

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NO DESEMPENHO DE SUPERFÍCIES DÚPLEX REVESTIDAS COM TiN

PARTE 1 – INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Adonias Ribeiro Franco Junior¹
Carlos Eduardo Pinedo^{1,2}
André Paulo Tschiptschin¹

Resumo

A resistência ao desgaste de foi estudada no aço ferramenta tipo AISI H13 pré-nitretado sob plasma e revestido com TiN. O material foi estudado na condição temperada e revenida para a dureza média de 45 HRC. Amostras foram nitretadas sob plasma a 520°C, em mistura gasosa 5%N₂:95%H₂, por tempos entre 0,7 e 11 horas, e a seguir revestidas com PVD-TiN, em camadas de ~ 6 µm. A resistência ao desgaste, nas diferentes condições, foi estudada pela técnica de microdesgaste abrasivo, “calowear”, utilizando lama abrasiva de SiC em esfera de aço com 25,4 mm de diâmetro, sob carga constante de 0,27N. Os tempos de ensaio variaram entre 2 e 60 minutos. O desgaste foi avaliado pela medida dos diâmetros das crateras geradas pela microabrasão, no revestimento e no substrato. Em todas as condições estudadas a resistência ao desgaste em superfícies pré-nitretadas é sempre superior à condição sem nitretação. Foi verificado que o aumento na resistência ao desgaste microabrasivo não depende apenas da dureza, mas também da espessura da superfície nitretada. O aumento na resistência ao desgaste da superfície dúplex está associado ao aumento da capacidade da camada nitretada em suportar carregamento. Maiores tempos de nitretação conduzem a superfícies mais profundas e com isso, elevam a resistência ao desgaste.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; Revestimento; Desgaste.

3º Encontro da Cadeia de Ferramentas Moldes e Matrizes, 10 a 12 de agosto de 2005, Sede da ABM, São Paulo/SP.

¹ Membro da ABM. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

² Membro da ABM. Diretor Técnico, Heat Tech - Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda.

1 INTRODUÇÃO

Os aços ferramenta possuem ampla aplicação no setor metal-mecânico em operações relacionadas ao corte, conformação e injeção de metais e polímeros. As solicitações a que são submetidas as ferramentas nestes diversos processos são extremamente complexas e exigem dos materiais uma otimização de propriedades, principalmente relacionada à resistência mecânica, tenacidade e resistência ao desgaste. A resistência mecânica e tenacidade estão relacionadas primeiramente ao processo de tratamento térmico de têmpera e revenimento, que confere a dureza final ao material e controla a microestrutura. Entretanto, a otimização das propriedades tribológicas, na superfície de contato, pode ser substancialmente elevada pelo uso de diferentes tratamentos superficiais.

No uso de tratamentos superficiais, o aumento no desempenho de ferramentas tem sido buscado pelo uso da nitretação [1-3] ou de revestimentos tribológicos [4-6]. Atualmente, a nitretação sob plasma pulsado já encontra aplicação industrial no Brasil para o tratamento de diversos tipos de aços ferramenta. Os revestimentos tribológicos, principalmente o TiN, também é utilizado industrialmente desde meados da década de 80, do século 20, por fabricantes de ferramenta e prestadores de serviço.

Uma combinação ótima entre estes tratamentos superficiais vem sendo buscada principalmente por universidades e institutos de pesquisa. O tratamento dúplex aqui apresentado, consiste na nitretação sob plasma seguida de revestimento por TiN. O revestimento de materiais pré-nitretados pode ser realizado (i) no mesmo reator utilizado para a nitretação, denominado processo híbrido ou (ii) em reatores diferentes, denominado processo dúplex. A combinação do tratamento termoquímico de nitretação com a deposição de TiN-PVD permite obter camadas com diferentes propriedades, gerando uma superfície onde o material apresenta uma combinação funcional de ambas para uma otimização de desempenho [7]. Várias pesquisas sobre o uso de revestimentos em aços nitretados têm demonstrado o potencial do processo dúplex [8-10]. Com a nitretação sob plasma prévia, o aumento na dureza do substrato se traduz por uma elevação na capacidade de suportar carregamento do sistema, melhorando a resistência ao desgaste de superfícies dúplex [11-13].

Neste trabalho apresenta-se a geração de superfícies dúplex combinando a nitretação sob plasma com o revestimento tribológico de TiN, realizados para elevar a resistência ao desgaste e otimizar a adesão do revestimento ao substrato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foi utilizado o aço para trabalho a quente AISI H13, recebido na forma de barras recozidas com diâmetro de 25,4 mm. A composição química do material encontra-se na Tabela 1. Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados em forno de mufla com sistema de retorta de vácuo. As temperaturas de tratamento foram aferidas com termopar externo Tipo K e indicador digital de temperaturas Yokogawa. O aço AISI H13 foi tratado para a dureza de 44 – 46 HRC.

Tabela 1. Composição química do aço AISI H13 (% em massa).

Aço	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
AISI H13	0,38	0,28	0,92	5,13	1,25	0,80

Amostras com 3,0 mm de espessura foram cortadas transversalmente das barras e retificadas nas duas faces para 2,5 mm. Antes dos tratamentos superficiais as amostras foram polidas até diamante de 1 μm . As amostras foram nitretadas sob plasma em mistura gasosa, $\text{N}_2:\text{H}_2$, contendo 5% em volume de nitrogênio. A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de fonte pulsada/DC com parede quente. Dois termopares foram posicionados em amostras de mesma dimensão para garantir a precisão na temperatura de processo. Os tratamentos foram realizados a 520°C por tempos de 0,7, 3, 6 e 11 horas.

Os revestimentos foram realizados em reator industrial *Ion Plating Rotativo* na empresa Balzers. O processo foi realizado entre 450-500°C por tempo de 70 minutos com corrente de arco de 180A e tensão de catodo de $\pm 50\text{V}$. A pressão inicial de N_2 foi de 14×10^{-4} mbar e a pressão no interior da câmara de 18×10^{-4} mbar. Estas condições objetivaram a geração de uma camada de TiN com espessura de $\sim 6 \mu\text{m}$.

As microestruturas foram avaliadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas superficiais de módulo de elasticidade (E) e dureza (HV) foram determinadas por técnica de nanoindentação em um equipamento Fischerscope, modelo H100V. As análises foram realizadas utilizando o método Oliver & Pharr [14] modificado conforme descrito em trabalho anterior [15].

A resistência ao desgaste foi avaliada pelo método de desgaste microabrasivo, “*calowear*”, utilizando lama abrasiva de SiC em esfera de aço com 25,4 mm de diâmetro, sob carga constante de 0,27N. Os tempos de ensaio variaram entre 2 e 60 minutos. O desgaste foi avaliado pela medida dos diâmetros das crateras geradas pela microabrasão, no revestimento e no substrato.

3 RESULTADOS

A Figura 1 (a) apresenta a variação do volume total de desgaste, em uma distancia total percorrida de 92 metros, para o aço AISI H13 apenas temperado e revenido (TR), não nitretado e revestido (TR/TiN) e para as superfícies dúplex, pré-nitretadas sob plasma e revestidas (PN/TiN). Verifica-se que o substrato sem tratamento superficial é o que apresenta a maior taxa de desgaste. O uso do revestimento de TiN sobre o substrato sem nitretação aumenta a sua resistência ao desgaste. Como esperado, a presença do filme tribológico de TiN é eficiente para melhorar a resistência ao desgaste microabrasivo. Destaca-se nesta figura, o fato de o volume de desgaste apresentado pela superfície dúplex, em todas as condições de pré-nitretação, ser menor que nas situações anteriores. Ainda, o aumento no tempo de nitretação diminui o volume de material removido no ensaio microabrasivo, demonstrando que com o aumento do tempo de pré-tratamento a resistência ao desgaste microabrasivo melhora substancialmente. O desempenho relativo da

superfície dúplex (PN11/TiN), nitretada por 11 horas a 520°C – 5%N₂, é 30% superior ao material sem tratamento superficial.

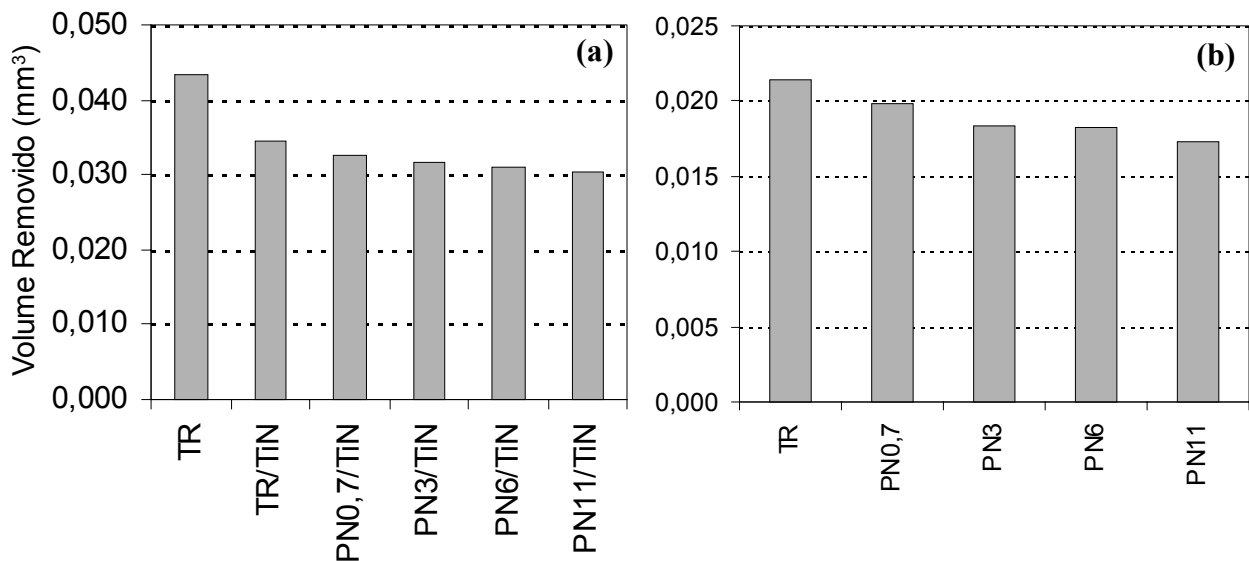


Figura 1. Variação do volume total de desgaste após deslizamento total de 92 m. volume total removido e (b) volume removido exclusivamente na camada nitretada sob plasma, 520°C – 5%N₂, nos diferentes tempos.

Considerando os resultados do volume de desgaste apenas nas camadas nitretadas, Figura 1 (b), observa-se que as camadas nitretadas sob plasma seguem o mesmo comportamento das curvas de desgaste das superfícies dúplex, Figura 1 (a), não havendo inversão de posições. Isso sugere que o comportamento apresentado pelas curvas de desgaste microabrasivo das superfícies dúplex está associado a mudanças estruturais que ocorreram na camada nitretada e não na camada de TiN. Observa-se que todas as camadas nitretadas possuem resistência ao desgaste maior que a do substrato de aço H13 não nitretado. Os resultados indicam ainda, que o volume de desgaste microabrasivo diminui com o aprofundamento da zona de endurecimento da camada nitretada.

A Tabela 2 compara os coeficientes de desgaste microabrasivo dos revestimentos de TiN (K_C) e das camadas nitretadas (K_S) com 5%N₂ a 520°C. Nessa Tabela, verifica-se que as camadas de TiN apresentam taxas de desgaste muito próximas, não variando com a pré-nitretação. Estes resultados confirmam que o comportamento das curvas de microabrasão está associado às camadas nitretadas e não às camadas de TiN. Quanto às camadas nitretadas, pode-se inferir que o coeficiente de desgaste microabrasivo varia com o tempo de nitretação, sendo menor para 3 e 11 horas de nitretação. Este comportamento deve ser creditado: (i) ao potencial de endurecimento superficial atingido e, (ii) à capacidade da camada nitretada em suportar carregamento.

Tabela 2. Comparação entre os coeficientes de desgaste dos revestimentos TiN (K_c) e do substrato (K_s) sem e com nitretação sob plasma.

	Revestimento de TiN		Camada Nitretada	
	K_c m^2/N ($\times 10^{-12}$)	Intervalo de confiança	K_s m^2/N ($\times 10^{-12}$)	Intervalo de confiança
TiN/H13 não nitretado	1,74	1,69-1,80	1,17	1,16-1,18
TiN/H13 nitretado 0,7 h	1,73	1,65-1,82	1,08	1,06-1,09
TiN/H13 nitretado 3 h	1,79	1,70-1,89	0,96	0,95-0,97
TiN/H13 nitretado 6 h	1,82	1,77-1,87	0,98	0,97-0,99
TiN/H13 nitretado 11 h	1,70	1,61- 1,79	0,95	0,94 - 0,96

A Tabela 3 apresenta os resultados de dureza após tratamento térmico (TR), dos filmes de TiN e das respectivas camadas nitretadas. Também são mostradas a espessura dos filmes e as profundidades de nitretação. Para as camadas de TiN, nota-se que a dureza não varia com o pré-tratamento dado ao aço H13. Isso está de acordo com os resultados de coeficiente de desgaste apresentados na Tabela 2. Como a dureza dos filmes é muito próxima, o coeficiente de desgaste dos mesmos terá que ser também muito próximo. A maior resistência ao desgaste microabrasivo da camada nitretada do revestimento PN3/TiN, nitretado por 3 horas pode ser creditada a sua maior dureza superficial. Essa camada possui coeficiente de desgaste inferior ao da camada nitretadas por 6 horas, mas comparável ao nitretado por 11 horas, Tabela 2, mostrando que o máximo endurecimento superficial não é condição suficiente para elevar a resistência ao desgaste microabrasivo.

Tabela 3. Dureza e profundidade dos revestimentos TiN e das superfícies nitretadas nas diferentes condições.

	Camada de TiN		Camada Nitretada	
	Dureza, HV0,003	Espessura, μm	Dureza de Topo HV0,005	Espessura, μm
TiN/H13 não nitretado	2153 \pm 178	6,20	488 \pm 17	-----
TiN/H13 nitretado 0,7 h	2247 \pm 96	6,68	1040 \pm 24	28
TiN/H13 nitretado 3 h	2276 \pm 112	6,60	1246 \pm 27	50
TiN/H13 nitretado 6 h	2194 \pm 137	6,72	1084 \pm 35	70
TiN/H13 nitretado 11 h	2133 \pm 55	6,82	1082 \pm 33	96

A Figura 2 mostra os perfis de dureza das camadas nitretadas nos substratos de aço H13 nitretados sob plasma. Observa-se que a nitretação por 3 horas fornece o maior potencial de endurecimento superficial, a dureza da camada superficial

decrece para tratamentos de 6 e 11 horas. Para a profundidade de aproximadamente 15 μm a dureza das camadas se igualam, e para profundidades superiores a dureza para tempos de 6 e 11 horas são superiores.

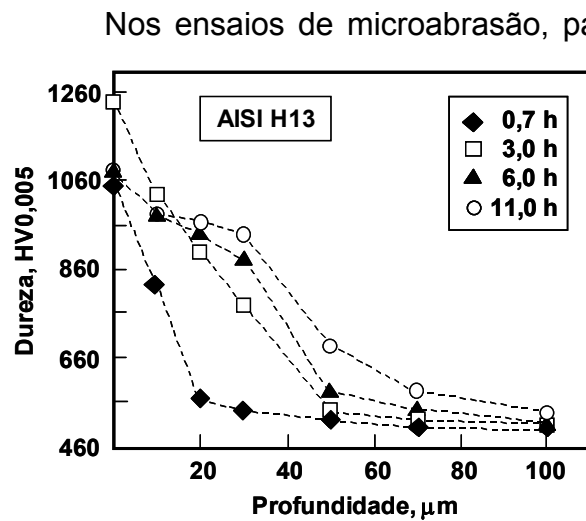


Figura 2. Perfis de dureza das camadas nitretadas sob plasma a 520°C – 5%N₂.

Nos ensaios de microabrasão, para distâncias deslizadas de 12 a 97 m, as calotas internas atingiram aproximadamente de 750 a 1500 μm de diâmetro, o que corresponde a profundidades de penetração na camada nitretada de 4 a 15 μm , aproximadamente [16]. Apesar de a dureza máxima ser maior para o tratamento por 3 horas, na região próxima ao final da penetração do desgaste abrasivo não se observam diferenças significativas entre a dureza atingida após 3, 6 ou 11 horas. Nestas condições, o coeficiente de desgaste do substrato (K_S) é otimizado com relação ao substrato nitretado por 0,7 hora que exibe uma diminuição significativa da dureza na região de 15 μm .

A Figura 3 mostra a variação do grau de recuperação elástica das camadas nitretadas, obtidas por método de nanoindentação, com a profundidade de nitretação. Os valores de % de recuperação elástica em função da profundidade

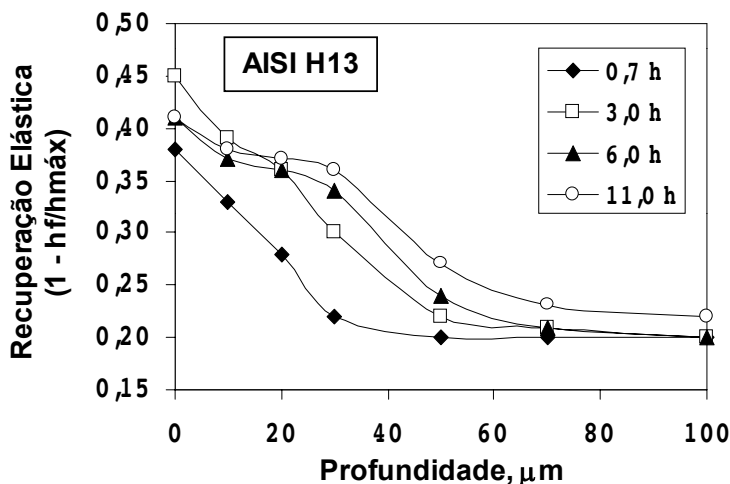


Figura 3. Variação da capacidade de suportar carregamento das camadas nitretadas no aço AISI H13 nitretado sob plasma.

podem ser usados para interpretar a capacidade da camada nitretada em suportar carregamento. Verifica-se que para profundidades de penetração maiores a camada nitretada de 11 horas possui a maior capacidade de suportar cargas, ao passo que a camada nitretada por 3 horas é a que melhor suporta cargas para baixas profundidades de penetração. A Tabela 4 compara a resistência ao desgaste microabrasivo dos revestimentos dúples em função da dureza e da espessura da camada nitretada.

Nota-se que a remoção de material do revestimento, expressa em termos de volume de desgaste, depende não só

da dureza superficial da camada nitretada, mas também de sua espessura. Portanto, para o aumento da resistência ao desgaste microabrasivo em superfícies dúples é necessário aumentar não só a dureza superficial, mas também a capacidade de suportar carregamento do substrato, elevando a profundidade da zona de difusão [9-13].

Tabela 4. Influência da dureza e da espessura da camada nitretada sobre a resistência ao desgaste microabrasivo.

Substrato Pré-Nitretado sob Plasma	Superfície Dúplex	Camada nitretada			
	Volume removido, mm ³	Volume removido, mm ³	Coefficiente de desgaste, m ² /N (x10 ⁻¹²)	Dureza (topo), HV0,005	Espessura, μm
0,7h	0,0327	0,0198	1,08	1040±24	28
3 h	0,0311	0,0183	0,96	1246±27	50
6h	0,0315	0,0185	0,98	1084±35	70
11h	0,0304	0,0173	0,95	1082±33	96

A Figura 4 (a) apresenta a micrografia eletrônica de varredura na região externa da calota de desgaste, mostrando a superfície do revestimento TiN sem desgaste e a região dúplex desgastada. Na Figura 4 (b) observa-se um detalhe do desgaste na região de interface entre o filme de TiN e o substrato nitretado sob plasma. Na Figura 4 (b), nota-se a existência de alguns riscos tanto no substrato quanto no filme. No entanto, a direção do movimento da esfera de ensaio não ficou caracterizada. Portanto, para as condições de ensaio usadas, força normal de 0,27 N e fração volumétrica de SiC \approx 0,189, o desgaste do filme de TiN, assim como o dos substratos, é controlado por rolamento, com uma pequena contribuição do mecanismo de deslizamento das partículas de SiC. A interface desgastada nas demais condições é equivalente a mostrada na Figura 4, demonstrando que o desgaste em superfícies dúplex tende a ser controlado por rolamento e, em menor grau, por deslizamento das partículas de SiC.

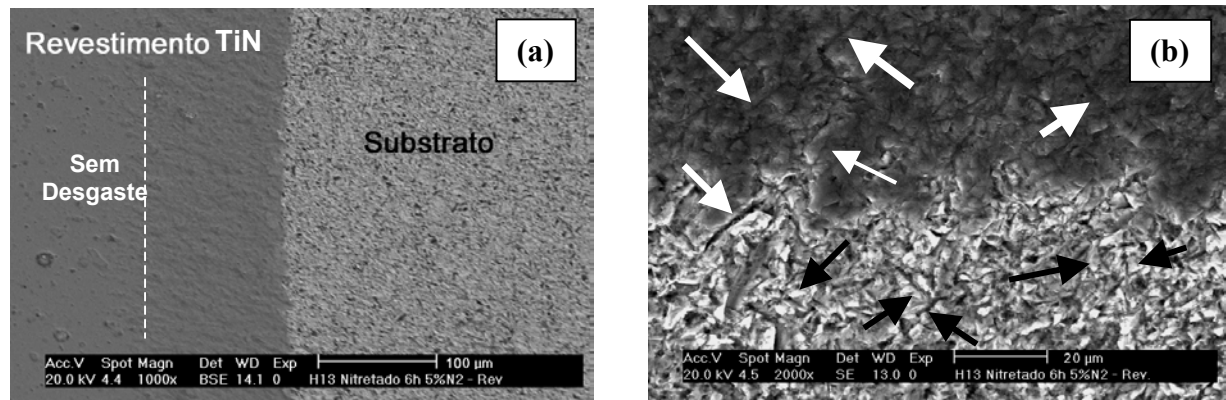


Figura 4. (a) Região de ensaio de desgaste microabrasivo na superfície dúplex, mostrada em detalhe em (b). Nitretação de 6 horas.

A Figura 5 (a) apresenta a superfície desgastada da camada nitretada por 6 horas, com 5%N₂, em regiões próximas ao centro da cratera de desgaste. Caracterizada pela ocorrência de riscos. A Figura 5 (b) apresenta a superfície desgastada do substrato não nitretado. Comparando as duas condições, observam-se sulcos mais extensos e profundos na superfície desgastada do substrato não nitretado do que na superfície desgastada da camada nitretada da superfície dúplex. Portanto, o endurecimento do substrato de 480 HV para cerca de 1080 HV promoveu uma melhoria da resistência ao desgaste microabrasivo após a nitretação,

resultando em superfícies onde é dificultada a ação do abrasivo e, com isso, menos suscetíveis a indentação e ao sulcamento.

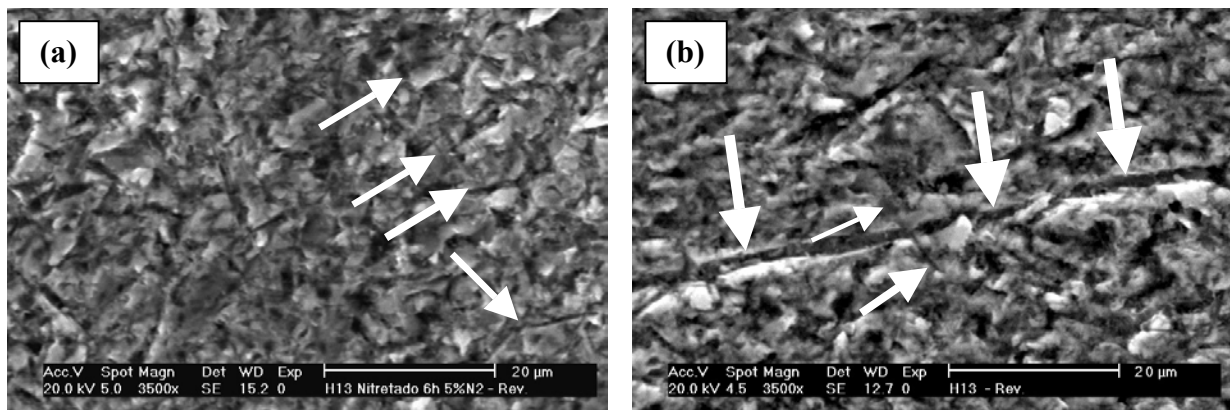


Figura 5. (a) Superfície desgastada da camada nitretada sob plasma por 6 h, 5%N₂, 520°C e (b) superfície desgastada do substrato não nitretado.

4 CONCLUSÕES

A resistência ao desgaste do aço ferramenta AISI H13 é otimizada após tratamento superficial de revestimento PVD-TiN. A superfície dúplex, “TiN/Nitretação sob Plasma”, possuem maior resistência ao desgaste microabrasivo quando comparada com o aço na condição sem tratamento superficial, apenas temperado e revenido, ou revestido com TiN sem a pré-nitretação.

Os coeficientes de desgaste K_C e K_S mostram que o coeficiente de desgaste do revestimento de TiN, “ K_C ”, independe da condição do substrato. O coeficiente de desgaste do substrato nitretado, “ K_S ”, apresenta um aumento na resistência ao desgaste microabrasivo comparativamente ao substrato sem nitretação. Este fato demonstra que a resistência ao desgaste das superfícies dúplex é otimizada fundamentalmente pela presença da camada nitretada sob plasma.

A maior resistência ao desgaste das superfícies dúplex depende não só da dureza máxima atingida na camada nitretada, mas também de sua profundidade. Camadas nitretadas sob plasma mais profundas possuem maior resistência ao desgaste microabrasivo, por um aumento na sua capacidade de suportar carregamento. Portanto, o aumento no tempo de nitretação é necessário para aprofundar a camada nitretada e, conseqüentemente, aumentar a resistência ao desgaste microabrasivo nas superfícies dúplex.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Pinedo C. E., Nitretação por Plasma para Endurecimento Superficial de Aços Ferramenta, **Máquinas e Metais**, v. 40, p: 122 – 133, 2004.
- 2 Pinedo C. E., Nitretação por Plasma Aumenta a Vida de Matrizes de Fundição sob Pressão, **Fundição e Serviços**, v. 15, p: 70 – 79, 2004.
- 3 Oliveira S. D.; Tschiptschin A. P.; Pinedo C. E., Nitretação sob Plasma de Aços Ferramenta Endurecíveis por Precipitação, **Anais do 2º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes**, ABM, 21 a 23 de setembro, pp: 215 – 225, 2004.

- 4 Pinedo C. E., Tratamentos Superficiais para Aplicações Tribológicas, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico - Editorial, p: 162, 2004.
- 5 Sinatora A.; Tschiptschin A., Propriedades de Superfícies de Filmes e Camadas, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico, p: 164-166, 2004.
- 6 Tschiptschin A., Relação Estrutura-Propriedade em Revestimentos Duros, **Metalurgia e Materiais**, v. 60, nº 543, Caderno Técnico, p: 167-169, 2004.
- 7 Höck K.; Spies H-J; Larisch B.; Leonhardt G.; Bücken B., Wear Resistance of Pre-nitrided Hardcoat Steels for Tools and Machine Components, **Surface and Coatings Technology**, v. 88, p:44-49, 1996.
- 8 D'Haen J.; Quaeyhaegens C.; Stals L.M., Interface Study of Physical Vapour Deposition TiN Coatings on Plasma-nitrided Steels, **Surface and Coatings Technology**, v. 61, p:194-200, 1993.
- 9 Batista J. C. A., Promising Duplex Coatings for Tribological Applications at Elevated Temperatures, **Tese de Doutorado**, 156 p., UFMG, 2001.
- 10 Franco Jr A., Obtenção de Revestimento Dúplex por Nitretação sob Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13, **Tese de Doutorado**, 178 p., EPUSP, São Paulo/SP, 2003.
- 11 Ma S.; Li Y.; Xu K., The Composite of Nitrided Steel of H13 and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p: 116-121, 2001.
- 12 Batista J.C.A.; Joseph M.C., Micro-abrasion Wear Testing of PVD TiN Coatings on Unnitrided and Plasma Nitrided AISI H13 Steel, **Wear**, v. 249, p: 971-979, 2002.
- 13 Yilbas B.S.; Nizam S.M., Wear Behavior of TiN Coated AISI H11 and AISI M7 Twist Drills Prior to Plasma Nitriding, **Materials Processing Technology**, v. 105, p: 352-258, 2000.
- 14 Oliver W.C.; Pharr G.M., A New Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Sensing Indentation Experiments, **Journal of Materials Research**, v. 7, p: 2936-2944, 1998.
- 15 Franco Jr. A. R.; Pintaúde G.; Sinatora, A.; Pinedo C. E.; Tschiptschin A. P., The Use of Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness, **Materials Research**, v. 7, pp: 483-492, 2004.
- 16 Rutherford K.L.; Hutchings I.M., Theory and Application of a Micro-abrasive Wear Test, **Journal of Testing Evaluation**, v. 25, p: 250-260, 1997.

INFLUENCE OF PRIOR PLASMA NITRIDING TREATMENT ON PVD-TIN COATED DUPLEX SURFACES PART 1 – INFLUENCE ON WEAR RESISTANCE

Adonias Ribeiro Franco Junior¹
Carlos Eduardo Pinedo^{1,2}
André Paulo Tschiptschin¹

Abstract

Wear resistance of duplex surface treatment was studied on a hot work tool steel AISI H13 after plasma nitriding and PVD-TiN coating. Samples were quenched and tempered before the surface treatments for 45 HRC. Plasma nitriding treatments were carried out at 520°C in gas mixture 5%N₂:95%H₂ for times ranging from 0,7 to 11 hours. After plasma nitriding the samples were coated by PVD-TiN with thickness ~ 6 µm. Micro abrasive wear test was used to evaluate the wear resistance of the duplex surfaces. The test was conducted with a 25.4 mm steel ball against the substrate under 0.27N load. SiC abrasive slurry was drip-fed onto the contact surfaces. The tests were conducted on times from 2 to 60 minutes. The craters diameters were measured and used for evaluation of the substrate (K_S) and coating-TiN (K_C) wear resistance. The results showed that the wear resistance increases with the use of plasma pre-nitriding treatment, compared to the un-nitrided condition. Surface hardness is not only the unique property controlling wear resistance. The effect of supporting load makes the thickness of nitrided case an important parameter to increase the wear resistance of duplex surfaces. Increasing the plasma pre-nitriding treatment the wear resistance is optimized.

Key-words: Plasma nitriding; Coatings; wear.

³ *Encontro da Cadeia de Ferramentas Moldes e Matrizes, 10 a 12 de agosto de 2005, Sede da ABM, São Paulo/SP.*

¹ *ABM Fellow. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Polytechnic School, São Paulo University.*

² *Technical Director: Heat Tech – Technology for Heat Treatment and Surface Engineering Ltd.*