



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

NITRETAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA DE AÇOS  
AISI M2, AISI D2 E AISI D6

JORDAN NELSON SOARES CARNEIRO  
NATAL - RN, 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

NITRETAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA DE AÇOS  
AISI M2, AISI D2 E AISI D6

JORDAN NELSON SOARES CARNEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**, orientado pela Profa. Dra. Michelle Cequeira Feitor.

NATAL – RN

2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Carneiro, Jordan Nelson Soares.

Nitretação eletrolítica a plasma de aços AISI M2, AISI D2 e AISI D6 / Jordan Nelson Soares Carneiro. - 2022.  
75 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Natal, RN, 2022.

Orientadora: Profa. Dra. Michelle Cequeira Feitor.

1. Nitretação eletrolítica - Dissertação. 2. Aços-ferramenta - Dissertação. 3. Engenharia de Superfície - Dissertação. I. Feitor, Michelle Cequeira. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.785.53

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por seu eterno amor, aos meus pais Antônio Nelson e Severina Soares, por todo apoio, carinho e compreensão e aos meus irmãos Jairo Rodrigo e Ana Priscilla por estarem sempre ao meu lado.

## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus, por toda força e ajuda recebida ao longo da minha vida;

Aos meus pais Antônio Nelson e Severina Soares e aos meus irmãos Jairo Rodrigo e Ana Priscilla;

Aos meus orientadores Michelle Cequeira, Thercio Henrique e Ivan Alves pelas orientações;

A CAPES pelo apoio financeiro;

A banca examinadora;

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos (LAMMEN) pelas análises e processamentos realizados;

A Luciano, Bruna e Maxwell do LabPlasma (UFRN) pelos ensaios realizados. E aos demais integrantes do laboratório que de alguma forma ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Pois toda carne é como a erva, e toda a sua glória, como a flor da erva; seca-se a erva, e cai a sua flor; a palavra do Senhor, porém, permanece para sempre”.

1 Pedro 1:24-25

Carneiro, J. N. S. **Nitreção eletrolítica a plasma de aços AISI M2, AISI D2 e AISI D6**. 2022. 75 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

## **Resumo**

Na indústria metal-mecânica onde os aços-ferramenta são usados na fabricação de diversos componentes, o aprimoramento superficial desempenha um papel vital para garantir um bom desempenho e a durabilidade dos mesmos. Nesse sentido, a engenharia de superfície se destaca com a aplicação de filmes superficiais que permitem aprimorar as propriedades superficiais dos metais, destacando-se a nitreção a plasma eletrolítico (NPE) que compreende diversas técnicas de nitreção na qual se introduz nitrogênio na superfície de um material. Portanto, neste trabalho, buscou-se investigar os efeitos da técnica de NPE em amostras de aços-ferramenta das séries D e M com o objetivo de analisar as características das camadas nitretadas produzidas com diferentes parâmetros de tratamento. Para tanto, amostras de aços-ferramenta AISI D2, D6 e M2 foram nitretadas utilizando-se uma solução aquosa de ureia  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (400 g/l) com cloreto de amônio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g/l) e PEG1500 (10 g/l) em diferentes tempos de tratamento, a saber : 5 e 10 minutos nas polaridades anódica e catódica. E a fim de alcançar os objetivos deste trabalho, após a NPE, as amostras foram caracterizadas quanto à microdureza superficial e de perfil através de ensaios de microdureza Vickers. A topografia dos revestimentos e a sua espessura foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição de fases foi identificada por Difração de Raios-X (DRX) e a rugosidade superficial pelo parâmetro Ra. Os resultados obtidos mostraram que os revestimentos produzidos por NPE catódico apresentaram boa aderência ao substrato e, em geral, propriedades superiores aos obtidos por NPE anódico. Quando nitretada em polaridade catódica, as amostras possuíram uma camada de compostos constituída pelos nitretos  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ ,  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\text{CrN}$ , com microdureza superficial superior ao do substrato e cuja espessura média aumentou com o tempo de tratamento. Porém, a rugosidade da superfície também aumentou. Apesar disso, a metodologia empregada fornece uma maneira prática e objetiva de modificar a superfície dos aços-ferramenta (séries D e M) e de obter melhores propriedades superficiais para aplicações industriais.

Palavras-chave: aços-ferramenta, nitreção a plasma eletrolítico, engenharia de superfície

Carneiro, J. N. S. **Plasma electrolytic nitriding of AISI M2, AISI D2 and AISI D6 steels**. 2022. 75 p. Master's Dissertation in Mechanical Engineering - Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

## **Abstract**

In the metal-mechanical industry where tool steels are used in the manufacture of various components, surface improvement plays a vital role in ensuring their good performance and durability. In this sense, surface engineering stands out with the application of surface films that allow improving the surface properties of metals, especially electrolytic plasma nitriding (NPE), which comprises several nitriding techniques in which nitrogen is introduced into the surface of a material. Therefore, in this work, we sought to investigate the effects of the NPE technique on D and M series tool steel samples in order to analyze the characteristics of the nitrided layers produced with different treatment parameters. For this purpose, samples of AISI tool steels D2, D6 and M2 were nitrided using an aqueous solution of urea  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (400 g/l) with ammonium chloride  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g/l) and PEG1500 (10 g/l) at different treatment times, namely: 5 and 10 minutes in anodic and cathodic polarities. And in order to achieve the objectives of this work, after NPE, the samples were characterized in terms of surface and profile microhardness through Vickers microhardness tests. The topography of the coatings and their thickness were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The phase composition was identified by X-Ray Diffraction (XRD) and the surface roughness by the Ra parameter. The results obtained showed that the coatings produced by cathodic NPE showed good adhesion to the substrate and, in general, superior properties to those obtained by anodic NPE. When nitrided in cathodic polarity, the samples had a layer of compounds constituted by the nitrides  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ,  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  and CrN, with surface microhardness superior to that of the substrate and whose average thickness increased with the treatment time. However, the surface roughness also increased. Despite this, the methodology used provides a practical and objective way to modify the surface of the tool steels (D and M series) and to obtain better surface properties for industrial applications.

Keywords: tool steels, plasma electrolytic nitriding, surface engineering

## Lista de Ilustrações

Figura 1 – Esquema do aparato experimental comumente utilizado para o processo de NPE com detalhes da formação do envelope de vapor gasoso ao redor da amostra e da descarga de plasma na interface metal/eletrólito.....	5
Figura 2 – Representação esquemática dos processos superficiais de oxidação, dissolução e saturação com nitrogênio durante a NPE anódico no aço .....	8
Figura 3 – Espessura da camada modificada (1) e camada de óxido (2) após NPE anódico por 5 min a 750°C para diferentes concentrações de (a) cloreto de amônio com 10% de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ e (b) nitrato de amônio com 10% de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	11
Figura 4 – Distribuição de microdureza na camada modificada após NPE anódico por 5 min a 750 °C para diferentes concentrações de (a) cloreto de amônio com 10% de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ e (b) nitrato de amônio com 10% de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	12
Figura 5 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio nas camadas modificadas após NPE anódico por 5 min a 750 °C para diferentes concentrações de cloreto de amônio .....	12
Figura 6 – Micrografias ópticas das camadas nitretadas obtidas após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de água de amônia (a) 40%, (b) 50%, (c) 60% e (d) 70% .....	14
Figura 7 – A curva de variação da espessura da camada sob diferentes concentrações de água de amônia: (a) camada nitretada; (b) camada branca e camada de difusão.....	15
Figura 8 – Perfis de microdureza da superfície para o interior da amostra de aço 38CrMoAl após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de solução de amônia .....	16
Figura 9 – Padrões de DRX das amostras de aço 38CrMoAl antes e após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de água de amônia.....	17
Figura 10 – Imagens de MEV da seção-transversal das amostras nitretadas a plasma eletrolítico catódico por 10 minutos a 190 V nas soluções (a) A, (b) B, (c) C e (d) D .....	18
Figura 11 – Padrões de DRX das amostras não-tratada e tratada nas soluções A, B, C e D....	19

Figura 12 – Curvas de dureza x profundidade das amostras tratadas nas soluções A, B, C e D .....	20
Figura 13 – Esquema ilustrando a ligação do filme de gás à interface metal/eletrólito sem adição de PEG2000 (imagem à esquerda) e com a adição de PEG2000 (imagem à direita) ...	21
Figura 14 – Curvas densidade de corrente <i>versus</i> tensão ( $i_c$ vs $V$ ) dos três experimentos para investigar o aumento da energia de nitretação na NPE catódico.....	21
Figura 15 – Morfologia da seção-transversal das amostras de aço inoxidável 316L obtida dos três experimentos para focar a energia de nitretação: (a) I: amostra sem qualquer pré- tratamento; (b) II: cinco superfícies da amostra foram seladas; (c) III: PEG2000 foi adicionado à solução.....	22
Figura 16 – Imagem de MEV da seção-transversal da superfície do aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico a 750 °C por 5 minutos em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%): (1) camada superficial de óxido, (2) camada nitreto-martensita, (3) camada martensita-ferrita, e (4) estrutura inicial ferrita-perlita .....	23
Figura 17 – Padrões de DRX das camadas superficiais das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	24
Figura 18 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio (a) e oxigênio (b) das camadas modificadas das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	25
Figura 19 – Espessura da camada modificada (1) e camada de óxido (2) das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	26
Figura 20 – Distribuição de microdureza na camada modificada das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	27

Figura 21 – Distribuição de microdureza na camada modificada das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de têmpera. A temperatura de saturação foi de 750°C .....	27
Figura 22 – Rugosidade superficial das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) antes e após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	28
Figura 23 – Rugosidade superficial das amostras de aço de baixa liga (0,4% C, 1% C) antes e após NPE anódico em uma solução de nitrato de amônio (5%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento .....	29
Figura 24 – Padrões de DRX das camadas superficiais das amostras de aço de baixa liga 40Cr antes e após a NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento .....	29
Figura 25 – Imagem de MEV da seção-transversal da superfície das amostras de aço de baixa liga 40Cr após a NPE anódico a 750 °C por 2 min (a), 5 min (b), e 10 min (c); 1 – camada modificada, 2 – estrutura martensita-ferrita .....	30
Figura 26 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio da camada modificada das amostras de aço de baixa liga 40Cr após a NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento .....	31
Figura 27 – Distribuição da microdureza na camada modificada das amostras de aço de baixa liga (0,4% C, 1% Cr) após NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento .....	31
Figura 28 – Rugosidade superficial das amostras de aço de baixa liga 40Cr antes e após NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento.....	32
Figura 29 – Variação da rugosidade superficial das amostras de R6M5 com o tempo de NPE catódico a 550 °C em solução aquosa contendo 20% de carbamida e 10% de carbonato de sódio .....	33
Figura 30 – Organograma esquemático para os procedimentos metodológicos .....	34
Figura 31 – Desenho esquemático do aparato experimental usado neste trabalho. Representação de apenas um reator de plasma eletrolítico (a) e ilustração do equipamento (b) .....	36

Figura 32 – Imagem comparativa do aspecto visual das amostras: (a) D2A10 e (b) D2C10 ..	40
Figura 33 – MEV (1000x) da superfície das amostras: a) D2ST, b) D6ST, c) M2ST, d) D2A5, e) D6A5, f) M2A5, g) D2A10, h) D6A10 e i) M2A10 .....	41
Figura 34 – MEV (1000x) da superfície das amostras: a) D2C5, b) D6C5, c) M2C5, d) D2C10, e) D6C10 e f) M2C10 .....	42
Figura 35 – MEV (2000x) de perfil das amostras: a) D2A5, b) D6A5, c) M2A5, d) D2A10, e) D6A10 e f) M2A10 .....	43
Figura 36 – MEV (2000x) de perfil das amostras: a) D2C5, b) D6C5, c) M2C5, d) D2C10, e) D6C10 e f) M2C10.....	44
Figura 37 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI D2 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades.....	46
Figura 38 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI D6 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades.....	47
Figura 39 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI M2 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades.....	48
Figura 40 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades .....	49
Figura 41 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D6 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades .....	50
Figura 42 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI M2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades .....	51

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação AISI dos aços-ferramenta e suas ligas.....	3
Tabela 2 – Rugosidade superficial antes e após NPE anódico por 5 minutos a 750 °C para diferentes concentrações de nitrato de amônio (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) e cloreto de amônio (NH <sub>4</sub> Cl). Onde: <i>Ra</i> é média aritmética da rugosidade superficial, <i>Rz</i> é a profundidade da rugosidade superficial e <i>Rt</i> é a altura total do perfil da rugosidade.....	13
Tabela 3 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada nitretada .....	18
Tabela 4 – Composição química nominal (% massa) dos aço utilizados como amostras.....	35
Tabela 5 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada de compostos das amostras após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades .....	45
Tabela 6 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da rugosidade superficial das amostras antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades .....	52

## Lista de abreviaturas e siglas

AISI	American Iron and Steel Institute
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPC	Nitretação a plasma convencional
NPE	Nitretação a plasma eletrolítico
NPGC	Nitretação a plasma em gaiola catódica
Ra	Parâmetro de rugosidade média
D2A5	Aço AISI D2 nitretado por 5 minutos em polaridade anódica
D2A10	Aço AISI D2 nitretado por 10 minutos em polaridade anódica
D2C5	Aço AISI D2 nitretado por 5 minutos em polaridade catódica
D2C10	Aço AISI D2 nitretado por 10 minutos em polaridade catódica
D2ST	Aço AISI D2 sem tratamento
D6A5	Aço AISI D6 nitretado por 5 minutos em polaridade anódica
D6A10	Aço AISI D6 nitretado por 10 minutos em polaridade anódica
D6C5	Aço AISI D6 nitretado por 5 minutos em polaridade catódica
D6C10	Aço AISI D6 nitretado por 10 minutos em polaridade catódica
D6ST	Aço AISI D6 sem tratamento
M2A5	Aço AISI M2 nitretado por 5 minutos em polaridade anódica
M2A10	Aço AISI M2 nitretado por 10 minutos em polaridade catódica
M2C5	Aço AISI M2 nitretado por 5 minutos em polaridade catódica
M2C10	Aço AISI M2 nitretado por 10 minutos em polaridade catódica
M2ST	Aço AISI M2 sem tratamento

## Sumário

1	Introdução .....	1
1.1	Objetivo geral .....	2
1.2	Objetivos específicos .....	2
2	Revisão Bibliográfica .....	3
2.1	Aços-ferramenta .....	3
2.1.1	Aços para ferramentas de trabalho a frio.....	4
2.1.2	Aços rápidos .....	4
2.2	Nitretação a plasma eletrolítico (NPE).....	5
2.2.1	O processo de NPE.....	6
2.2.2	Fatores que influenciam nos revestimentos produzidos por NPE.....	9
2.2.2.1	Influência da composição do eletrólito .....	9
2.2.2.1.1	Influência dos compostos do eletrólito.....	9
2.2.2.1.2	Influência da concentração dos compostos do eletrólito.....	10
2.2.2.2	Influência de aditivos .....	20
2.2.2.3	Influência da temperatura de tratamento .....	23
2.2.2.4	A influência do tempo de tratamento .....	29
3	Materiais e Métodos .....	34
3.1	Materiais utilizados .....	35
3.2	Obtenção das amostras .....	35
3.3	Preparação metalográfica .....	35
3.4	Tratamento de NPE .....	36
3.4.1	Aparato experimental .....	36
3.4.2	Solução eletrolítica .....	36
3.4.3	Polaridade, tempo de tratamento e corrente de trabalho .....	37
3.4.4	Detalhes do tratamento de NPE.....	37
3.5	Análise e caracterização das amostras.....	38

3.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.5.2 Análise de microdureza superficial e de perfil.....	39
3.5.3 Análise de Difração de Raios-X (DRX).....	39
3.5.4 Análise da rugosidade superficial.....	39
4 Resultados e Discussões.....	40
4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
4.1.1 Morfologia da superfície .....	41
4.1.2 Morfologia de perfil .....	43
4.1.3 Espessura de camada .....	45
4.2 Difração de Raios-X (DRX).....	46
4.3 Microdureza das amostras .....	49
4.4 Rugosidade superficial .....	52
5 Conclusões.....	54
6 Referências .....	55

## 1 Introdução

Os aços para ferramentas de trabalho a frio (série D) e os aços rápidos (série M) são empregados na indústria metal-mecânica na fabricação de ferramentas para estampagem, puncionamento e corte entre outras aplicações devido a sua alta resistência ao desgaste e baixo custo (COSTA et al., 2021). Apesar de resistentes, essas ferramentas nem sempre estão aptas a suportar as condições de serviço a que serão sujeitas (PRAXEDES et al., 2016) e, por isso, geralmente apresentam problemas de desgaste e corrosão que ocorre apenas em suas superfícies (NIE et al., 2005), afetando assim sua durabilidade e desempenho. Nesse sentido, a engenharia de superfície se destaca com a aplicação de filmes superficiais que permitem minimizar ou até mesmo eliminar tais problemas mediante o aprimoramento das propriedades dos metais (DAVIS, 2001), destacando-se a nitretação a plasma em gaiola catódica (NPGC) e a nitretação a plasma eletrolítico (NPE), que compreendem diversas técnicas de nitretação na qual se introduz nitrogênio na superfície de um material (BALLES et al., 2004).

A NPGC, evolução da técnica de nitretação a plasma convencional (NPC), é uma técnica que vem sendo utilizada para o aprimoramento de características de vários materiais (COSTA et al., 2021). Nesse processo, as amostras são mantidas no interior de uma gaiola metálica, isoladas eletricamente sobre uma pastilha de cerâmica, não estando, portanto, submetidas à interação direta com as partículas do plasma. Com isso, os inconvenientes inerentes ao método convencional, tais como: abertura de arco, efeito de cátodo oco e efeito de borda são eliminados (SOUSA, 2007). Adicionalmente, estudos mostram que essa técnica é eficaz no aumento da microdureza e resistência ao desgaste de diferentes aços (RIBEIRO, 2007; SOUSA, 2007; COSTA, 2019).

Contudo, apesar dos resultados positivos, o processo de NPGC, semelhante ao de NPC, necessita ser realizado em ambiente de vácuo para gerar o plasma, requerendo instrumentação dispendiosa e complexa. Além disso, o tempo efetivo de tratamento ainda é relativamente longo, cerca de 3 a 4 horas, em temperaturas na faixa de 450 a 500 ° C para aços-ferramenta das séries D e M (ABREU, 2018; COSTA et al., 2021; SOUSA et al., 2008; SOUSA et al., 2009). Nesse contexto, a técnica de NPE tem mostrado amplas perspectivas de aplicação, pois, trata-se de um método cujo processo de produção do plasma é conduzido em ambiente atmosférico, no qual as amostras são nitretadas em um eletrólito particular dentro de poucos minutos (BELKIN; KUSMANOV, 2017; DYAKOV et al., 2019; HUA et al., 2003; SILKIN; KUSMANOV, 2017; ZHANG et al., 2019). Adicionalmente, a dureza da superfície

adquirida é promissora bem como a sua resistência ao desgaste e à corrosão (ZHANG et al., 2019), mesclando assim os efeitos desejados com a modificação de superfícies, rapidez e baixo custo.

Portanto, neste trabalho, buscou-se investigar os efeitos da técnica de NPE em amostras de aços-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 utilizando-se uma solução aquosa de ureia  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (400 g/l) com cloreto de amônio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g/l) e PEG1500 (10 g/l) e variações de parâmetros do processo (tempo e polaridade) com o objetivo de analisar as características das camadas nitretadas produzidas em aços-ferramenta das séries D e M usando diferentes parâmetros de tratamento.

### **1.1 Objetivo geral**

Investigar os efeitos da técnica de nitretação a plasma eletrolítico (NPE) em aços-ferramenta das séries D e M usando diferentes parâmetros tratamento.

### **1.2 Objetivos específicos**

- Realizar tratamentos de NPE em amostras de aços-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 utilizando-se uma solução aquosa de ureia  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (400 g/l) com cloreto de amônio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 g/l) e PEG1500 (10 g/l) para diferentes tempos de tratamento (5 e 10 minutos) e polaridades (anódica e catódica);
- Analisar a morfologia e a espessura das camadas nitretadas;
- Analisar a microdureza superficial e de perfil das camadas nitretadas;
- Identificar as composições de fases das camadas nitretadas;
- Analisar a rugosidade superficial das camadas nitretadas.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aços-ferramenta

Denomina-se aço-ferramenta a família de aços comumente empregados na fabricação de ferramentas usadas para os diversos processos de conformação e corte da indústria metal-mecânica. São ligas ferrosas que contêm em sua composição química elementos como W, V, Cr, Mo, Si, Mn e Co adicionados ao sistema Fe-C em quantidades que irão depender das propriedades mecânicas desejadas, normalmente definidas pela solicitação que a ferramenta irá receber em trabalho, isto é, pela sua aplicação (MENDES, 2009).

Em razão da grande quantidade de ligas que podem ser formadas alterando-se os teores e os elementos químicos adicionados, as mesmas são classificadas de acordo com as suas características metalúrgicas principais ou campo de aplicação. A classificação dos aços-ferramenta segundo especificações da *American Iron and Steel Institute* (AISI) e suas ligas são indicadas na Tabela 1, onde as ligas são representadas por meio de uma letra que retrata de alguma forma o material, seguida de um ou dois números (CHIAVERINI, 1971).

Tabela 1 – Classificação AISI dos aços-ferramenta e suas ligas

Aplicação	Características	Série	Ligas
Aços para trabalho a frio	Temperáveis em óleo (Oil)	<b>O</b>	O1, O2, O6, O7
	Temperáveis ao ar (Air)	<b>A</b>	A2, A4, A6, A7, A8, A9, A10, A11
	Alto C, Alto Cr para matrizes (Dies)	<b>D</b>	D2, D3, D4, D5, D6, D7
Aços resistentes ao choque (Shock)	Médio carbono	<b>S</b>	S1, S2, S4, S5, S6, S7
Aços para trabalho a quente (Hot)	Ligados ao Cr, W e Mo	<b>H</b>	H10-19 ao Cr H20-39 ao W H40-59 ao Mo
Aços rápidos	Ligado ao tungstênio (Tungsten)	<b>T</b>	T1, T4, T5, T6, T8, T15
	Ligado ao molibdênio (Molibden)	<b>M</b>	M1, M2, M3, M7, M10, M33, M42, M50
Aços para moldes de plástico (Plastics)	Baixo carbono	<b>P</b>	P6, P20, P21
Especiais	Baixa liga (Low alloy)	<b>L</b>	L2, L6

Fonte: Adaptado de Mendes (2009, p.14)

Dentre os aços-ferramenta apresentados na Tabela 1, os aços para ferramentas de trabalho a frio da série D e os aços rápidos da série M são as categorias mais importantes, pois são empregados na indústria metal-mecânica na fabricação de ferramentas de estampagem, puncionamento e corte e outras aplicações onde são necessárias alta resistência ao desgaste e baixo custo (COSTA et al., 2021).

#### 2.1.1 Aços para ferramentas de trabalho a frio

Os aços para ferramentas de trabalho a frio podem ser de alta, média ou baixa liga e compreende as séries D, A e O respectivamente. Seus altos teores de carbono potencializam os valores de dureza, aumentando a resistência ao desgaste, enquanto que os elementos de liga presentes afetam a quantidade e a distribuição dos carbonetos na matriz, sendo esta a principal diferença entre eles (MESQUISTA, 2016).

Os aços da série D, por exemplo, possuem alto teor de carbono e alto teor de cromo, o que lhes confere elevada resistência ao desgaste (associada à presença de carbonetos de cromo) e baixíssima distorção no tratamento térmico, motivo esse pelo qual são chamados de aços “indeformáveis”. Dessa série, os aços AISI D2 e AISI D6 são os mais importantes (SOUSA et al., 2008; SOUSA et al., 2009), sendo utilizados em matrizes para estampagem, punções, feiras para trefilação, lâminas para corte a frio, centros para tornos, entre outros componentes (SILVA; MEI, 2006).

#### 2.1.2 Aços rápidos

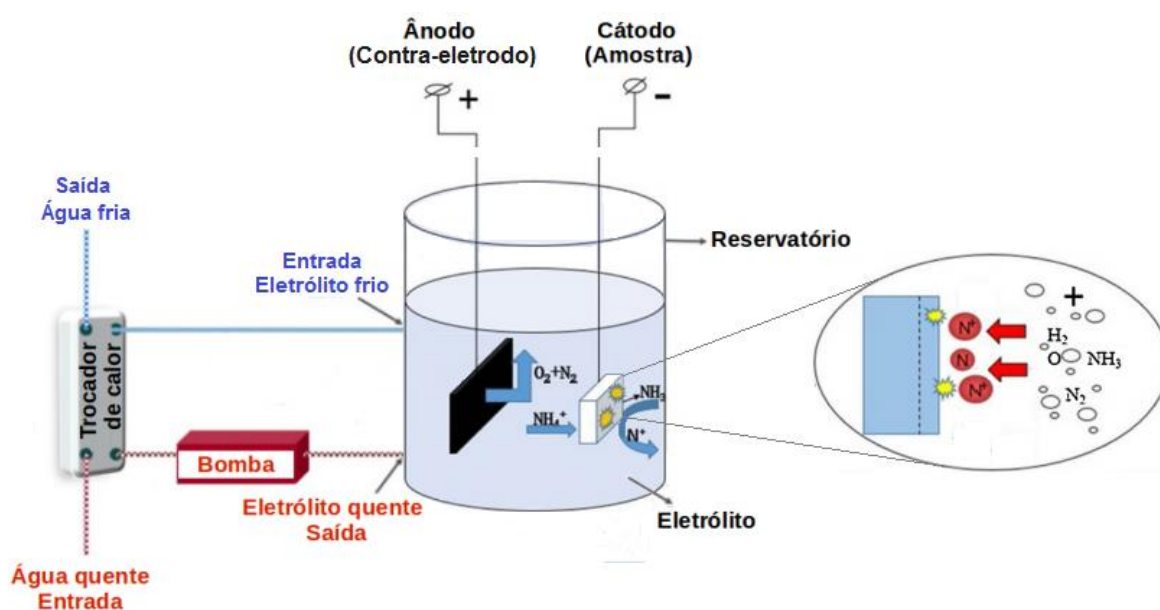
Os aços rápidos são assim chamados devido à capacidade que possuem de serem empregados em aplicações de usinagem em elevadas velocidades (CHIAVERINI, 2008). Estes, por sua vez, são divididos em dois grandes grupos: ao molibdênio (série M) e ao tungstênio (série T). Além desses, existem dois subgrupos com adição de cobalto, os do tipo W-Co e Mo-Co, que aumenta significativamente a resistência à perda de dureza (ROBERTS; KRAUSS; KENNEDY, 1998). Esses grupos são equivalentes no desempenho incluindo a capacidade de endurecimento, porém os da série M apresentam menor custo inicial (SILVA; MEI, 2006). Dessa série, o aço AISI M2 é o mais utilizado na indústria metal-mecânica devido às suas propriedades e desempenhos conceituados ao longo do tempo (COSTA et al., 2021), sendo usado na produção de ferramentas de corte de todos os tipos, tais como fresas, brocas, machos, alargadores e cossinetes, assim como em aplicações de trabalho a frio em razão da sua excelente tenacidade e resistência ao desgaste (CHIAVERINI, 2008).

## 2.2 Nitretação a plasma eletrolítico (NPE)

A nitretação a plasma eletrolítico (NPE) é uma nova tecnologia emergente da engenharia de superfícies. Essa técnica envolve dois fenômenos característicos: i) eletrólise, semelhante à galvanoplastia, porém com potenciais elétricos maiores (200-300 V) aplicados entre a amostra (eletrodo de trabalho) e um contra-eletródo mergulhados em um eletrólito particular contendo nitrogênio, e ii) formação de um envelope de vapor gasoso contínuo ao redor da amostra juntamente com uma descarga elétrica (ou seja, plasma), onde os íons e átomos de nitrogênio ativados existentes no plasma bombardeiam e se difundem na superfície da peça formando uma camada de nitreto sobre a mesma (JUMBAD et al., 2020; NIE et al., 2005).

A Figura 1 ilustra um esquema do aparato experimental comumente utilizado para o processo de NPE com detalhes da formação do envelope de vapor gasoso ao redor da amostra e da descarga de plasma na interface metal/eletrólito. O esquema possui um reservatório para o eletrólito, amostra (cátodo), contra-eletródo (ânodo), bomba, trocador de calor e fonte elétrica. O reservatório possui uma entrada e saída para circulação do eletrólito que é realizada por uma bomba, onde o eletrólito quente passa por um trocador de calor para resfriar e dessa forma controlar a temperatura do processo.

Figura 1 – Esquema do aparato experimental comumente utilizado para o processo de NPE com detalhes da formação do envelope de vapor gasoso ao redor da amostra e da descarga de plasma na interface metal/eletrólito



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2019, p.2632)

Comparado com os métodos convencionais de nitretação (a gás e em banho de sais) e a plasma, a principal vantagem da NPE é a rápida difusão do nitrogênio na superfície da peça (NIE et al., 2005), apresentando uma taxa de crescimento de 3-6  $\mu\text{m}/\text{min}$  no aço carbono, o que permite produzir uma camada nitretada relativamente espessa de 15-60  $\mu\text{m}$  após 5-10 min de tratamento. Adicionalmente, a dureza da superfície adquirida é promissora, bem como a sua resistência ao desgaste e à corrosão (ZHANG et al., 2019). Além disso, a relativa falta de restrições dimensionais e geométricas das peças fazem da NPE uma alternativa atraente e flexível para uso industrial (NIE et al., 2005).

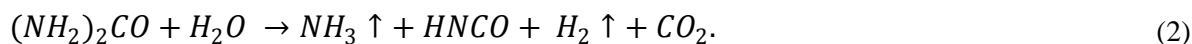
### 2.2.1 O processo de NPE

Durante o processo de NPE, não há diferença fundamental entre o seu mecanismo de saturação com nitrogênio e dos demais processos de nitretação comumente conhecidos (BELKIN; KUSMANOV, 2017), que possuem em comum a criação de nitrogênio atômico necessário para a formação da camada nitretada, mudando apenas o meio saturante. E que, de um modo geral, consistem nas seguintes etapas: i) formação de nitrogênio atômico como resultado das diversas reações químicas, ii) adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça e iii) difusão dos átomos adsorvidos desde a superfície para o interior da peça (ALVES JR, 2001).

No caso da NPE, o meio saturante é um envelope de vapor gasoso separando a solução eletrolítica e a amostra a ser nitretada, que surge no local de ebulição do eletrólito e é retido na densidade de corrente suficiente, onde a passagem de corrente através do envelope pode ser causada tanto por cargas elétricas quanto pela emissão de ânions do eletrólito em ebulição (BELKIN; KUSMANOV, 2017). Na literatura, são apresentadas algumas suposições sobre os possíveis mecanismos subjacentes à formação de nitrogênio atômico em um eletrólito e o seu transporte para a superfície em tratamento. Dentre elas, podemos destacar a hipótese apresentada por Zhang et al. (2019) para uma solução aquosa de ureia  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  e cloreto de amônio  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  por ser também o eletrólito utilizado neste trabalho.

Segundo os autores, na temperatura de ebulição da solução, as moléculas de ureia se decompõem com a formação de amônia  $(\text{NH}_3)$  e ácido isocianico  $(\text{HNCO})$ . Assim, as seguintes reações podem ocorrer na superfície da amostra:





Posteriormente, o ácido isociânico (HNCO) é oxidado (BELKIN; KUSMANOV, 2017):

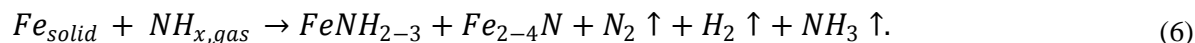


Logo, não apenas as moléculas de amônia adsorvidas, mas também as de ácido isociânico podem servir como uma fonte de nitrogênio atômico. Além disso, o sal de amônia ( $NH_4Cl$ ) é hidrolisado para hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), o qual também se dissocia e libera amônia (ZHANG et al., 2019):



Portanto, uma vez que dentre os produtos das reações, as moléculas de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) são coesas e difíceis de quebrar, os gases que participam da formação do plasma são principalmente  $H_2$  e  $NH_3$ .

Assim, supõe-se que, em baixos potenciais, os íons  $H^+$  são atraídos para o cátodo, onde estes são neutralizados formando hidrogênio. Em altos potenciais, no entanto, o plasma gerado pode conter outros íons, tais como:  $N^+$ ,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ , etc., aqui designados por  $NH_x$ , que também são acelerados em direção ao cátodo por um campo elétrico resultando em uma alta atividade de nitrogênio na sua superfície levando a difusão destes para o interior da peça para formar os nitretos de ferro, os quais podem surgir da seguinte reação (BELKIN; KUSMANOV, 2017):

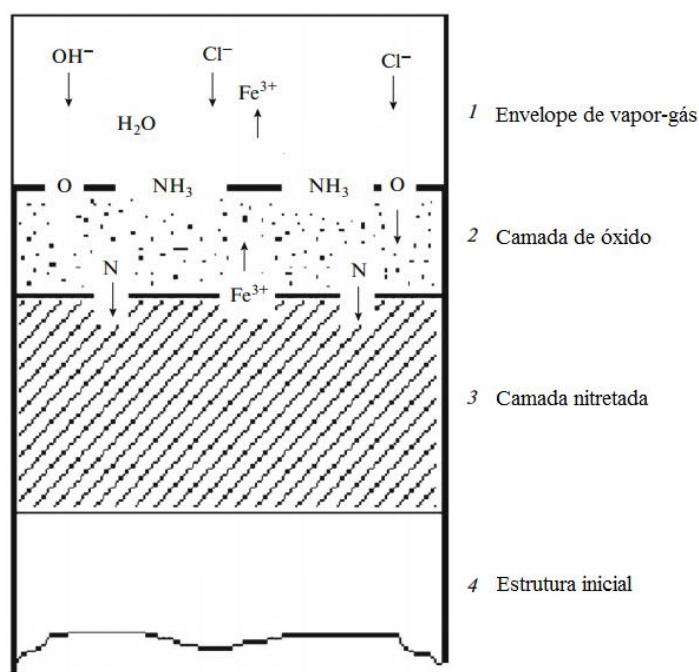


Adicionalmente, no processo de NPE, a polaridade da amostra (eletrodo de trabalho) desempenha um papel importante. Dessa forma, os processos são divididos em catódicos e anódicos, com suas vantagens e desvantagens (SILKIN; KUSMANOV, 2019). O processo é denominado catódico se a amostra funciona como cátodo, e é denominado anódico se esta funciona como ânodo (JUMBAD et al., 2020). Os processos catódicos são caracterizados por temperaturas de tratamento mais altas (até o superaquecimento da peça) e um aumento na rugosidade superficial devido à ação de cargas elétricas. Enquanto que os processos anódicos

se distinguem pelo fato de que a temperatura de aquecimento da peça não excede 1100 °C, a oxidação da superfície é mais acentuada e a rugosidade diminui devido à dissolução anódica (BELKIN; KUSMANOV, 2017).

Em particular, os processos de oxidação, dissolução anódica e adsorção de nitrogênio ocorrem simultaneamente na superfície da peça polarizada positivamente (ânodo), conforme ilustrado na Figura 2. A camada de óxido gerada tem poros consideráveis que promovem não só a dissolução do ânodo, mas também a adsorção de nitrogênio na sua superfície seguida por difusão na profundidade do material (BELKIN; KUSMANOV, 2017). A espessura da camada nitretada é determinada pela difusão de nitrogênio que depende da altura da camada superficial de óxido (uma vez que esta impede a difusão destes). A espessura da camada de óxido, por sua vez, é determinada pela competição entre os processos de dissolução anódica e oxidação do substrato de aço (BELKIN; KUSMANOV; SMIRNOV, 2016) que depende do modo de processamento e da concentração dos componentes do eletrólito (KUSMANOV et al., 2015), fato este que será discutido nas próximas seções, onde é sabido que um aumento na temperatura de tratamento intensifica a dissolução do ânodo e aumenta a espessura da camada de óxido (BELKIN; KUSMANOV, 2017).

Figura 2 – Representação esquemática dos processos superficiais de oxidação, dissolução e saturação com nitrogênio durante a NPE anódico no aço



Fonte: Adaptado de Belkin e Kusmanov (2017, p.268)

## 2.2.2 Fatores que influenciam nos revestimentos produzidos por NPE

As características dos revestimentos produzidos por NPE e as suas propriedades são influenciadas por diversos fatores, tais como: composição do eletrólito (HUA et al., 2013; KUSMANOV et al., 2015; SILKIN; KUSMANOV, 2019; ZHANG et al., 2019), aditivos (ZHANG et al., 2019), temperatura de tratamento (DYAKOV et al., 2019; KUSMANOV et al., 2015; KUSMANOV et al., 2016a; KUSMANOV et al., 2016b; SKAKOV et al., 2014) e tempo de tratamento (KUSMANOV et al., 2016a; SKAKOV et al., 2013; SKAKOV et al., 2014). A influência de cada um desses parâmetros nos revestimentos produzidos por NPE em aços são discutidos a seguir.

### 2.2.2.1 Influência da composição do eletrólito

O eletrólito apresenta-se como um dos fatores mais influentes no tratamento de NPE, pois este serve não apenas como fonte doadora de nitrogênio para formar a camada nitretada, mas também como meio para condução de corrente que completa o circuito. Além disso, a composição de fases, morfologia, espessura da camada modificada e as suas propriedades podem variar significativamente mudando os compostos (SILKIN; KUSMANOV, 2019) e/ou as concentrações destes na solução eletrolítica (HUA et al., 2013; KUSMANOV et al., 2015; ZHANG et al., 2019).

#### 2.2.2.1.1 Influência dos compostos do eletrólito

Alguns dos compostos comumente utilizados como fontes doadoras de nitrogênio nos tratamentos de NPE são ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) (NIE et al., 2005; PADERVAND; AMIRI; MOUSAVI KHOEI, 2019; SKAKOV et al., 2013; SKAKOV et al., 2014; SKAKOV; YERYGINA; SCHEFFLER, 2015; ZHANG et al., 2019; ZHUREROVA; RAKHADILOV; TABIEVA, 2019), nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (BELKIN; KUSMANOV; SMIRNOV, 2016; DYAKOV et al., 2019; KUSMANOV et al., 2015; KUSMANOV et al., 2016a; KUSMANOV et al., 2017; KUSMANOV et al., 2019; SILKIN; KUSMANOV, 2019), carbonato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) (ROY et al., 2007) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) (BELKIN; KUSMANOV; SMIRNOV, 2016; HUA et al., 2013; KUSMANOV et al., 2016b; SILKIN; KUSMANOV, 2019). Este último é adicionado ao eletrólito ou liberado no meio saturante por meio de reações, conforme discutido na seção 2.2.1, e evapora no envelope de vapor/gás seguido por adsorção na superfície da amostra e decomposição com a liberação de nitrogênio atômico que se difunde no substrato de aço (KUSMANOV et al., 2017).

Além disso, sais como cloreto de potássio (KCl) (JIN; HE; ZHAO, 2020), cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) (BELKIN; KUSMANOV; SMIRNOV, 2016; DYAKOV et al., 2019; KUSMANOV et al., 2015; KUSMANOV et al., 2016a; KUSMANOV et al., 2016b; KUSMANOV et al., 2017; KUSMANOV et al., 2019; SILKIN; KUSMANOV, 2019; ZHANG et al., 2020), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (SKAKOV et al., 2013; SKAKOV et al., 2014; SKAKOV; YERYGINA; SCHEFFLER, 2015; ZHUREROVA; RAKHADILOV; TABIEVA, 2019) e hidróxido de sódio (NaOH) (PADERVAND; AMIRI; MOUSAVI KHOEI, 2019) são normalmente adicionados ao eletrólito para aumentar a sua condutividade.

A influência dos compostos do eletrólito nos revestimentos produzidos por NPE em aços ainda não foi muito investigada. Contudo, alguns estudos mostram que maiores valores de rugosidade superficial são obtidos após NPE anódico em eletrólito a base de nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) do que em eletrólito com amônia (NH<sub>3</sub>) (SILKIN; KUSMANOV, 2019). Este fato está associado aos processos anódicos para o íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), uma vez que o oxigênio que é liberado no ânodo pela oxidação do íon nitrato promove o crescimento da camada de óxido, conforme a reação (KUSMANOV et al., 2015):

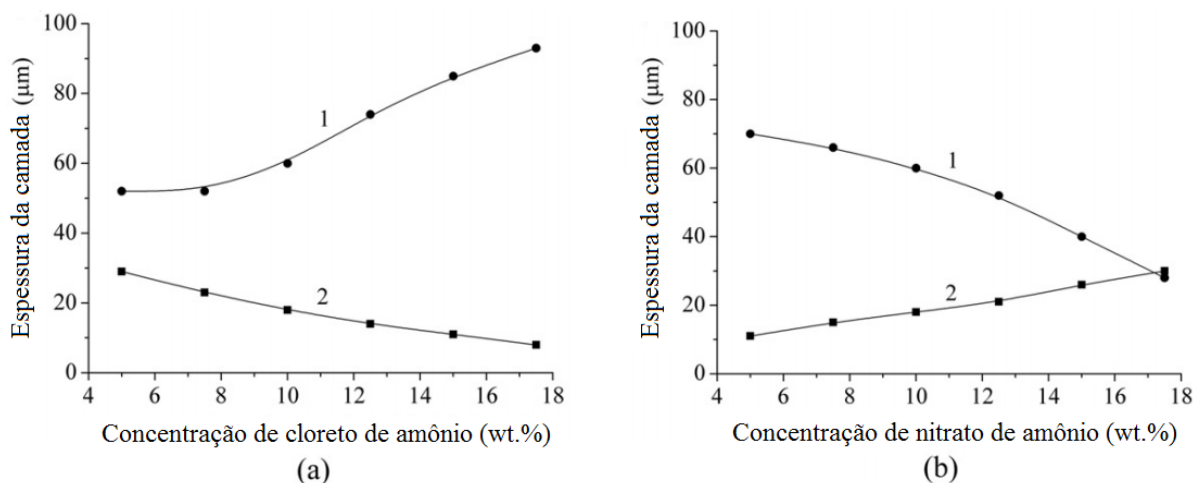


Essa característica da NPE anódico em eletrólito com amônia (isto é, uma oxidação mais fraca) comparado com eletrólito a base de nitrato de amônio também foi observada por Kusmanov et al. (2016a) em seu estudo com amostras de aço de baixa liga 40Cr. No entanto, como desvantagem do eletrólito a base de amônia tem-se o baixo recurso devido à sua rápida evaporação (KUSMANOV et al., 2015).

#### 2.2.2.1.2 Influência da concentração dos compostos do eletrólito

Kusmanov et al. (2015) investigaram a influência da concentração de nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) e de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) nos revestimentos produzidos por NPE anódico em amostras de aço de médio carbono (0,45% C). Os efeitos da concentração de cada um desses compostos na espessura das camadas modificada e de óxido obtidas após nitretação por 5 minutos a 750 °C são mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Espessura da camada modificada (1) e camada de óxido (2) após NPE anódico por 5 min a 750°C para diferentes concentrações de (a) cloreto de amônio com 10% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e (b) nitrato de amônio com 10% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$

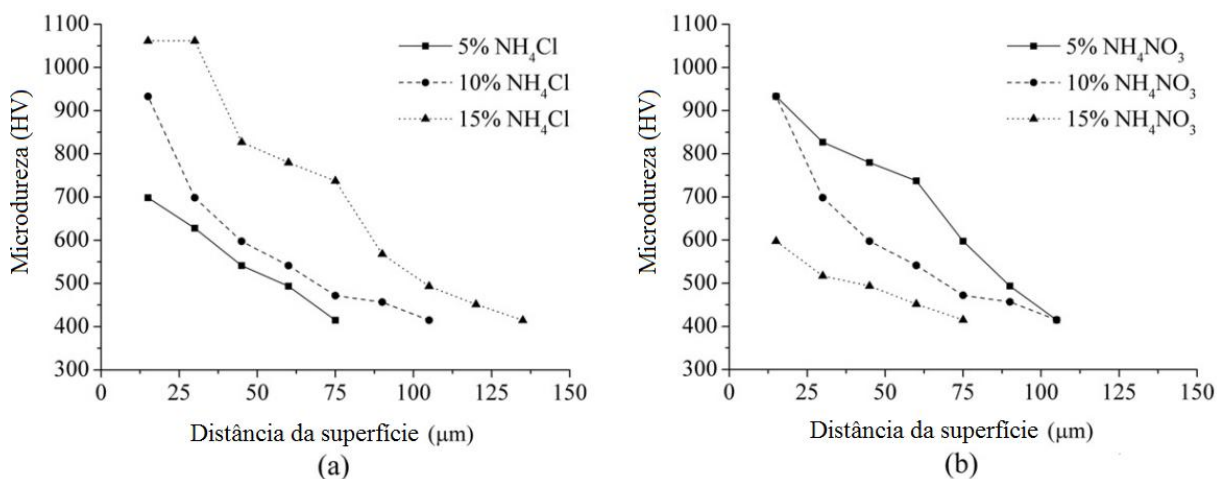


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p. 311)

Os resultados da investigação mostraram que o aumento na concentração de cloreto de amônio promoveu a redução da espessura da camada de óxido e aumentou a da camada modificada (Figura 3a). Por outro lado, o aumento no conteúdo de nitrato promoveu o efeito inverso, isto é, aumentou a espessura da camada de óxido e diminuiu a da camada modificada (Figura 3b). Esta regularidade confirma o efeito inibidor da camada de óxido na difusão de nitrogênio. Além disso, tal fato está associado com a diferença nos processos anódicos para o íon cloreto e o íon nitrato, pois conforme discutido na seção anterior, o oxigênio que é liberado no ânodo pela oxidação do íon nitrato promove o crescimento da camada de óxido (KUSMANOV et al., 2015).

A influência da concentração de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) na microdureza superficial da camada modificada é mostrada na Figura 4. A partir dos perfis de microdureza, nota-se na variação da concentração dos compostos eletrolíticos que o valor máximo de microdureza e largura da zona endurecida são correlacionados com a espessura da camada modificada.

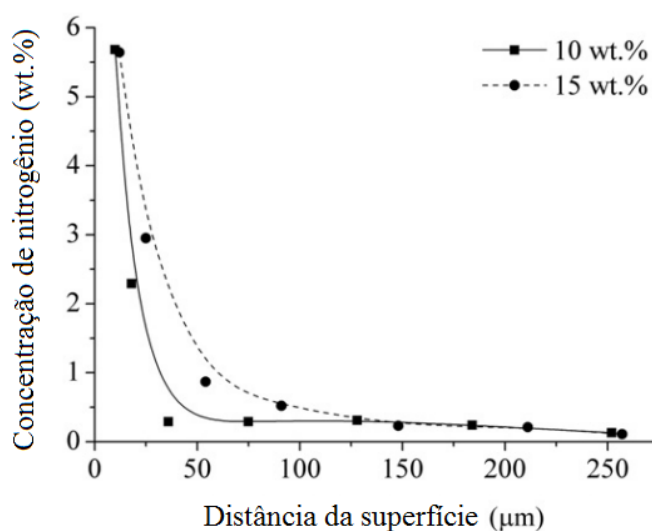
Figura 4 – Distribuição de microdureza na camada modificada após NPE anódico por 5 min a 750 °C para diferentes concentrações de (a) cloreto de amônio com 10% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e (b) nitrato de amônio com 10% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p. 312)

O melhor resultado foi obtido após NPE anódico em uma solução de 10% de nitrato de amônio com 15% de cloreto de amônio (Figura 4a). Tal fato foi atribuído ao aumento na concentração de nitrogênio na camada superficial da amostra com o aumento na concentração de cloreto de amônio, embora a concentração máxima de nitrogênio não tenha sido alterada, conforme mostrado na análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da Figura 5.

Figura 5 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio nas camadas modificadas após NPE anódico por 5 min a 750 °C para diferentes concentrações de cloreto de amônio



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p. 312)

A influência da concentração de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) na rugosidade superficial das amostras nitretadas é mostrada na Tabela 2. É possível observar que após a NPE anódico a rugosidade das amostras aumentou em comparação com a da amostra não-tratada. No entanto, este aumento é maior com o aumento da concentração de nitrato de amônio do que de cloreto de amônio, que está associado ao crescimento da camada de óxido, conforme discutido anteriormente

Tabela 2 – Rugosidade superficial antes e após NPE anódico por 5 minutos a 750 °C para diferentes concentrações de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Onde:  $R_a$  é média aritmética da rugosidade superficial,  $R_z$  é a profundidade da rugosidade superficial e  $R_t$  é a altura total do perfil da rugosidade

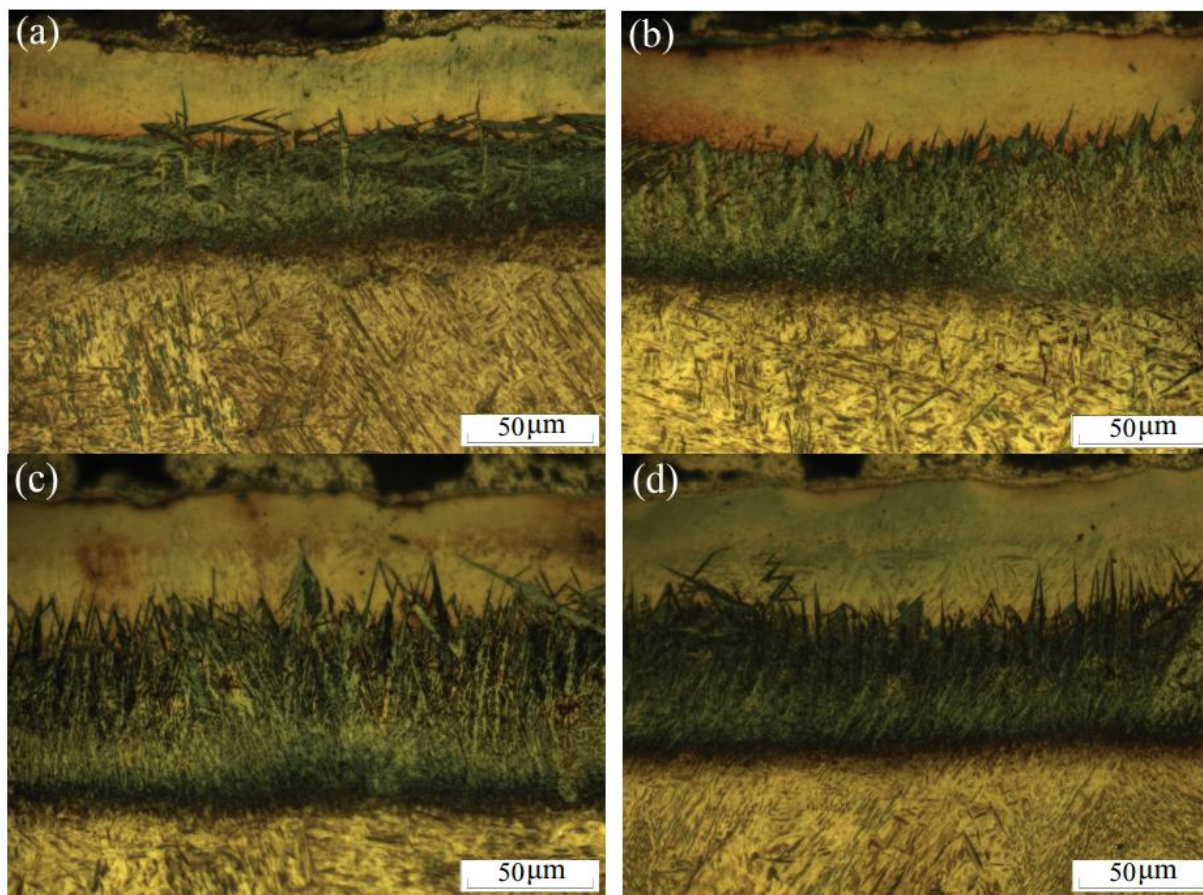
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (wt.%)	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (wt.%)	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )
5	10	1,42	2,55	6,69
10	10	1,84	2,92	7,24
10	15	1,35	2,93	7,31
Amostra não-tratada		0,57	1,75	5,74

Fonte: Adaptado de Kusmanov et al. (2015, p. 313)

Portanto, os resultados obtidos por Kusmanov et al. (2015) sugerem que para uma solução eletrolítica composta de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) as concentrações de 10% e 15% destes, respectivamente, no eletrólito proporcionam o melhor desempenho em termos de espessura da camada modificada, microdureza e rugosidade superficial.

Hua et al. (2013) investigaram a influência da concentração de água de amônia ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) na morfologia, espessura e dureza das camadas nitretadas obtidas por NPE catódico em amostras de aço 38CrMoAl. Os efeitos da concentração da solução de amônia na microestrutura das camadas nitretadas obtidas após nitretação por 10 minutos a 220 V são mostrados na Figura 6.

Figura 6 – Micrografias ópticas das camadas nitretadas obtidas após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de água de amônia (a) 40%, (b) 50%, (c) 60% e (d) 70%



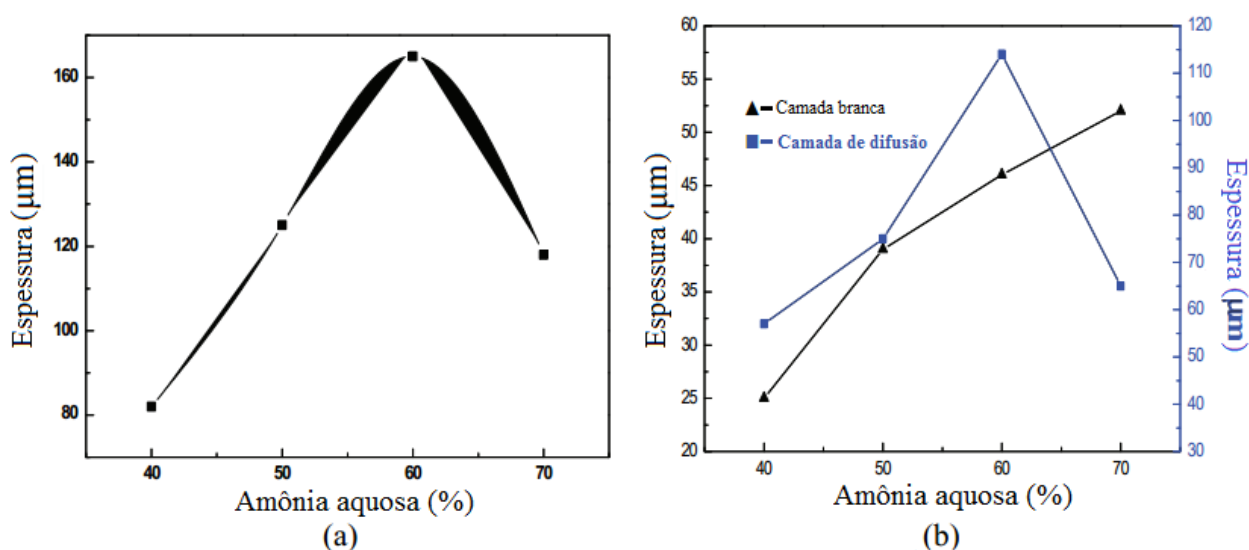
Fonte: Hua et al. (2013, p. 307)

A partir das imagens micrográficas da Figura 6, pode ser visto pelo padrão que quatro regiões aparecem nas camadas nitretadas, a saber: (1) uma camada externa solta (2) uma camada branca uniforme e compacta, (3) uma camada de difusão consistindo em nitretos na forma de agulha e pequenos carbetos, e (4) uma zona de transição entre a camada nitretada e o substrato (identificada apenas por análise de dureza) e supostamente rica em pequenos nitretos e carbetos. Além disso, estrutura martensítica foi obtida por têmpera diretamente no eletrólito após nitretação (HUA et al., 2013).

A Figura 7 mostra as curvas da espessura das camadas em função da concentração de água de amônia. A partir da Figura 7a, nota-se que a espessura da camada nitretada atinge o valor máximo de 165  $\mu\text{m}$  quando a concentração de água de amônia é de 60%. O mesmo ocorre com a camada de difusão que alcança a espessura de 114  $\mu\text{m}$  (Figura 7b). A camada branca, no entanto, atinge o seu valor máximo de 52  $\mu\text{m}$  quando a concentração de água de amônia é de 70%. Contudo, a camada de difusão é mais fina e a camada nitretada é reduzida

para 118  $\mu\text{m}$ . Este fato, segundo Hua et al. (2013), está relacionado à proporção percentual de água e concentração superficial de nitrogênio no eletrólito. Verificou-se que, embora uma alta concentração superficial de nitrogênio seja um fator importante que fornece a força motriz para a difusão deste no substrato de aço, quando a concentração de água de amônia é superior a 60%, a resistência entre a amostra e a solução diminui e, conseqüentemente, a temperatura da superfície também (para a mesma tensão e tempo de tratamento), o que leva à redução do coeficiente de difusão, suprimindo assim a difusão de nitrogênio.

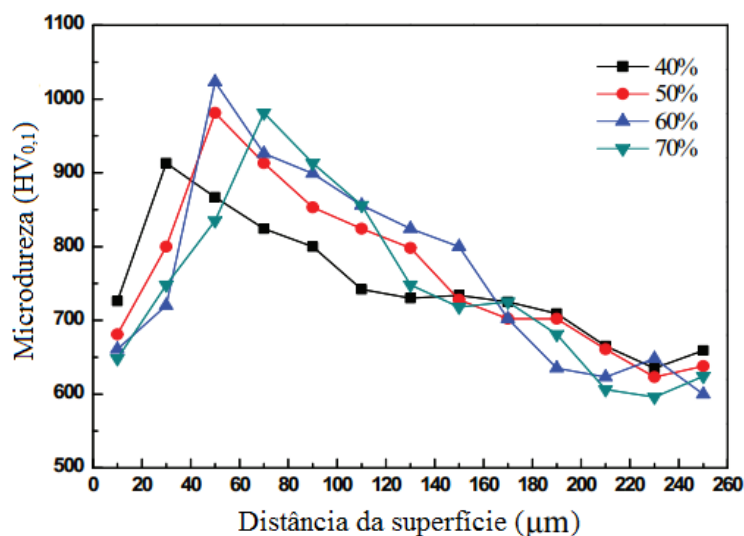
Figura 7 – A curva de variação da espessura da camada sob diferentes concentrações de água de amônia: (a) camada nitretada; (b) camada branca e camada de difusão



Fonte: Traduzido de Hua et al. (2013, p. 308)

A Figura 8 mostra a distribuição de microdureza da superfície para o interior das amostras nitretadas sob diferentes concentrações de água de amônia. Os resultados mostraram que quando a concentração de água de amônia foi de 40%, a maior microdureza foi de 913 HV, que ocorreu a 30  $\mu\text{m}$  de distância da superfície. Com o aumento da concentração da solução de amônia, a distância da posição de mais alta microdureza à superfície também aumentou. De modo que quando a concentração foi de 70%, o valor máximo de microdureza foi de 981 HV e ocorreu a 75  $\mu\text{m}$  de distância da superfície. Nota-se, assim, que a mais alta microdureza, para a faixa de concentração de água de amônia estudada ocorreu sempre abaixo da camada branca, isto é, na zona de difusão.

Figura 8 – Perfis de microdureza da superfície para o interior da amostra de aço 38CrMoAl após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de solução de amônia



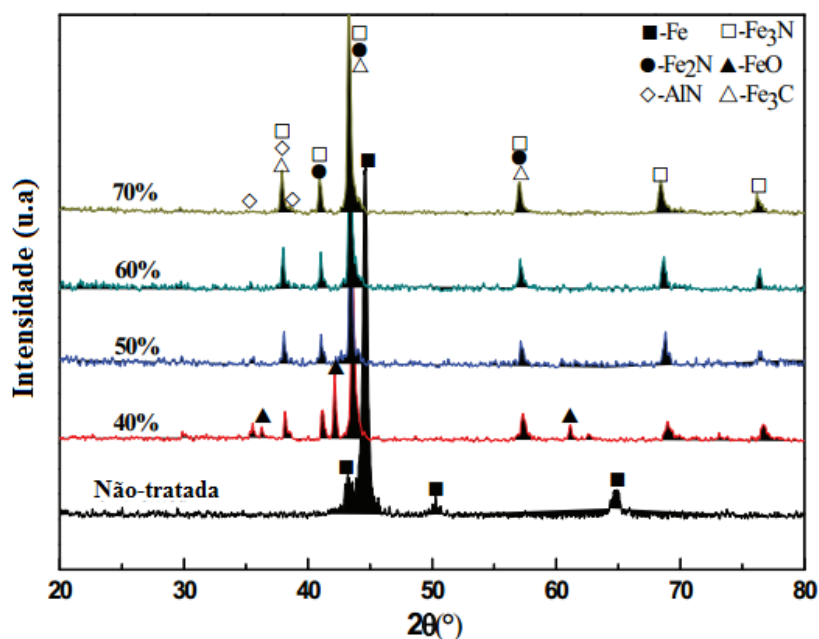
Fonte: Traduzido de Hua et al. (2013, p. 309)

Logo, as medições de dureza mostram que a microdureza superficial da camada branca é muito menor que a da camada de difusão. Tal fato, segundo Hua et al. (2013), ocorreu devido a parte dos átomos de nitrogênio se recombinarem em  $N_2$  no contorno de grão da camada branca, e para escaparem da superfície formaram micro orifícios, que se fundiram formando canais perpendiculares à superfície, resultando em estruturas soltas sobre a mesma. Além disso, a partir da Figura 8, nota-se que a mais alta microdureza primeiro aumenta, e atinge o valor máximo de 1023 HV quando a concentração de água de amônia é de 60%, em seguida, diminui com o aumento desta. Isto ocorre, pois conforme discutido anteriormente, o aumento da concentração de água de amônia na solução diminui a temperatura da superfície e, conseqüentemente, a mobilidade dos átomos de nitrogênio e a sua taxa de difusão também, refreando assim a formação de nitretos e carbeto, o que influencia na microdureza da camada (HUA et al., 2013).

A análise de difração de raios-X (DRX) das amostras de aço 38CrMoAl após NPE catódico por 10 minutos a 220 v sob diferentes concentrações de água de amônia (Figura 9) mostrou que a camada nitretada foi majoritariamente constituída pelos nitretos  $Fe_2N$  e  $Fe_3N$ . Quando a concentração da solução de amônia é de 40%,  $FeO$  é observado na camada externa devido ao maior teor de água no eletrólito, que torna a superfície mais vulnerável a reações de oxidação sob maiores temperaturas de tratamento. Para concentrações de água de amônia superiores a 50%, o óxido  $FeO$  não é detectado. Quando a concentração atinge 70%,  $AlN$  foi detectado, devido ao maior teor de nitrogênio e afinidade do alumínio por este, o que mudou a

solubilidade de algumas fases de nitretos. Além disso, cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$  foi detectada em todos os casos. Como resultado da maior concentração de carbono que pode levar à difusão destes nos sítios dos contornos de grãos da austenita formando cementita na camada de difusão (HUA et al., 2013).

Figura 9 – Padrões de DRX das amostras de aço 38CrMoAl antes e após NPE catódico por 10 minutos a 220 V sob diferentes concentrações de água de amônia

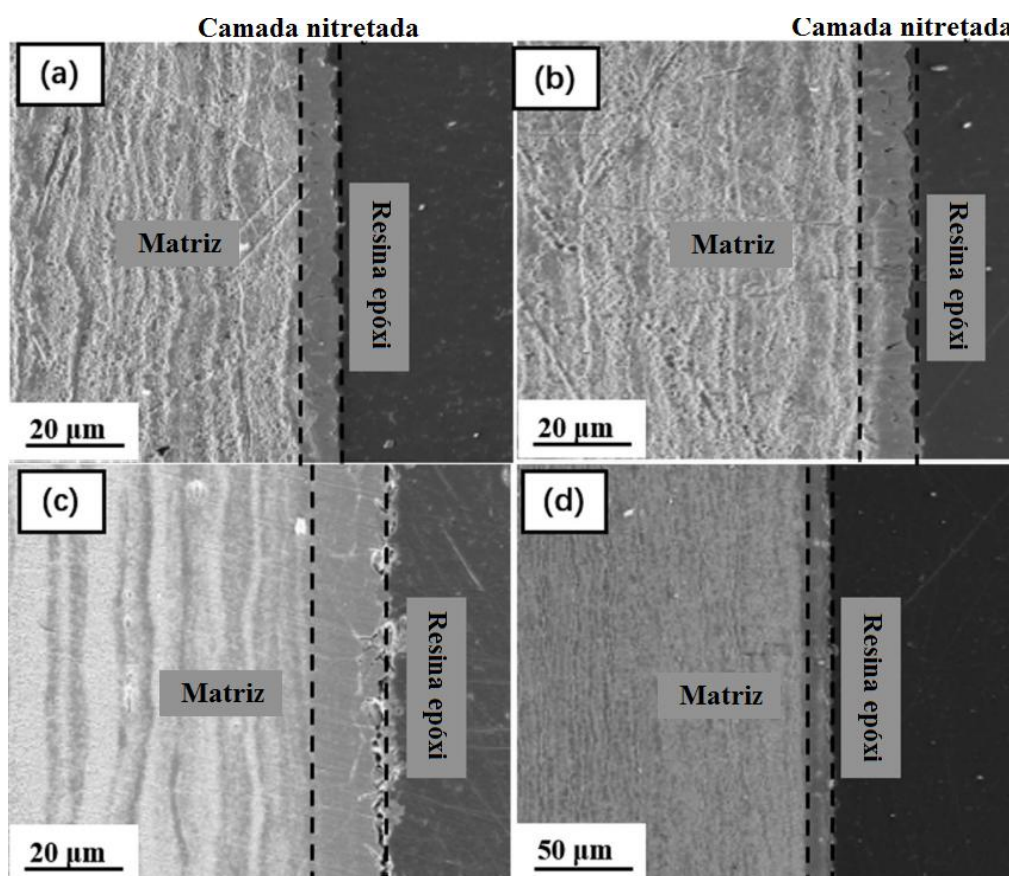


Fonte: Traduzido de Hua et al. (2013, p. 310)

Portanto, os resultados obtidos por Hua et al. (2013) sugerem que para uma solução eletrolítica composta água de amônia ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) a concentração de 60% deste no eletrólito proporciona o melhor desempenho em termos de morfologia, espessura da camada nitretada, microdureza e composição de fases.

Zhang et al. (2019) investigaram a influência da concentração de ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) nos revestimentos produzidos por NPE catódico em amostras de aço inoxidável 316L. Para tanto, quatro soluções com diferentes conteúdos de ureia (em g/l), a saber: 30, 174, 347 e 543, foram usadas, as quais foram nomeadas de A, B, C e D, respectivamente. Além disso, 16,7 g/l de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) foi usado para aumentar a condutividade dos eletrólitos e 10 g/l de polietilenoglicol 2000 (PEG2000) para aumentar a energia de nitretação, fato este que será discutido na próxima seção. Os efeitos das concentrações de ureia na morfologia das camadas nitretadas obtidas após nitretação por 10 minutos a 190 V nas soluções A, B, C e D são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Imagens de MEV da seção-transversal das amostras nitretadas a plasma eletrolítico catódico por 10 minutos a 190 V nas soluções (a) A, (b) B, (c) C e (d) D



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2019, p.2632)

A análise de MEV das amostras tratadas mostrou que uma camada nitretada foi obtida em todos os casos, embora não seja possível identificar a interface entre a camada de compostos e a zona de difusão. Além disso, a espessura média da camada nitretada aumentou com o conteúdo de ureia, conforme apresentado na Tabela 3, o que mostra que a espessura da camada nitretada está positivamente relacionada à concentração de ureia.

Tabela 3 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada nitretada

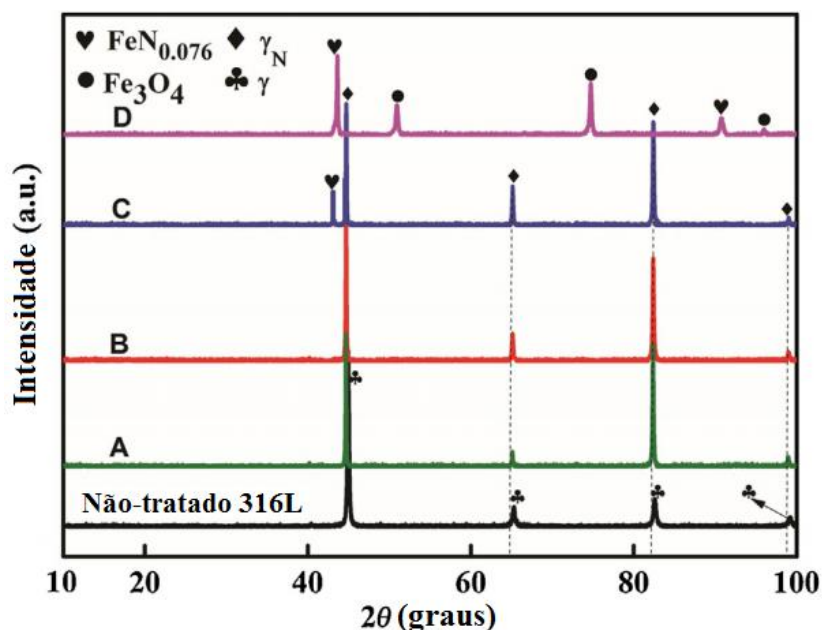
Solução	A	B	C	D
Espessura da camada	13,82 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,23$ )	15,38 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,34$ )	21,27 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,28$ )	28,06 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,24$ )

Fonte: Traduzido de Zhang et al. (2019, p. 2634)

Os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras nitretadas e do substrato de aço 316L são mostrados na Figura 11. A análise de DRX mostrou que os picos de austenita das amostras nitretadas nas soluções A e B se deslocaram ligeiramente ( $\sim 2^\circ$ ) em direção aos

ângulos de difração baixos, que foi causado pela austenita expandida ( $\gamma_N$ ), um tipo de solução sólida. Além disso, nitreto de ferro  $FeN_{0,076}$  foi detectado na superfície das camadas nitretadas tratadas nas soluções C e D, cuja intensidade dos picos aumenta com a concentração de ureia. No entanto, quando a concentração alcançou 543 g/l (solução D), picos de óxido  $Fe_3O_4$  foram observados ao invés de  $\gamma_N$  e picos de nitreto de ferro (ZHANG et al., 2019).

Figura 11 – Padrões de DRX das amostras não-tratada e tratada nas soluções A, B, C e D



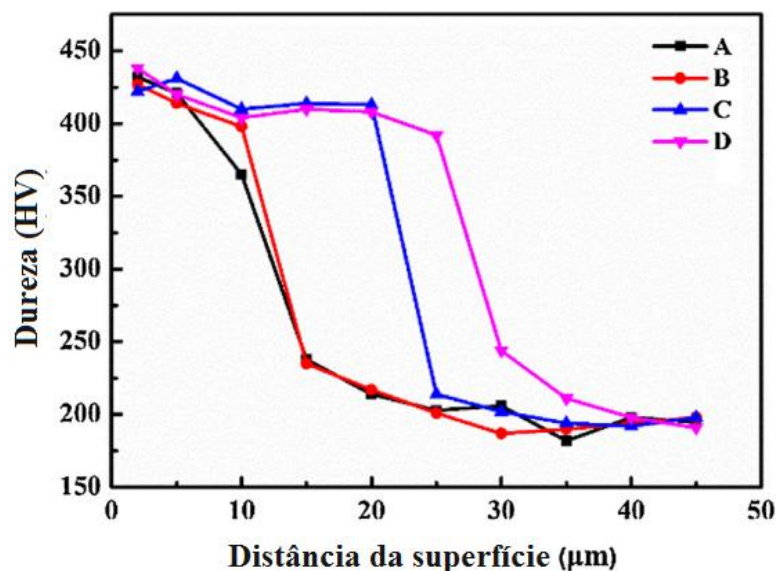
Fonte: Traduzido de Zhang et al. (2019, p. 2634)

Segundo os autores, pode ser inferido que a formação de  $Fe_3O_4$  está relacionada ao processo de oxidação em alta temperatura pelo vapor d'água aliado ao processo de carga inicial, no qual o filme de gás é composto principalmente pelo vapor gerado pelo aquecimento ôhmico da água. Além disso, uma vez que os nitretos  $FeN_{0,076}$  não foram detectados nas camadas formadas em menores concentrações de ureia (soluções A e B), pode ser inferido que a concentração de ureia tem uma certa influência na temperatura de nitretação o que afeta a difusão de nitrogênio. Portanto, os resultados obtidos por Zhang et al. (2019) sugerem que o aumento na concentração de ureia pode aumentar a espessura da camada nitretada por meio do aumento da temperatura de nitretação, contudo, a probabilidade de oxidação da superfície aumenta.

As medições de dureza Vickers da superfície em direção ao substrato mostraram que esta foi afetada pela profundidade da camada nitretada, conforme apresentado na Figura 12. O valor de dureza da camada nitretada foi cerca de 400-450  $HV_{0,1}$ , que foi quase 2,4 vezes a

dureza do substrato (180-210 HV<sub>0,1</sub>) (ZHANG et al., 2019). Além disso, a largura da região endurecida tornou-se maior com o aumento na concentração de ureia, que está de acordo com os valores médios da espessura da camada nitretada mostrados na Tabela 3.

Figura 12 – Curvas de dureza x profundidade das amostras tratadas nas soluções A, B, C e D



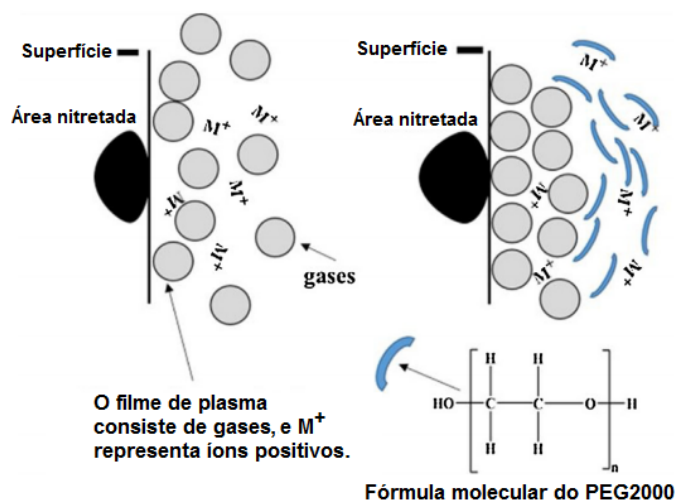
Fonte: Traduzido de Zhang et al. (2019, p.2635)

Ainda segundo os autores, ao considerar os padrões de DRX da Figura 11, a dureza relativamente baixa da camada nitretada pode estar associada à formação de uma solução sólida de nitrogênio, no qual foi pressuposto que na tensão de trabalho de 190 V, os átomos de nitrogênio se difundiram para os interstícios da austenita para formar austenita expandida  $\gamma_N$ . Assim, algumas soluções sólidas saturada precipitaram nitretos como resultado da têmpera com água no final do processo de nitretação. No entanto, quando envolvida por uma solução sólida de nitrogênio, a camada nitretada existiu principalmente na forma de  $\gamma_N$  (ZHANG et al., 2019).

#### 2.2.2.2 Influência de aditivos

Aditivos podem ser adicionados ao eletrólito de base para aumentar a energia de nitretação. Estudo realizado por Zhang et al. (2019) mostrou que a adição de macromoléculas PEG2000 a uma solução aquosa de ureia aumentou a energia de nitretação via aumento da capacidade para ligar o filme de gás produzido à interface metal/eletrólito, conforme ilustrado na Figura 13.

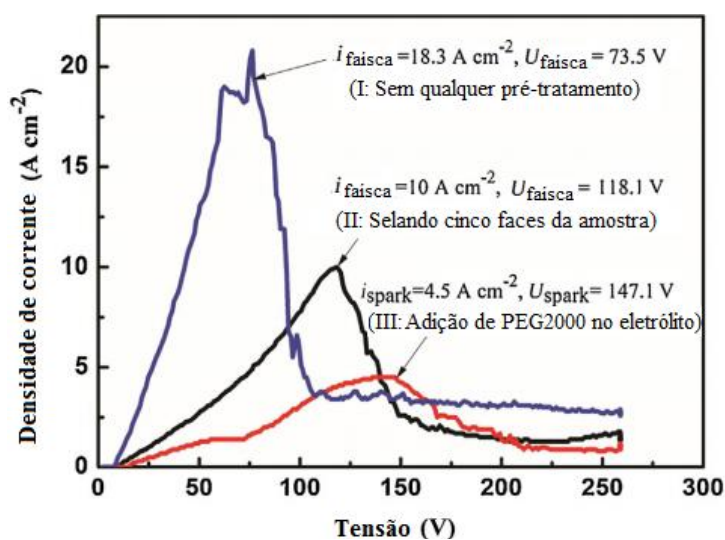
Figura 13 – Esquema ilustrando a ligação do filme de gás à interface metal/eletrólito sem adição de PEG2000 (imagem à esquerda) e com a adição de PEG2000 (imagem à direita)



Fonte: Traduzido de Zhang et al. (2019, p.2632)

O aumento da energia de nitretação foi investigado através das curvas densidade de corrente *versus* tensão ( $i_c$  vs  $V$ ) geradas durante os tratamentos de NPE catódico com amostras de aço inoxidável 316L nitretadas por 10 minutos a 190 V em uma solução aquosa de ureia (543 g/l) e cloreto de amônio (16,7 g/l), a partir de três experimentos, a saber: I: a amostra foi nitretada com seis faces; II: cinco faces da amostra foram seladas usando cola AB e sílica-gel e apenas uma foi exposta; e III: baseado no experimento I, adicionou-se PEG2000 (10 g/l) ao eletrólito. As curvas  $i_c$  vs  $V$  dos três experimentos são mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Curvas densidade de corrente *versus* tensão ( $i_c$  vs  $V$ ) dos três experimentos para investigar o aumento da energia de nitretação na NPE catódico

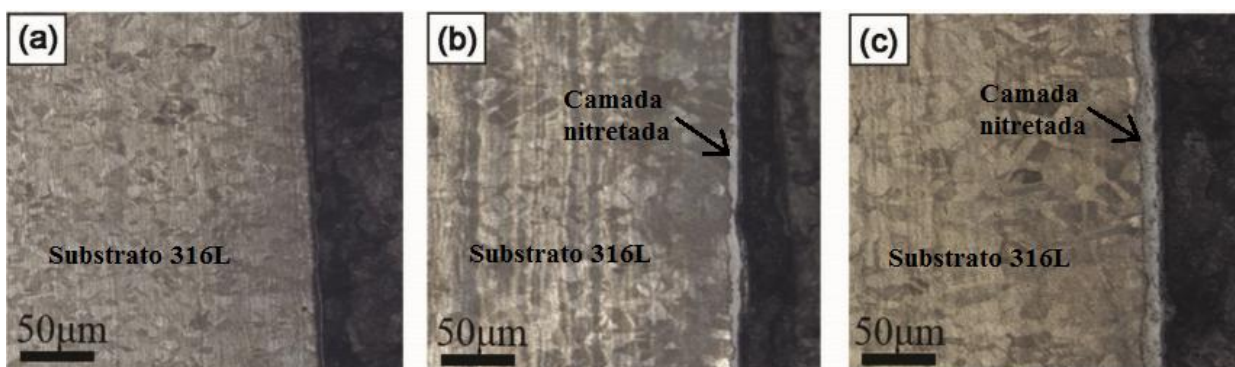


Fonte: Traduzido de Zhang et al. (2019, p.2632)

A partir das curvas  $i_c$  vs  $V$  é possível observar que a densidade de corrente de ignição por centelha ( $i_{faísca}$ ) diminuiu drasticamente para os experimentos II e III, e a diminuição neste último foi ainda mais significativa, onde segundo Zhang et al. (2019), a redução no valor de  $i_{faísca}$  representa um aumento na resistência à carga do filme de plasma, o que pode indicar que este aumentou em espessura e densidade. Já a tensão de ignição por centela ( $U_{faísca}$ ) aumentou com a diminuição de  $i_{faísca}$ , onde o seu valor reflete a energia de nitretação em um líquido, e uma vez que a temperatura é um fator chave no processo de nitretação, uma  $U_{faísca}$  alta pode fornecer energia suficiente para uma rápida infiltração de átomos de nitrogênio na superfície em tratamento. Portanto, a adição de PEG2000 ao eletrólito aumentou a capacidade deste ligar os gases produzidos ao cátodo, o que reduziu a densidade de corrente e aumentou a densidade do volume de elementos no plasma, entretanto, aumentou a resistência de campo elétrico para aumentar a energia de nitretação.

A Figura 15 mostra as micrografias ópticas da seção-transversal das amostras de aço inoxidável 316L nitretadas pelos três experimentos supracitados que investigaram a energia de nitretação. A análise micrográfica mostrou que a maior espessura da camada nitretada foi obtida no experimento III (Figura 15c), sendo inferior no II (Figura 15b) e não visível no I (Figura 15a).

Figura 15 – Morfologia da seção-transversal das amostras de aço inoxidável 316L obtida dos três experimentos para variar a energia de nitretação: (a) I: amostra sem qualquer pré-tratamento; (b) II: cinco superfícies da amostra foram seladas; (c) III: PEG2000 foi adicionado à solução



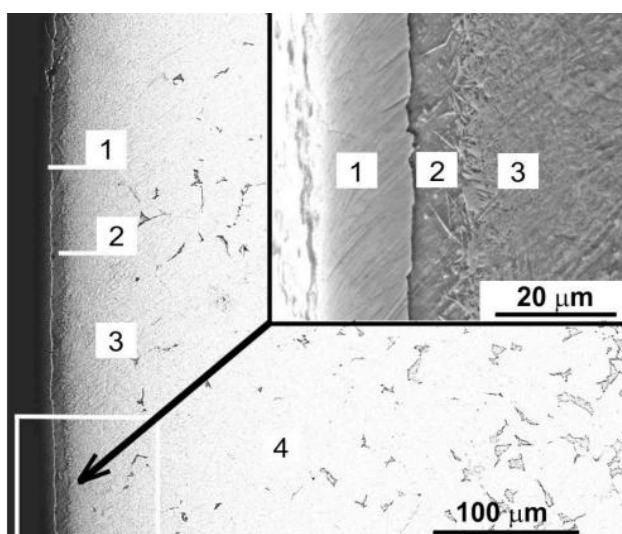
Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2019, p.2633)

Portanto, os resultados obtidos por Zhang et al. (2019) sugerem que a adição de PEG2000 ao eletrólito pode aumentar a espessura da camada nitretada por meio do aumento da energia de nitretação.

### 2.2.2.3 Influência da temperatura de tratamento

A temperatura de tratamento é um fator chave no processo de NPE. Estudos mostram que uma NPE de baixa temperatura (450-600 °C) produz no aço fases idênticas aquelas obtidas pelos métodos convencionais de nitretação (NIE et al., 2005; SKAKOV et al., 2014). Contudo, uma NPE de alta temperatura (acima de 650 °C) muitas vezes leva à formação de subcamadas no local (Figura 16) porque a têmpera é facilmente realizada por desconexão da tensão antes que a peça seja retirada do eletrólito (KUSMANOV et al., 2015; KUSMANOV et al., 2016a; KUSMANOV et al., 2016b; SILKIN; KUSMANOV, 2019). Isto é possível porque a difusão de nitrogênio no aço resulta na redução da temperatura de transformação da austenita de 727 °C para 590 °C na camada superficial quando a concentração de nitrogênio atinge 0,1% em peso. Logo, em temperaturas de estado estacionário 650-750 °C, a NPE leva ao fato de que a camada superficial se austenitiza e martensita nitrosa é formada devido ao rápido resfriamento no eletrólito (BELKIN; KUSMANOV, 2017). Assim, a NPE permite combinar o tratamento superficial (nitretação) com o processo de endurecimento (têmpera), desconectando-se a fonte de tensão e resfriando a peça no mesmo eletrólito sem a necessidade de reaquecimento (KUSMANOV, et al., 2017). Esse processo é chamado de nitrotêmpera ou nitroendurecimento (BELKIN; KUSMANOV, 2017; BELKIN; KUSMANOV, SMIRNOV, 2016).

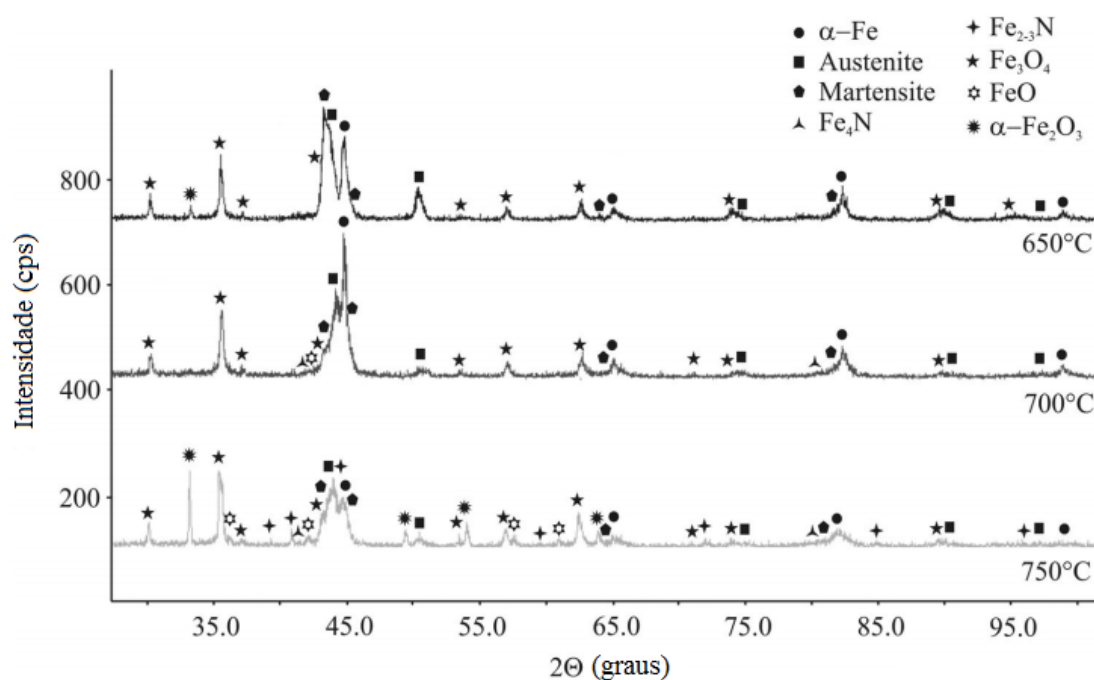
Figura 16 – Imagem de MEV da seção-transversal da superfície do aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico a 750 °C por 5 minutos em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%): (1) camada superficial de óxido, (2) camada nitreto-martensita, (3) camada martensita-ferrita, e (4) estrutura inicial ferrita-perlita



Fonte: Belkin; Kusmanov e Smirnov (2016, p.148)

A influência da temperatura de tratamento nos revestimentos produzidos por NPE anódico em amostras de aço de médio carbono (0,45% C) foi investigada por Kusmanov et al. (2015). Os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras após nitroendurecimento em diferentes temperaturas de saturação são mostrados na Figura 17.

Figura 17 – Padrões de DRX das camadas superficiais das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento

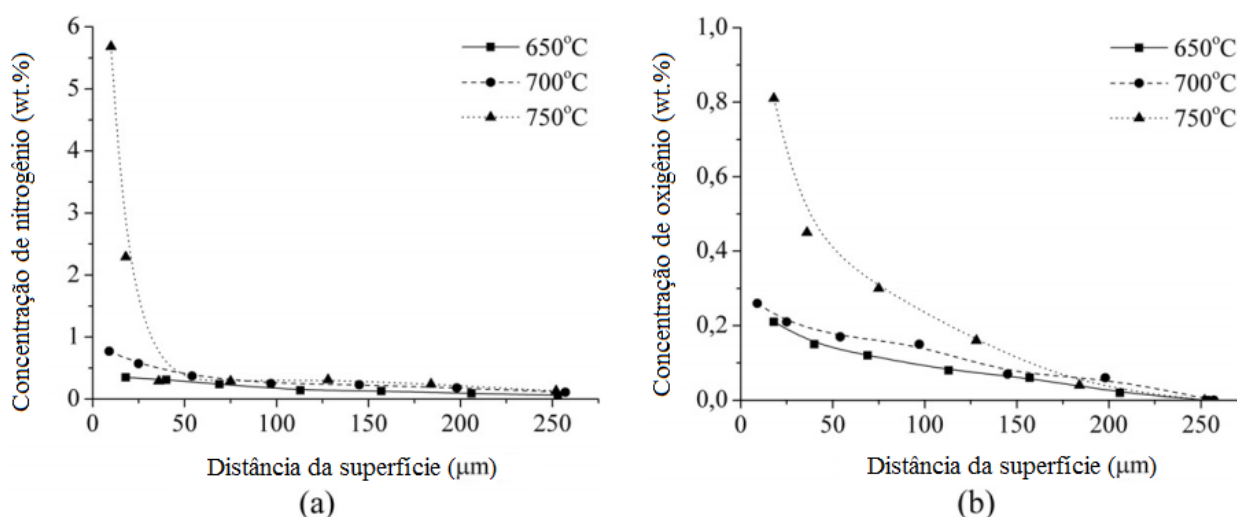


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p.309)

Os resultados das análises de DRX mostraram que as fases ferrita, austenita retida, martensita, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wustita (FeO), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), siderazot (Fe<sub>2-3</sub>N) e roaldita (Fe<sub>4</sub>N) foram detectadas. Dentre elas, martensita e austenita retida são observadas em todos os regimes de tratamento, onde a presença desta última indica uma transformação incompleta da austenita em martensita, especialmente em baixas temperaturas. O mesmo ocorreu após a nitotêmpera em amostras de aço-ferramenta de alto carbono (DYAKOV et al., 2019) e de aço de baixa liga (KUSMANOV et al., 2016a; KUSMANOV et al., 2016b). Já os nitretos Fe<sub>4</sub>N e Fe<sub>2-3</sub>N foram detectados somente após 700 e 750 °C, respectivamente, porque a difusão de nitrogênio aumenta com o aumento da temperatura de saturação. Além disso, a concentração dos óxidos de ferro FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também aumentou devido à intensificação da oxidação de alta-temperatura no vapor d'água (KUSMANOV et al., 2015).

A distribuição da concentração dos elementos difusos na camada superficial das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) de acordo com a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é mostrada na Figura 18. A concentração máxima de nitrogênio é observada imediatamente abaixo da camada de óxido (Figura 18a). Além disso, a mais alta concentração de nitrogênio (5,6% em peso) na camada modificada foi encontrada após tratamento a 750 °C. Para as demais temperaturas, a concentração de nitrogênio na superfície é inferior.

Figura 18 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio (a) e oxigênio (b) das camadas modificadas das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento

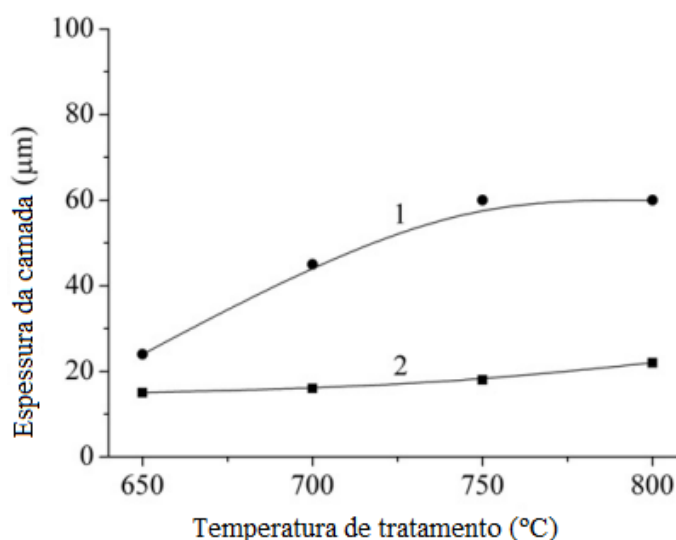


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p.310)

Resultado semelhante foi obtido por Kusmanov et al. (2016a) em amostras de aço de baixa liga 40Cr em eletrólito com a mesma composição. No entanto, em solução a base de amônia Kusmanov et al. (2016b) observaram que o aumento da temperatura para 800-850 °C diminui a taxa de difusão de nitrogênio reduzindo a espessura da camada de modificada, onde segundo os autores, a possível causa foi o decréscimo de amônia adsorvida na superfície das amostras, o que sugere que a difusão de nitrogênio depende não apenas da temperatura mas também da composição do eletrólito. Ademais, a intensificação da oxidação da superfície com a temperatura de tratamento é confirmada pelo aumento na concentração de oxigênio na camada superficial (Figura 18b).

Os efeitos da temperatura de nitroendurecimento anódico na espessura das camadas modificada (zona compreendendo as camadas de nitreto-martensita e de martensita-ferrita) e de óxido das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) são mostrados na Figura 19. Os resultados mostraram que o aumento na temperatura de 650 para 750 °C aumentou a espessura de ambas às camadas, que está em completo acordo com o aumento na concentração de nitrogênio e oxigênio (Figura 18). Contudo, o aumento da camada de óxido foi praticamente insignificante. Conseqüentemente, a difusão de nitrogênio na camada superficial do aço com a temperatura compensa algum efeito inibitório da camada de óxido que cresce devido à intensificação da oxidação de alta-temperatura. Porém, a profundidade da camada modificada não é alterada com o aumento da temperatura para 800 °C. Neste caso, a oxidação prevalece sobre a difusão (KUSMANOV et al., 2015).

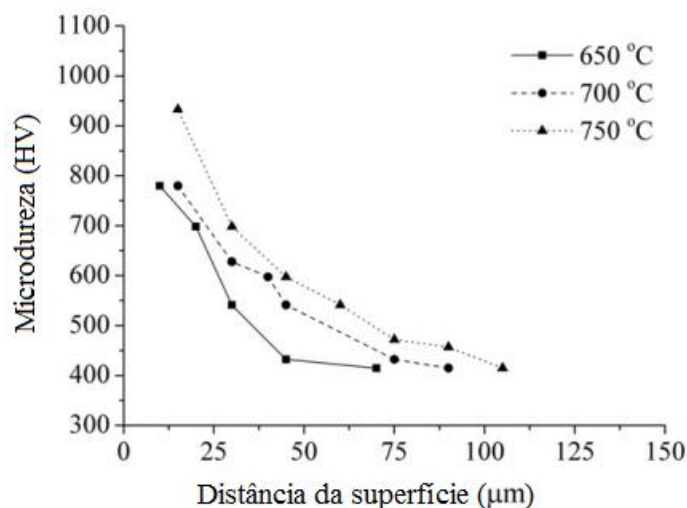
Figura 19 – Espessura da camada modificada (1) e camada de óxido (2) das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p.311)

A dependência da microdureza das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) com a temperatura de saturação é mostrada na Figura 20. Ela está associada à composição de fases das camadas modificadas (KUSMANOV et al., 2015; KUSMANOV et al., 2016a), cujo perfil é similar ao da distribuição de nitrogênio (Figura 18a). A microdureza máxima e a maior espessura da zona endurecida são observadas após o nitroendurecimento a 750 °C (KUSMANOV et al., 2015).

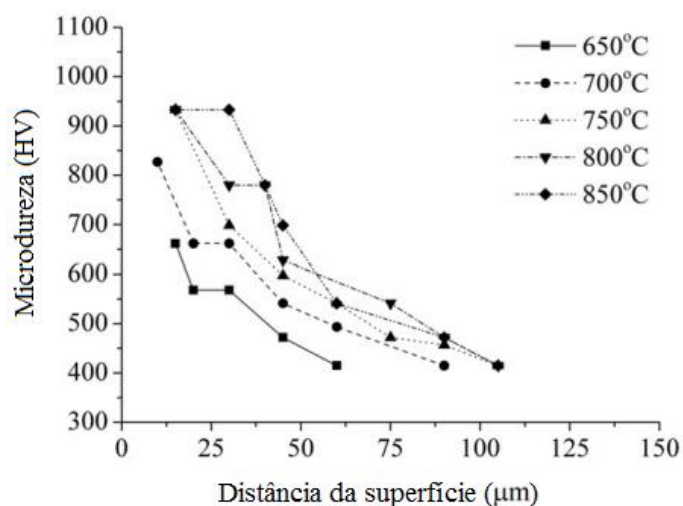
Figura 20 – Distribuição de microdureza na camada modificada das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p.312)

Ainda segundo Kusmanov et al. (2015), um meio adicional de controlar a espessura da camada modificada e a sua dureza pode ser alterando a temperatura de têmpera após a saturação com nitrogênio, conforme mostrado na Figura 21. A diminuição da temperatura de têmpera em comparação com a temperatura de nitretação leva a uma diminuição na espessura da camada e microdureza máxima.

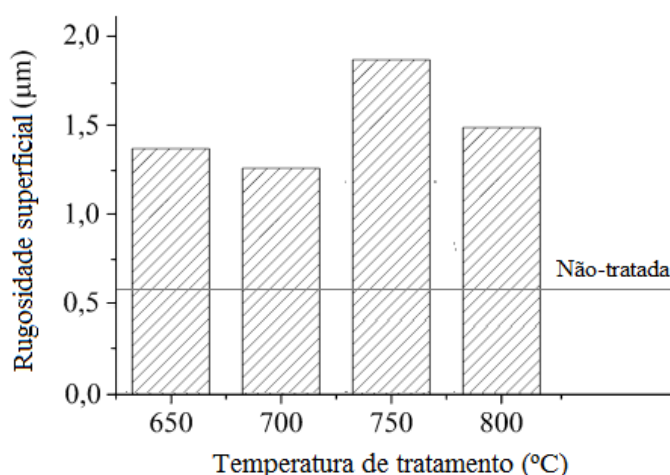
Figura 21 – Distribuição de microdureza na camada modificada das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de têmpera. A temperatura de saturação foi de 750°C



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2015, p.312)

A rugosidade superficial das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) antes e após nitroendurecimento anódico por 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento é mostrada na Figura 22. Pode-se observar que a rugosidade da superfície após tratamento é superior a da amostra sem tratamento (0,57  $\mu\text{m}$ ) para todas as temperaturas de saturação. A razão para isso é a baixa dissolução do ânodo (KUSMANOV et al., 2015). Adicionalmente, a rugosidade aumenta com o aumento da temperatura de 700 para 800  $^{\circ}\text{C}$ , que está associado à intensificação da oxidação da superfície e a formação de uma camada porosa de óxido. Neste caso, a oxidação da superfície prevalece sobre a dissolução do ânodo. A rugosidade mínima de 1,24  $\mu\text{m}$  é observada após nitroendurecimento a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

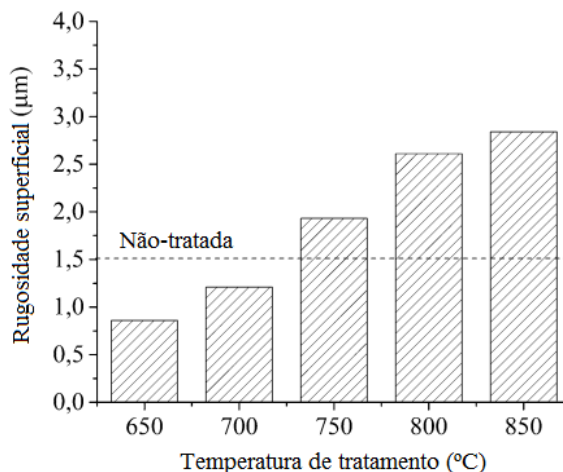
Figura 22 – Rugosidade superficial das amostras de aço de médio carbono (0,45% C) antes e após nitroendurecimento anódico em uma solução de nitrato de amônio (10%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento



Fonte: Tabela 1 de Kusmanov et al. (2015, p.313)

Kusmanov et al. (2016a) investigaram a influência da temperatura de tratamento na rugosidade superficial de amostras de aço de baixa liga 40 Cr (0,4% C, 1% Cr). Os valores de rugosidade após NPE anódico em solução de nitrato de amônio (5%) e cloreto de amônio (10%) por 5 minutos são mostrados na Figura 23. Os resultados mostraram que rugosidade da superfície aumentou com o aumento da temperatura de tratamento. Esta regularidade reflete à competição entre a dissolução anódica do aço (resultando na remoção de irregularidades da superfície) e a oxidação para formar uma camada superficial de óxido. É possível observar que a dissolução do ânodo diminuiu a rugosidade da superfície prevalecendo sobre a oxidação nas temperaturas de 650 e 700  $^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, para temperaturas superiores, a oxidação da superfície prevaleceu sobre a dissolução levando ao crescimento da rugosidade superficial das amostras.

Figura 23 – Rugosidade superficial das amostras de aço de baixa liga (0,4% C, 1% C) antes e após NPE anódico em uma solução de nitrato de amônio (5%) e cloreto de amônio (10%) durante 5 minutos para diferentes temperaturas de tratamento

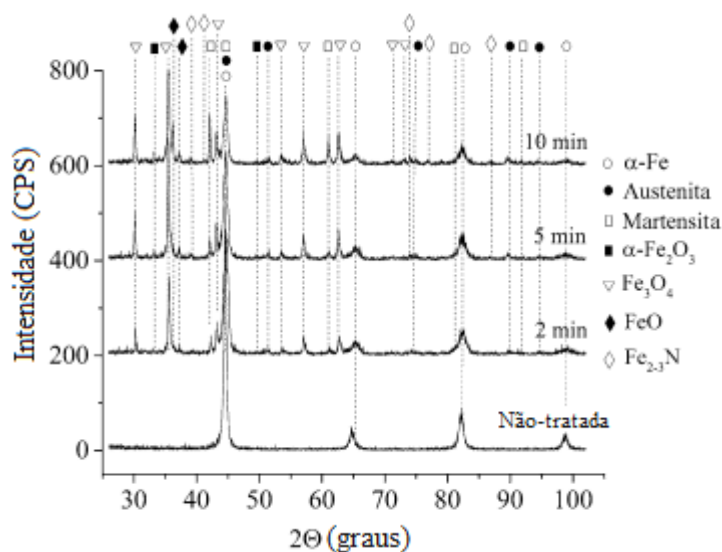


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2016a, p.2580)

#### 2.2.2.4 A influência do tempo de tratamento

Kusmanov et al. (2016a) investigaram a influência do tempo de tratamento nas características dos revestimentos produzidos por NPE anódico em amostras de aço de baixa liga 40Cr nitretadas a 750 °C utilizando uma solução aquosa de nitrato de amônio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (5 wt.%) e cloreto de amônio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 wt.%). A Figura 24 apresenta os padrões de DRX das amostras antes e após a NPE para diferentes tempos de tratamento.

Figura 24 – Padrões de DRX das camadas superficiais das amostras de aço de baixa liga 40Cr antes e após a NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento

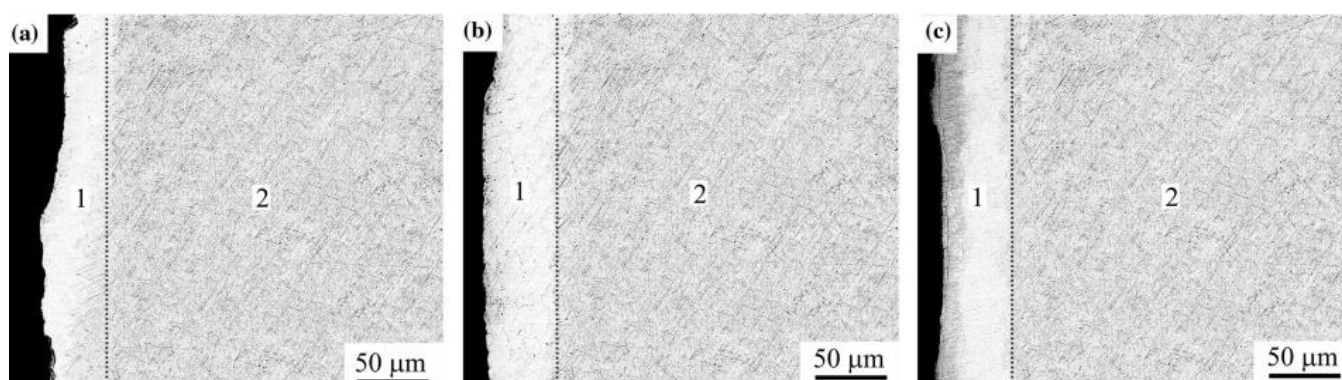


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2016a, p.2578)

A análise de raios-X mostrou que o aço 40 Cr não-tratado era composto apenas pela fase ferrita e após a NPE, além desta, as fases martensita, austenita e os óxido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram detectados. E conforme discutido na seção 2.2.2.3, martensita é formada porque a penetração de nitrogênio na superfície do aço diminui a sua temperatura de austenitização, de modo que em temperaturas de estado estacionário de 650-750°C, a NPE conduz a têmpera das amostras após desconexão da tensão e rápido resfriamento no eletrólito (BELKIN; KUSMANOV, 2017). No entanto, a presença de austenita retida indica uma transformação incompleta da martensita, devido à baixa temperatura de tratamento. Além disso, óxido de ferro é formado como resultado da oxidação da superfície do aço, onde é possível observar que a concentração de óxido aumenta com o tempo de tratamento. Adicionalmente, o nitreto Fe<sub>2-3</sub>N é detectado somente após 5 e 10 minutos de tratamento, o que sugere a difusão de nitrogênio no aço para maiores tempos de nitretação (KUSMANOV et al., 2016a).

A Figura 25 mostra as imagens de MEV da seção-transversal da superfície das amostras de aço de baixa liga 40Cr após a NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento. A análise de MEV mostrou que a NPE das amostras resultou na formação da camada modificada contendo as fases identificadas pela difração de raios-X (DRX) e solução sólida de nitrogênio devido à saturação por difusão, confirmada após análise de EDS (Figura 26), onde é possível observar que a sua concentração aumenta com o aumento do tempo de processamento devido à intensificação da difusão (KUSMANOV et al., 2016a).

Figura 25 – Imagem de MEV da seção-transversal da superfície das amostras de aço de baixa liga 40Cr após a NPE anódico a 750 °C por 2 min (a), 5 min (b), e 10 min (c); 1 – camada modificada, 2 – estrutura martensita-ferrita

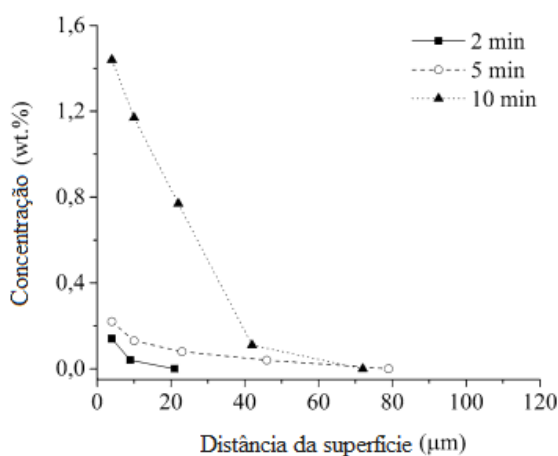


Fonte: adaptado de Kusmanov et al. (2016a, p.2578)

Além disso, o aumento do tempo de processamento para 10 minutos levou ao surgimento da zona nitretada sobre a superfície da amostra (Figura 27c) devido ao aumento

significativo na concentração de nitrogênio na superfície de até 1,4% em peso, conforme mostrado na Figura 26. Por outro lado, a camada de óxido não foi visualizada de maneira confiável pelas imagens de MEV para nenhum dos tempos de tratamento, o que sugere que a sua espessura é significativamente menor do que aquela que foi obtida após NPE anódico do aço de médio carbono (0,45% C) no eletrólito com a mesma composição no estudo realizado por Kusmanov et al., 2015.

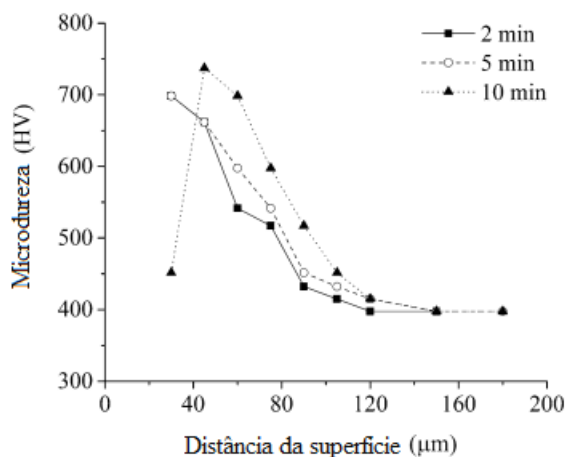
Figura 26 – EDS mostrando a distribuição de nitrogênio da camada modificada das amostras de aço de baixa liga 40Cr após a NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2016a, p.2579)

O perfil de microdureza da camada modificada é semelhante ao da distribuição de nitrogênio, conforme mostrado na Figura 27, onde é possível observar que a microdureza máxima observada na mesma profundidade aumenta com o tempo de tratamento.

Figura 27 – Distribuição da microdureza na camada modificada das amostras de aço de baixa liga (0,4% C, 1% Cr) após NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento

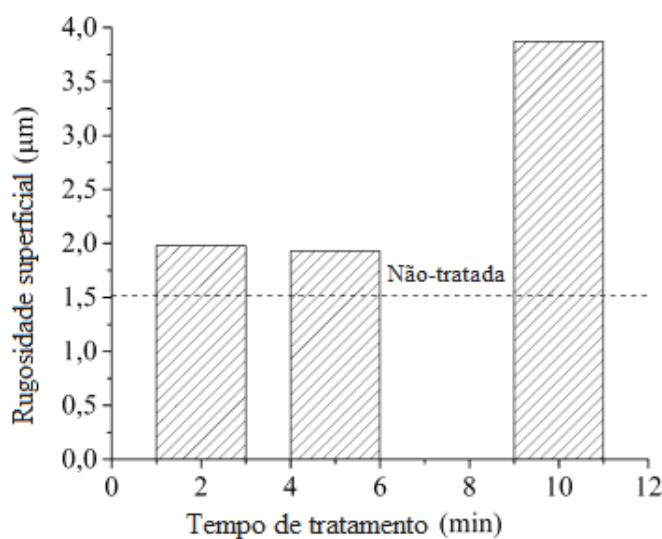


Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2016a, p.2579)

Resultado semelhante foi obtido por Skakov et al. (2013) com amostras de aço rápido R6M5 após a NPE catódico a 550 °C em solução aquosa contendo 20% de carbamida e 10% de carbonato de sódio.

A influência do tempo de tratamento na rugosidade superficial das amostras de aço de baixa liga 40 Cr também foram investigadas por Kusmanov et al. (2016a). Os resultados são mostrados na Figura 28. É possível observar que, em comparação com a superfície não-tratada, a rugosidade superficial aumentou após a NPE anódico para todos os tempos de tratamento. Além disso, a rugosidade da superfície praticamente não muda após 2 ou 5 minutos de tratamento, mas aumenta significativamente quando este tempo aumenta para 10 minutos, que está associado ao domínio da oxidação sobre a dissolução anódica a 750 °C (KUSMANOV et al., 2016a).

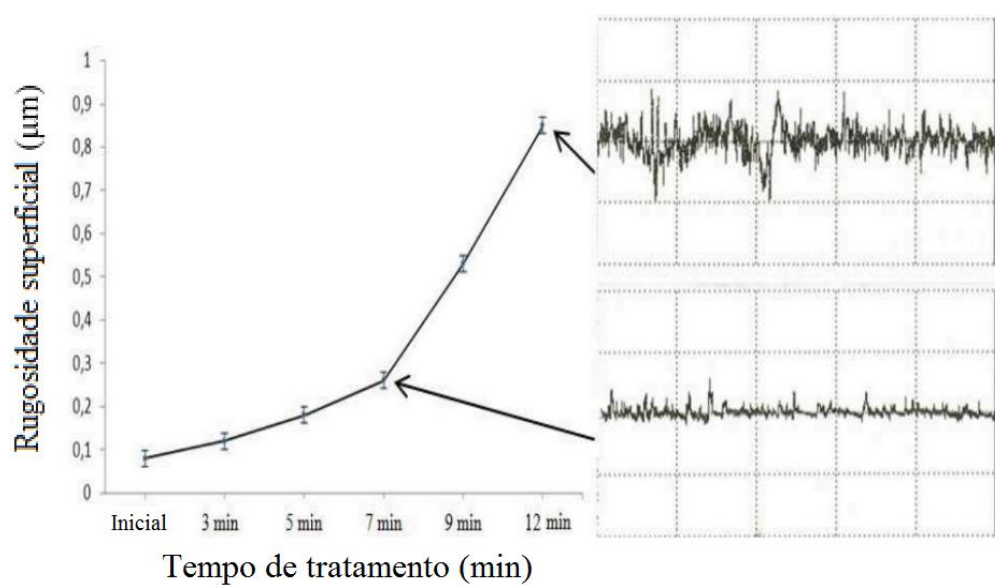
Figura 28 – Rugosidade superficial das amostras de aço de baixa liga 40Cr antes e após NPE anódico a 750 °C para diferentes tempos de tratamento



Fonte: Traduzido de Kusmanov et al. (2016a, p.2580)

Kusmanov et al. (2014) investigaram a dependência da rugosidade superficial das amostras de aço rápido R6M5 com o tempo de NPE catódico. Os resultados são mostrados na Figura 29. É possível observar que rugosidade é superior a da amostra sem tratamento e superfície aumenta com o tempo de tratamento. No entanto, após 9 e 12 minutos de nitretação observa-se um aumento mais acentuado, que, segundo os autores pode estar relacionado aos intensos efeitos iônicos de baixa energia do plasma e das descargas elétricas, a mudanças na composição do eletrólito e a outras características do processo.

Figura 29 – Variação da rugosidade superficial das amostras de R6M5 com o tempo de NPE catódico a 550 °C em solução aquosa contendo 20% de carbamida e 10% de carbonato de sódio

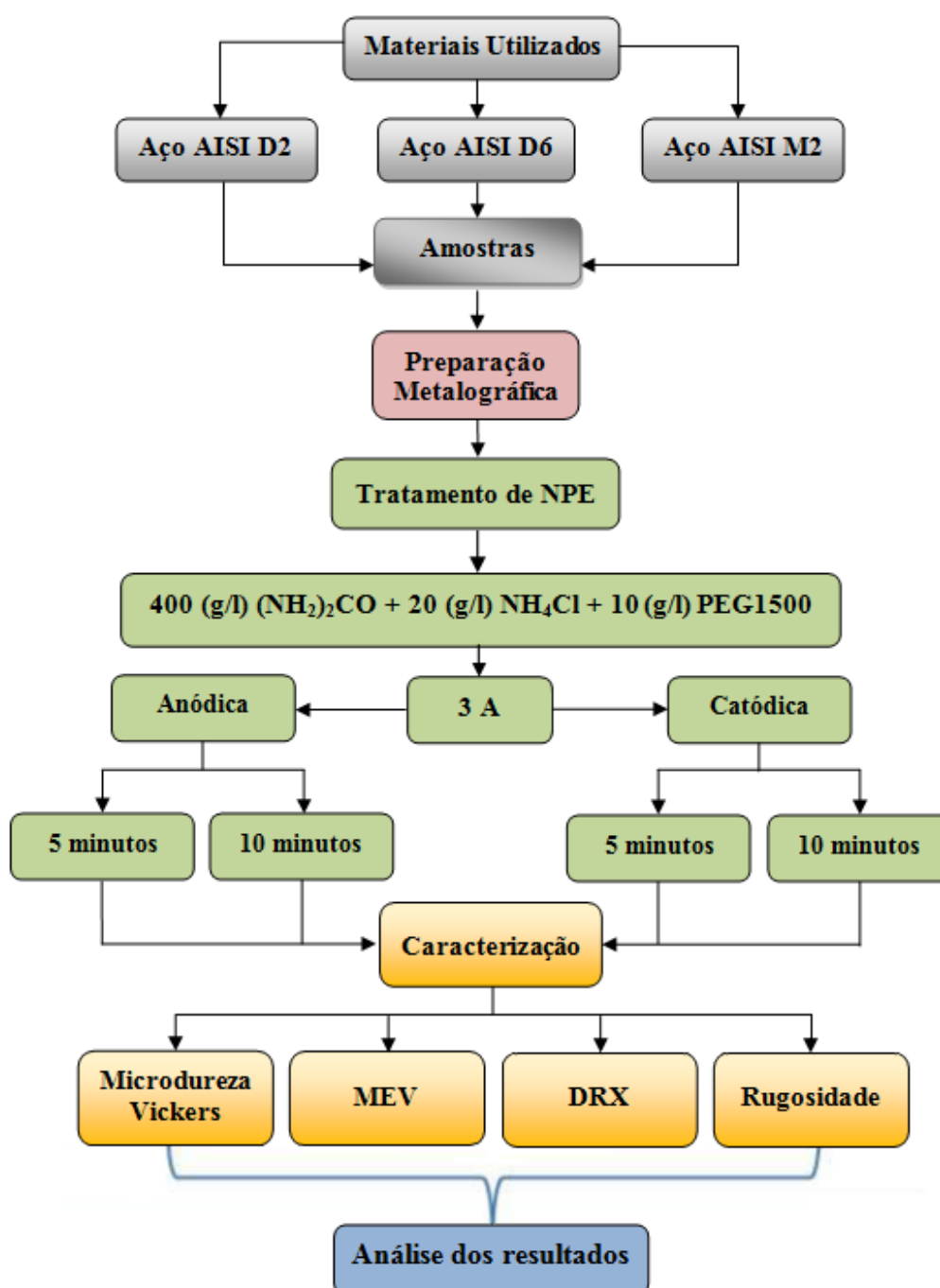


Fonte: Adaptado de Skakov et al. (2014, p.756)

### 3 Materiais e Métodos

A fim de alcançar os objetivos deste trabalho, seguiu-se a metodologia conforme disposto na Figura 30, onde são apresentados os materiais que foram utilizados como amostras, os parâmetros que foram variados durante os tratamentos de NPE (polaridade e tempo) e as técnicas de caracterização empregadas.

Figura 30 – Organograma esquemático para os procedimentos metodológicos



Fonte: Próprio autor (2022)

### 3.1 Materiais utilizados

Neste trabalho, os materiais utilizados como amostras foram os aços-ferramenta AISI D2, D6 e M2, cujas composições químicas nominais são indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química nominal (% massa) dos aço utilizados como amostras

Aço	Composição química nominal (% massa)
AISI D2	1,50% C; 0,60% Si; 0,60% Mn; 12,00% Cr; 1,00% Mo; 1,00% V
AISI D6	2,15% C; 0,25% Si; 0,45% Mn; 12,00% Cr; 0,70% W
AISI M2	0,90% C; 0,30% Mn; 4,2% Cr; 4,90% Mo; 6,20% W; 1,80% V

Fonte: Próprio autor (2022)

Os aços-ferramenta das séries D e M foram cedidos pelo LabPlasma (UFRN) na forma de barras retangulares de perfil quadrado, com 15 mm de lado, através dos quais se confeccionaram os corpos de prova.

### 3.2 Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas cortando-se as barras de aço com um cortador de disco abrasivo constantemente refrigerado, na espessura de 3,0 mm, possuindo assim dimensão final de 15 mm x 15 mm x 3,0 mm. Ao todo foram confeccionados quatro corpos de prova para cada tipo de aço, os quais tiveram as suas superfícies preparadas metalograficamente.

### 3.3 Preparação metalográfica

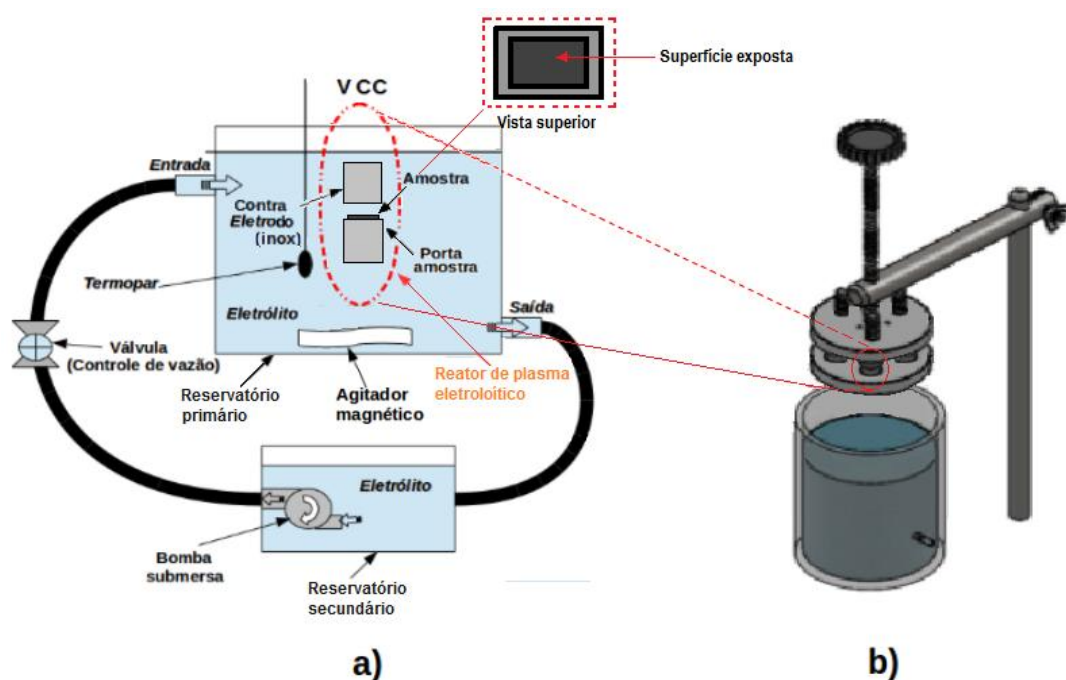
A preparação metalográfica consistiu no embutimento, lixamento e polimento das amostras com o objetivo de remover todas as imperfeições decorrentes do processo de corte. Nesse sentido, inicialmente realizou-se o embutimento das amostras com resina acrílica. Após embutir, as amostras foram lixadas com lixas d'água abrasivas com granulometria de 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 mesh, respectivamente. Em seguida, realizou-se o polimento das mesmas utilizando-se um disco de feltro com alumina em suspensão de 1  $\mu$ m com o auxílio de uma máquina politriz, marca Teclago, modelo PL 02 ET. Por fim, os corpos de prova foram lavados com água e acetona, secos com jato de ar e armazenados com uma proteção de vaselina líquida para evitar a oxidação.

### 3.4 Tratamento de NPE

#### 3.4.1 Aparato experimental

A Figura 31 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental usado neste trabalho com a representação de apenas um reator de plasma eletrolítico (Figura 31a), pois o equipamento possui três (Figura 31b). Assim sendo, o eletrolisador contém dois reservatórios (primário e secundário), três reatores, um agitador magnético, um sistema de circulação do eletrólito, uma válvula de controle de vazão e um termopar. Além disso, possui uma fonte elétrica com potência máxima de 1,3 kW e tensão limite de 290 V corrente contínua (CC) (NETO, 2017).

Figura 31 – Desenho esquemático do aparato experimental usado neste trabalho. Representação de apenas um reator de plasma eletrolítico (a) e ilustração do equipamento (b)



Fonte: Adaptado de Neto (2017, p. 67 e71)

#### 3.4.2 Solução eletrolítica

A solução eletrolítica usada nos tratamentos de NPE foi composta de 400 g/l de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) com 20 g/l de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e 10 g/l de PEG1500 diluídos em 1 litro de água destilada. As concentrações em g/l de cada um dos reagentes supracitados foram definidas com base nos resultados obtidos por Zhang et al. (2019) com eletrólito de mesma composição, onde a ureia foi usada como uma fonte doadora de nitrogênio (NIE et al., 2005; PADERVAND; AMIRI; MOUSAVI KHOEI, 2019; SKAKOV et al., 2013; SKAKOV et al.,

2014; SKAKOV; YERYGINA; SCHEFFLER, 2015; ZHANG et al., 2019; ZHUREROVA; RAKHADILOV; TABIEVA, 2019), o cloreto de amônio para aumentar a condutividade da solução (SILKIN; KUSMANOV, 2019) e o PEG1500 para aumentar a energia de nitretação, pois conforme discutido na seção 2.2.2.2, o PEG conduz ao controle da espessura do envelope de vapor-gasoso por meio do aumento da capacidade do eletrólito ligar o filme de gás produzido à interface metal/eletrólito, aumentando assim a densidade e volume de elementos do plasma (ZHANG et al., 2019).

A preparação da solução eletrolítica consistiu inicialmente na pesagem dos reagentes utilizando-se uma balança analítica (*Quimis<sup>R</sup> Q-500L210C*). Depois de pesados, os mesmos foram adicionados em um béquer e dissolvidos em 1 litro de água destilada com o auxílio de um agitador magnético. Para cada amostra tratada foi utilizado 800 ml de solução e, para garantir que as condições de igualdade de tratamento fossem mantidas, a solução eletrolítica foi trocada a cada experimento.

A temperatura do eletrólito foi medida por um termopar digital da marca Tic, modelo 17RGT1 (-50 a 105 °C), colocado no fundo do reservatório do eletrolisador. Antes dos tratamentos, a temperatura média da solução foi de  $12 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Polaridade, tempo de tratamento e corrente de trabalho

A fim de investigar a influência da polaridade das amostras e do tempo de tratamento nas características dos revestimentos produzidos por NPE, foram realizados tratamentos com as amostras funcionando tanto como cátodo quanto como ânodo para diferentes tempos de tratamento, a saber: 5 e 10 minutos. Além disso, em todos os tratamentos, a corrente de trabalho aplicada foi de 3,0 A, pois, verificou-se por meio de testes preliminares que a mesma promovia as condições necessárias para a obtenção de revestimentos uniformes na superfície das amostras nitretadas na solução eletrolítica empregada.

### 3.4.4 Detalhes do tratamento de NPE

Dispondo de um reator de plasma eletrolítico apresentado na seção 3.4.1, escolheu-se o reator a ser usado, no qual, optou-se por utilizar o reator central do equipamento (ver Figura 31b). Em seguida, colocou-se a amostra de aço-ferramenta AISI D2, D6 ou M2 inicialmente limpa com acetona PA no porta-amostra, mantendo-se uma distância de 5,5 mm entre a superfície exposta da amostra e o contra-eletródo, onde a sua polaridade (ânodo ou cátodo) foi determinada pelo cabo a ser conectado no mesmo, de modo que a conexão da fase no porta-

amostra e o terra no contra eletrodo, tornam a amostra o cátodo, enquanto que a conexão oposta, o ânodo. Neste trabalho, ambas as configurações foram utilizadas.

Com a conexão elétrica feita, adicionou-se a solução eletrolítica descrita na seção 3.4.2 no reservatório do eletrolisador e ajustou-se a sua vazão na entrada e saída por meio de um sistema de recirculação utilizado para minimizar quaisquer processos de crescimento conduzidos termicamente (NETO, 2017). Além disso, um agitador magnético foi utilizado para manter a homogeneidade da solução. Após o acionamento do sistema de circulação e do agitador magnético, inseriu-se no temporizador digital, o tempo de tratamento desejado. Em seguida, acionou-se o botão de início de tratamento.

Com o reator ligado, aumentou-se a tensão para formar o plasma sobre a superfície da amostra até atingir a corrente de trabalho de 3,0 A. Depois de atingida, realizou-se sempre que necessário, o seu ajuste manual através do potenciômetro controlador de tensão mediante avaliação dos valores indicados no mostrador digital a fim de manter constantes as condições de tratamento. Após atingir o tempo de tratamento pré-estabelecido, o temporizador digital desligou automaticamente o reator, finalizando o processo. Por fim, desconectou-se a conexão elétrica e retirou-se a amostra tratada do eletrólito, a qual foi lavada com água e seca com jato de ar.

### **3.5 Análise e caracterização das amostras**

A fim de investigar e analisar as características das camadas de compostos formadas durante o processo de NPE, após os tratamentos as amostras nitretadas foram caracterizadas por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microdureza Vickers, Difração de Raios-X (DRX) e rugosidade superficial.

#### **3.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A topografia da superfície e a espessura das camadas nitretadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesse sentido, foram capturadas imagens tanto na superfície quanto na seção-transversal das amostras tratadas a fim de analisar a morfologia do filme depositado sobre a superfície das mesmas e mensurar a espessura do mesmo, cujos valores médios foram mensurados com o auxílio do software AUTOCAD. As análises de MEV foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000, localizado nas dependências do Laboratório de Caracterização Estrutural de

Materiais da UFRN utilizando aumentos de 500 a 2000 vezes. E para análise de perfil, a superfície das amostras foi preparada metalograficamente, conforme descrito na seção 3.3.

### 3.5.2 Análise de microdureza superficial e de perfil

Os ensaios de microdureza das amostras antes e após os tratamentos de NPE para análise do incremento na dureza, tanto na superfície como na seção-transversal, foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da UFRN usando um microdurômetro da marca FUTURE TECH, modelo FM – 810, na escala Vickers (HV), usando cargas de 10-200 gf aplicadas por 15-20 s. Na avaliação da camada superficial, três indentações foram realizadas em cada amostra e, para obtenção do perfil, utilizou-se a medição da superfície e as demais indentações foram realizadas distando 100, 200, 300, 400 e 500  $\mu\text{m}$  da superfície.

### 3.5.3 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases presentes nos revestimentos produzidos por NPE foi feita por meio de análise de Difração de Raios-X (DRX), em um difratômetro de raios-x da marca BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.55418 \text{ \AA}$ )), com geometria  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Bretano), localizado no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos (LAMMEN) da UFRN operando com tubo de alvo de cobre, com uma tensão de 30,0 kV, corrente de 10,0 mA e ângulo de varredura ( $2\theta$ ): de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , com passo angular de  $0,02^\circ$ . E para a identificação das fases, usou-se o software de identificação HighScore.

### 3.5.4 Análise da rugosidade superficial

Para análise da rugosidade superficial das amostras antes e após os tratamento de NPE foi utilizado um rugosímetro da marca Robson Taylor, modelo SURTRATONIC 25, com cut-off igual a 0,8 mm e varredura de 4 mm. Durante os ensaios, cinco medidas de rugosidades foram realizadas em cada amostra e o parâmetro usado para avaliar a rugosidade da superfície foi a rugosidade média  $R_a$ .

## 4 Resultados e Discussões

A fim de facilitar a leitura deste trabalho, adotaremos as seguintes nomenclaturas para representar as amostras de aço AISI D2, AISI D6 e AISI M2 antes e após a NPE. Por exemplo, onde se tem D2ST, lê-se: Aço AISI D2 sem tratamento; Já D6A5, lê-se: aço AISI D6 nitretado por 5 minutos em polaridade anódica. E de maneira similar M2C10, lê-se: aço AISI M2 nitretado por 10 minutos em polaridade catódica. Este mesmo raciocínio é aplicado para as demais abreviaturas utilizadas.

A Figura 32 apresenta uma imagem comparativa do aspecto visual das amostras D2A10 e D2C10. A partir da Figura 32a é possível observar que a NPE anódica produz no aço um revestimento uniforme de coloração cinza escuro ao longo de toda a superfície, enquanto que a NPE catódica produz na amostra um revestimento de tonalidade cinza claro (Figura 32b).

Figura 32 – Imagem comparativa do aspecto visual das amostras: (a) D2A10 e (b) D2C10



Fonte: Próprio autor (2022)

A diferença entre os revestimentos produzidos, no entanto, não se limitou apenas a sua coloração, divergindo também na sua morfologia, microdureza, composição de fases e rugosidade superficial como veremos nas seções a seguir.

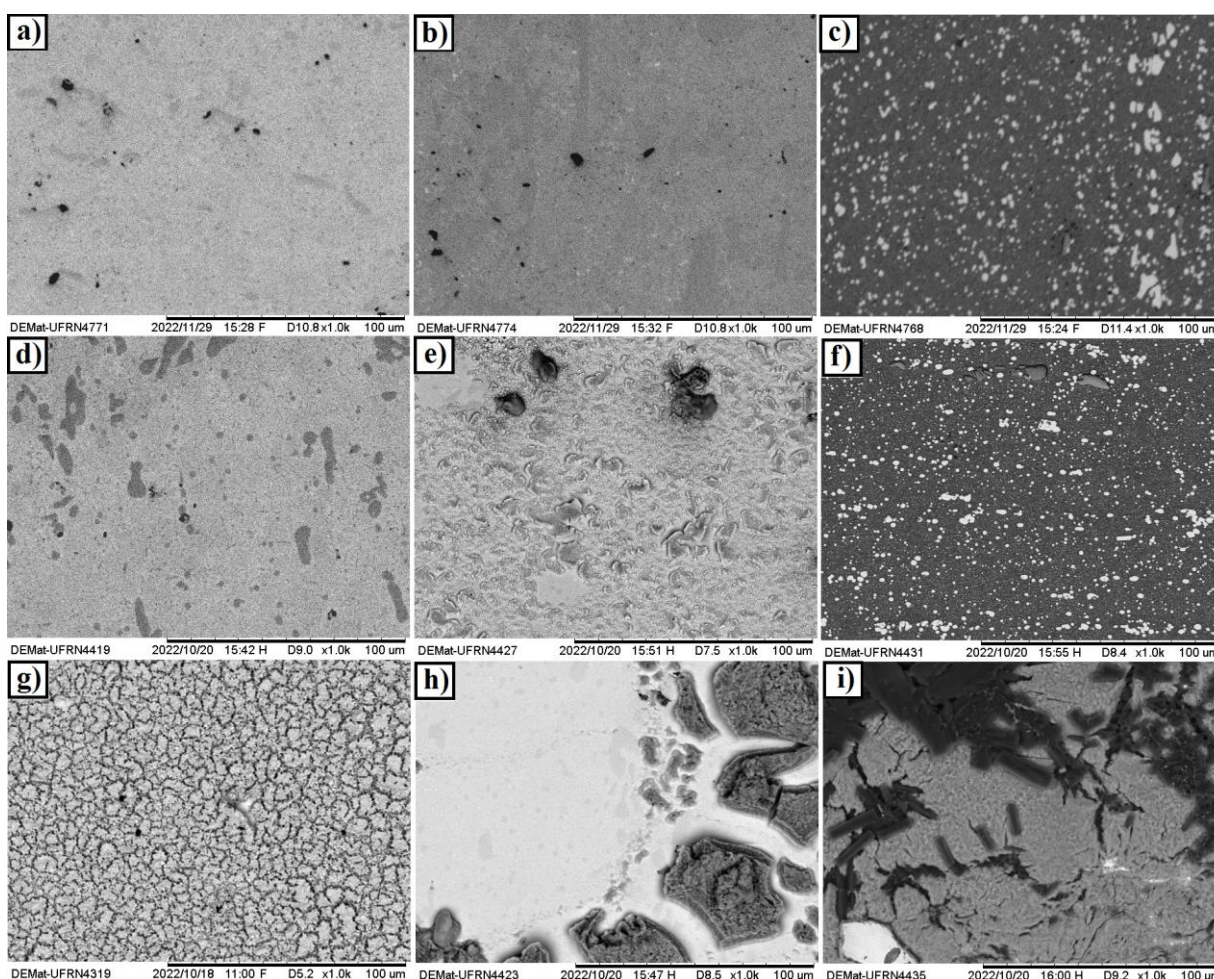
### 4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi de grande importância para compreender como se processou o revestimento em cada polaridade, apresentando a mudança da superfície para cada tipo de amostra, tempo e polaridade utilizada. De maneira geral, e como esperado conforme discutido anteriormente na seção 2.2.1, observou-se um revestimento mais rugoso no potencial catódico devido à ação de cargas elétricas na superfície da amostra quando polarizada negativamente e a deposição de espécimes do eletrólito na superfície desta, mas sem tanta interação com esta, no potencial anódico como veremos a seguir.

#### 4.1.1 Morfologia da superfície

A análise da superfície das amostras de aço-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 através de imagens obtidas por MEV (1000x) antes e após NPE anódica (Figura 33) mostrou que, após 5 minutos de tratamento, quase nenhuma deposição ocorreu ou o filme depositado sobre a superfície das mesmas foi muito fino, como pode ser observado nas imagens d), e) e f) da Figura 33. Por outro lado, após 10 minutos, um revestimento com aspecto granular foi formado ao longo de toda a superfície da amostra de aço AISI D2 (Figura 33g) e semelhante a placas que revestem parcialmente ou totalmente a superfície das amostras de aço AISI D6 e AISI M2, conforme mostrado nas imagens h) e i) da Figura 33. Contudo, diferentemente do primeiro, neste último, os filmes depositados apresentaram uma baixa aderência ao substrato, resultando em microtrincas e/ou estruturas soltas sobre a mesma.

Figura 33 – MEV (1000x) da superfície das amostras: a) D2ST, b) D6ST, c) M2ST, d) D2A5, e) D6A5, f) M2A5, g) D2A10, h) D6A10 e i) M2A10

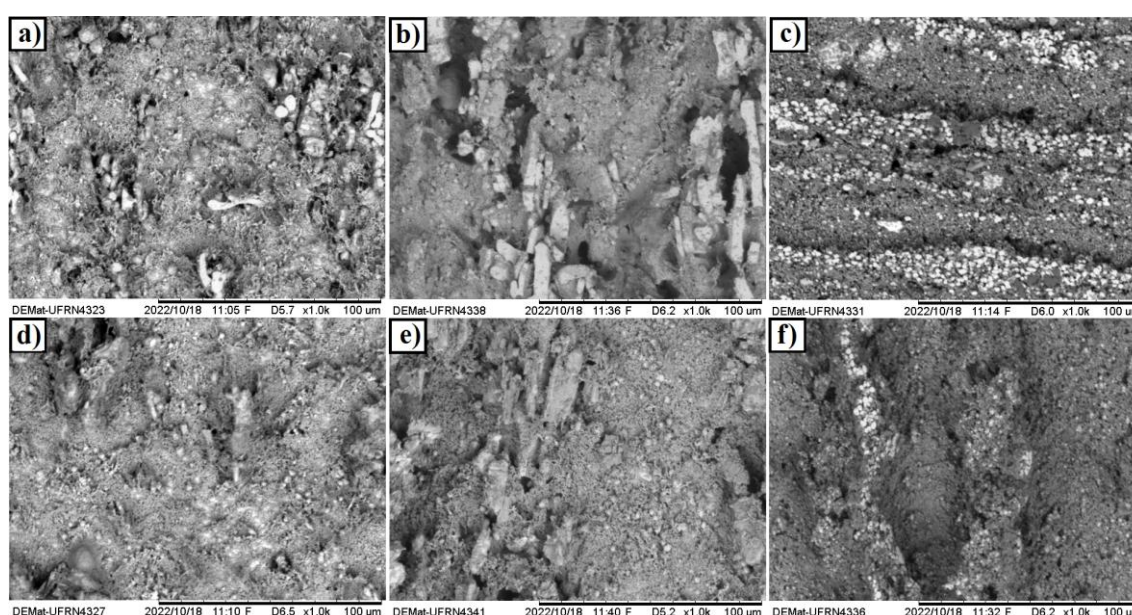


Fonte: Próprio autor (2022)

Revestimentos com uma camada externa de óxido de ferro (FeO) com características semelhantes às aquelas supracitadas e obtidas para as amostras D6A10 (Fig. 33h) e M2A10 (Fig. 33i), também foram obtidos por Kusmanov et al. (2019) após NPE anódica com amostras de aço de médio carbono (0,45 %C), o que sugere que o filme depositado sobre a superfície das mesmas apresente a mesma composição. Isto é possível, pois, em particular, os processos de oxidação, dissolução anódica e adsorção de nitrogênio ocorrem simultaneamente na superfície de uma peça polarizada positivamente (BELKIN; KUSMANOV, 2017), no qual se observou aqui a prevalência da oxidação. Além disso, este fato justifica os baixos valores de microdureza superficial obtidos, os quais serão apresentados posteriormente na seção 4.3, embora a fase FeO não tenha sido identificada pelas análises de DRX como veremos na seção 4.2.

A Figura 34 apresenta as imagens de MEV (1000x) da superfície das amostras de aço-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 após NPE catódica em diferentes tempos de tratamento. De maneira geral e, como esperado, as amostras nitretadas em polaridade catódica apresentaram um revestimento mais rugoso em comparação com aquelas nitretadas em polaridade anódica (Figura 33) devido à ação de cargas elétricas na superfície das mesmas (BELKIN; KUSMANOV, 2017), fato esse também confirmado pelas análises de rugosidade que serão apresentadas posteriormente na seção 4.4 deste trabalho.

Figura 34 – MEV (1000x) da superfície das amostras: a) D2C5, b) D6C5, c) M2C5, d) D2C10, e) D6C10 e f) M2C10



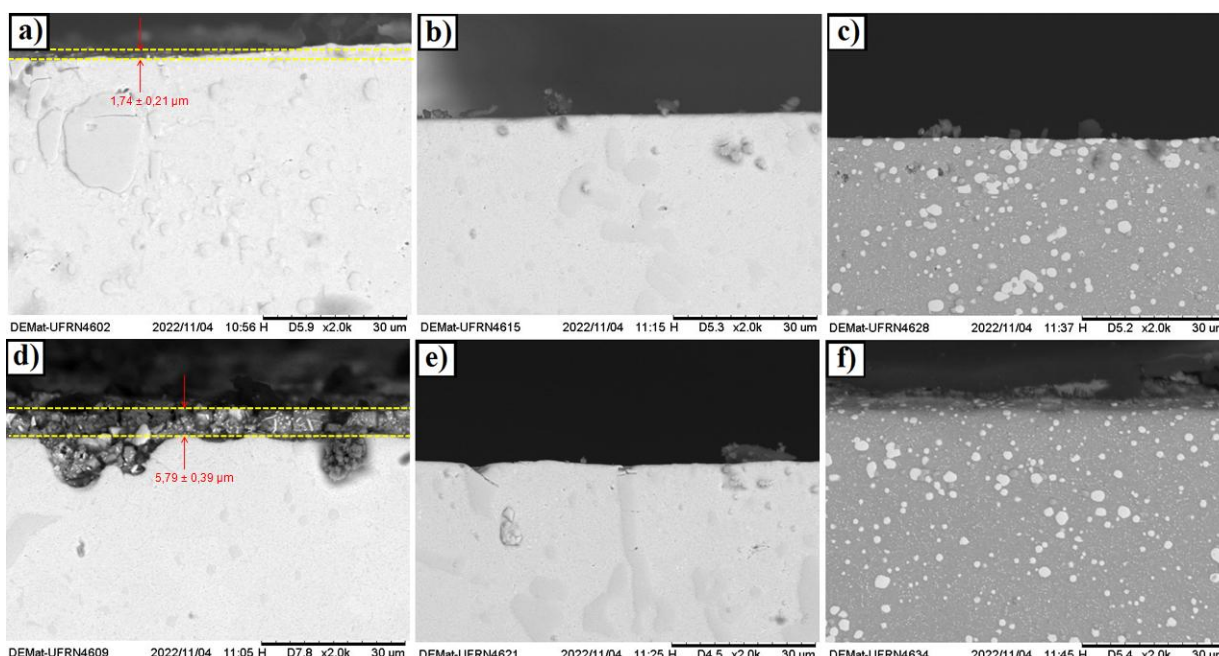
Fonte: Próprio autor (2022)

Adicionalmente, nota-se pelas imagens d), e) e f) da Figura 34 que os revestimentos produzidos se tornam mais densos para maiores tempos de tratamento, quando comparado com as imagens a), b) e c) da mesma, fato esse também confirmado pelos valores crescentes de espessura de camada apresentados nos tópicos 4.1.2 e 4.1.3 a seguir.

#### 4.1.2 Morfologia de perfil

A análise de perfil dos filmes depositados sobre a superfície das amostras de aço-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 através de imagens obtidas por MEV (2000x) após NPE anódica (Figura 35) mostrou que, após 5 minutos de tratamento, uma fina e contínua camada de compostos foi formada na superfície da amostra de aço AISI D2 (Figura 35a), cuja espessura aumentou significativamente após nitretação por 10 minutos (Figura 35d). Contudo, o mesmo não ocorreu com as amostras de aço AISI D6 e AIS M2, onde uma camada de compostos visível não foi identificada em nenhum dos tempos de tratamento estudados, sendo visíveis apenas alguns pequenos particulados depositados sobre a superfície das mesmas, como pode ser observado nas imagens b), c), e) e f) da Figura 35.

Figura 35 – MEV (2000x) de perfil das amostras: a) D2A5, b) D6A5, c) M2A5, d) D2A10, e) D6A10 e f) M2A10

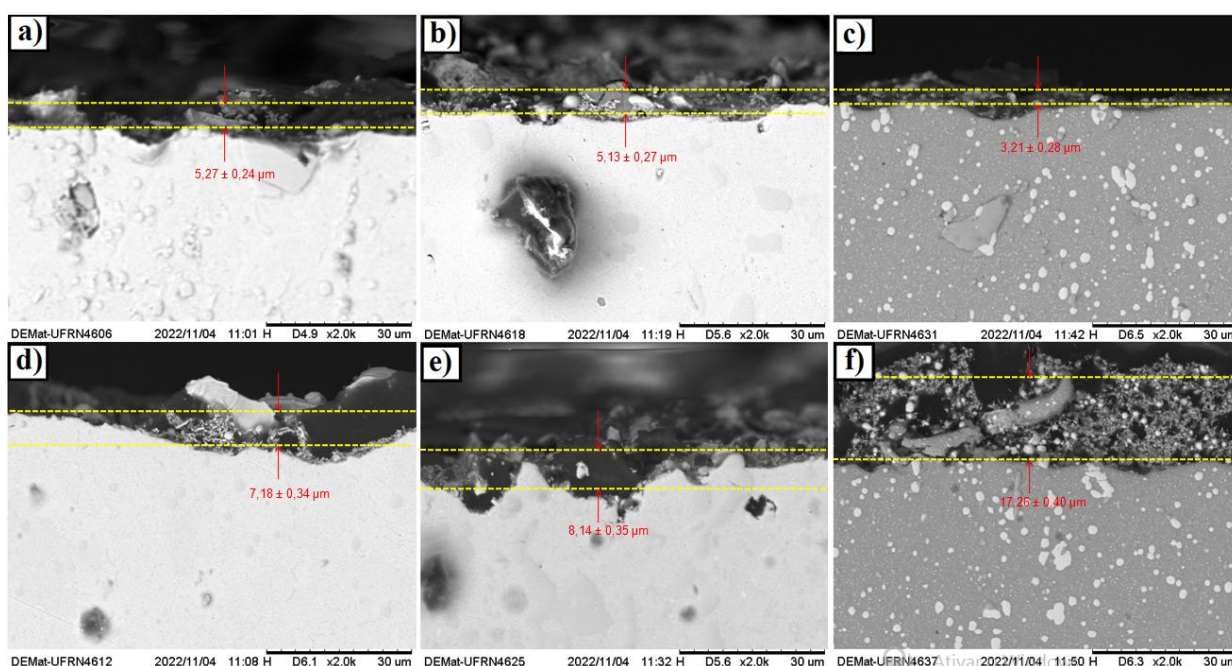


Fonte: Próprio autor (2022)

A não visualização de uma camada de compostos nas imagens e) e f) da Figura 35 não contradizem os resultados obtidos a partir da análise de MEV apresentados nas imagens h) e i) da Figura 33, no qual uma deposição foi observada na superfície das amostras de aço

AISI D6 e AISI M2, mas reforçam o fato de que o filme depositado sobre as mesmas apresentou uma baixa aderência ao substrato, resultando no desprendimento deste durante a preparação metalográfica para as análises de MEV de perfil. Por outro lado, uma camada de compostos visível e de maior aderência ao substrato foi identificada após a NPE catódica para todos os aços estudados e tempos de tratamento estudados como mostrado na Figura 36.

Figura 36 – MEV (2000x) de perfil das amostras: a) D2C5, b) D6C5, c) M2C5, d) D2C10, e) D6C10 e f) M2C10



Fonte: Próprio autor (2022)

De maneira geral, a partir da Figura 36, observa-se uma forte erosão do substrato das amostras quando polarizadas negativamente e a formação de uma camada de compostos contendo pequenos poros e microdefeitos que são formados (iniciados) no envelope de vapor-gasoso após o bombardeio de partículas carregadas (SKAKOV et al., 2013), onde segundo os autores a ocorrência de vacâncias e outros defeitos na rede cristalina aumenta a participação da difusão de nitrogênio no material. Portanto, a ocorrência de tais defeitos é completamente normal na NPE e explica a intensificação do processo de difusão de nitrogênio ao utilizar os impactos diretos do plasma eletrolítico na superfície do material.

Nota-se ainda pelas imagens a), b), d) e e) da Figura 36 que os revestimentos formados nas amostras de aço-ferramenta da série D apresentaram estruturas complexas, mas de características semelhantes, porém distintas daquelas produzidas no aço rápido da série M conforme mostrado nas imagens c) e f) da Figura 36, onde se observa um revestimento poroso

com pequenas inclusões (grãos claros de aspecto esferoidal) e que são possíveis carbeto metálicos do tipo  $M_6C$  conforme identificado após análise de DRX (Figura 39) da seção 4.2. A presença de pequenos carbeto esferoidais na camada de compostos também foi observada por Skakov et al. (2013) após NPE catódica com amostras de aço rápido R6M5. Ademais, vê-se que a espessura da camada de compostos, em todos os casos, aumentou com o tempo de tratamento, cujos valores médios serão apresentados na seção 4.1.3 a seguir.

#### 4.1.3 Espessura de camada

Os valores médios e de desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada de compostos dos revestimentos obtidos para as amostras de aço-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades são mostrados na Tabela 5. É possível observar que para a mesma polaridade, a espessura do filme produzido aumenta com o tempo de tratamento, o que é condizente com os resultados encontrados na literatura (KUSMANOV et al., 2014; SKAKOV et al., 2013). Nota-se, no entanto, que o aumento na espessura da camada, com o tempo de tratamento, foi bem mais significativo para a amostra de aço rápido AISI M2 do que para as amostras de aço para ferramentas de trabalho a frio AISI D2 e AISI D6, o que sugere que a espessura do filme formado depende não só do tempo de tratamento, mas também do material do substrato.

Tabela 5 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada de compostos das amostras após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades

Amostra	A5	A10	C5	C10
D2	1,74 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,21$ )	5,79 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,39$ )	5,27 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,24$ )	7,18 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,34$ )
D6	–	–	5,13 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,27$ )	8,14 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,35$ )
M2	–	–	3,21 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,28$ )	17,26 $\mu\text{m}$ ( $\sigma = 0,40$ )

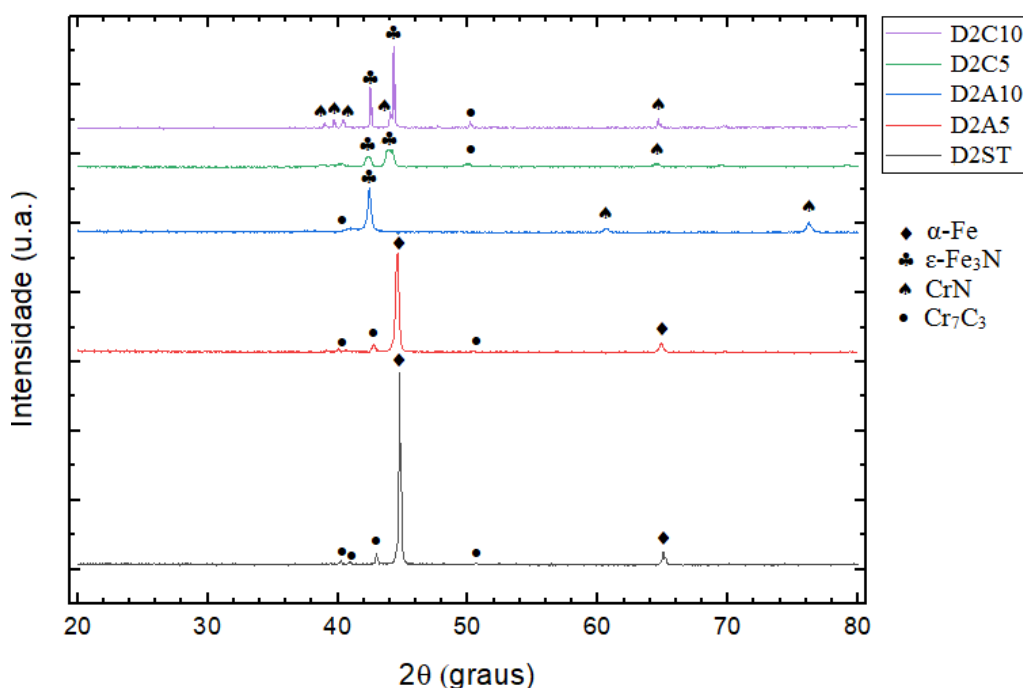
Fonte: Próprio autor (2022)

Além disso, verifica-se que para o mesmo tempo de tratamento, os revestimentos obtidos com as amostras nitretadas em polaridade catódica apresentaram valores superiores àqueles obtidos com as amostras nitretadas em polaridade anódica.

## 4.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 37 apresenta os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras de aço-ferramenta AISI D2 antes e após a NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades. Pode-se observar que no material de base, picos relacionados às fases de ferro alfa ( $\alpha$ -Fe) e carbeto de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) foram identificados na superfície, representando as principais fases do aço AISI D2 (COSTA et al., 2021). Essas mesmas fases foram observadas na amostra D2A5, o que mostra que uma camada de compostos não foi formada. Apesar disso, acredita-se que a fina camada de  $1,74 \pm 0,21 \mu\text{m}$  identificada na Figura 35a seja uma possível camada de óxido conforme discutido anteriormente na seção 4.1.1, embora a mesma não tenha sido identificada pela análise de DRX. Contudo, este fato explicaria o baixo valor de microdureza superficial obtido e que será mostrado na Figura 40 da seção 4.3. Ademais, os resultados mostraram a presença dos nitretos  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{CrN}$  após NPE nas duas polaridades (exceto no caso supracitado), sugerindo a formação de uma camada de compostos.

Figura 37 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI D2 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades



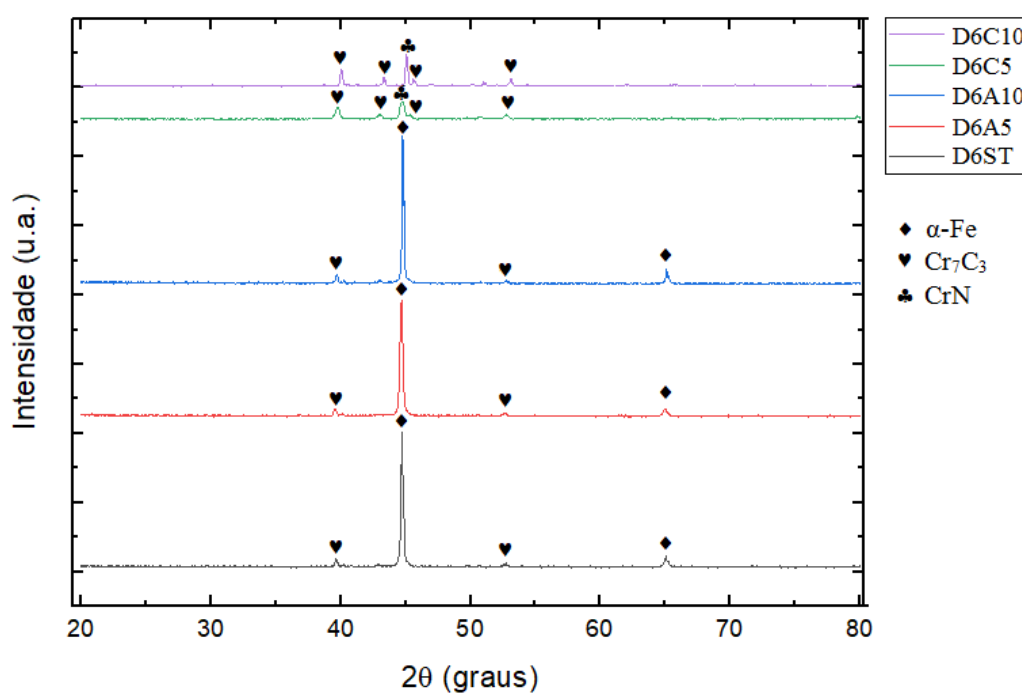
Fonte: Próprio autor (2022)

Adicionalmente, a presença do carbeto  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  após os tratamentos de NPE evidencia que não houve a dissolução total desses carbetos para os tempos de tratamento estudados (SOUSA et al., 2009), porém observa-se que a quantidade de picos destes são menores para os

tratamentos com maiores quantidades e/ou intensidade de picos relacionados ao nitreto  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{CrN}$  demonstrando que a formação de parte dos nitretos ocorre às custas da dissolução desses carbeto (COSTA et al., 2021).

A análise de DRX das amostras de aço-ferramenta AISI D6 (Figura 38), mostrou que no material de base, as principais fases do aço AISI D6 também são ferro alfa ( $\alpha$ -Fe) e carbeto de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) (MENDES, 2008). Contudo, nenhuma mudança na composição de fases foi observada na superfície das amostras D6A5 e D6A10, o que mostra que uma camada de compostos não foi formada. Apesar disso, conforme discutido anteriormente na seção 4.1.1, acredita-se que o filme observado na Figura 33h após NPE anódica por 10 minutos, refira-se a uma possível camada de óxido ( $\text{FeO}$ ), embora a mesma também não tenha sido identificada nos padrões de DRX.

Figura 38 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI D6 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades



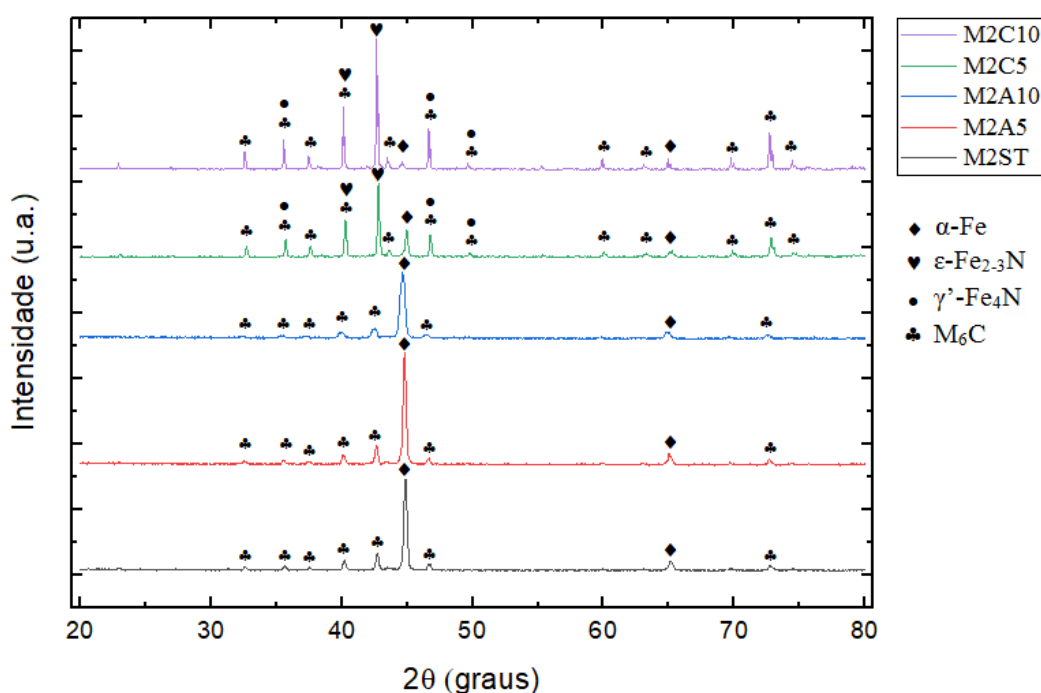
Fonte: Próprio autor (2022)

Por outro lado, quando nitretada em polaridade catódica, picos de nitreto de cromo ( $\text{CrN}$ ) foram detectados na superfície ao invés de ferro alfa, cuja intensidade aumenta com o tempo de tratamento. Apesar disso, o carbeto de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) que é um inibidor da formação de nitretos de cromo, uma vez que o carbono se liga ao cromo evitando a formação de nitretos (SOUSA et al., 2008), continua como fase predominante na superfície do material. Contudo, a

presença de CrN na superfície dos revestimentos formados comprova que houve a dissociação parcial dos carbeto e, por isso, os mesmos apresentaram uma camada de compostos.

Por fim, os padrões de DRX das amostras de aço AISI M2 (Figura 39), mostraram que as fases presentes na superfície das amostras M2A5 e M2A10, análogo ao observado com as amostras D6A5 e D6A10 (Figura 38), também foram as mesmas do material de base, porém, aqui, consistindo de carbeto metálicos do tipo  $M_6C$  e ferro alfa ( $Fe-\alpha$ ), que são as principais fases do aço AISI M2 (COSTA et al., 2021), mostrando que uma camada de compostos não foi formada. No entanto, conforme discutido anteriormente na seção 4.1.1, acredita-se que o filme depositado na superfície da amostra M2A10 (Figura 33i), semelhante ao observado na amostra D6A10 (Figura 33h), também sejam uma possível camada de óxido ( $FeO$ ), embora a mesma não tenha sido identificada pela análise de DRX.

Figura 39 – Padrões de DRX das amostras de aço AISI M2 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades



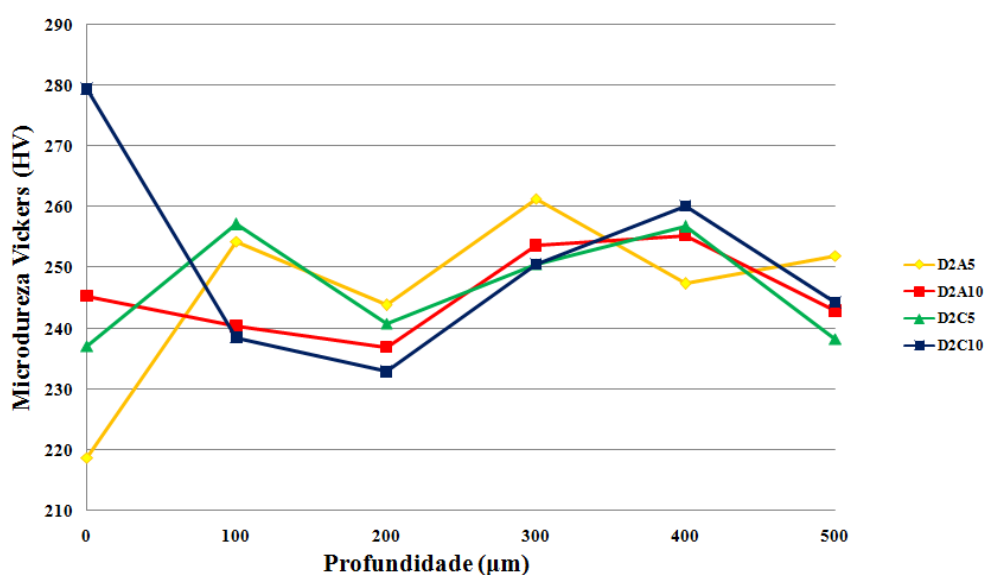
Fonte: Próprio autor (2022)

Ademais, nas amostras de aço rápido AISI M2 nitretadas em polaridade catódica foi possível identificar picos de nitretos do tipo  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  e  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , cuja intensidade aumenta com o tempo de tratamento. Estes nitretos de ferro são responsáveis pelo acréscimo acentuado na microdureza, como veremos na seção 4.3 a seguir, devido às suas características de dureza elevada (ABREU, 2017), porém a forte presença dos carbeto  $M_6C$  demonstra a formação de uma fina e/ou descontínua camada de compostos (COSTA et al., 2021).

### 4.3 Microdureza das amostras

A Figura 40 apresenta os perfis de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades. Vê-se que para o mesmo tempo de tratamento, as amostras nitretadas em potencial catódico tiveram valores de microdureza superficial superiores aos daquelas nitretadas em potencial anódico. Quando nitretadas em polaridade anódica, as amostras de aço AISI D2 apresentaram uma microdureza superficial de  $218,63 \pm 6,62$  HV e de  $245,27 \pm 11,40$  HV, após 5 e 10 minutos de tratamento, respectivamente. Já em polaridade catódica, a microdureza da superfície foi de  $237,13 \pm 25,75$  HV e de  $279,43 \pm 21,36$  HV, respectivamente. Este fato está em completo acordo com os resultados obtidos na análise de DRX (Figura 37), onde foram identificados na camada de compostos os nitretos  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  e CrN responsáveis pelo acréscimo na microdureza, devido às suas características de dureza elevada.

Figura 40 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades

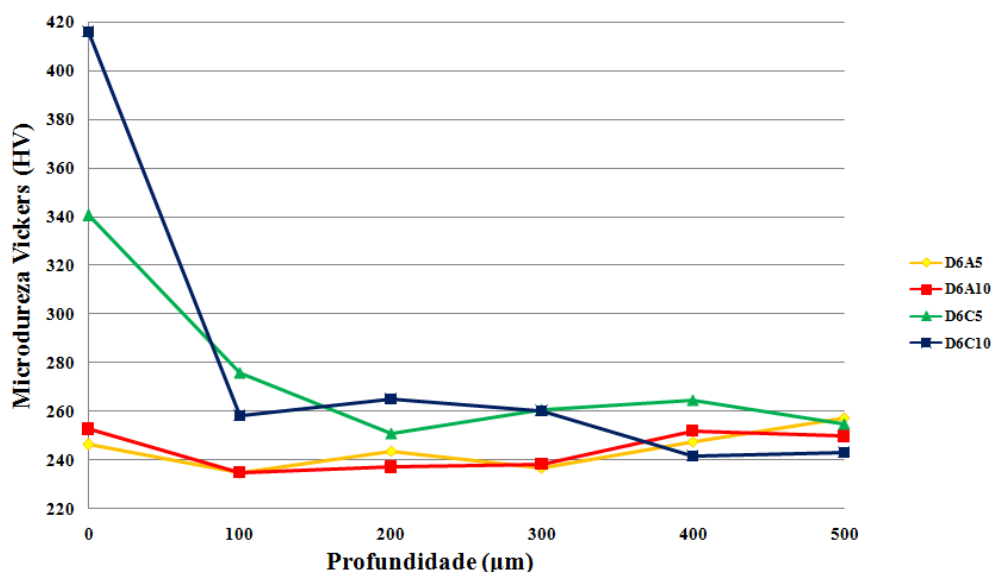


Fonte: Próprio autor (2022)

Contudo, o baixo valor de microdureza superficial da amostra de aço AISI D2 após NPE anódica por 5 minutos sugere que o filme de  $(1,74 \pm 0,21 \mu\text{m})$  observado na Figura 35a seja uma possível camada de óxido (DYAKOV et al., 2019; KUSMANOV et al., 2019) devido as suas características de baixa dureza, embora a mesma não tenha sido identificada nos padrões de DRX da Figura 37. Ademais, não foi possível identificar pelos perfis de microdureza uma camada de difusão (zona endurecida) em virtude da grande dispersão dos resultados nas profundidades do material.

Os perfis de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D6 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades (Figura 41), analogamente aos obtidos para as amostras de aço AISI D2 (Figura 40), também mostraram que para o mesmo tempo de tratamento, as amostras nitretadas em polaridade catódica obtiveram valores de microdureza superficial superiores aos daquelas nitretadas em polaridade anódica. Quando nitretada em potencial anódico, as amostras de aço AISI D2 apresentaram uma microdureza superficial de  $246,27 \pm 32,78$  HV e de  $252,63 \pm 22,02$  HV, após 5 e 10 minutos de tratamento, respectivamente. Já em potencial catódico, a microdureza da superfície foi de  $340,63 \pm 120,07$  HV e de  $416,00 \pm 49,11$  HV, respectivamente. Este fato está em completo acordo com os resultados obtidos nos padrões de DRX da Figura 38, onde foram identificados na camada de compostos das amostras nitretadas em potencial catódico nitretos de cromo CrN responsáveis pelo acréscimo na microdureza, devido às suas características de dureza elevada.

Figura 41 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI D6 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades



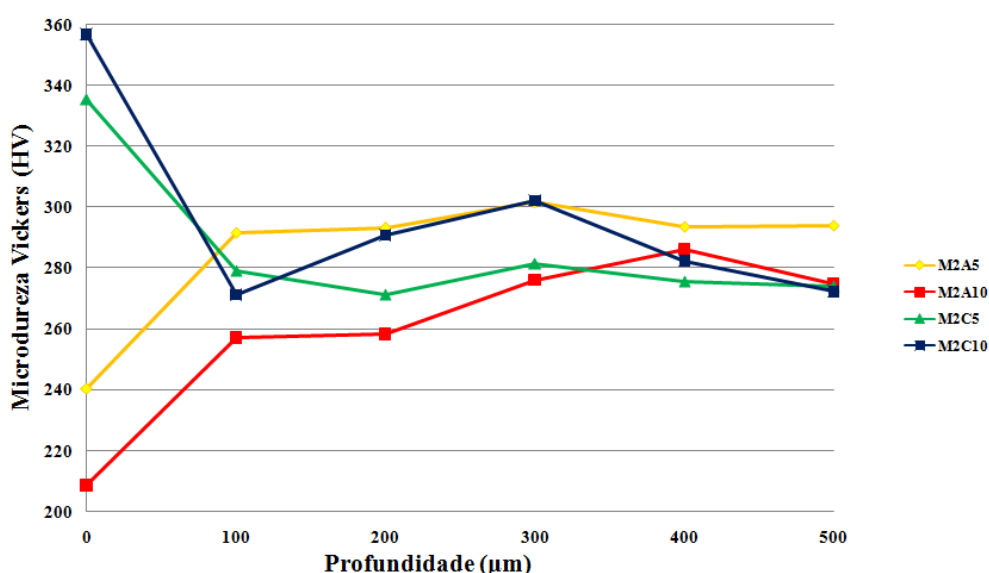
Fonte: Próprio autor (2022)

Adicionalmente, percebe-se a partir da Figura 41 que a microdureza da camada de compostos está diretamente relacionada com a espessura da mesma, cujo valor aumenta com o tempo de tratamento. Além disso, diferentemente do que ocorreu com as amostras de aço AISI D2, foi possível identificar a partir dos perfis de microdureza, uma zona endurecida de aproximadamente 90 µm para as amostras nitretadas em polaridade catódica. No entanto, nenhum incremento de microdureza foi observado para as amostras nitretadas em polaridade anódica, o que está coerente com os resultados obtidos no difratograma da Figura 38, onde

nenhuma mudança na composição de fases do material foi detectada, comprovando que uma camada de compostos não foi formada.

Por fim, a Figura 42 apresenta os perfis de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI M2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades. Nota-se também que para o mesmo tempo de tratamento, as amostras nitretadas em potencial catódico apresentaram valores de microdureza superficial superiores aos daquelas nitretadas em potencial anódico. Quando nitretadas em potencial anódico, as amostras de aço AISI M2 apresentaram uma microdureza superficial de  $240,40 \pm 5,67$  HV e de  $208,43 \pm 19,02$  HV, após 5 e 10 minutos de tratamento, respectivamente. Já em potencial catódico, a microdureza da superfície foi de  $335,47 \pm 135,57$  HV e de  $356,77 \pm 30,65$  HV, respectivamente. Este fato está em completo acordo com os resultados obtidos na análise de DRX da Figura 39, onde foram identificados na camada de compostos das amostras nitretadas em polaridade catódica os nitretos  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N responsáveis pelo acréscimo na microdureza, devido às suas características de dureza elevada. Ademais, nota-se a partir dos perfis de microdureza, que os valores de microdureza superficial aumentam com o tempo de tratamento e que uma zona endurecida de cerca de 80  $\mu$ m foi formada para as amostras nitretadas em polaridade catódica.

Figura 42 – Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras de aço AISI M2 após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades



Fonte: Próprio autor (2022)

Contudo, observou-se que os valores de microdureza superficial das amostras de aço AISI M2 nitretadas em polaridade anódica diminuíram significativamente com o tempo de tratamento, cujos valores foram inferiores ao do substrato. Este fato pode estar associado ao

grande número de microtrincas e estruturas soltas observadas nos filmes depositados sobre as mesmas, conforme identificado nas imagens f) e i) da Figura 33. Além disso, isto sugere que os revestimentos produzidos sejam uma possível camada de óxido (DYAKOV et al., 2019; KUSMANOV et al., 2019), embora a mesma não tenha sido identificada nos padrões de DRX da Figura 39. No entanto, isto é possível, pois, em particular, os processos de oxidação, dissolução anódica e adsorção de nitrogênio ocorrem simultaneamente na superfície de uma peça polarizada positivamente (BELKIN; KUSMANOV, 2017), no qual se observou aqui a prevalência da oxidação.

#### 4.4 Rugosidade superficial

Os valores médios e de desvio padrão ( $\sigma$ ) da rugosidade superficial obtidos para as amostras de aço-ferramenta AISI D2, AISI D6 e AISI M2 antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades são mostrados na Tabela 6. Pode-se observar que a rugosidade das amostras após a nitretação aumentou em comparação com as amostras não-tratadas. Contudo, este aumento foi mais significativo para as amostras nitretadas em polaridade catódica do que em polaridade anódica, comprovando que há um forte bombardeio de íons na superfície destas quando polarizadas negativamente (BELKIN; KUSMANOV, 2017).

Tabela 6 – Valor médio e valor de desvio padrão ( $\sigma$ ) da rugosidade superficial das amostras antes e após NPE em diferentes tempos de tratamento e polaridades

Amostra	ST	A5	A10	C5	C10
D2	0,14 $\mu\text{m}$	0,53 $\mu\text{m}$	1,26 $\mu\text{m}$	2,95 $\mu\text{m}$	3,97 $\mu\text{m}$
	( $\sigma = 0,01$ )	( $\sigma = 0,26$ )	( $\sigma = 0,27$ )	( $\sigma = 0,25$ )	( $\sigma = 0,30$ )
D6	0,10 $\mu\text{m}$	0,14 $\mu\text{m}$	0,66 $\mu\text{m}$	5,11 $\mu\text{m}$	5,33 $\mu\text{m}$
	( $\sigma = 0,01$ )	( $\sigma = 0,03$ )	( $\sigma = 0,21$ )	( $\sigma = 0,41$ )	( $\sigma = 0,38$ )
M2	0,13 $\mu\text{m}$	0,15 $\mu\text{m}$	0,21 $\mu\text{m}$	2,13 $\mu\text{m}$	2,69 $\mu\text{m}$
	( $\sigma = 0,03$ )	( $\sigma = 0,02$ )	( $\sigma = 0,08$ )	( $\sigma = 0,36$ )	( $\sigma = 0,43$ )

Fonte: Próprio autor (2022)

Adicionalmente, percebe-se que a rugosidade da superfície aumentou com o tempo de tratamento. Este fenômeno também foi observado por Kusmanov et al. (2014) com amostras de aço rápido R6M5 após NPE catódica, onde segundo os autores o aumento da rugosidade com o tempo de processamento pode estar relacionado não apenas aos efeitos iônicos intensivos do plasma de baixa energia e descargas elétricas, mas também a mudanças

na composição do eletrólito e a outras características do processo. No entanto, vê-se que o incremento de rugosidade é bem mais notório nos aços da série D do que no aço da série M, o que sugere que a composição química do material influencia na topografia do revestimento produzido sobre o mesmo.

## 5 Conclusões

A partir dos resultados deste trabalho, conclui-se que:

O reator a plasma eletrolítico e a técnica de NPE se mostraram capazes de produzir revestimentos cerâmicos sobre a superfície das amostras de aço-ferramenta das séries D e M que se distinguiram principalmente em função da polaridade utilizada e do tipo de material do substrato.

O filme depositado sobre a superfície das amostras nitretadas em potencial anódico possuem uma menor aderência ao substrato em comparação com os revestimentos produzidos pelas amostras nitretadas em potencial catódico devido à menor interação com este.

Para o mesmo tempo de tratamento, a espessura da camada de compostos obtida com as amostras nitretadas em potencial catódico é superior a daquelas nitretadas em potencial anódico. Enquanto que para a mesma polaridade, a espessura do revestimento aumenta com o tempo de tratamento. Contudo, este aumento é mais significativo para o aço rápido AISI M2 do que para os aços-ferramenta de trabalho a frio AISI D2 e D6, o que sugere que a espessura do filme produzido depende não apenas do tempo de tratamento, mas também do material do substrato.

A microdureza superficial das amostras nitretadas em polaridade catódica é superior a das amostras nitretadas em polaridade anódica devido a maior probabilidade de formação de uma camada de compostos contendo os nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e CrN responsáveis pelo acréscimo na microdureza em razão das suas características de dureza elevada. A composição de fases dos revestimentos, no entanto, dependerá do material do substrato, onde, verifica-se que nos aços-ferramenta da série D, o alto teor de cromo dificulta a difusão de nitrogênio nas profundidades do material, uma vez que este é um forte formador de nitreto. Enquanto que, o alto teor de carbono promove o aumento da camada de compostos ocasionada pela formação da fase  $\epsilon$ , uma vez que esta possui maior faixa de solubilidade em comparação com a fase  $\gamma'$ .

A rugosidade superficial das amostras nitretadas em polaridade catódica é superior a das amostras nitretadas em polaridade anódica, comprovando que há um forte bombardeio iônico na superfície destas quando polarizadas negativamente. Além disso, o incremento de rugosidade é bem mais notório para os aços para ferramentas de trabalho a frio da série D do que para os aços rápidos da série M, o que sugere que a composição química do material influencia na topografia do revestimento produzido sobre o mesmo.

## 6 Referências

ABREU, Luiz Henrique Portela de. **Nitretação a plasma em gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em ferramentas de conformação**. Teresina, PI: 2018. 58 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí (UFPI). Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

ALVES JR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN, 2001.

ARAÚJO, Armystron Gonçalves Ferreira de. **Projeto, nitretação e análise de performance de ferramentas de corte de aço AISI M2 aplicadas em corte por conformação na produção de pregos**. Natal, RN: 2006. 98 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Física.

ARAÚJO, Francisco Odolberto de. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. Teresina, PI: 2020. 130 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí (UFPI). Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

BALLES, A. C.; SCHREINER, W. H.; SILVA, J. M.; FONTANA, L. C. Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono. **Matéria**, v. 9, n. 4, p. 360-369, 2004.

BELKIN, P. N.; KUSMANOV, S. A.; SMIRNOV, A. A. Plasma electrolytic hardening and nitrohardening of médium carbon steels. **Materials Science Forum**, v. 844, p. 146-152, 2016.

BELKIN, P. N.; KUSMANOV, S. A. Plasma electrolytic nitriding of steel. **Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**. v. 11, n. 4, p. 767-789, 2017.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. New York: Springer – Verlag, 3rd ed., 2004.

BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. **Thermal plasma Fundamentals and applications**. New York: Plenum Press, v. 1, p. 1-47, 1994.

CAMPOS, Marcelo. **Investigação por espectroscopia mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado**. São Carlos, SP: 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Física.

CHIAVERINI, V. **Aços-Carbono e Aços-Liga**. 3ª ed, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 1971.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2008.

COSTA, Edno da Silveira. **Estudo comparativo do efeito da nitretação em ferramentas de estampagem fabricadas em aços AISI M2 e D2 utilizadas na indústria de fabricação de pregos**. Teresina, PI: 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí (UFPI). Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

COSTA, E. S.; SOUSA, R. R. M.; MONÇÃO, R. M.; LIBÓRIO, M. S., COSTA, T. H. C. Nitretação e deposição por plasma em ferramentas de aços AISI M2 e D2 utilizadas na conformação e estampagem de pregos: um estudo de viabilidade. **Matéria**, v. 26, n. 21, p. 12922, 2021.

DAVIS, J. R. **Surface engineering for corrosion and wear resistance**. 1ª ed. ASM international, 2001.

DYAKOV, I. G.; BUROV, S. V.; BELKIN, P. N.; ROZANOV, E. V.; ZHUKOV, S. A. Increasing wear and corrosion resistance of tool steel by anodic plasma electrolytic nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 362, p. 124-131, 2019.

FONTES, Marcos Alves. **Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma de ferro sinterizado**. São Carlos, SP: 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

HUA, X. Z.; ZHOU, L.; CUI, X.; ZOU, A. H.; XU, W. B.; ZHOU, X. L. The effect of ammonia water on the microstructure and performance of plasma electrolytic saturation nitriding layer of 38CrMoAl steel. **Physics procedia**, v. 50, p. 304-314, 2013.

JIN, J.; HE, Z.; ZHAO, X. Formation of a protective TiN layer by liquid phase plasma electrolytic nitridation on Ti-6Al-4V bipolar plates for PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 12489-12500, 2020.

JUMBAD, V. R.; CHEL, A.; VERMA, U.; KAUSHIK, G. Application of Electrolytic Plasma Process in Surface Improvement of Metals: A Review. **Letters in Applied NanoBioScience**, v. 9, n. 3, p. 1249-1262, 2020.

KUSMANOV, S. A.; SMIRNOV, A. A.; KUSMANOVA, YU. K.; BELKIN, P. N. Anode plasma electrolytic nitrohardening of médium carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 269, p. 308-313, 2015.

KUSMANOV, S. A.; SMIRNOV, A. A.; SILKIN, S. A.; BELKIN, P. N. Modification of low-alloy steel surface by plasma electrolytic nitriding. **Engineering and Performance**, v. 25, n.27, p. 2576-2582, 2016a.

KUSMANOV, S. A.; SMIRNOV, A. A.; SILKIN, S. A.; BELKIN, P. N. Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 307, p. 1350-1356, 2016b.

KUSMANOV, S. A.; TAMBOVSKIY, I. V.; KORABLEVA, S. S.; I. G.; BUROV, S. V.; BELKIN, P. N. Enhancement of wear and corrosion resistance in medium carbon steel by plasma electrolytic nitriding and polishing. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 9, p. 5425-5432, 2019.

KUSMANOV, S.; ZHIROV, A.; KUSMANOV, I.; BELKIN, P. Aspects of anodic plasma electrolytic polishing of nitrided steel. **Surface Engineering**, p. 1-5, 2017.

MENDES, Marcos Aurélio Rosso Santana. **Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimentos de filmes finos utilizadas em operações de conformação a frio**. São Paulo, SP: 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

MENDES, Maria Luísa Martins. **Avaliação do desempenho do aço AISI D6 tratado termicamente e nitretado em plasma com gaiola catódica visando aplicação industrial.** Natal, RN: 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

MESQUITA, R. A. **Tool Steels: Properties and performance.** 1ª ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.

MISRA, N. N.; SCHLÜTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold plasma in food and agriculture Fundamentals and applications.** 1ª ed. Nikki Levy, p. 8-13, 2016.

NETO, Arlindo Balbino do Nascimento. **Projeto e fabricação de um reator para tratamento superficial de implantes por oxidação eletrolítica a plasma.** Natal, RN: 2007. 145 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

NIE, X.; WANG, L.; YAO, Z. C.; ZHANG, L.; CHENG, F. Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 2000, p. 1745-1750, 2005.

PADERVAND, S.; AMIRI, M.; MOUSAVI KHOEI, M. Optimization of electrolyte concentration for surface modification of tantalum using plasma electrolytic nitridation. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 2019.

PRAXEDES, G. B.; LIBÓRIO, M. S.; ALMEIDA, E. O.; ALVES, S. M.; COSTA, T. H. C. Influência da nitretação prévia em aço M2 com revestimento de TIN. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, Natal, RN, Brasil. p. 1562-1571, 2016.

RIBEIRO, Kleber José Barros. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte.** Natal, RN: 2007. 90 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels.** 5ª ed. ASM International, 1998.

ROY, A.; TEWARI, R. K.; SHARMA, R. C.; SHEKHAR, R. Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding. **Surface Engineering**, v. 23, n. 4, p. 243-246, 2007.

SILKIN, S. A.; KUSMANOV, S. A. The effect of the nitrogen-saturating component of the electrolyte on the properties of coatings obtained by anodic plasma electrolyte nitriding. **Proceedings of the International Conference BALTRIB'2019**, v. 10, p. 255-261, 2019

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª ed. revisada e ampliada, São Paulo, Edgard Blücher, 2006.

SILVA JUNIOR, Antonio José da. **Influência de nitretação à plasma sobre a resistência à fadiga do aço API 5L grau B**. Brasília, DF, 155 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília - Faculdade de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

SKAKOV, M.; YERYGINA, L.; SCHEFFLER, M. Impact of electrolytic-plasma nitriding on 34CrNi1Mo steel surface layer properties. **Applied Mechanics and Materials**, v. 698, p. 439-443, 2015.

SKAKOV, M.; RAKHADILOV, B.; BATYRBKOV, E.; SCHEFFLER, M. Change of structure and mechanical properties of R6M5 steel surface layer at electrolytic-plasma nitriding. **Advanced Materials Research**, v. 1040, p. 753-758, 2014.

SKAKOV, M.; RAKHADILOV, B.; SCHEFFLER, M.; GAUKHAR, K.; MEREY, R. Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. **Applied Mechanics and Materials**, v. 379, p. 161-166, 2013.

SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães de. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Natal, RN: 2007. 168 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

SOUSA, R. R. M.; MENDES, M. L. M.; VALADÃO, E. M.; BRANDIM, A. S.; OLIVEIRA, M. D.; ALVES JR, C. Aço ferramenta para trabalho a frio AISI D6 tratado termicamente e nitretado em plasma com gaiola catódica. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 4, p. 223-227, 2008.

SOUSA, R. R. M.; MENDES, M. L. M.; VALADÃO, E. M.; BRANDIM, A. S.; OLIVEIRA, M. D.; ALVES JR, C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. **Matéria**, v. 14, n. 2, p. 861-868, 2009.

SOUSA, R. R. M.; MOURA, Y. J. L.; SOUSA, P. A. O.; NETO, J. Q. M.; COSTA, T. H. C.; ALVES JR, C. Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 708-713, 2014.

ZHANG, T.; WU, J.; JIN, L.; ZHANG, Z.; RONG, W.; ZHANG, B.; WANG, Y.; HE, Y.; LIU, H.; LI, X. Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, p. 2630-2637, 2019.

ZHUREROVA, L.; RAKHADILOV, B.; TABIEVA, Y. Plasma-electrolytic nitriding of 0.3Cr-1Mn-1Si-Fe construction steel. **Metal** 2019, v. 24, p. 1174-1179, 2019.