantes. (a) PIII e PIII + PVD; (b) PN e PN + PVD.



FONTE: O autor.

Como a profundidade de análise máxima do feixe de raios X foi provavelmente menor do que a espessura total das camadas PVD e nitretada juntas, pode-se inferir que esta martensita (α' ou α' / α'_N) se formou na interface entre elas e se relaciona à faixa escura que pode ser vista nas Figuras 25 b-d. Este resultado condiz com o observado por Sun e Bell (1992), com a camada de compostos se decompondo em martensita sem nitrogênio devido ao processo de deposição de camada por PVD. A camada decomposta também não foi observada na condição nomeada PVD, o que pode ser atribuído aos parâmetros da etapa de nitretação utilizada na indústria (não informados), escolhidos para evitar a formação da camada de compostos, com a atmosfera de nitretação podendo ter sido diferente da usada no laboratório, com teor de nitrogênio reduzido. A retirada da câmara de nitretação para posterior deposição também pode inserir no processo um efeito adverso à formação da camada duplex por permitir a interação da superfície nitretada com a atmosfera, possibilitando a formação de óxidos na superfície.

6.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

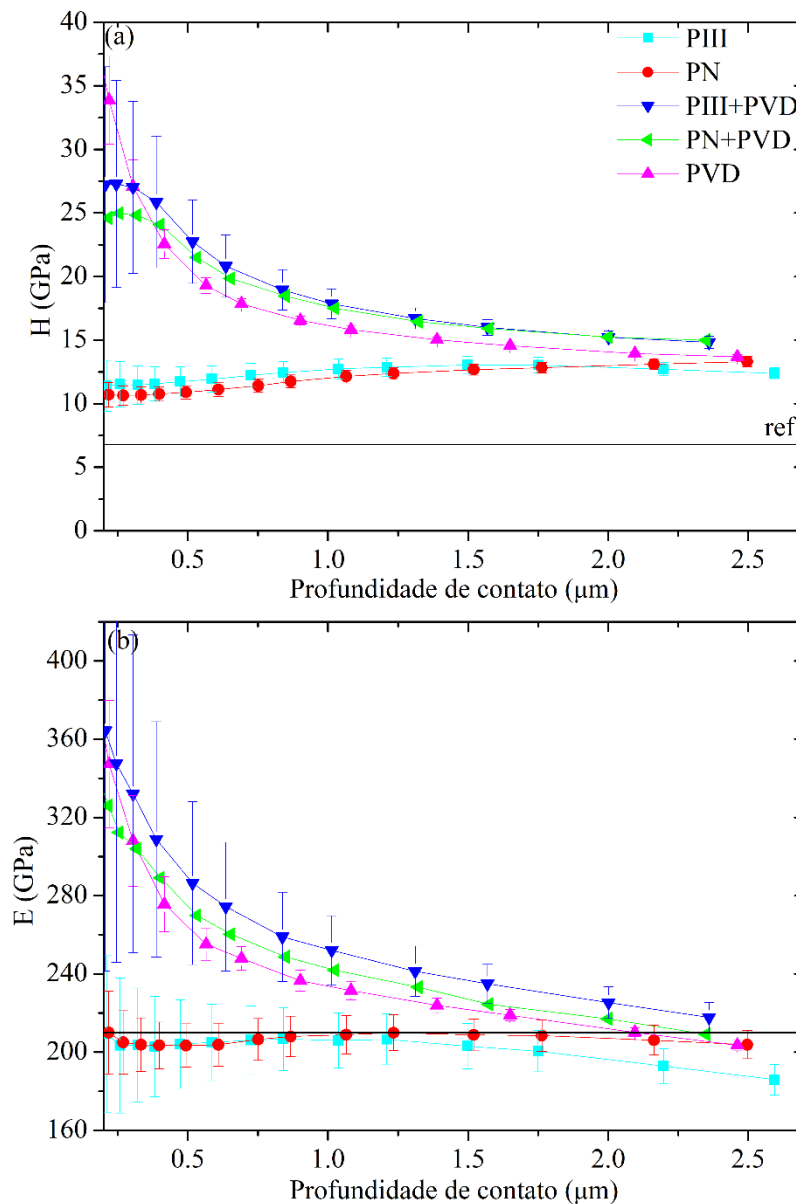
6.2.1. Nanoindentação

A dureza e módulo de elasticidade medidos no topo das superfícies são mostrados na Figura 30. A linha contínua horizontal mostra o valor médio dessas propriedades do substrato. Ambas as condições de nitretação apresentaram comportamentos similares, assim como observado na seção anterior. Todas as três condições submetidas à PVD também revelaram perfis parecidos de dureza e módulo de elasticidade. O aumento na porção inicial dos perfis se deve à camada de AlCrN, ao qual seguem decaimentos para os valores das superfícies nitretadas. Os valores observados para a camada de PVD, $H \approx 26 \text{ GPa}$ e $E \approx 340 \text{ GPa}$, estão de acordo com os encontrados na literatura (Xiao et al., 2022).

As duas condições com deposição por PVD nitretadas no laboratório apresentaram platôs nos perfis de dureza, com largura de $\sim 0,3 \text{ }\mu\text{m}$. É usual considerar que o platô equivale a 10 % da espessura da camada, se esta for homogênea (Saha; Nix, 2002). Isso sugere uma camada de PVD contínua com espessura de $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$, o que é o dobro da observada. Num estudo feito por Pelegri e Huang (2008), empregando o método de elementos finitos, observou-se que um filme duro sobre um substrato macio (o filme com ~ 10 x a dureza do substrato) apresenta a dureza constante (o platô) com a profundidade de indentação até de 30 a 40 % da espessura do filme. Nessas condições, a convenção dos 10 % não é mais válida. Considerando que o platô possa equivaler a 30 % da espessura do filme de acordo com o artigo comentado, isso indicaria

um filme com 1 μm de espessura neste caso, o que está dentro da faixa das espessuras observadas e relacionadas na Tabela 11. Porém, estas camadas depositadas por PVD foram apenas 2 vezes mais duras que a camada nitretada, o que pode indicar que a formação de um campo de deformações plásticas reduzido, que atrasa o início da contribuição do substrato, depende também de outros fatores, como a composição das camadas.

Figura 30. Propriedades mecânicas das superfícies com filme de PVD depositado. (a) Dureza; (b) módulo de elasticidade.

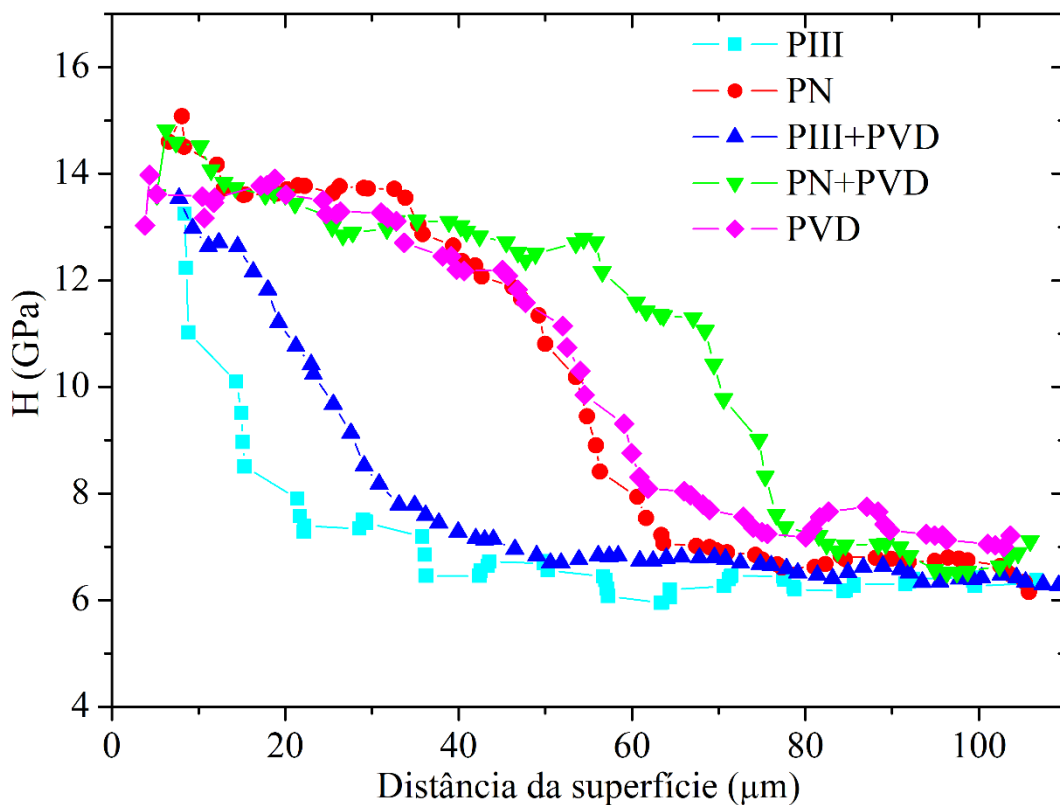


FONTE: O autor.

As medidas de dureza da seção transversal da Figura 27 são apresentadas novamente na Figura 31, para facilitar a comparação entre as diferentes superfícies. Todas apresentaram

valores similares até cerca de 10 μm de profundidade, portanto dentro das superfícies nitretadas, regiões nas quais a camada de difusão é predominante. Abaixo dessa região, a dureza diminuiu até atingir os níveis do substrato devido ao gradiente de nitrogênio, que resulta em menor endurecimento por solução sólida conforme a distância da superfície aumenta. Este gráfico também facilita a visualização do aumento da camada de difusão devido aos efeitos térmicos da PVD, comentada anteriormente. Devido às limitações de confiabilidade da técnica de nanoindentação, na proximidade da borda da seção transversal, não foi possível realizar medições individuais na seção transversal do filme de PVD, cuja espessura foi de apenas $\sim 1\ \mu\text{m}$, nem mesmo na interface rica em martensita entre a camada AlCrN e a superfície nitretada.

Figura 31. Dureza da seção transversal das camadas modificadas.

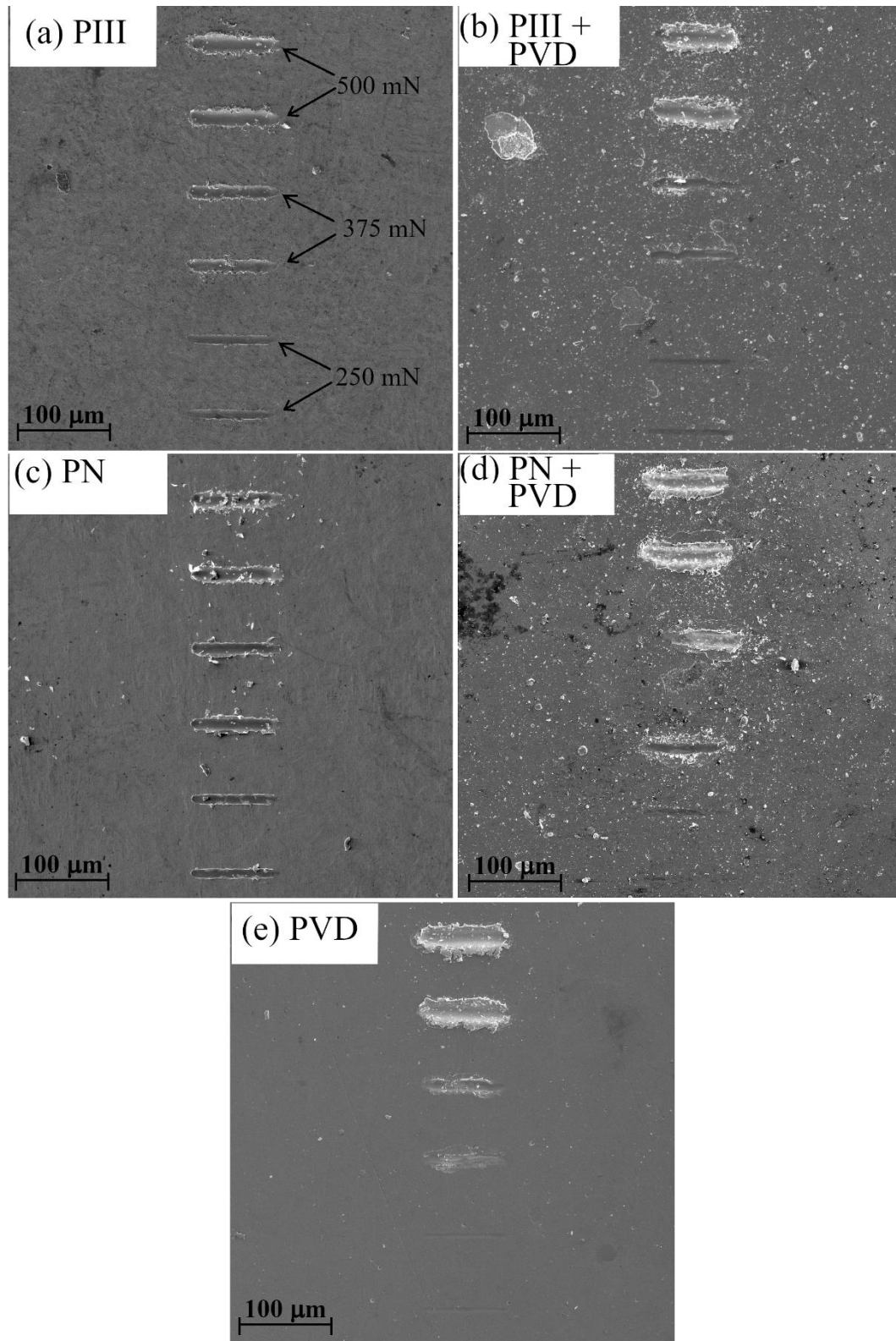


FONTE: O autor.

6.2.2. Microdesgaste

A Figura 32 mostra os riscos produzidos sob diferentes cargas em testes de *microdesgaste*. As três superfícies com camada de PVD apresentaram formação de trincas sob cargas de 500 e 375 mN, o que será discutido posteriormente.

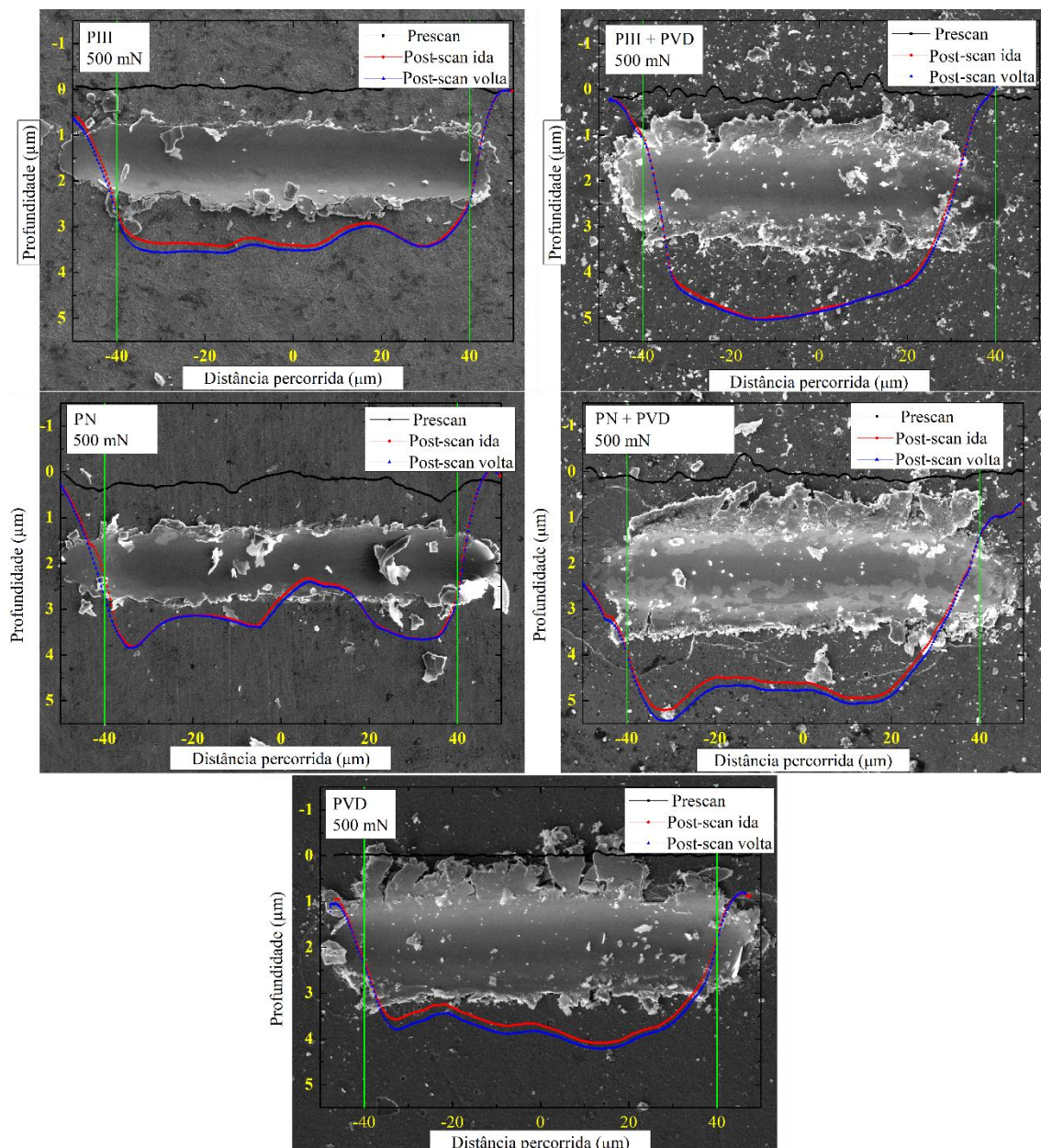
Figura 32. Imagens de MEV dos riscos com diferentes cargas. (a) PIII; (b) PIII + PVD; (c) PN; (d) PN + PVD; (e) PVD.



FONTE: O autor.

A Figura 33 mostra testes de 500 mN selecionados para cada um dos tratamentos, com o perfil final de profundidade correspondente. Ambos os eixos dos gráficos estão na mesma escala. No algoritmo que controla o equipamento utilizado, é necessário ajustar a posição do zero da superfície manualmente. Visando-se diminuir erros nesse procedimento, as profundidades dos riscos foram analisadas por perfilometria óptica e então devidamente ajustadas no algoritmo.

Figura 33. Imagens de MEV dos riscos produzidos sob 500 mN e seus perfis de profundidade, medidos na mesma direção de riscamento,

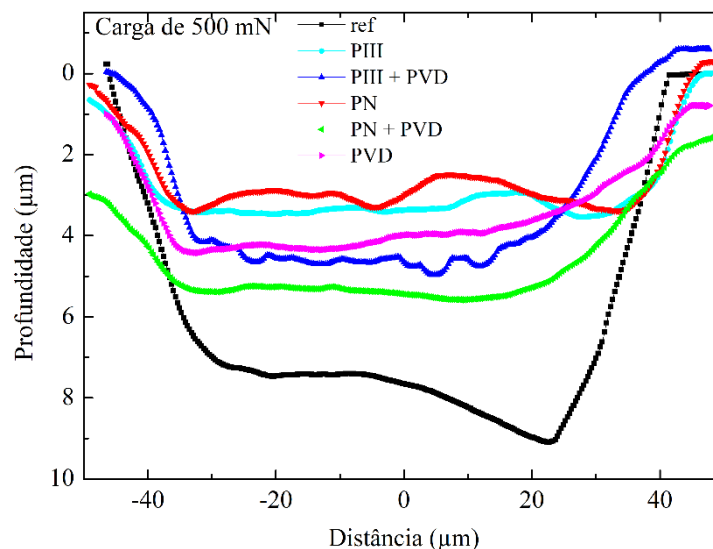


FONTE: O autor.

Para facilitar a comparação entre os riscos produzidos em superfícies diferentes, os perfis da trilha obtidos antes do riscamento (*pre-scan*) foram subtraídos dos perfis levantados após o ensaio (*post-scan*), com o resultado sendo mostrado na Figura 34. Para essa carga, ambas as superfícies apenas nitretadas mostraram profundidades menores que as superfícies com a camada de PVD equivalentes. Isto pode ser atribuído à camada de martensita sem nitrogênio presente abaixo da camada de PVD, uma vez que todos os riscos atravessaram a camada de PVD com $\sim 1 \mu\text{m}$ de espessura, como pode ser visto pelas profundidades da Figura 33. Os riscos nas camadas duplex tiveram profundidades similares para ambas as nitretações PIII e PN. A condição PVD teve menor desgaste que as outras duas condições, PN e PIII com deposição de PVD, devido ao processo ter evitado a formação de uma camada intermediária de martensita pela decomposição de nitretos superficiais. No entanto, o volume de desgaste final (profundidade do risco) foi maior que nas condições apenas nitretadas. É possível que isso seja resultado de interações de três corpos entre o indentador, a superfície e fragmentos com alta dureza removidos da camada AlCrN. Esse efeito poderia ser menos relevante nas superfícies apenas nitretadas por apresentarem um gradiente de dureza e módulo de elasticidade mais suave através da camada modificada.

A pressão Hertziana estimada, mostrada na Tabela 4, é cerca de 20 % maior para a camada AlCrN do que para o aço H13. O valor é similar para o aço nitretado pois p_0 depende apenas do módulo de elasticidade do material (Equações (1) e (2)), e, pela Figura 30, ambas as condições de nitretação resultaram em valores muito próximos do medido para o aço como referência. Por essa diferença de pressão Hertziana, é possível que as camadas de PVD tenham sido submetidas a um esforço maior que as apenas nitretadas.

Figura 34. Perfis dos riscos após subtrair os perfis *pre-scan* dos perfis *post-scan*.

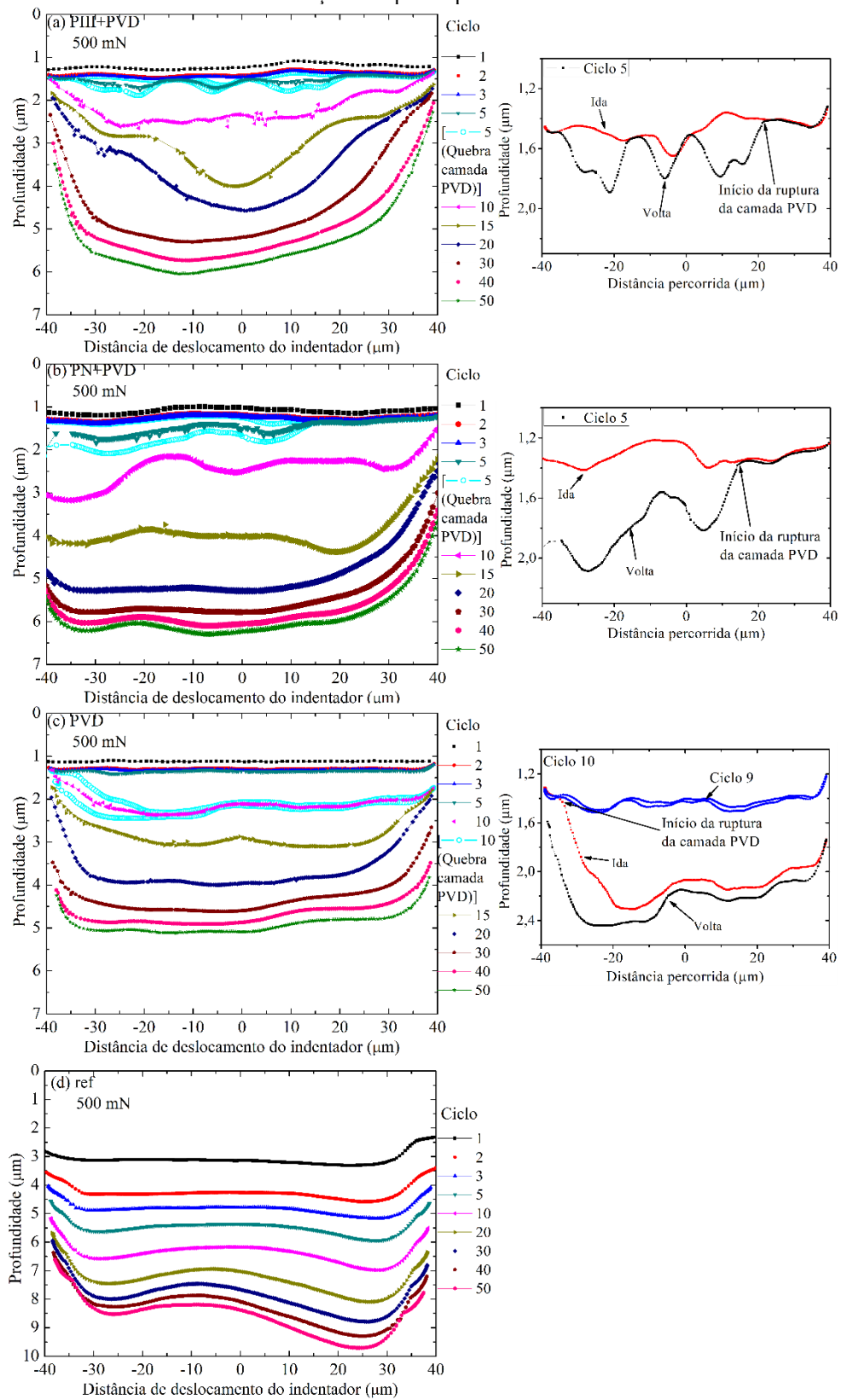


FONTE: O autor.

A razão de se depositar a camada dura sobre a superfície nitretada é dispor de um substrato que ofereça resistência a cargas aplicadas (*load bearing capacity*) superior ao aço H13 não tratado. Em especial, o gradiente de nitrogênio e, conseqüentemente, de dureza, provê uma transição gradual de tensões compressivas até que se atinja os níveis do substrato. Tal característica contribui para se manter a integridade da camada produzida por PVD, que se rompe quando há transições abruptas na interface. Isso é claramente demonstrado, por exemplo, no estudo de (Özkan et al, 2023).

A formação de uma região de interface rica na fase α' , mais macia, resulta em fraturas na camada dura sob cargas suficientemente elevadas. O desgaste se acelera em comparação à superfície equivalente apenas nitretada. Este ponto de quebra acontece dependendo do número de ciclos, da carga aplicada e da morfologia e composição da estrutura de interface entre a camada de PVD e a camada nitretada. A Figura 35 mostra a evolução dos perfis de risco obtidos durante o teste com carga de 500 mN para as três condições de PVD; cada perfil é a média dos perfis de ida e volta em cada ciclo específico. Isso é feito a partir do perfil contínuo medido pelo equipamento, definindo cada ciclo como partindo de uma posição inicial e retornando a essa posição, e a média sendo a soma ponto a ponto dos perfis de ida e volta dividida por 2.

Figura 35. Perfis médios da superfície durante o teste de risco com carga de 500 mN para as superfícies (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD; (c) PVD; (d) ref. O número do ciclo é mostrado à direita. Para facilitar a visualização, o ciclo no qual a camada de PVD foi rompida é mostrado completo à direita, destacando a variação abrupta da profundidade.



FONTE: O autor.

Foram escolhidas apenas algumas curvas para a visualização da evolução do processo, sendo possível distinguir-se o ciclo onde houve a quebra efetiva da camada de PVD por meio da variação brusca de profundidade no perfil contínuo. Na amostra de referência, percebe-se que os ciclos desgastaram a amostra de maneira gradual, sem saltos abruptos de profundidade, enquanto nas amostras com PVD foi observado que, em um determinado momento, houve um aumento repentino na profundidade, atribuído à quebra da camada de PVD. O ciclo onde essa quebra se iniciou em cada tratamento é apresentado ao lado dos perfis. Para as condições PN + PVD e PIII + PVD, a camada resistiu até o quinto ciclo, enquanto a condição PVD permaneceu estável até o décimo ciclo. Também pode ser mencionado que durante o quinquagésimo e último ciclo, a profundidade observada é maior que a obtida no *post-scan*, vista na Figura 33. Isto ocorre porque o *post-scan* é obtido sob uma carga baixa de 2 mN, para se registrar a deformação plástica restante, enquanto as profundidades mostradas na Figura 35 são obtidas *in-situ*, enquanto o indentador está aplicando a carga sobre a superfície e há tanto deformação plástica quanto elástica.

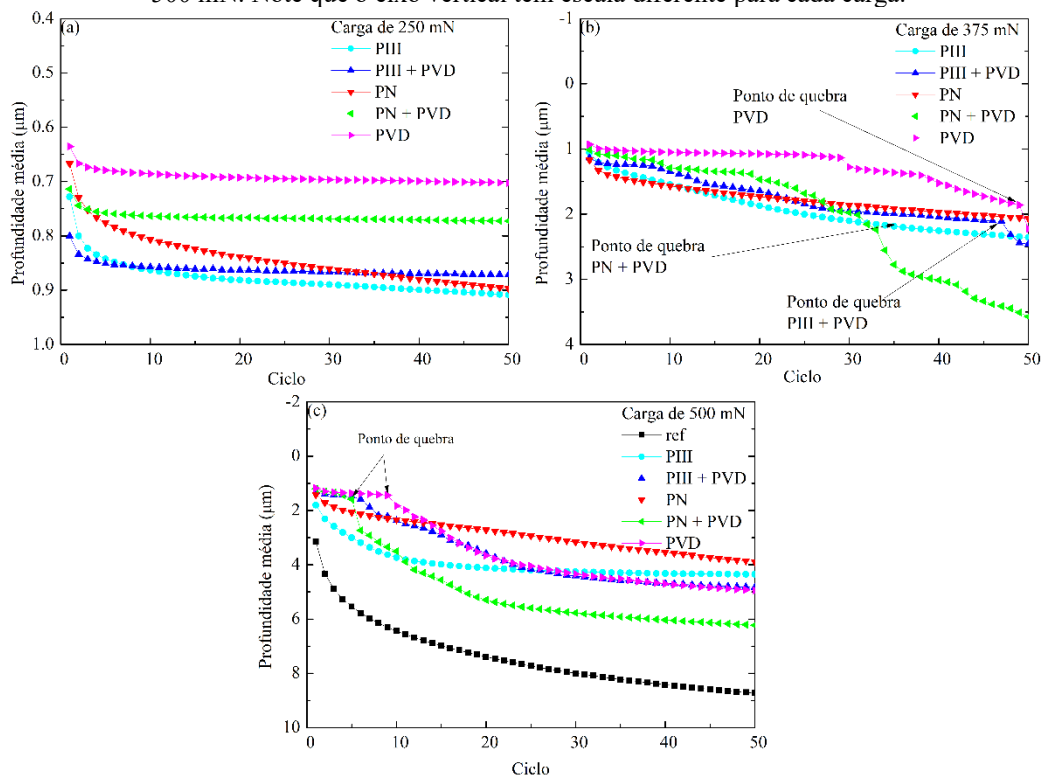
É possível analisar-se os diferentes comportamentos das curvas da Figura 35 nos pontos de rompimento da camada PVD depositada nas superfícies nitretadas por PIII e por PN. A primeira parece romper-se mais lentamente, o que se evidencia no quinto ciclo, onde o perfil retorna às profundidades equivalentes dos ciclos anteriores mesmo após o primeiro ponto de quebra. Levando-se em conta a microestrutura das camadas, mostradas na Figura 25, nesta condição PIII + PVD a região escura (fase α'), formada pela decomposição de nitretos, não é contínua e é de difícil visualização, o que faz com a degradação da capacidade de sustentar cargas seja menos severa do que na condição PN + PVD. Por outro lado, a condição PN + PVD mostrou uma separação imediata entre o perfil de ida e volta do risco no quinto ciclo, onde ocorre a quebra da camada de PVD, e os perfis subsequentes são mais constantes do que no tratamento por PIII + PVD. Esta homogeneidade do perfil após a quebra também é observada na condição PVD (nitretação e deposição realizadas na mesma câmara), onde, após a quebra, a profundidade do risco apenas aumenta, o que está de acordo com as Figura 25(e) e Figura 28, onde a interface é homogênea e a fase α' não foi observada nos difratogramas.

A Figura 36 mostra a profundidade média dos riscos após cada ciclo completo. O comportamento sob a menor carga, 250 mN, permaneceu constante durante a maior parte dos 50 ciclos, em todos os casos. Na carga de 375 mN, a camada suportou o processo de desgaste até próximo do final do teste, rompendo-se nos ciclos 48 e 49 para os tratamentos PVD e PIII + PVD, respectivamente. No entanto, a condição PN+PVD rompeu antes, um pouco depois do ciclo 30. Isto pode ser resultado da presença da fase α' sem nitrogênio, que foi proeminente

nesta condição, sendo razoável assumir que ela possui propriedades mecânicas mais próximas às do substrato e inferiores às da camada nitretada. Com esta carga, a condição PN + PVD apresentou a menor resistência ao desgaste devido a esta interface. Ambas as camadas apenas nitretadas exibiram um comportamento similar à superfície PIII+PVD antes do ponto de ruptura, com a profundidade do risco aumentando continuamente a cada ciclo.

Como visto na Figura 35, para a carga de 500 mN esta ruptura ocorreu mais cedo, após 5 ciclos para as condições PIII + PVD e PN + PVD. Para a amostra PVD de controle, a ruptura ocorreu no décimo ciclo. Para esta carga, também foi feito um risco no substrato, que apresenta o maior desgaste, visto na Figura 36(c).

Figura 36. Profundidade média dos riscos após cada ciclo com carga aplicada de (a) 250 mN; (b) 375 mN; (c) 500 mN. Note que o eixo vertical tem escala diferente para cada carga.



FONTE: O autor.

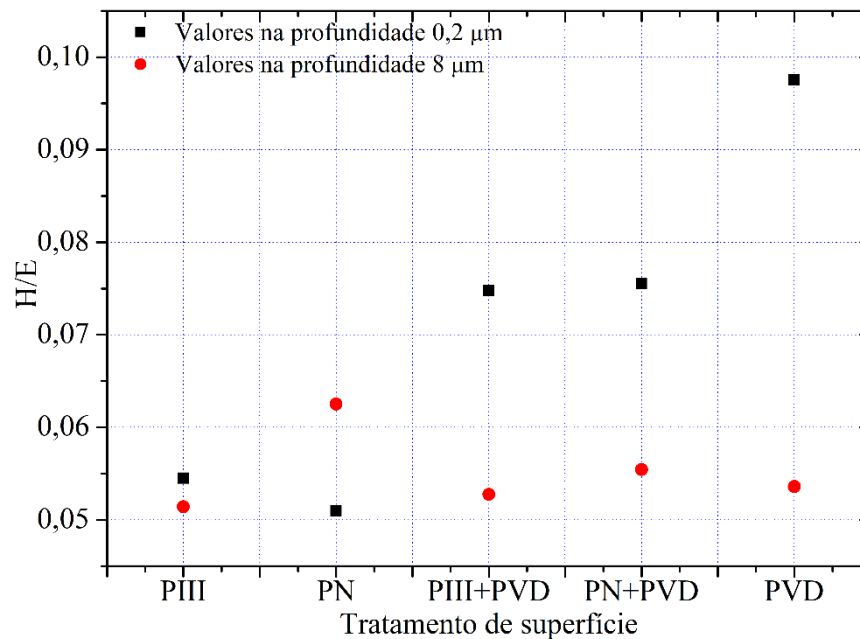
Um parâmetro utilizado para inferir a resistência ao desgaste de algumas classes de materiais é a razão entre dureza e módulo de elasticidade, H/E . Como observado nos resultados anteriores, a camada de AlCrN se mantém íntegra até algum ponto crítico relacionado com o valor da carga aplicada e com o número de ciclos passados. Portanto, pode-se comparar os resultados observados na Figura 36 com o valor da razão H/E em dois casos:

- enquanto a camada de AlCrN é a principal responsável pela sustentação da carga;

- após o rompimento da camada de PVD, quando a camada de difusão adjacente é submetida ao desgaste.

Para avaliar o primeiro caso, utiliza-se os valores de H e E obtidos por indentação de topo (primeiro ponto da Figura 30, em torno de $0,2\ \mu\text{m}$). O resultado deste cálculo são os pontos pretos na Figura 37. Como é esperado, as três superfícies com a camada AlCrN apresentam maior H/E (melhor resistência ao desgaste) que as condições nitretadas. Esse caso pode ser comparado com a Figura 36(a), onde não foi observada quebra da camada de PVD. Nos últimos ciclos do ensaio (parte final do perfil), a menor profundidade foi da condição PVD, seguida por PN + PVD e com a PIII+PVD e as nitretadas um pouco abaixo, o que condiz com os valores observados de H/E .

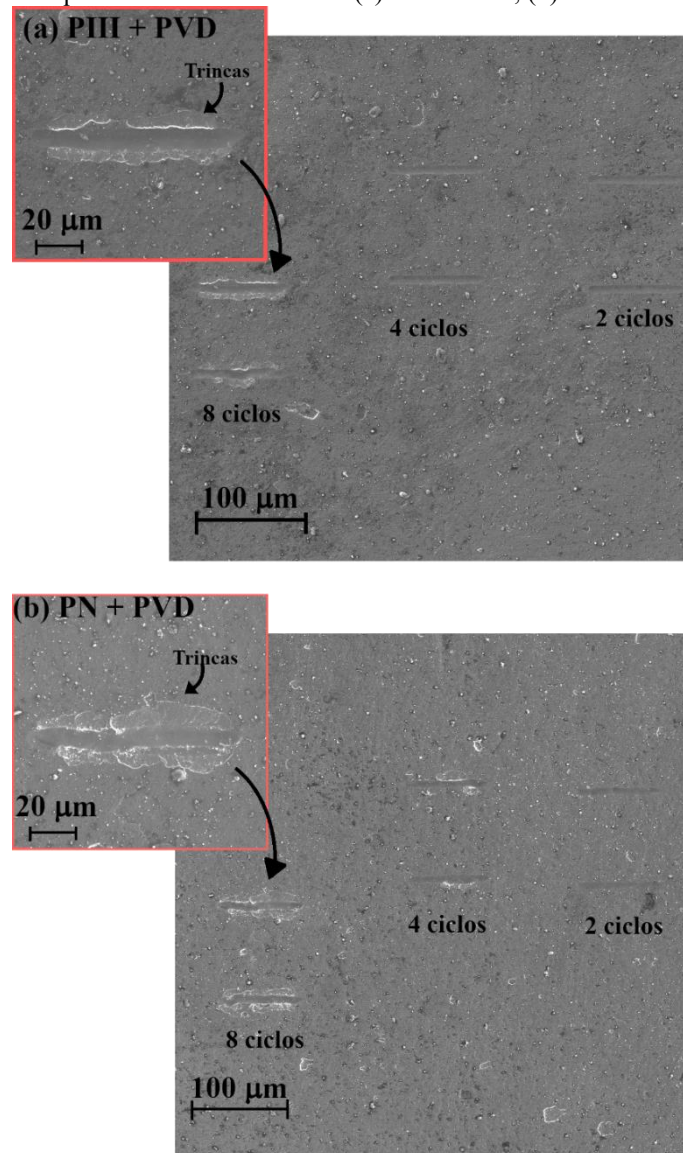
No segundo caso, para levar em conta os efeitos da camada de difusão sobre a resistência ao desgaste, foram utilizados os valores de E e H do primeiro ponto da indentação da seção transversal (primeiro ponto da Figura 31, em torno de $8\ \mu\text{m}$). Essa profundidade se localiza na camada de difusão para todas as condições de nitretação. Esses valores são apresentados como os pontos vermelhos da Figura 37. Nesse caso, H/E manteve-se próximo para as 5 condições, em torno de 0,055, com a amostra PN estando um pouco acima disto, em $\sim 0,065$. Esta diferença pode ser relacionada à maior quantidade de nitrogênio nessa condição em comparação às demais, como visto na Figura 27. Para comparar a razão H/E do segundo caso, observa-se os perfis da carga de 500 mN da Figura 36. A profundidade final ficou em torno de 3,5 a 4,5 μm , com exceção do tratamento PN + PVD, que chegou a mais de 6 μm . A proximidade da profundidade média na parte final da Figura 36(c) confirma a tendência observada por H/E , enquanto a condição PN+PVD teve maior desgaste (profundidade maior) pela presença da martensita na interface, como explicado anteriormente.

Figura 37. Gráfico da razão H/E para as condições avaliadas.

FONTE: O autor.

Para investigar o ponto de rompimento, realizou-se o microdesgaste com carga de 500 mN, interrompendo-se o teste após 2, 4 e 8 ciclos para visualização microscópica da morfologia, como mostra a Figura 38. Observa-se o início da formação de pequenas trincas na superfície após 4 ciclos na superfície PN + PVD e após 8 ciclos na condição PIII + PVD. Esta figura ilustra como ocorre o início das trincas visto na Figura 35 após 5 ciclos. O rompimento se inicia através da formação de trincas nas laterais da trilha de desgaste. A tensão aplicada é compressiva na superfície sob carregamento e, como a superfície está em equilíbrio, é trativa nas laterais (Willians; Dwyer-Joyce, 2000), fora da região de contato, o que leva ao rompimento observado.

Figura 38. Imagens de MEV dos riscos feitos com carga de 500 mN com 2, 4 e 8 ciclos para observar o ponto de quebra da camada de PVD. (a) PIII + PVD; (b) PN + PVD.



FONTE: O autor.

Esses testes de microdesgaste mostraram que a utilização de diferentes cargas ou ciclos podem fornecer informações variadas. Cargas menores permitem limitar-se a análise apenas da camada superficial, com pouca influência do substrato, enquanto cargas maiores permitem investigar regiões de interface de materiais com multi-camadas e possíveis limitações para sua aplicação. É importante lembrar que este teste é feito com uma ponta pequena, com diâmetro de 20 µm, e cargas da ordem de mN, o que resulta em pressões muito superiores que as usuais encontradas nas aplicações deste material e destas superfícies, como discutido nos procedimentos experimentais.

O material apenas nitretado, nas condições estudadas nesta tese, apresentou desempenho tribológico superior ao material com a camada de PVD sob as condições de

desgaste severas impostas com a carga de 500 mN. O desempenho tribológico da camada PVD foi melhor que das superfícies somente nitretadas nas cargas menores, de 250 e 375 mN, mas a partir do ponto de rompimento da camada AlCrN verificou-se elevação do desgaste, para além dos níveis das superfícies apenas nitretadas. No entanto, todas as superfícies com camada de PVD apresentaram mais que o dobro da dureza daquelas apenas nitretadas. Isso mostra que, por si só, a dureza não é indicativo da resistência ao desgaste, devendo-se levar em conta outros fatores como o módulo de elasticidade e a composição estratificada da superfície, que contribuirá para suportar a carga, como visto na Figura 37.

6.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sobre a liga nitretada por PN e por PIII em 400 °C, depositou-se camadas de AlCrN por PVD, com espessura de aproximadamente 1 µm, com dureza que corresponde ao dobro dos valores das superfícies nitretadas. Em ambos os casos, forma-se na interface a fase martensita α' com baixo teor de nitrogênio, o que se atribui à decomposição da camada de compostos devido às altas temperaturas envolvidas na deposição por PVD. Concomitantemente, ocorre aumento na espessura da camada por difusão térmica de nitrogênio na matriz. Esses resultados mostram que a temperatura da PVD (480 °C) funciona como um tratamento térmico para a superfície nitretada.

Ensaio de microdesgaste, que impõem altas compressões às superfícies, mostram que as camadas produzidas por PVD apresentam alta resistência ao desgaste se sua integridade é mantida. No entanto, havendo fratura da camada, seu desempenho cai para níveis inferiores aos das superfícies apenas nitretadas, o que mostra que em aplicações extremas pode ser necessário utilizar camadas de PVD mais espessas para evitar seu rompimento precoce.

7. CONCLUSÕES GERAIS

A modificação da superfície do aço AISI H13 por nitretação assistida por plasma e com deposição de camada dura por PVD foi estudada nesta tese, com ênfase à comparação entre as técnicas de nitretação por PIII e PN como intermediárias à deposição de revestimento AlCrN por PVD.

A nitretação desse aço por PN e PIII em condições similares de temperatura, atmosfera e tempo de nitretação resultou em superfícies com microestruturas diferentes, mas com propriedades mecânicas similares. As superfícies obtidas por PIII tiveram menor espessura e menor formação de compostos na superfície ao comparar com as superfícies obtidas por PN.

O processo de deposição por PVD gerou a decomposição da camada de compostos, levando à formação de martensita pobre em nitrogênio tanto para o material nitretado por PIII quanto por PN. A condição de PIII + PVD teve menor influência dessa fase devido sua menor quantidade de nitretos superficial que da condição PN + PVD.

Foi possível observar uma boa concordância entre as espessuras da camada de PVD observadas por microscopia e a profundidade de penetração de raios X. Esse resultado reforça a validade das equações de profundidade de penetração obtidas, mas demanda de investigações futuras para verificar se outros materiais obedecem à mesma relação.

A modificação de superfície por PIII + PVD apresenta desempenho ligeiramente melhor que o tratamento combinado PN + PVD no quesito de resistência ao desgaste, o que pode ser atribuído à menor quantidade de nitretos na superfície o que, por sua vez, resulta em taxas menores de decaimento dessas fases na interface e formação de martensita pobre em nitrogênio.

8. TRABALHOS FUTUROS

Alguns tópicos encontrados durante este trabalho ainda necessitam de estudos posteriores, sendo eles:

- Nitretação por plasma flutuante, que consiste na nitretação da amostra eletricamente isolada na câmara de plasma. Este trabalho já está em andamento, com a investigação da nitretação por plasma flutuante do aço 316L, assim como análises extras do aço H13. Esta condição pode permitir a criação de superfícies menos rugosas, facilitando análises como nanoindentação e EBSD.
- Investigação da martensita pobre em nitrogênio através de remoção da camada de PVD por sputtering, verificando suas propriedades e, se abaixo dela, encontra-se ainda a camada nitretada.
- Ensaio de risco com carga variando de acordo com a norma ASTM C1624, que fornece resultados quantitativos sobre início de falha e falhas catastróficas.
- Medidas complementares para corroboração dos resultados, como medida de tensão residual, calotest e teste de adesão Rockwell.
- Comparação da profundidade média de penetração de raios X com outros materiais com revestimento para verificação da aplicabilidade das equações obtidas.

9. DIFICULDADES ENCONTRADAS

O CLABMU/UEPG dispõe da maioria dos equipamentos que foram cruciais para o desenvolvimento desta tese. No entanto, o difratômetro de raios X esteve fora de uso por vários meses, necessitando de reparos, e o nanoindentador permaneceu fora de uso por quase três anos devido à manutenção que foi realizada no exterior. Restou-nos buscar alternativas em equipamentos equivalentes disponíveis em Grupos de Pesquisa parceiros.

Para mitigar a interferência deste problema nos resultados da tese, tomou-se o cuidado de que cada análise empregasse um único equipamento, de modo a não se utilizar dados obtidos em máquinas diferentes, ainda que isso exigisse repetição de medidas. Por exemplo, os difratogramas de raios X do capítulo 5 foram todos realizados na PUC-PR, enquanto os difratogramas do capítulo 6 foram todos realizados no CLABMU/UEPG.

10. REFERÊNCIAS

ASSMAN, Andre. **Aço duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica por imersão em plasma e descarga luminosa: propriedades mecânicas e tribológicas**. Dissertação—Ponta Grossa, Brasil: UEPG, 2011.

BAEK, Woon-Seung *et al.* The effect of Ti ion bombardment on the interfacial structure between TiN and iron nitride. **Thin Solid Films**, v. 323, n. 1–2, p. 146–152, jun. 1998.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. 6. ed. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990.

CHUPROSKI, Rafael F. *et al.* Controlling plasma-based surface modifications of an austenitic alloy by thermochemical and athermal diffusions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, abr. 2024.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2014.

DA SILVA, L. L. G. *et al.* Effects of the high temperature plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen in AISI H13 steel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 17, p. 5989–5997, 2008.

DALKE, Anke *et al.* Microstructure and adhesion characteristics of duplex coatings with different plasma-nitrided layers and a Cr-Al-Ti-B-N physical vapor deposition coating. **Engineering Reports**, v. 4, n. 7–8, 1 jul. 2022.

DE OLIVEIRA, Willian R. *et al.* On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 2018.

DE OLIVEIRA, Willian R.. **Influência dos Parâmetros de Implantação Iônica por Imersão em Plasma na Eficiência da Nitretação do Aço Inoxidável Super Duplex**. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física)—Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.

DEIRMINA, Faraz *et al.* Heat treatment and properties of a hot work tool steel fabricated by additive manufacturing. **Materials Science and Engineering A**, v. 753, n. January, p. 109–121, 2019.

DEMIR, Halil; GÜNDÜZ, Süleyman; ERDEN, Mehmet Akif. Influence of the heat treatment on the microstructure and machinability of AISI H13 hot work tool steel. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 95, n. 5–8, p. 2951–2958, 2018.

DING, Rengen *et al.* Failure analysis of H13 steel die for high pressure die casting Al alloy. **Engineering Failure Analysis**, v. 124, n. December 2020, p. 105330, 2021.

DOI, H. *et al.* A systematic investigation of elastic moduli of Wc-Co alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 5, p. 1417–1425, 1 maio 1970.

FERNANDES, F. A. P. *et al.* On the wear and corrosion of plasma nitrided AISI H13. **Surface and Coatings Technology**, v. 381, n. November 2019, p. 125216, 2020.

FISCHER-CRIPPS, Anthony C. **Nanoindentation**. New York, NY: Springer New York, 2004.

FU, Qixuan *et al.* Improved tribo-corrosion performance of duplex treatment on H13 steel by plasma nitriding and CrAlN coating. **Surfaces and Interfaces**, v. 56, 1 jan. 2025.

GUANGHUA, Yan *et al.* Effects of heat treatment on mechanical properties of H13 steel. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 52, n. 7–8, p. 393–395, 2010.

GUDMUNDSSON, Jon Tomas; ANDERS, André; VON KEUDELL, Achim. **Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance. Plasma Sources Science and Technology** Institute of Physics, 1 ago. 2022.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-Ray-Interactions--Photoabsorption--Scattering--Transmission--and-Reflection-at-E---50-30-000-eV--Z---1-92. **Atomic data and nuclear data tables**, v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.

HOY, R.; SLOOF, W. G.; JANSSEN, G. C. A. M. Hard dense CrN_x coatings on three-dimensional objects. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2–3, p. 215–222, 23 fev. 2004.

HUBBELL, J.H. AND SELTZER, S.M. (2004), Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4). [Online] Available: <<http://physics.nist.gov/xaamdi>> Acesso em 25 de outubro de 2025. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

JACOBSEN, S. D. *et al.* Depth distribution of martensite in plasma nitrided AISI H13 steel and its correlation to hardness. **Surface and Coatings Technology**, v. 270, p. 266–271, 2015.

JACOBSEN, S. D. *et al.* Influence of current density on phase formation and tribological behavior of plasma nitrided AISI H13 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 286, p. 129–139, 2016.

JOHNSON, K. L. **Contact Mechanics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1985.

KOHLI, Asaf Hanief; HANIEF, Mohd; JAGOTA, Vishal. The Role of Plasma Nitriding on Pre-Austenitized AISI H13 Tool Steel Performance. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series D**, 2025.

KURELO, Bruna C. E. S. *et al.* Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 403–414, 2015.

KURELO, Bruna C. E. S. *et al.* Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 351, p. 29–41, 15 out. 2018a.

KURELO, Bruna C. E. S. *et al.* Surface mechanics and wear resistance of supermartensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, p. 199–209, 15 nov. 2018b.

KURELO, Bruna C. E. S.. **Estudo do Comportamento Tribo-Mecânico e da Resistência à Corrosão de Superfícies Nitretadas de Aços Inoxidáveis Aplicados na Indústria do Petróleo e Gás**. Tese (Doutorado em Ciências/Física)—Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2019.

LIEBERMAN, M. A. Fundamentals of plasma and sheaths. *In*: ANDERS, André (Org.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000. p. 29–123.

MANOVA, D.; LUTZ, J.; MÄNDL, S. Sputtering effects during plasma immersion ion implantation of metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 2875–2880, jun. 2010.

MANOVA, D. *et al.* Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 81–90, 2017.

MATOSSIAN, Jesse *et al.* Design of a PIII&D processing chamber. *In*: ANDERS, André (Org.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2000. p. 343–379.

MIYAMOTO, Junji; ABRAHA, Petros. The effect of plasma nitriding treatment time on the tribological properties of the AISI H13 tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 15–21, 15 out. 2019.

MIYAMOTO, Junji; TOKUNO, Kazushige; HAGINO, Masahiro. Effect of sputtered Fe on the plasma nitriding mechanism of AISI H13 tool steel using electron-beam-excited plasma. **ISIJ International**, v. 61, n. 11, p. 2805–2812, 2021.

MUHAMMED, Musa *et al.* A Comprehensive Review of Cathodic Arc Evaporation Physical Vapour Deposition (CAE-PVD) Coatings for Enhanced Tribological Performance. **Coatings**, 1 mar. 2024.

OERLIKON BALZERS. **Arc Evaporation**. Disponível em: <<https://www.oerlikon.com/balzers/global/en/portfolio/surface-technologies/pvd-processes/>>. Acesso em: 01 mai. 2025.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 3 jan. 2004.

ÖZKAN, Doğuş *et al.* Effect of AISI H13 Steel Substrate Nitriding on AlCrN, ZrN, TiSiN, and TiCrN Multilayer PVD Coatings Wear and Friction Behaviors at a Different Temperature Level. **Materials**, v. 16, n. 4, 1 fev. 2023.

PASTUKH, I. M. Energy model of glow discharge nitriding. **Technical Physics**, v. 61, n. 1, p. 76–83, 2016.

PELEGRI, Assimina A.; HUANG, Xiaoqin. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 147–155, jan. 2008.

PINTAUDE, Giuseppe. Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion. *In: Tribology - Fundamentals and Advancements. [S.l.]: InTech, 2013.*

PIRES, L. F.; DE SOUZA, G. B. Radiation shielding properties of materials used in the aeronautical industry. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 235, 1 out. 2025.

SAHA, Ranjana; NIX, William D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, 2002.

SAKLAKOĞLU, Nurşen. Characterization of surface mechanical properties of H13 steel implanted by plasma immersion ion implantation. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1–3, p. 367–373, 2007.

SHAMIM, M. M. *et al.* Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 9, p. 4756–4759, 1991.

SINHA, Anil Kumar; WU, Chengjian; LIU, Guoquan. Steel Nomenclature. *In: TOTTEN, George E. (Org.). Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2. ed. [S.l.]: CRC Press, 2006. p. 1–89.*

SLACK, G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 34, n. 2, p. 321–335, jan. 1973.

SOUZA, Gelson Biscaia de *et al.* Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159–163, 2006.

Specification for Tool Steels Alloy. West Conshohocken, PA ASTM International, , 1 set. 2022. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?A681-08R22>>

SUN, Y.; BELL, T. Combined plasma nitriding and PVD treatments. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 70, n. pt 1, p. 38–44, 1992.

TORRES, Ricardo D. *et al.* Influence of the nitriding and TiAlN/TiN coating thickness on the sliding wear behavior of duplex treated AISI H13 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1381–1385, 25 nov. 2010.

VALADÃO, Guilherme M. *et al.* Strengthening of Ti Nb alloys surfaces by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 497, p. 131723, fev. 2025.

WENCHANG, Wang; WEN, Zhao; DEJUN, Kong. High-temperature tribological behaviours of H13 hot work mould steel by low-temperature plasma nitriding process: Comportements tribologiques à haute température de l'acier à moules pour travail à chaud H13 par procédé de nitruration plasma à basse température. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 62, n. 1, p. 58–70, 2023.

WILLIAMS, John A.; DWYER-JOYCE, Rob S. Contact Between Solid Surfaces. *In*: BHUSHAN, Bharat (Org.). **Modern Tribology Handbook, Two Volume Set**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2000. v. 1.

XIAO, Baijun *et al.* Mechanical, oxidation, and cutting properties of AlCrN/AlTiSiN nano-multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 433, 15 mar. 2022.

X-RAY attenuation length. Disponível em: <https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html>. Acesso em: 05 mai. 2025.

ZAGONEL, L. F. *et al.* Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1–2, p. 452–457, 2006.

ZAGONEL, L. F.; FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F. In situ photoemission electron spectroscopy study of nitrogen ion implanted AISI-H13 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2566–2570, 2005.

ZHANG, P.; LI, S. X.; ZHANG, Z. F. General relationship between strength and hardness. **Materials Science and Engineering: A**, v. 529, n. 1, p. 62–73, 2011.

ZHOU, Liangcai; HOLEC, David; MAYRHOFER, Paul H. First-principles study of elastic properties of cubic Cr $1-x\text{Al}_x\text{N}$ alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 4, 28 jan. 2013.