

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

JOÃO HENRIQUE BUENO GASPARINI
MATHEUS MAGGIOTTO JUSTEN

**AVALIAÇÃO DO DESGASTE DE CAMADAS DE
CARBONETOS E BORETOS PRODUZIDAS NO AÇO AISI 4340 POR
MEIO DE TRATAMENTO TERMO-REATIVO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2015

JOÃO HENRIQUE BUENO GASPARINI

MATHEUS MAGGIOTTO JUSTEN

**AVALIAÇÃO DO DESGASTE DE CAMADAS DE
CARBONETOS E BORETOS PRODUZIDAS NO AÇO AISI 4340 POR
MEIO DE TRATAMENTO TERMO-REATIVO**

Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Industrial Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo M. do Nascimento

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva

CURITIBA

2015

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Vimos, por meio deste termo, encaminhar para apresentação o projeto de pesquisa “Avaliação do desgaste de camadas de carbonetos e boretos produzidas no aço AISI 4340 por meio de tratamento termo-reativo”, realizada pelos alunos João Henrique Bueno Gasparini e Matheus Maggiotto Justen, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Industrial Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo M. do Nascimento

UTFPR - Damec

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva

UTFPR - Damec

Curitiba, 08 de abril de 2015.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos o Projeto de Pesquisa “Avaliação do desgaste de camadas de carbonetos e boretos produzidas no aço AISI 4340 por meio de tratamento termo-reativo”, realizada pelos alunos João Henrique Bueno Gasparini e Matheus Maggiotto Justen, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Eduardo M. Do Nascimento
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva
DAMEC, UTFPR
Co-orientador

Prof.^a Dr.^a Ane Cheila Rovani
DAMEC, UTFPR
Avaliadora

Prof. Dr. Ossimar Maranhão
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 08 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de expressar aqui nossos agradecimentos a todos os envolvidos, direta ou indiretamente, que de formas mais variadas contribuíram para o resultado deste trabalho.

Em primeiro, ao professor Eduardo Mauro do Nascimento, que nos orientou desde o princípio, nos ajudando através de todas as barreiras encontradas, e foi fundamental para a evolução deste trabalho.

Também ao professor Carlos Henrique da Silva, que através de seu papel de Co-orientador nos ajudou em diversas discussões, desempenhando grandes contribuições ao longo do trabalho.

Ao aluno Heitor Augusto Pinto Cavalli, estagiário do laboratório de materiais da UTFPR, que através de bastante paciência, deu o suporte necessário para que os tratamentos térmicos propostos no trabalho pudessem efetivamente ser realizados.

Ao professor Julio Klein das Neves, que diversas vezes despreendeu de seu tempo para nos ajudar com o suporte na utilização dos laboratórios, a qualquer hora que se mostrasse necessário.

À professora Ane Cheila Rovani, tanto pela participação na banca avaliadora, quanto pela orientação na utilização do tribômetro, e acompanhamento de perto do nosso trabalho em muitos momentos.

Ao professor Ossimar Maranhão, pela participação na banca avaliadora e pela contribuição nas discussões do trabalho.

Aos professores Osvaldo Verussa Junior e Alfredo Vrubel pela condução das disciplinas de TCC1 e TCC2 respectivamente, sempre pautadas pela ética e busca do aprimoramento tanto dos alunos quanto dos projetos.

Ao Sr. Alexandre José Gonçalves pela ajuda na operação e análise da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Sr. Thomaz Hogan, da empresa Normatic, que disponibilizou tempo e recursos para a realização de parte dos tratamentos propostos no trabalho, de boa vontade e sempre muito prestativo.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que nos forneceu os recursos, locais, e acima de tudo, conhecimento para que o trabalho fosse realizado.

Às nossas famílias e entes queridos que, ao longo de todo esse tempo, nos deram o suporte e força necessários para que chegássemos até aqui.

*“A persistência é o menor
caminho do êxito”.*

- Charles Chaplin

RESUMO

Neste trabalho, camadas de elevada dureza e resistência ao desgaste, constituídas de FeB, Fe₂B e NbC foram produzidas no aço AISI 4340, por meio de tratamento termo reativo em banho de bórax. No caso do NbC o nióbio foi adicionado no banho de bórax na forma de Fe-Nb. As amostras foram caracterizadas através de microscopia ótica, microdureza Vickers e resistência ao desgaste com um tribômetro esfera contra disco. Para o banho contendo B₄C foram obtidas camadas principalmente de FeB e Fe₂B com espessura da ordem de 150 µm e a dureza média no intervalo de 1800 a 1900 HV. Quando adicionado Fe-Nb/B₄C foi obtida camada de NbC com 10 µm e a dureza na faixa de 2200 HV.

Nos resultados de ensaio de esfera contra disco foi possível observar a redução do desgaste, ao observar a largura das pistas formadas. Para a amostra em estado de fornecimento, obteve-se uma pista com largura de 0,75mm e profundidade máxima de 22,97µm, com a aplicação de uma carga de 50N, ao passo que as amostras tratadas com boretação obtiveram pistas com larguras menores, sendo para a pista com uma carga aplicada de 50N uma largura de 0,10mm e profundidade de 9,219µm e para uma carga de 70N a largura de 0,64mm e profundidade de 16,36 µm. O que confirma a redução do desgaste após o tratamento. Todas as camadas apresentaram resistência ao desgaste muito superior ao substrato.

Palavras-chave: TRD, AISI 4340, desgaste.

ABSTRACT

In the present work, coatings of elevated hardness and wear resistance, made of FeB, Fe₂B and NbC were realized in an AISI 4340 steel, by the means of thermo-reactive deposition treatment using a molten salt (Borax) bath. For the NbC coating, niobium was introduced to the salt bath in the Fe-Nb format. Optical microscopy, Vickers micro hardness and resistance to wear with the use of a tribometer using a sphere against disc system characterized the samples. For the bath using B₄C, layers of FeB and Fe₂B were obtained, with a thickness in the order of 150 μm and an average hardness in a range from 1800 to 1900 HV. When Fe-Nb/B₄C were added, a NbC layer was obtained, which presented a thickness of 10μm and the hardness in a range about 2200 HV.

In the disc against sphere experiments, it could be observed a decrease in wear, by analyzing the width of the wear tracks in the samples. The sample in the supplied conditions resulted in a 0,75mm track width and a maximum 22,97μm depth, when applied an axial force of 50N, while the samples that went through the boriding treatment resulted in smaller tracks. The track obtained by the axial force of 50N had a width of 0,10mm and depth of 9,129μm, while the track obtained by the axial force of 70N showed a width of 0,64mm and a depth of 16,36μm. These results indicates the wear decrease after the treatment. All coatings showed a wear resistance much larger than the substrate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de um banho de Borax em um tratamento TRD Fonte: Internet	13
Figura 2 - Esquema de um típico tratamento pelo método TRD Fonte: Internet	14
Figura 3 - Relação entre energia livre de formação de carbetos e de óxidos dos elementos ferro-liga adicionados ao banho de bórax e os tipos de camadas formadas em um aço alto carbono a 1000°C. Fonte: Arai (1992).	15
Figura 4 - Efeito da temperatura do banho, tempo de imersão e composição do substrato para formação de camadas de VC de 4µm e 7µm utilizando o método TRD. Fonte: ARAI et al.(1991).	16
Figura 5 - Microdureza Vickers da camada de carbonetos em relação a outros métodos de endurecimento superficial. Fonte: ARAI et al. (1991).	17
Figura 6 – Formação de Boretos conforme concentração e temperatura. Fonte: Internet.....	21
Figura 7 – Camada de Boreto vista através de MEV. Fonte: Internet	22
Figura 8 – Crescimento da Camada Boretada. Fonte: Internet.....	22
Figura 9 – Representação de uma partícula dura removendo material de uma superfície de menor dureza. Fonte: Internet	23
Figura 10 - Representação da adesão entre duas protuberâncias sendo fraturada na continuação do movimento relativo entre as mesmas. Fonte: Internet	24
Figura 11 – Fluxograma da metodologia de obtenção e caracterização das amostras. Fonte: Autoria Própria	27
Figura 12 - Materiais a serem utilizados. Fonte: autoria própria.....	28
Figura 13 – Exemplo de amostra. Fonte: Autoria própria.....	29
Figura 14 - Banho de TRD sendo preparado no Laboratório de Materiais da UTFPR. Fonte: Autoria própria.....	31
Figura 15 - Ensaio tribológico de pino contra disco. Fonte: Adaptado de DIAS et al. (2011).....	34

Figura 16 - Tribômetro utilizado para a realização dos ensaios. Fonte: Autoria própria	35
Figura 17 - Camada formada no tratamento de TRD. Fonte: Autoria própria	40
Figura 18 - DRX da amostra com tratamento TRD. Fonte: Autoria própria	41
Figura 19 - Camada formada no tratamento de boretação. Fonte: Autoria própria ...	42
Figura 20 - DRX da amostra com tratamento de Boretção. Fonte: Autoria própria .	42
Figura 21 - Imagem de micrografia da amostra de Têmpera 1. Fonte: Autoria própria	43
Figura 22 - DRX da amostra com tratamento de Têmpera. Fonte: Autoria própria ...	43
Figura 23 - Imagem de micrografia da camada obtida na nitretação. Fonte: Autoria própria	44
Figura 24 - DRX da amostra com processo de Nitretação. Fonte: Autoria própria....	45
Figura 25 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Têmpera 1. Fonte: Autoria própria.....	47
Figura 26 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Nitretação 1. Fonte: Autoria própria.....	47
Figura 27 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Nitretação 2. . Fonte: Autoria própria.....	48
Figura 28 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de TRD 1. Fonte: Autoria própria.....	48
Figura 29 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de TRD 2. Fonte: Autoria própria.....	49
Figura 30 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Boretção 1. Fonte: Autoria própria.....	49
Figura 31 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Boretção 2. Fonte: Autoria própria.....	50
Figura 32 - Avaliação da pista na amostra em estado de fornecimento com 50N de carga. Fonte: Autoria própria.....	52

Figura 33 - Avaliação da pista na amostra boretada com 50N de carga. Fonte: Autoria própria.....	54
Figura 34 - Avaliação da pista na amostra boretada com 70N de carga. Fonte: Autoria própria.....	55
Figura 35 - Qualificação da adesão segundo norma VDI 3198.....	57
Figura 36 - Identação na amostra de Boretção 1. Fonte: Autoria própria.....	58
Figura 37 - Identação na amostra de Boretção 2. Fonte: Autoria própria.....	58
Figura 38 - Identação na amostra de TRD 1. Fonte: Autoria própria.....	59
Figura 39 - Identação na amostra de TRD 2. Fonte: Autoria própria.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela1 – Comparativo entre CVD, PVD e TRD. (Fonte: adaptado Arai, 1992)	18
Tabela 2 - Propriedades dos Boretos de Ferro (Fonte: Adaptado de ASM, 1991)	19
Tabela 3 – Substratos e os boretos formados a partir dos mesmos – (ASM HANDBOOK, 1991)	20
Tabela 4 – Planeza das amostras	30
Tabela 5 – Características dos tratamentos térmicos	34
Tabela 6 - Parâmetros da pista externa	36
Tabela 7 - Parâmetros da pista interna	36
Tabela 8 - Composição AISI 4340.....	39
Tabela 9 - Resultados da Medição de Microdureza	46
Tabela 10 – Amostras de desgaste.....	51
Tabela 11 – Propriedades dos materiais.....	56
Tabela 12 - Comparativo entre a largura de área de contato calculada e a encontrada	56

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AISI – Instituto Americano de Aço e Ferro (American Iron and Steel Institute)

ASM – Sociedade Americana para Metais (American Society for Metals)

CFE – Elementos Formadores de Carboneto (Carbide Forming Elements)

CVD – Deposição Química de Vapor (Chemical Vapour Deposition)

DRX – Difração por Raio X

HV – Dureza Vickers (Vickers Hardness)

PVD – Deposição Física de Vapor (Physical Vapour Deposition)

SAE – Sociedade de Engenheiros Automotivos (Society of Automotive Engineers)

TD – Difusão Toyota (Toyota Diffusion)

TRD – Tratamento Termo Reativo de deposição e difusão (Thermo Reactive Diffusion)

NbC – Carboneto de Nióbio (Niobium Carbide)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Contexto do Tema	10
1.2	Caracterização do Problema	11
1.3	Objetivos	11
1.4	Justificativa	11
2	Fundamentação Teórica	13
2.1	TRD (Tratamento Termo Reativo de deposição e difusão)	13
2.2	Boretação	18
2.3	Desgaste	22
2.3.1	Desgaste Abrasivo	23
2.3.2	Desgaste Adesivo	24
2.4	Aço 4340	25
3	Materiais e métodos	26
3.1	Fabricação e preparação das amostras	27
3.1.1	Material	27
3.1.2	Corpos de prova	28
3.2	Preparação dos banhos	30
3.3	Realização dos processos de endurecimento superficial propostos	31
3.4	Caracterização das amostras	32
3.4.1	Microscopia ótica e avaliação da espessura da camada	32
3.4.2	Difração de Raios-X	32
3.4.3	Microdureza Vickers	33
3.4.4	Ensaio de adesividade das camadas	33
3.4.5	Ensaio de desgaste	33
3.4.6	Caracterização do ensaio	35
3.4.7	Largura da Área de contato	36
3.5	Justificativa da Metodologia	37
3.6	Produtos do Projeto	38
4	Resultados	39
4.1	Composição química do aço AISI 4340	39
4.2	Tratamento termo reativos em banho de bórax	39
4.2.1	Tratamento em banho de bórax contendo ferro-nióbio/carbeto de boro	39
4.2.2	Tratamento em banho de bórax contendo apenas carboneto de boro	41
4.2.3	Têmpera	43
4.2.4	Nitretação	44
4.3	Microdurezas	45
4.4	Análise do desgaste	50
4.5	Calculo da largura da área de contato	56
4.6	Análise de Adesão das Camadas	57

5	Conclusão	61
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
6	Referências	63

1 INTRODUÇÃO

Ao se discutir aços de alta dureza e suas propriedades mecânicas é importante que se perceba que essa definição depende primariamente de como o aço será empregado.

A partir do fim da década de 80 e começo da de 90, estudos foram realizados em relação à adição de revestimentos superficiais em peças de aço para criar ferramentas com maior dureza externa, porém ainda tenazes, como os de Tohru Arai, pesquisador recorrente no assunto, em esforços em conjunto com, por exemplo, Fujita, Hotta e Saruki, em 1989, ou em conjunto com Moriyama em 1994.

Através do revestimento destes aços, as propriedades mecânicas, como resistência ao desgaste, da superfície das ferramentas conseguem ser elevadas a patamares tão altos que nenhuma modificação do material, seja ela na composição química ou no seu processo de fabricação, consegue atingir.

Existe um grande interesse da indústria no estudo de revestimento superficial dos aços, visto que para reduzir o desgaste, um fator muito importante é a dureza (CHIAVERINI, 1996). Logo, a obtenção de uma superfície de elevada dureza a partir de um substrato tenaz, a custos relativamente baixos, torna-se muito atrativo e relevante para a indústria atual.

Vários tratamentos superficiais, dos convencionais aos mais modernos, são utilizados com esta finalidade, como nitretação, carbonitretação, aspersão térmica, deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), boretção e tratamentos termo reativos de deposição e difusão (TRD).

No processo de boretção obtêm-se camadas com durezas na faixa de 1400 a 2100 HV (OZBEK e BINDAL, 2002). A camada boretada forma-se pela reação química do boro, fornecido pelo banho, com o metal base. Em aços e em ferro puro geralmente obtêm-se camadas de Fe_2B e FeB (SINHA, 1991). As camadas podem apresentar espessuras de até 380 μm , dependendo do tempo e da temperatura do processo e da presença de elementos de liga no substrato. (OZBEK e BINDAL, 2002).

Os tratamentos TRD em banho de bórax são utilizados com sucesso para produzir camadas de NbC, VC, Cr₇C₃ e Cr₂₃C₆ em substratos contendo carbono, com níveis de dureza que podem exceder 3000 HV (ARAI E HARPER, 1991). Neste processo, elementos como nióbio, vanádio ou cromo, dissolvido em uma solução composta por um sal, elementos formadores de carbetos e agente redutor, combinam-se quimicamente com o carbono do substrato, formando a camada. As espessuras destas camadas geralmente situam-se na faixa de 5 a 15 µm, dependendo dos parâmetros do processo e da quantidade de carbono no substrato. As camadas produzidas por meio de TRD apresentam propriedades similares as dos revestimentos de TiC, TiN e TiCN obtidos pelos métodos CVD e PVD, em termos de aplicações industriais, sendo que o processo TRD apresenta a vantagem de ser mais simples e ter um custo menor (ARAI, 1992).

1.1 Contexto do Tema

Tohru Arai desenvolveu o método do processo TRD com o auxílio da equipe de desenvolvimento e pesquisa da Toyota no início da década de 70.

A grande diferença do TRD para os outros mecanismos de deposição de revestimento, como têmpera, nitretação e boretação, se dá no fato de utilizar um reagente no tratamento térmico da peça.

Enquanto o TRD é realizado em solução de sal, a qual que contém em sua composição elementos formadores de carbetos (EFC) e um agente redutor, que reagem com os átomos de carbono presentes no substrato, o processo de Boretção não conta com os EFC, o que faz com que se crie, na superfície da peça trada boretos de ferro (tanto FeB quanto Fe₂B).

Já na nitretação, um enriquecimento superficial com nitrogênio é promovido, buscando aumentar a dureza do aço tratado, com objetivo de difundir o nitrogênio na peça em questão.

Esse diferencial do processo TRD faz com que seja criado uma camada endurecida, obtendo-se durezas consideravelmente elevadas, que será apresentada mais adiante, tais quais obtidas em outros processos como PVD e CVD, porém com menores custos.

1.2 Caracterização do Problema

O aço 4340, atualmente, é muito utilizado como um aço de construção mecânica. Para que o mesmo possa ser utilizado em larga escala pela indústria como um material de elementos de máquinas diversos, com suas também diversas aplicações, são necessárias melhorias em suas propriedades, objetivando-se em primeiro momento um aumento de sua dureza e resistência mecânica, aumentando, portanto, a vida útil do mesmo. Tendo isso em mente, visa-se o estudo da possibilidade do uso do TRD como meio de fazer com que esse aço atinja essas propriedades mecânicas, visto que este tipo de processo consegue atingir durezas muito elevadas, maiores do que outros métodos conseguem atingir.

1.3 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são:

- Obtenção de camadas de boretos e carbonetos em amostras de aço AISI 4340, por meio de tratamentos termo reativos em banhos de bórax (TRD e Boretção);
- Caracterização das camadas obtidas, como suas composições, espessuras, durezas;
- Avaliação do comportamento quanto ao desgaste, em teste de esfera contra disco;

1.4 Justificativa

Um mercado competitivo como o de hoje exige que as empresas e indústrias estejam sempre objetivando processos cada vez mais eficazes, e com menor custo, para que as mesmas consigam lutar por seu espaço. Sendo assim, novos processos que impliquem em menor tempo e menor utilização de recursos são de muito interesse da indústria. O processo TRD surge como uma alternativa, pois apresenta características similares a revestimentos obtidos através de CVD e PVD, porém com a vantagem de ser mais simples e menor custoso (ARAI, 1992) e os níveis de dureza obtidos através do mesmo são superiores aos obtidos pelos tratamentos de nitretação, cementação e deposição de cromo (ARAI,1992). Por ser ainda pouco explorada a aplicação do aço 4340 como um elemento de máquina, o processo TRD

possuí então um grande potencial para o tratamento térmico superficial deste para melhorar suas propriedades mecânicas e utilizá-lo como tal.

A motivação dos estudantes é oriunda da possibilidade de estudar um processo que mesmo não sendo tão novo ainda pode ser amplamente explorado, que seria capaz de criar opções competitivas para indústrias, não necessitando um alto investimento, por ser de fácil aplicação se comparado a processos já utilizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TRD (Tratamento Termo Reativo de deposição e difusão)

O método do TRD consiste na formação de finas camadas superficiais de carbetos, nitretos ou carbonitretos com a finalidade de melhorar as propriedades tribológicas da peça tratada. A formação das camadas se dá pela difusão dos átomos de Carbono e Nitrogênio do substrato até a superfície, e pela deposição de elementos formadores de carbetos/nitretos (EFC) como o Vanádio, Cromo, Nióbio, Molibdênio, Tântalo e Tungstênio. O carbono/nitrogênio difundido até a superfície reage quimicamente com os elementos formadores de carbetos/nitretos para produzir a camada tratada.

O processo do TRD é realizado através da imersão de um corpo de prova em um banho de sais fundido ou através de leitos fluidizados. O banho de sais fundidos conta ainda com a adição dos elementos formadores de carbetos, na forma de ferro-liga, e de um agente redutor (B_4C ou Alumínio). Este método, que pode ser visto na figura 1, de imersão da peça no banho de sais fundido foi desenvolvido no Japão, nos Laboratórios Centrais de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota em 1970 e posto em prática na indústria japonesa em 1971 (ARAI, 1992). Este também ficou conhecido como método TD (*Toyota Diffusion*).

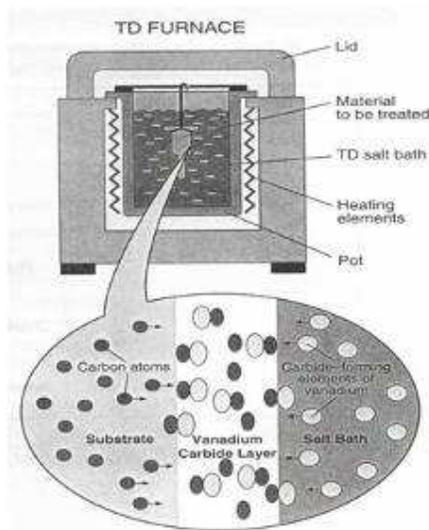


Figura 1 – Esquema de um banho de Borax em um tratamento TRD Fonte: Internet

Antes do corpo de prova ser processado pelo método TRD, ele deve ser pré-aquecido, a fim de eliminar tensões residuais do processo de fabricação e também diminuir o tempo de imersão no banho. Após o pré-aquecimento, o corpo é processado pelo método TRD. Depois de concluídas as etapas de pré-aquecimento e processamento pelo TRD, o corpo de prova é temperado no ar, em meio salino ou em óleo para o endurecimento do substrato. A conclusão do ciclo se dá pelo revenimento duplo do corpo de prova com a finalidade de eliminar possíveis tensões residuais e também aumentar a tenacidade do substrato. Todo este processo é demonstrado na figura 2.

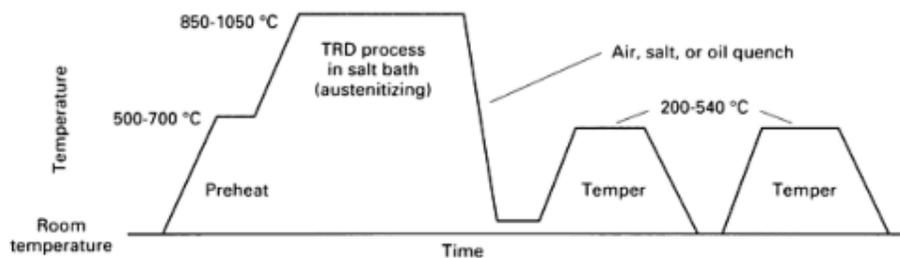


Figura 2 - Esquema de um típico tratamento pelo método TRD Fonte: Internet

A reação química que forma os carbeto se dá pela alta temperatura do banho, que devido o contato dos EFC com o corpo de prova e o agente redutor, faz com que os carbonos ou nitrogênios do substrato sejam ligados a esses elementos dissolvidos (como por exemplo o nióbio), e gerem na superfície uma camada de carbonetos ou carbonitretos do elemento dissolvido. A camada na superfície depende dos aditivos presentes no banho, sendo que esta pode ser explicada considerando-se as energias livres de carboneto e de óxido relativas ao elemento dissolvido. A figura 3 demonstra a relação entre a energia livre de formação de carbonetos, a energia livre de formação de óxidos e os tipos de camadas formadas em um aço. Para o banho no Bórax, o ideal é que a energia livre de formação dos carbeto seja baixa, enquanto que a energia livre de formação de óxidos sejam maiores que a do B_2O_3 .

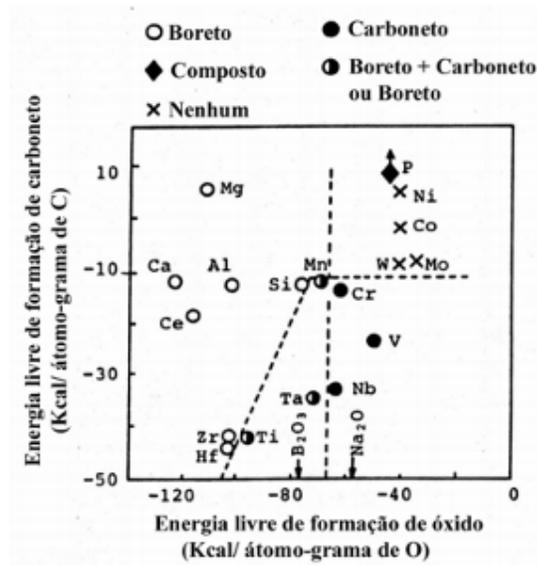


Figura 3 - Relação entre energia livre de formação de carbeto e de óxidos dos elementos ferro-liga adicionados ao banho de bórax e os tipos de camadas formadas em um aço alto carbono a 1000°C. Fonte: Arai (1992).

Nota-se que o Ti, Ta e Mn possuem baixa energia de formação de carbeto, porém a energia de formação de óxidos também é baixa, a consequência disto é que pode ocorrer a redução do B_2O_3 , liberando átomos de Boro no banho, tornando possível a formação de boretos. Caso o elemento adicionado no banho possua alta energia de formação de carbonetos e alta energia de formação de óxidos, nenhuma camada é formada (ARAI et al., 1987).

O agente redutor que é utilizado no banho de sais pode ser o alumínio ou o B_4C . Quando o ferro-liga (geralmente na forma de pó) é adicionado no cadinho, óxidos de CFE são inicialmente formados (KHOEE et al., 1994). Isto ocorre na interface banho/ar e é potencializada quando se agita o banho (CHILD et al., 1984). A principal função do agente redutor é reagir com os óxidos formados para liberar os átomos dos CFEs, tornando possível a formação da camada de carbonetos. Experimentos conduzidos por Child, et al. (1984) demonstraram que um banho contendo Bórax ($Na_2B_4O_7$) e o óxido de vanádio (V_2O_5), sem a adição do agente redutor, não gerou camada de carbeto de vanádio.

Como este é um processo que envolve a difusão dos átomos de carbono/nitrogênio no substrato, as temperaturas do banho devem ser elevadas e

seus valores ficam entre 850°C e 1050°C. O tempo de imersão também deve ser levado em conta e seus valores podem variar de 0,5h até 10h. A espessura da camada formada varia de 5µm a 15µm e depende do tempo de banho, temperatura, concentração de Carbono no substrato e também do elemento formador de carbeto/nitreto (EFC). O gráfico abaixo (Figura 4) mostra um exemplo da dependência da espessura da camada formada em relação à temperatura do banho, ao tempo de imersão e também à composição química do substrato:

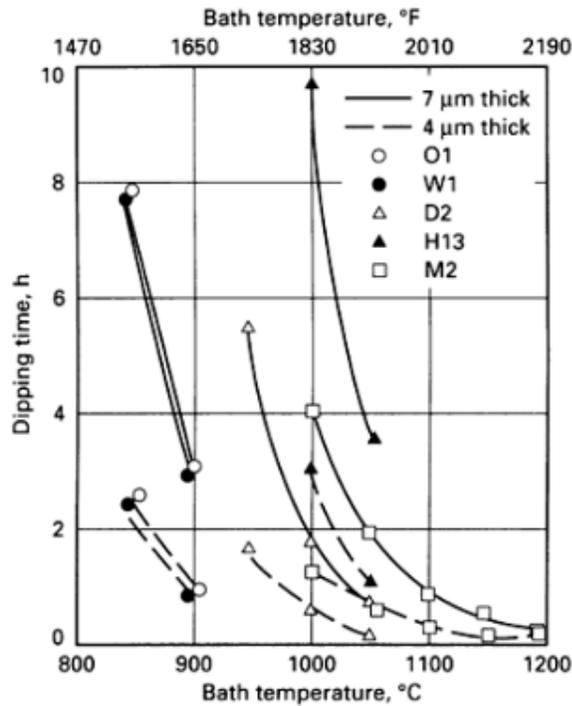


Figura 4 - Efeito da temperatura do banho, tempo de imersão e composição do substrato para formação de camadas de VC de 4µm e 7µm utilizando o método TRD. Fonte: ARAI et al.(1991).

Nota-se na figura acima que o parâmetro que mais influencia a espessura da camada de carbetos, é a temperatura.

Assim como em vários tratamentos que utilizam a difusão de carbono/nitrogênio, a equação que governa o crescimento da camada formada é a seguinte:

$$\frac{d^2}{t} = K_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right)$$

na qual d é a espessura da camada, t é o tempo de imersão, K_0 é a constante da taxa de crescimento da camada (cm^2/s), Q é a energia de ativação (KJ/mol), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (ARAI, 1990). Da equação acima nota-se que a espessura da camada independe da composição química do banho, desde que o mesmo contenha EFC suficiente para suprir o processo.

Os carbonetos obtidos pelo método TRD são o carboneto de vanádio (VC), carboneto de cromo ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$) e carboneto de nióbio (NbC). A figura 5 expõe um comparativo das microdurezas Vickers das camadas obtidas pelo método TRD em relação a outros métodos de endurecimento superficial.

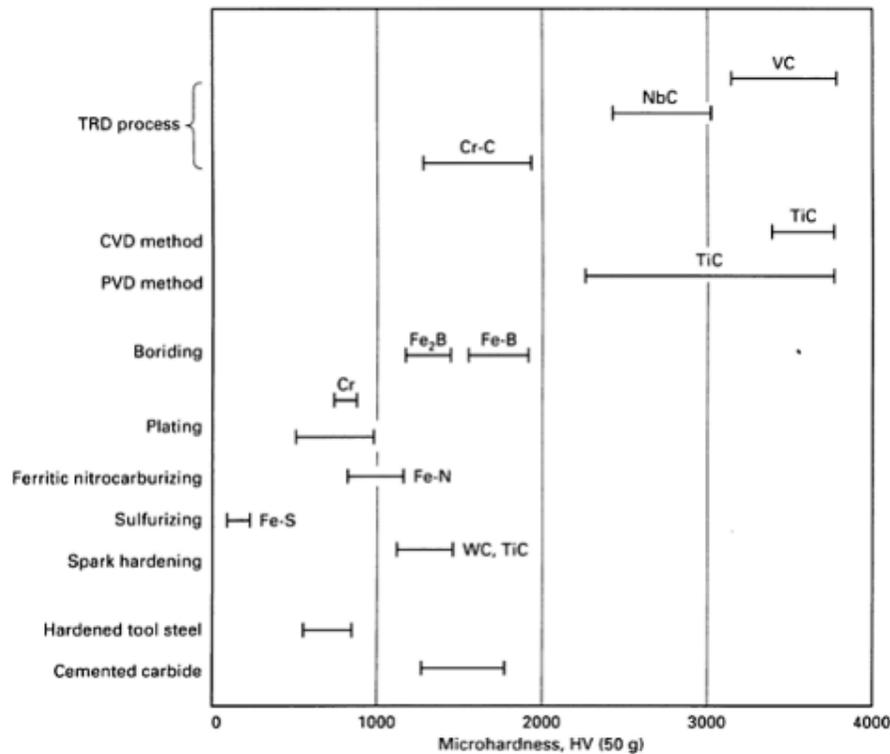


Figura 5 - Microdureza Vickers da camada de carbonetos em relação a outros métodos de endurecimento superficial. Fonte: ARAI et al. (1991).

É possível observar que a dureza obtida pela camada de carboneto de vanádio (VC) atingiu durezas semelhantes àsquelas do carboneto de titânio, que é produzido pelo método PVD e CVD, como pode ser comparado na tabela 1.

Tabela1 – Comparativo entre CVD, PVD e TRD. Fonte: Adaptado de ARAI (1992)

	CVD	PVD	TRD
<i>Revestimento</i>	TiN, TiCN, TiC	TiN	VC
<i>Espessura</i>	5-10	2-5	2-15
<i>Temperatura de Tratamento (°C)</i>	950-1050	180-550	850-1050
<i>Tratamento térmico Da peça</i>	Após Revestimento	Antes Revestimento	Após Revestimento
<i>Problema de Distorção</i>	Severo	Leve	Severo
<i>Adesão à Camada</i>	Alta	Baixa	Alta
<i>Polimento</i>	Usualmente Necessário	Necessário Ou não	Usualmente Necessário
<i>Vantagens</i>	-Redução de custos -Melhora da aparência Da peça -Pode ser realizado em Peças com geometrias Complexas	-Estrutura do material Base não é modificado	-Pode ser realizado Em fornos convencionais -Pode ser feito o processo no Mesmo material
<i>Desvantagens</i>	-Coeficiente de dilatação pode gerar tensões trativas ou compressivas -Estrutura do material base é modificado para a Estrutura do material deposito	-O processo necessita de uma câmara de vácuo Para ser realizado	-A gama de materiais que pode ser realizado o processo é Menor comparado ao PVD

Fonte: Adaptado de ARAI (1992)

A gama de aplicações das camadas de carbonetos obtidas pelo método TRD é variada. Geralmente, são aplicadas em situações de usinagem onde a ferramenta necessita de uma alta resistência ao desgaste, isto inclui processos de estampagem, corte, extrusão e fundição. Os resultados mais expressivos foram obtidos nos processos de estampagem, levando a um aumento significativo na vida da ferramenta (ARAI, 1992).

2.2 Boretação

A boretação é um processo termoquímico que tem por objetivo elevar a dureza da superfície de um material, melhorando a resistência ao desgaste, à oxidação e à corrosão. Segundo (OZBEK e BINDAL, 2002) pode-se obter camadas com durezas na faixa de 1400 a 2100 HV. Como citado anteriormente, várias são as necessidades de se melhorar as propriedades de um material. A boretação pode ser aplicada em metais ferrosos, não ferrosos e Cermets.

O processo consiste na imersão do material em um meio rico em boro, podendo o boro ter origem sólida, líquida ou gasosa, juntamente com um agente redutor, deixando-se essa mistura a elevadas temperaturas, de 700°C a 1000°C (ASM, 1991), durante um período de 1 a 12 horas (ASM, 1991). Ao termos as reações na

mistura, o boro, devido seu pequeno tamanho de partícula, possui uma grande mobilidade, e este irá difundir-se para o substrato e irá formar uma camada de boretos. A composição dos boretos e suas propriedades dependem do material do qual o substrato é constituído, na tabela 3 pode-se ver alguns dos boretos formados. A espessura da camada formada dependerá da temperatura e do tempo do tratamento, visto que a formação de boretos ocorre por difusão. Logo quanto maior o tempo e temperatura maior será a difusão de boro para o substrato.

Como este estudo baseia-se no tratamento do aço 4340, os boretos que se formarão serão o FeB e o Fe₂B, cada um com suas propriedades distintas, como pode ser visto na tabela 2. A formação de FeB ou Fe₂B é determinada pela concentração de boro no meio no qual o metal está imerso e também a temperatura na qual o metal está sendo tratado. Na figura 6, podemos observar a formação dos boretos conforme sua concentração e temperatura e, nas figuras 7 e 8 podemos observar a camada superficial formada quando analisada microscopicamente. Conforme Ugur Sen (2005), para fins industriais a homogeneidade da camada é preferível, pois algumas propriedades como, por exemplo, a expansão térmica, são diferentes e podem gerar trincas no material. Uma camada homogênea de Fe₂B é preferível a uma camada homogênea de FeB, pois o FeB possui uma elevada dureza o que acaba por fragilizar a camada formada.

Tabela 2 - Propriedades dos Boretos de Ferro

	FeB	Fe₂B
Microdureza	19 a 21 GPa	18 a 20 GPa
Modulo de elasticidade	590 GPa	285 a 295 GPa
Coefficiente de expansão térmica	23 ppm/°C - 200°C a 600°C	7,65 ppm/°C - 200°C a 600°C 9,20 ppm/°C - 100°C a 800°C
Densidade	6,75 g/cm ³	7,43 g/cm ³
Percentual de boro	16,23%	8,83%
Estrutura atômica	Ortorrômica	Tetragonal

Fonte: Adaptado de ASM (1991)

Tabela 3 – Substratos e os boretos formados a partir dos mesmos

Substrate	Constituent phases in the boride layer	Microhardness of layer, HV or kg/mm ²	Melting point	
			°C	°F
Fe	FeB	1900-2100	1390	2535
	Fe ₂ B	1800-2000
Co	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
	Co ₃ B	700-800
Co-27.5 Cr	CoB	2200 (100 g) ^(a)
	Co ₂ B	~1550 (100 g) ^(a)
	Co ₃ B (?)	700-800
Ni	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Inco 100	...	1700 (200 g) ^(b)
Mo	Mo ₂ B	1660	2000	3630
	MoB ₂	2330	~2100	~3810
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100	3810
W	W ₂ B ₅	2600	2300	4170
Ti	TiB	2500	~1900	3450
	TiB ₂	3370	2980	5395
Ti-6Al-4V	TiB	
	TiB ₂	3000 (100 g) ^(a)
Nb	NbB ₂	2200	3050	5520
	NbB ₄	
Ta	Ta ₂ B		3200-3500	5790-6330
	TaB ₂	2500	3200	5790
Hf	HfB ₂	2900	3250	5880
Zr	ZrB ₂	2250	3040	5500

Fonte: ASM (1991)

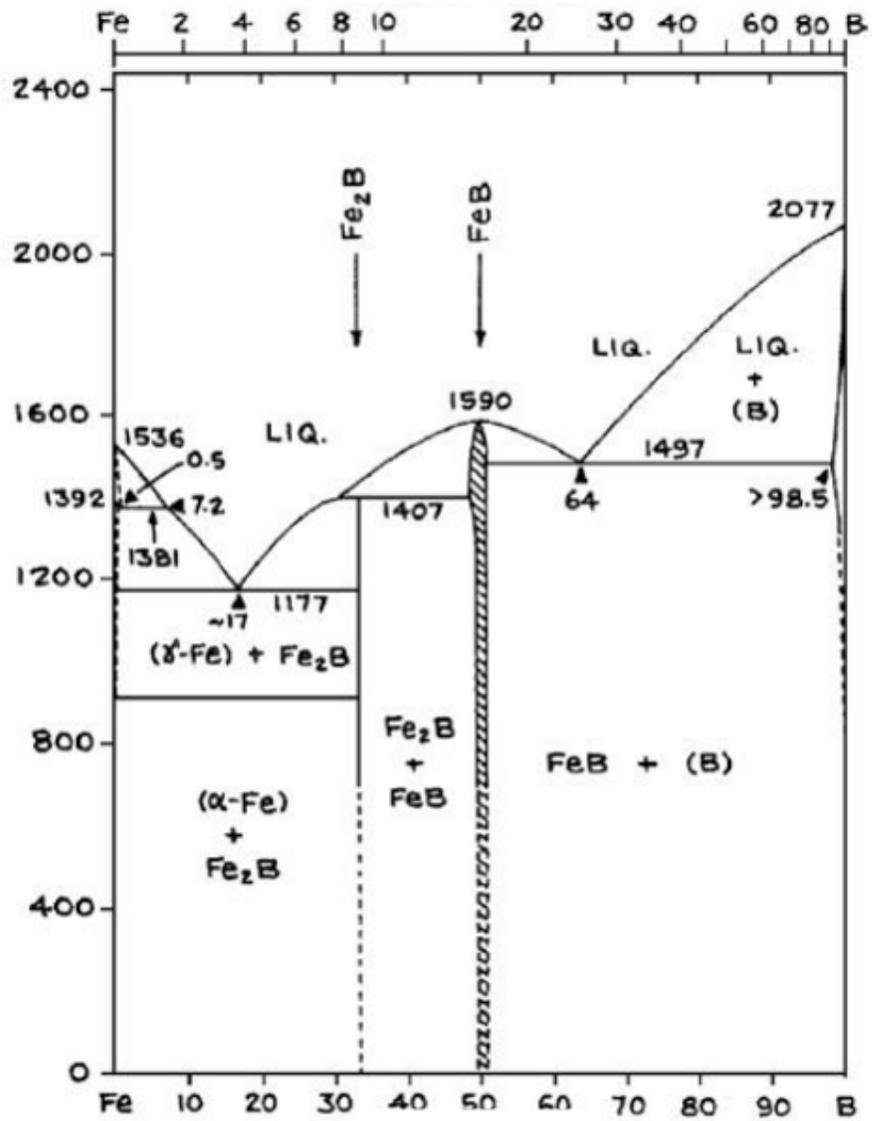


Figura 6 – Formação de Boretos conforme concentração e temperatura. Fonte: Internet

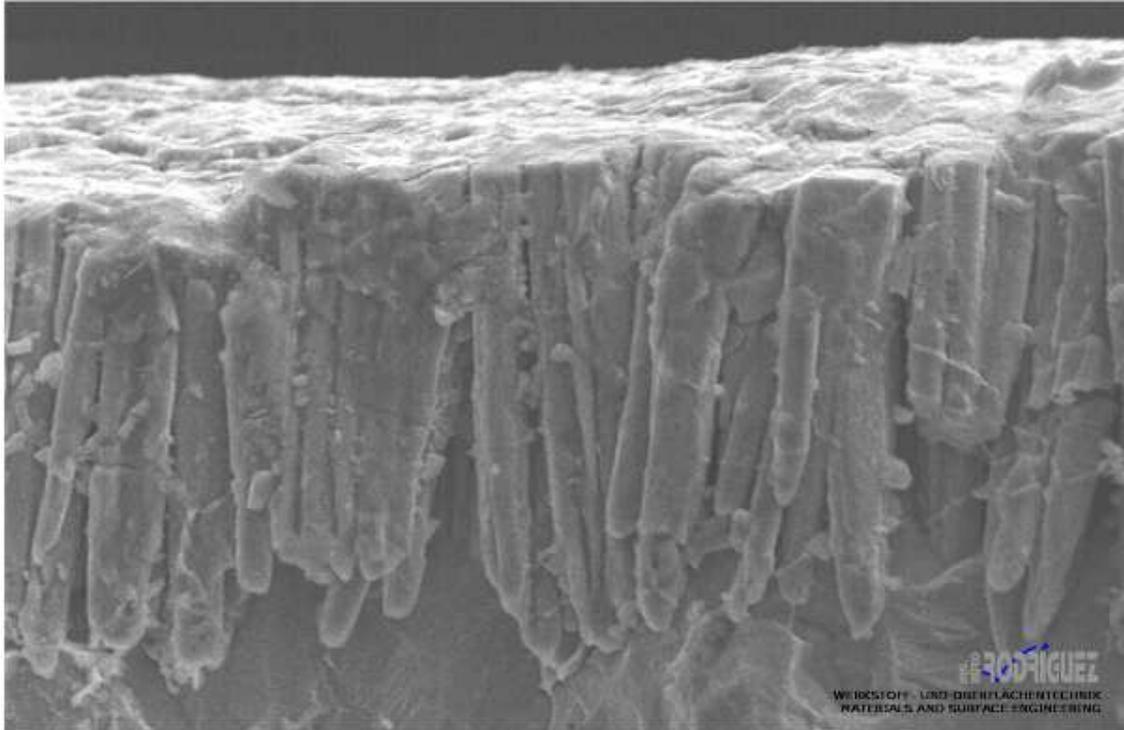


Figura 7 – Camada de Boreto vista através de MEV. Fonte: Internet

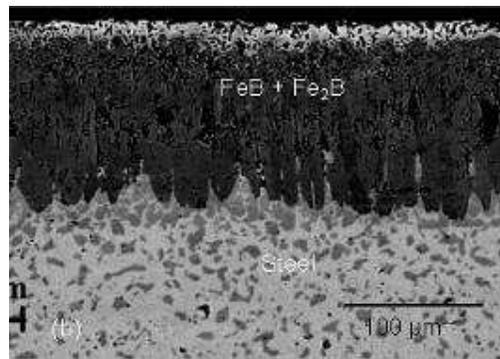


Figura 8 – Crescimento da Camada Boretada. Fonte: Internet

2.3 Desgaste

O desgaste é definido como uma perda gradativa de material (ASM, 1992), ou alteração das dimensões, a partir de uma superfície, devido ao contato ou movimento relativo entre dois corpos.

Ele é um fator crucial no tempo de vida de elementos de máquinas, pois peças que apresentam perda progressiva de material podem vir a ter sua função perdida, impactando diretamente na função do sistema inteiro. E em muitos casos é de difícil monitoramento, sabendo que as superfícies danificadas podem não estar visíveis sem que haja uma desmontagem dos componentes (BUDINSKI, 1988).

Dentro do estudo das propriedades tribológicas, os mecanismos de desgaste, diferenciam-se entre si pelo modo como o material vem a ser removido da superfície. Em algumas literaturas, como em (ASM, 1991), encontram-se separados em categorias como: desgaste abrasivo, desgaste adesivo, desgaste por fadiga, entre outros.

2.3.1 Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo se caracteriza devido a partículas ou protuberâncias com dureza elevada que são forçadas a se moverem contra uma superfície sólida de menor dureza (ASM, 1992). O que influencia nesse tipo de desgaste é o fato de que essas partículas usualmente têm cantos agudos, que podem então produzir cortes ou ação cisalhante na superfície.

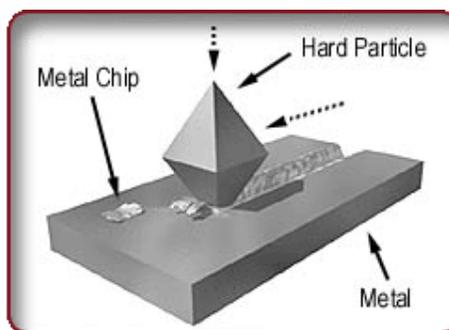


Figura 9 – Representação de uma partícula dura removendo material de uma superfície de menor dureza. Fonte: Internet

Pode ainda ser dividido em:

- Desgaste por abrasão em baixa tensão: apresenta ranhuras na superfície, com canais profundos. É estabelecido como baixa tensão quando apresenta forças baixas o suficiente para que não haja uma trituração das partículas abrasivas;

- Desgaste por abrasão em alta tensão: normalmente de maior intensidade, produzindo deformações plásticas, ao mesmo tempo em que cria crateras ao longo da superfície junto com as ranhuras;

2.3.1.1 Pile-up

Durante a aplicação de uma carga e seu descarregamento o material pode sofrer uma deformação devido à propriedade elasto-plástica do material. Essa propriedade é influenciada pelo coeficiente de Poisson, módulo de elasticidade, limite de escoamento e coeficiente de encruamento (FRANCO JÚNIOR, 2003).

Essa deformação pode gerar bordas ao redor da região onde a carga foi aplicada, essa borda é denominada “Pile-up”.

Segundo, Bolshakov e Pharr (1998), materiais com recuperação elástica abaixo de 28%, de coeficiente de encruamento baixos ou igual a 0, apresentam bordas ao redor da região de aplicação de carga, “Pile-up”.

2.3.2 Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo acontece em geral em contatos a seco, por conta da baixa área de contato entre as pequenas protuberâncias presentes nas superfícies (BUDINSKI, 1988). A área real de contato entre superfícies é muito menor do que a área aparente, e quando algum movimento relativo é imposto, a força resultante desse movimento, nessa pequena área, gera uma pressão extremamente alta. Essa pressão pode ser grande o suficiente para gerar uma deformação plástica e até adesão (ou solda) entre as partículas. O desgaste ocorre então quando essas junções formadas sofrem deformação plástica, transferência de material, ou fratura.

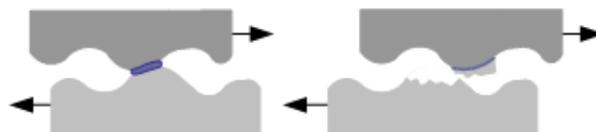


Figura 10 - Representação da adesão entre duas protuberâncias sendo fraturada na continuação do movimento relativo entre as mesmas. Fonte: Internet

2.4 Aço 4340

Dentre as classificações dos aços, um critério muito utilizado é o de concentração de carbono, quaisquer sejam os tipos, podendo ser com baixo, médio ou elevado teor de carbono. A fim de melhor identificar os mesmos, existe uma designação adotada pela AISI/SAE que utiliza quatro dígitos: os dois primeiros para indicar o conteúdo da liga e os dois últimos para indicar o teor de carbono presente. A designação do aço 4340 então serve para indicar os elementos de liga Níquel, Cromo e Molibdênio a partir dos dois primeiros dígitos, e os dois últimos para indicar um conteúdo de carbono de aproximadamente 0.4%.

O conteúdo de carbono é muito importante no objeto desse estudo, pois, como se verá mais adiante, no processo de TRD acontecerá o surgimento de uma camada de carbonetos na superfície da amostra de Aço 4340, sendo necessária para isso essa presença de carbono no substrato. Por ter essa concentração de carbono, o Aço 4340 se enquadra então na categoria de aços com médio teor de carbono. Aços nessa categoria são considerados baratos, se comparados com os aços de alta liga e podem ser tratadas termicamente, ficando mais resistentes do que os aços com baixo teor de carbono (CALLISTER, 1999) e fornecendo uma ampla gama de valores de dureza (LEE E SU, 1997). Dentre suas aplicações, o aço 4340 costuma ser empregado como material de elementos de máquina, como engrenagens e eixos, peças essas que necessitam de uma maior resistência ao desgaste.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados para alcançar os objetivos do presente trabalho foram realizados em várias etapas:

- Fabricação e preparação das amostras.
- Tratamento das amostras através de TRD e os outros métodos de endurecimento superficial, (têmpera, boretação e nitretação).
- Caracterização das amostras obtidas pelo TRD, e comparação com as obtidas pelos demais processos citados anteriormente.

Na figura 11, vê-se um fluxograma no qual pode-se observar como foi o processo de caracterização das amostras e como e seu comparativo se deu.

Segue um breve descritivo de cada processo de caracterização:

- Difração de Raios-X: usado para determinação das fases cristalinas presentes em materiais, incidindo-se um feixe de raio X no material, o qual interage com os átomos presentes, originando o efeito de difração. Essa difração é avaliada e através da relação entre o ângulo da mesma com os planos que a originaram, é possível determinar as fases cristalinas do material;
- Microdureza Vickers: uma pequena indentação é feita no material, com uma carga previamente definida e conhecida. Com uma correlação entre a força aplicada e o tamanho da indentação formada é possível determinar a dureza no local de aplicação da carga;
- Microscopia Ótica: através de lentes ou combinações de lentes, observa-se a superfície de amostras com altos graus de ampliação, para que se possa ver as microestruturas formadas por cada tratamento;
- Desgaste: conforme explicado mais à frente no presente trabalho, uma carga é aplicada em movimento ao longo da superfície da amostra, e deste experimento é possível analisar o desgaste através tanto da perda mássica quanto da análise das pistas formadas pelo processo;

- Adesividade: uma carga pré-definida é aplicada a uma região da amostra com um indentador de diamante e a análise que se segue é qualitativa. De acordo com parâmetros pré-estabelecidos pela norma VDI 3198, analisa-se se a camada formada pelo tratamento aderiu ou não ao substrato;

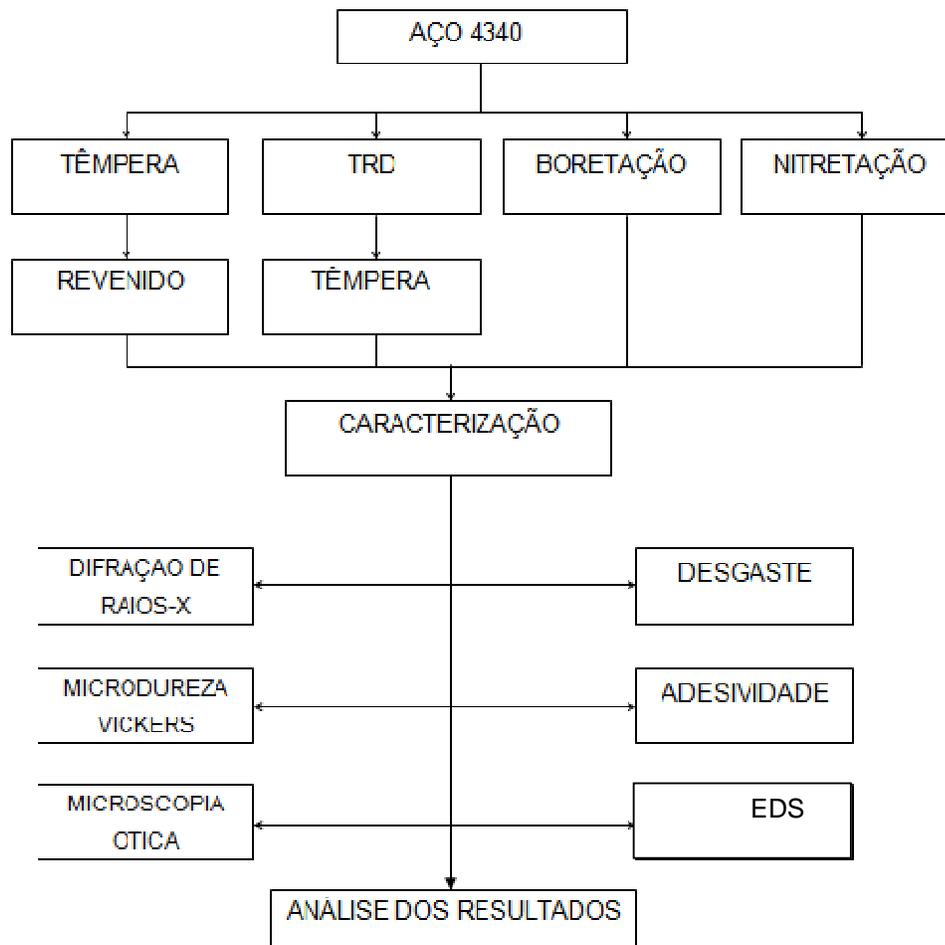


Figura 11 – Fluxograma da metodologia de obtenção e caracterização das amostras.
Fonte: Autoria Própria

3.1 Fabricação e preparação das amostras

3.1.1 Material

Foi utilizado o aço 4340 como material tratado termicamente, através dos diversos processos citados anteriormente. Além da utilização do aço 4340 para confecção das amostras, foram utilizados também outros materiais para a realização

do TRD. Conforme se pode ver em ordem da esquerda para a direita na figura 12, foram utilizados: o sal Bórax, como veículo transporte dos CFE até a o aço 4340; o B_4C como agente redutor no processo; e o ferro nióbio como elemento formador de carbeto.

Após a obtenção dos materiais, foi realizada uma avaliação química dos mesmos a fim de determinar se a composição dos mesmos atende à especificada.

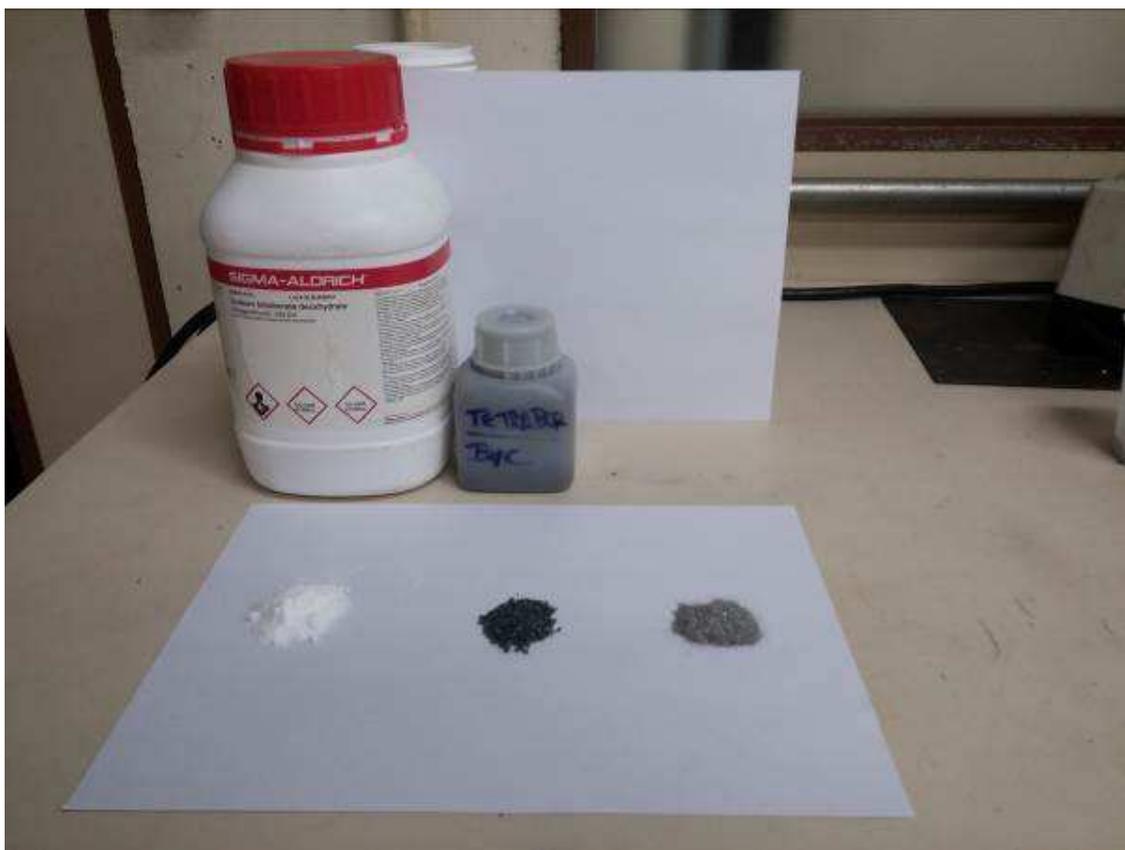


Figura 12 - Materiais a serem utilizados. Fonte: autoria própria

3.1.2 Corpos de prova

O processo de confecção dos corpos de prova se deu através de diversos processos de usinagem.

Inicialmente, a matéria prima, que foi adquirida em forma de barra de 0,5m de comprimento por 1,5pol de diâmetro, passou por um torneamento, para que toda sua superfície ficasse livre da oxidação causada pelo armazenamento da mesma.

Tendo então a barra de aço AISI 4340 com sua superfície lateral torneada, utilizou-se uma serra para cortar a mesma em vários corpos de 7 mm de comprimento cada, formando a base dos corpos de prova.

Com os discos em mãos, se utilizou então de um método de furação, criou-se em cada uma das amostras um furo central de 6,5 mm de diâmetro, por onde as amostras ficaram presas no tribômetro.

Após todos esses processos de usinagem, foi realizado, para fins de garantia de planeza dos corpos de prova, que se faz necessária também para a realização das medições de resistência ao desgaste posteriores, um processo de retífica com todas as amostras.

Com as amostras nas dimensões corretas, e tendo a planeza de ambos os lados garantida, fez-se então o uso das lixas para uniformização e diminuição da rugosidade das superfícies. Após esse lixamento, verificou-se novamente a planeza das superfícies, para garantir que ambas ainda atendiam essa característica. Na figura 13 podemos ver um exemplo de corpo de prova.



Figura 13 – Exemplo de amostra. Fonte: Autoria própria

Para garantir a planeza das amostras, as mesmas foram medidas e os resultados podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4 – Planeza das amostras

Amostra	Planeza (mm)
Têmpera 1	0,00280
Têmpera 2	0,00150
Nitretação 1	0,00130
Nitretação 2	0,00610
Boretção 1	0,00060
Boretção 2	0,00190
TRD 1	0,00130
TRD 2	0,00110

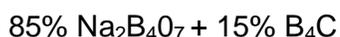
Fonte: Autoria própria

3.2 Preparação dos banhos

Dentre os tratamentos térmicos propostos no presente trabalho encontram-se a boretção e o TRD. Para a realização dos mesmos, se fez necessário o preparo de banhos nos quais as amostras seriam imersas. Ambos os banhos foram realizados no laboratório de materiais da UTFPR.

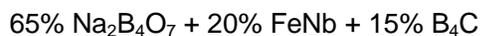
Conforme explicado anteriormente, uma essencial diferença entre os processos de TRD e boretção se dá justamente na composição dos banhos:

A composição utilizada para o banho da boretção foi a seguinte:



Sendo esse banho previamente aquecido a 800°C para que houvesse a fusão do Boráx® e do carbetto de boro, que é inserido no banho para atuar como agente redutor.

Já a composição utilizada para o banho de TRD foi a seguinte:



Sendo esse banho também previamente aquecido a 800°C para que houvesse a fusão de todos os seus componentes. Novamente o B₄C é inserido no banho para atuar como agente redutor, reagindo com os óxidos formados para liberar os átomos dos CFEs, tornando possível a formação da camada de carbonetos. O B₄C é essencial para a geração de camada de carbetto de vanádio.



**Figura 14 - Banho de TRD sendo preparado no Laboratório de Materiais da UTFPR.
Fonte: Autoria própria.**

3.3 Realização dos processos de endurecimento superficial propostos

Os quatro processos de endurecimento superficial propostos foram:

- Nitretação;
- Têmpera;
- Boretção;
- TRD;

Tendo os banhos previamente preparados, partiu-se então para a realização dos tratamentos térmicos em si.

A boretção foi realizada através da imersão total dos corpos de prova no banho, que foram então mantidos a 1000°C durante 4h, e foi seguida de uma

têmpera em água das amostras, objetivando-se elevar a dureza do substrato e reduzir as tensões residuais.

Já para o tratamento de TRD utilizou-se a mesma técnica empregada para boretação, modificando-se apenas a composição do banho de imersão das amostras.

Sendo o foco do presente trabalho os processos de TRD e boretação, e sendo mais comuns os tratamentos de têmpera e nitretação, os últimos dois foram realizados em parceria com a Normatic Tratamentos Térmicos LTDA., empresa externa à universidade.

3.4 Caracterização das amostras

3.4.1 Microscopia ótica e avaliação da espessura da camada

As amostras foram cortadas transversalmente às camadas e preparadas segundo a sequência: Embutimento em baquelite, lixamento até a lixa de granulação 600, polimento em alumina 0.1 μm e ataque químico. O reagente utilizado no ataque foi o Nital a 2%.

O equipamento utilizado foi o OLYMPUS, modelo BX51M, com um analisador imagens acoplado.

Com o auxílio do software do microscópio ótico, foi possível avaliar através de escalas geradas nas imagens a espessura aproximada das camadas.

3.4.2 Difração de Raios-X

Os ensaios por difração de raios X das camadas foram realizados utilizando-se radiação de cobre de 30 mA com feixe incidindo sobre as superfícies das amostras. As amostras foram ensaiadas no Laboratório de Raios -X da UTFPR, utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 com ângulo de varredura 2θ na faixa de 15 a 120°. Os difratogramas de raios -X foram utilizados para se determinar as fases presentes nas camadas obtidas em todos os tratamentos realizados.

A verificação dos elementos presentes se deu através da comparação das cartas disponíveis no software ICDD PDF-2 Release 2012 o qual possui um banco de dados com várias cartas para a comparação.

3.4.3 Microdureza Vickers

A avaliação da microdureza se deu através do equipamento SHIMADZU HMV-2, utilizando uma lente de aumento de 40x, uma carga de 245,2 mN aplicada durante 10 segundos. 5 medições em cada posição foram realizadas, e uma média delas foi considerada. As amostras foram medidas no laboratório de matérias da UTFPR.

3.4.4 Ensaio de adesividade das camadas

Para avaliar a adesividade da camada, utilizou-se de um macrodurômetro, disponível também no laboratório de materiais da UTFPR, realizando-se um ensaio de dureza Rockwell C com uma carga de 60Kg. Realizaram-se 3 medições em cada amostra. O tempo de aplicação de carga é de 5 segundos.

3.4.5 Ensaio de desgaste

Após as amostras serem submetidas aos tratamentos térmicos superficiais (condições dos tratamentos apresentadas na tabela 5, foram avaliadas através de ensaios de desgaste de esfera contra disco que teve por objetivo avaliar a resistência ao desgaste da superfície tratada.

O ensaio consiste na rotação da amostra com uma velocidade constante e contra a superfície da amostra é aplicada uma força através do pino, gerando-se desta maneira um atrito entre o pino e a superfície tratada. É possível ver uma representação do mesmo na figura 15.

Este ensaio foi realizado com duas cargas, 50N e 70N. A esfera utilizada era de carbeto de tungstênio. O ensaio seguiu a norma ASTM G99.

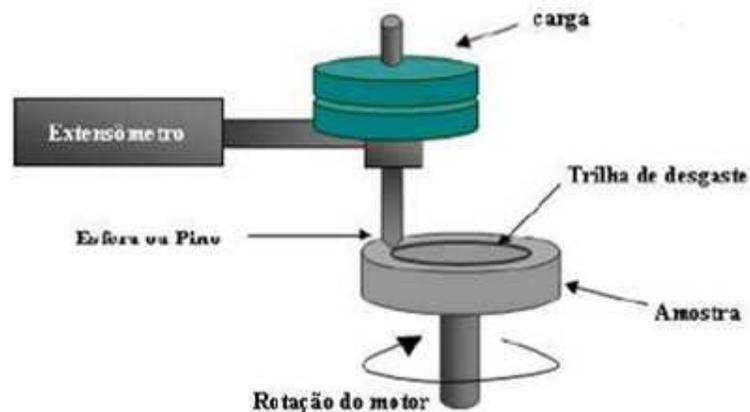


Figura 15 - Ensaio tribológico de pino contra disco. Fonte: Adaptado de DIAS et al. (2011)

Tabela 5 – Características dos tratamentos térmicos

Têmpera			Revenido		
T(°C)	T(h)	Resf.	T(°C)	T(h)	Resf.
1000°	1	Óleo	250°	2	Ao ar
Nitretação					
T(°C)	T(h)	P(mbar)	Composição do Gás		
550°	5	5	80% H ₂ + 20% N ₂		
Boretação					
Grupo			Composição no Banho (% em massa)		
B ₄ C			85% Na ₂ B ₄ O ₇ + 15% B ₄ C		
TRD					
Grupo			Composição no Banho (% em massa)		
Ferro-Liga + B ₄ C			65% Na ₂ B ₄ O ₇ + 20% FeNb + 15% B ₄ C		

Fonte: Autoria própria

O método utilizado neste trabalho para a avaliação do desgaste foi o de esfera contra disco. Para tal teste foi utilizado o tribômetro CETR-UMT (Comprehensive Materials Testing for Mechanical/Tribological Properties) da Bruker, como pode ser visto na figura 16, dispositivo este da UTFPR.



Figura 16 - Tribômetro utilizado para a realização dos ensaios. Fonte: Autoria própria

3.4.6 Caracterização do ensaio

As condições dos ensaios foram determinadas para que se pudesse avaliar a variação do desgaste ao comparando-se os tipos de tratamentos térmicos e ao variar-se a carga para um mesmo tratamento.

O sistema tribológico foi composto por:

- Corpos de prova, com uma amostra sendo do aço 4340 em seu estado de fornecimento, uma amostra do mesmo aço após tratamento de boretação, e uma amostra também de aço 4340 após o TRD;
- Contra corpo, que se constituiu de uma esfera de carbeto de tungstênio, devido a sua elevada dureza, tendo esta 4mm de diâmetro;

Para este trabalho, os ensaios foram realizados a seco. As condições do ambiente no qual o sistema estava presente foram a temperatura ambiente e umidade do laboratório de 20°C e 17,3g/m³.

Para que fosse possível realizar a metodologia escolhida, optou-se por realizar 2 pistas em cada face das amostras, sendo a pista de maior raio chamada de pista externa e a de menor raio pista interna. Os parâmetros utilizados para cada pista podem ser vistos nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Parâmetros da pista externa

Parâmetro	Valor
Carga Aplicada (N)	50,0
Velocidade tangencial (m/s)	0,2
Distancia (m)	500,000
Raio real [m]	0,0150
Duração(s)	2500,0
Velocidade angular (rad/s)	13,33
Pressão Média (Mpa)	3,98
Condição PV (Mpa. M/s)	0,796
Numero de revoluções (rev)	5305,16
Rotação (rev/min)	127,324

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - Parâmetros da pista interna

Parâmetro	Valor
Carga Aplicada (N)	70,0
Velocidade tangencial (m/s)	0,2
Distancia (m)	500,000
Raio real [m]	0,0100
Duração(s)	2500,0
Velocidade angular (rad/s)	20,00
Pressão Média (Mpa)	5,57
Condição PV (Mpa . M/s)	1,114
Numero de revoluções (rev)	7957,75
Rotação (rev/min)	190,986

Fonte: Autoria própria

3.4.7 Largura da Área de contato

A fim de validar o experimento, foi calculada a largura de contato entre a esfera e as amostras quando o carregamento de 50N ou 70N ocorre.

Para isso, utilizou-se a fórmula:

$$a = \sqrt[3]{0.375 \frac{m_1 + m_2}{B} F}$$

Onde:

- a representa o raio da área de contato entre uma esfera e um plano;
- m_1 e m_2 representam as constantes de material da esfera e do plano;
- B representa uma constante geométrica que depende do raio da esfera;
- F representa a força aplicada no contato.

B é obtido com a fórmula:

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\infty} \right)$$

Na qual R_1 representa o raio de curvatura da esfera. Como o contato da esfera é com uma superfície plana, o raio de curvatura da amostra é considerado como infinito.

Com essa informação, e com os módulos de elasticidade e coeficientes de Poisson, pode-se calcular m_1 e m_2 que são obtidos a partir de:

$$m_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \quad e \quad m_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

3.5 Justificativa da Metodologia

Optou-se por esta metodologia visando comparar as propriedades do aço 4340 quando aplicado os diversos processos de tratamentos superficiais e o processo TRD, para que se possa então ter uma melhor avaliação das propriedades desse aço como um elemento de máquina após o tratamento de TRD.

Como fora mostrado anteriormente, a caracterização das amostras foi feita através de diversos modos de medição, verificando-se então os resultados obtidos por cada tipo de tratamento superficial, resultados estes que puderam validar a experimentação proposta neste trabalho, impedindo que ao fim do trabalho não se obtenha uma resposta clara as mudanças ocorridas nas propriedades do aço 4340 em cada tratamento superficial, o que demonstra a robustez da metodologia adotada.

3.6 Produtos do Projeto

Este projeto teve como produto a caracterização do aço 4340 após a aplicação do processo de TRD e a comparação com as outras metodologias de endurecimento superficial. Tendo-se então um estudo base para possíveis inserções do aço 4340 após tratamento TRD em setores da indústria que possam aplica-lo como matéria prima de elementos de máquinas.

Para a realização do presente trabalho, de acordo com a proposta inicial, foi realizada uma sequência de procedimentos para que o mesmo atingisse seus objetivos. Neste capítulo, se dará uma breve explicação das etapas envolvidas.

4 RESULTADOS

4.1 Composição química do aço AISI 4340

A composição química do aço AISI 4340 utilizado no presente trabalho foi determinada através de espectroscopia de emissão ótica realizada na SpectroScan Tecnologia de Materiais Ltda. e é apresentado na tabela 8, onde se verifica que a composição química obtida está dentro da faixa da composição nominal.

Tabela 8 - Composição AISI 4340

Aço	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	S (%)	P (%)	Ni (%)
AISI4340 (Obtida)	0,399	0,152	0,734	0,760	---	0,267	0,040	0,035	1,742
AISI 4340 (Nominal)	0,38 – 0,43	0,15 – 0,35	0,60 – 0,80	0,70 – 0,90	---	0,20 – 0,30	0,040	0,035	1,65 – 2,00

Fonte: Autoria própria

4.2 Tratamento termo reativos em banho de bórax

O aço AISI 4340 foi tratado em banhos de bórax de diferentes composições, ferro-liga (Fe-Nb) e carbeto de boro, ou com adição somente de carbeto de boro. A seguir são apresentados os resultados obtidos.

4.2.1 Tratamento em banho de bórax contendo ferro-nióbio/carbeto de boro

Uma imagem de microscopia ótica do aço AISI 4340 é mostrada na figura 17. A camada apresenta grande regularidade, com uma interface plana com o substrato. A espessura da camada apresentou uma espessura média de 10 μm . Ainda observando a figura 17, percebe-se também a presença de martensita no substrato da amostra, indicando que conforme a superfície da peça sofre o tratamento difusivo, o substrato passou por um processo de têmpera, o que também pode ser inferido a partir da dureza medida nas posições fora da camada.

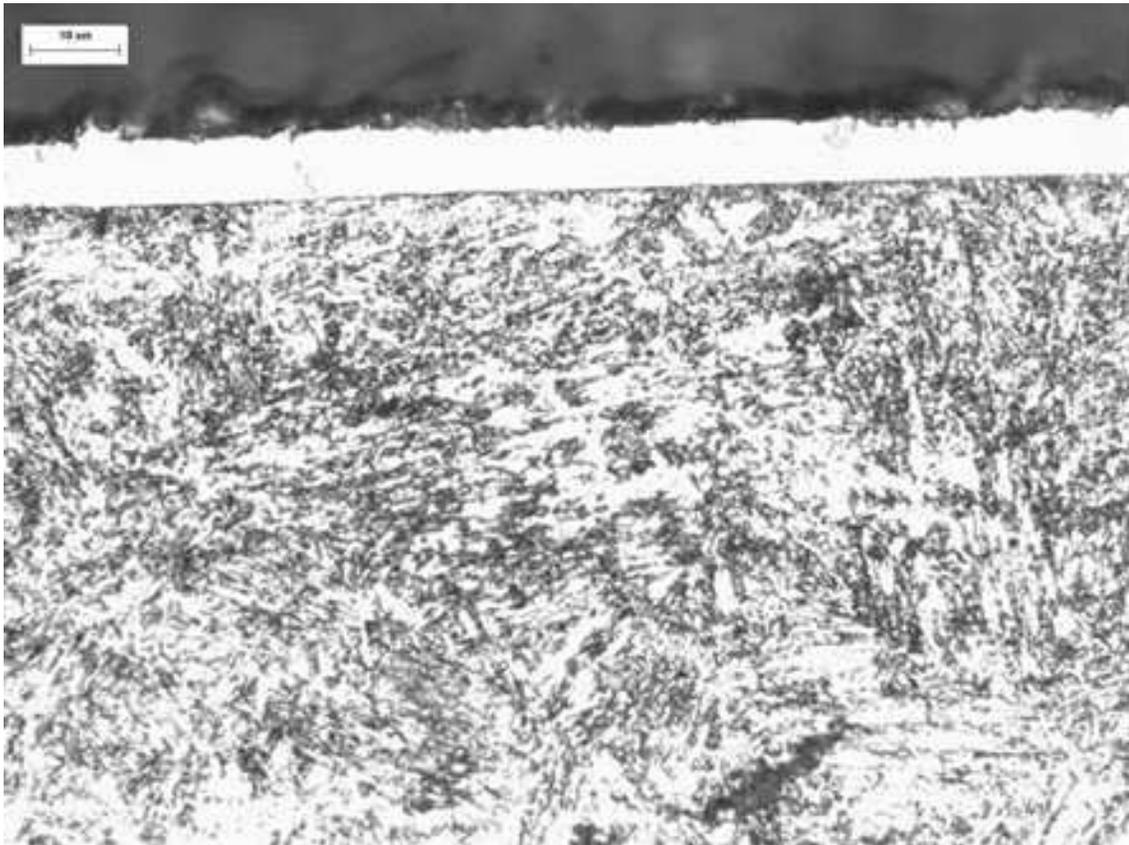


Figura 17 - Camada formada no tratamento de TRD. Fonte: Autoria própria

A análise do difratograma de raios-X do aço AISI 4340 revestido segundo esse processo, figura 18, indica que a camada é constituída de carboneto de nióbio (NbC). Os picos relativos às fases NbC estão de acordo com a carta 00-10-0181, a mesma está disponível no anexo A.

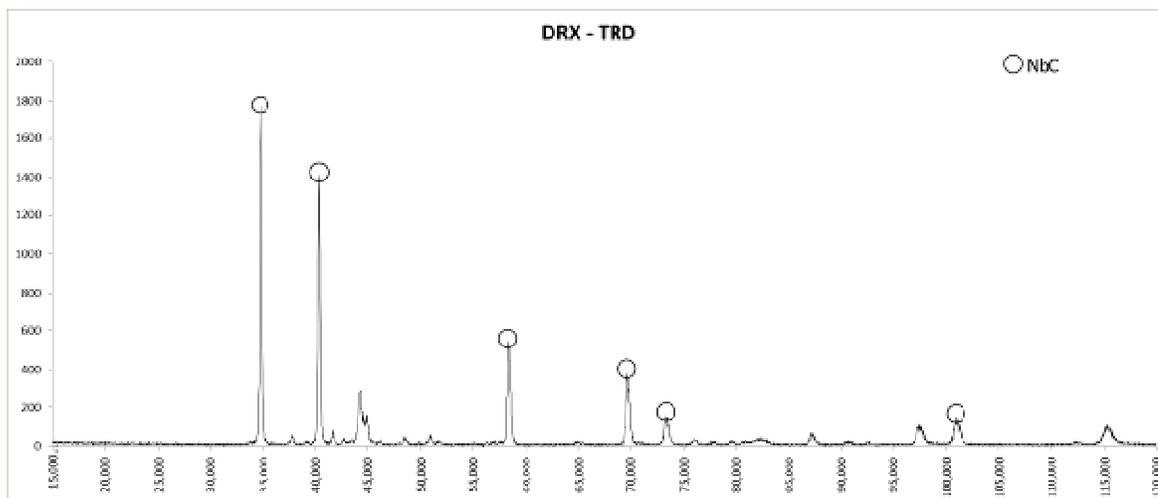


Figura 18 - DRX da amostra com tratamento TRD. Fonte: Autoria própria

4.2.2 Tratamento em banho de bórax contendo apenas carboneto de boro

A figura 19 exibe a amostra do processo de boretação, e nela pode-se ver a criação da camada de boreto de ferro. Esta apresenta neste caso, uma morfologia dentada, conhecida como “dente de serra” (Sinha,1991). De acordo com Selçuk et al. (2000), a morfologia “dente de serra” da camada de boreto de ferro é devido a uma pronunciada anisotropia do coeficiente de difusão do boro na rede tetragonal da fase Fe^2B .

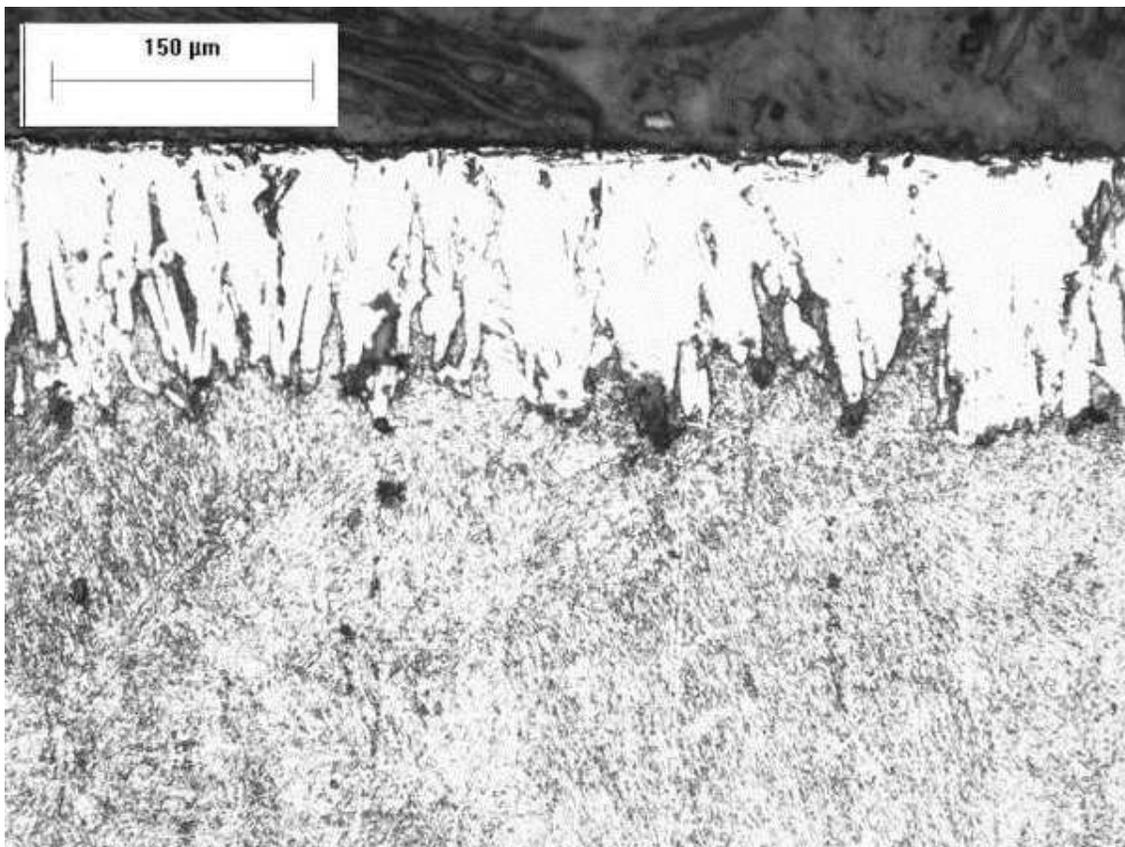


Figura 19 - Camada formada no tratamento de boretação. Fonte: Autoria própria

Na figura 20, podemos ver a análise do difratograma de raios-X do aço AISI 4340 revestido pelo processo de boretação. A carta utilizada para definir os elementos encontra-se no anexo A.

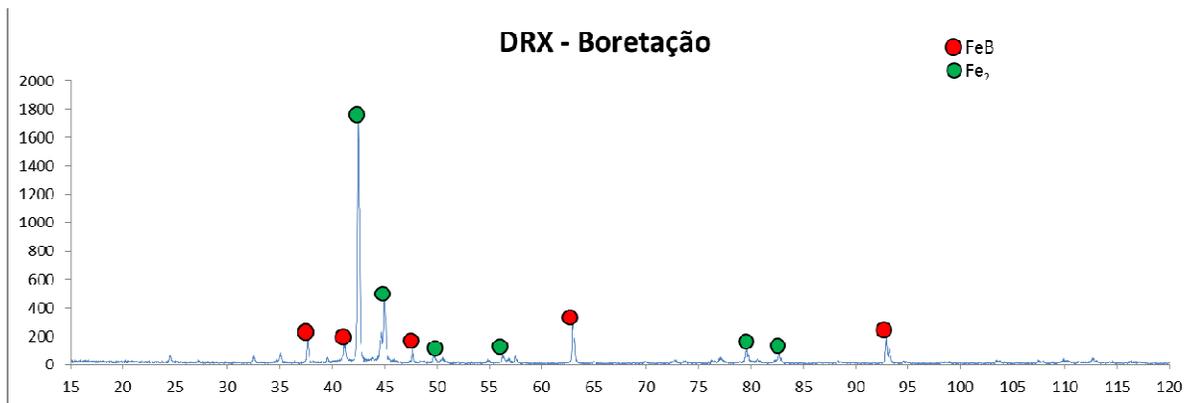


Figura 20 - DRX da amostra com tratamento de Boretação. Fonte: Autoria própria

4.2.3 Têmpera

A figura 21 mostra a imagem retirada do microscópio do laboratório de materiais, feita a partir da amostra que passou pelo processo de têmpera.

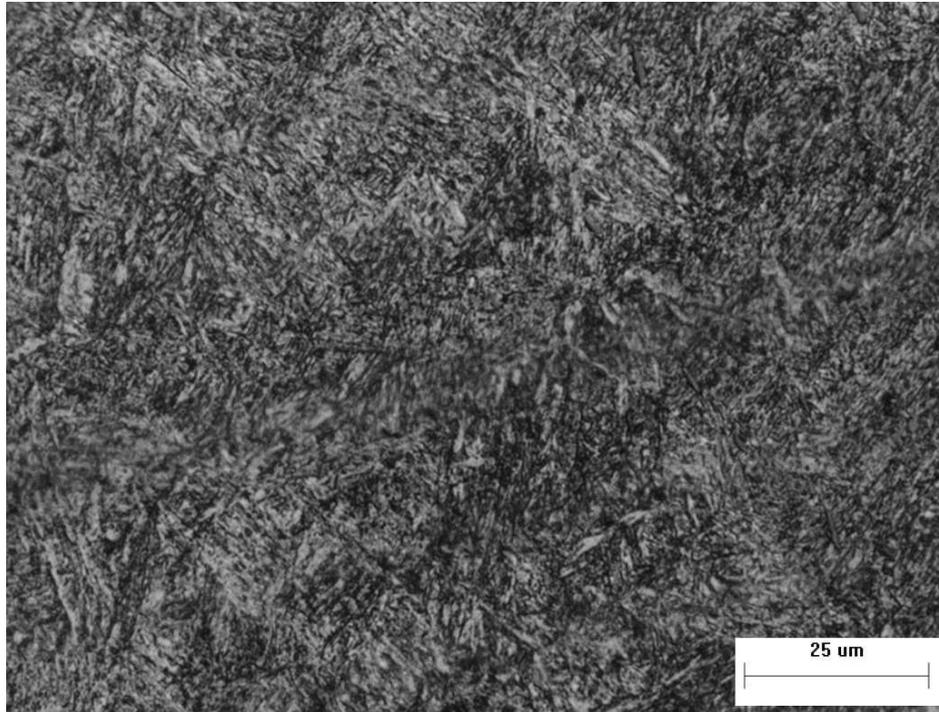


Figura 21 - Imagem de micrografia da amostra de Têmpera 1. Fonte: Autoria própria

Na figura 22, podemos ver a análise do difratograma de raios-X do aço AISI 4340 após tratamento térmico de Têmpera. A carta comparativa pode ser vista no anexo A.

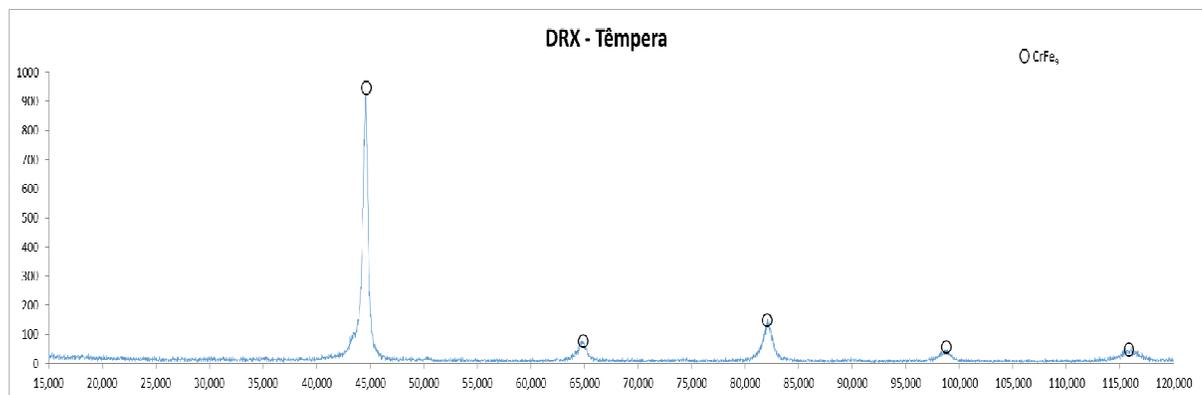


Figura 22 - DRX da amostra com tratamento de Têmpera. Fonte: Autoria própria

4.2.4 Nitretação

A figura 23 mostra a imagem gerada a partir de microscopia da seção transversal da amostra de AISI 4340 que foi nitretada, a qual apresenta a camada uniforme com uma espessura de 15 μ m.

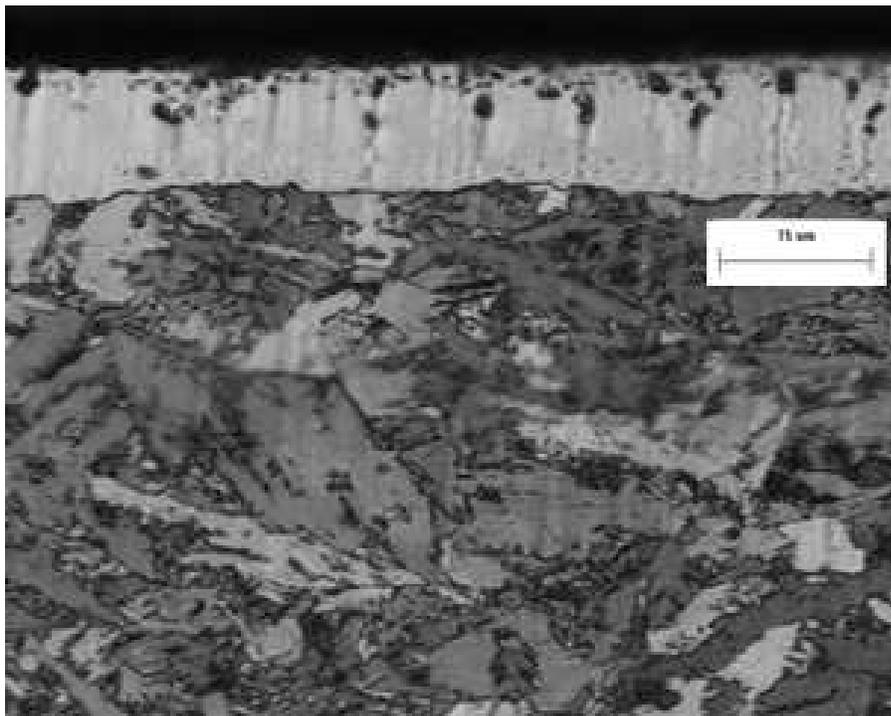


Figura 23 - Imagem de micrografia da camada obtida na nitretação. Fonte: Autoria própria

Por fim, a figura de número 24 mostra a análise do difratograma de raios-X do aço AISI 4340 revestido pelo processo de nitretação. No anexo A pode ser visto também, a carta comparativa.

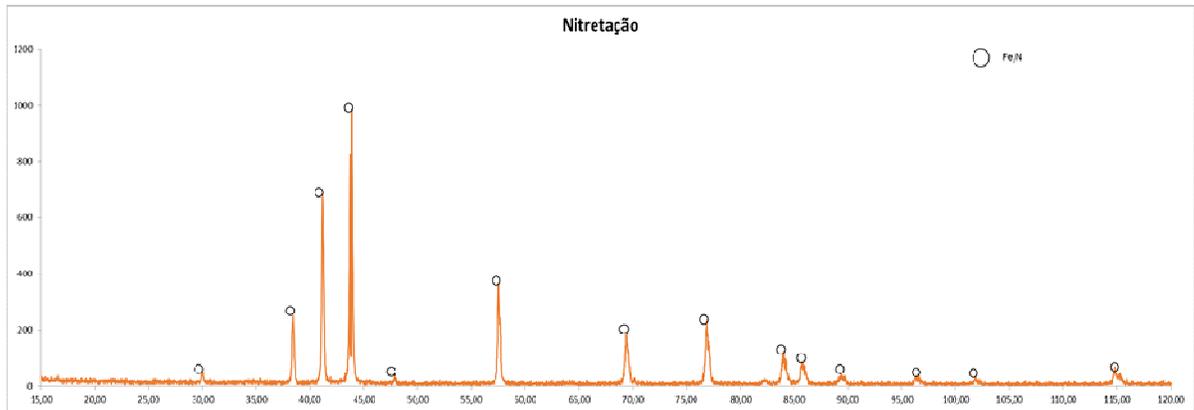


Figura 24 - DRX da amostra com processo de Nitretação. Fonte: Autoria própria

4.3 Microdurezas

Após tratamento das amostras e os ensaios de pino contra disco, que serão citados posteriormente, as mesmas foram particionadas em pedaços menores para que uma avaliação de microdurezas ao longo de seus interiores pudesse ser realizada.

Conforme os tratamentos, as microdurezas encontradas foram as seguintes:

Tabela 9 - Resultados da Medição de Microdureza

Peça	Local de medição	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	Dureza média em HV	Desvio Padrão
Têmpera 1	Centro da amostra	589	594	591	590	598	592	3,65
Nitretação 1	Na camada	1152	1133	1176	1183	1127	1154	24,99
Nitretação 2	Na camada	1109	1125	1128	1110	1108	1116	9,67
TRD 1	Na camada	2117	2109	2135	2123	2115	2120	9,86
	7 µm da camada	558	568	561	542	572	560	11,58
	24 µm da camada	530	549	545	550	537	542	8,53
	67 µm da camada	537	542	531	539	576	545	17,79
TRD 2	Na camada	1965	1985	1983	1995	1993	1984	11,88
	22 µm da camada	579	594	554	548	586	572	20,18
	146 µm da camada	527	562	576	571	525	552	24,45
	339 µm da camada	534	518	538	547	551	538	12,90
Boretação 1	Na camada	1915	1890	1876	1902	1901	1897	14,62
	55 µm da camada	567	534	517	574	556	550	23,69
	127 µm da camada	533	547	526	524	545	535	10,61
	670 µm da camada	548	541	543	543	543	544	2,61
Boretação 2	Na camada	1907	1886	1890	1886	1914	1897	13,03
	72 µm da camada	539	569	521	560	545	547	18,69
	87 µm da camada	559	526	538	563	527	543	17,50
	787 µm da camada	534	542	565	546	525	542	14,98

Fonte: Autoria própria

Com os dados da tabela 9, e tendo como foco os tratamentos de Boretação e TRD podemos traçar os seguintes gráficos:

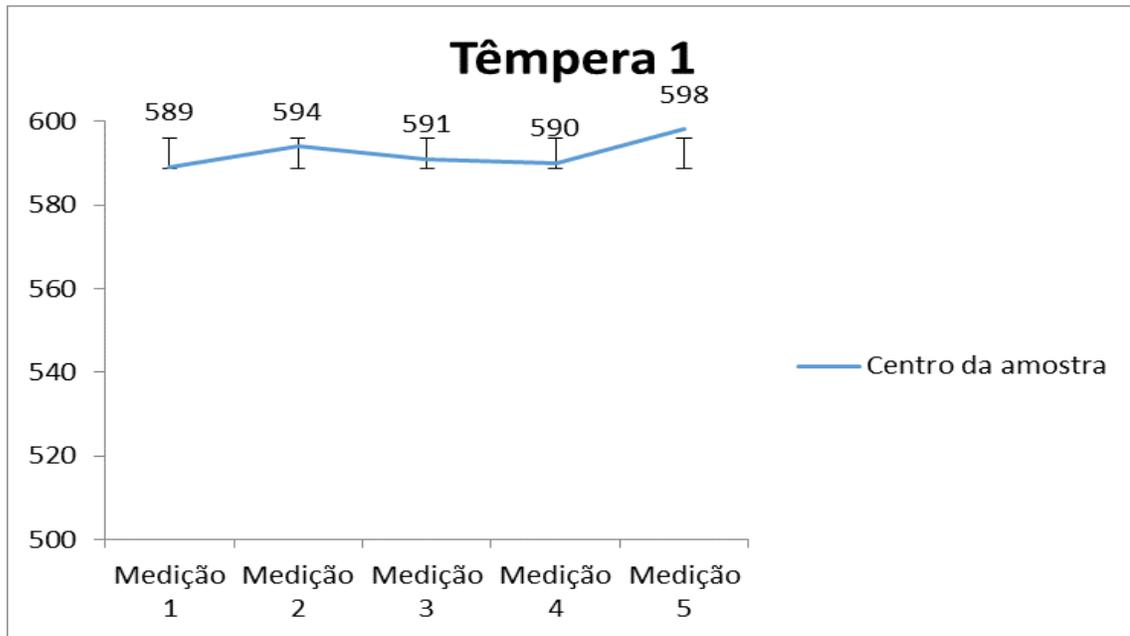


Figura 25 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Têmpera 1. Fonte: Autoria própria

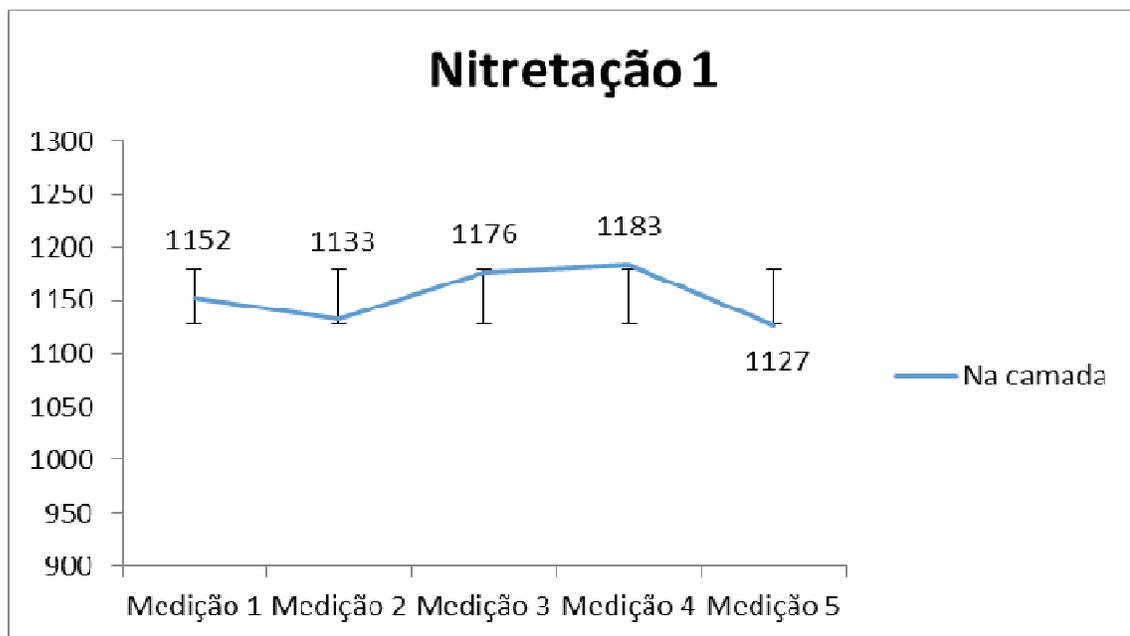


Figura 26 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Nitretação 1. Fonte: Autoria própria.

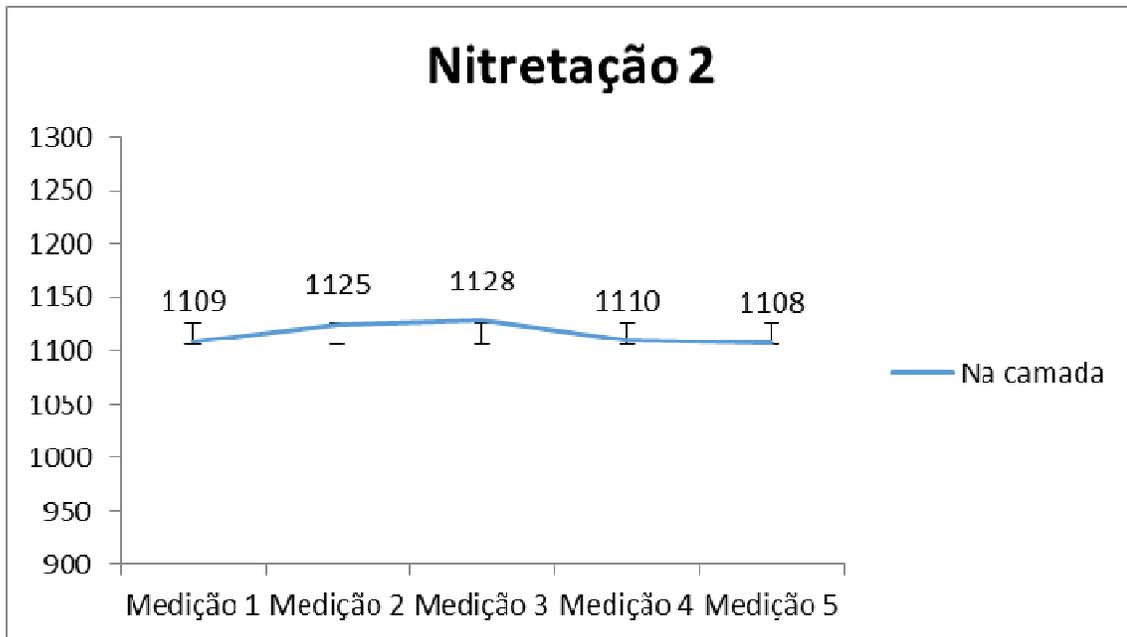


Figura 27 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Nitretação 2. . Fonte: Autoria própria.

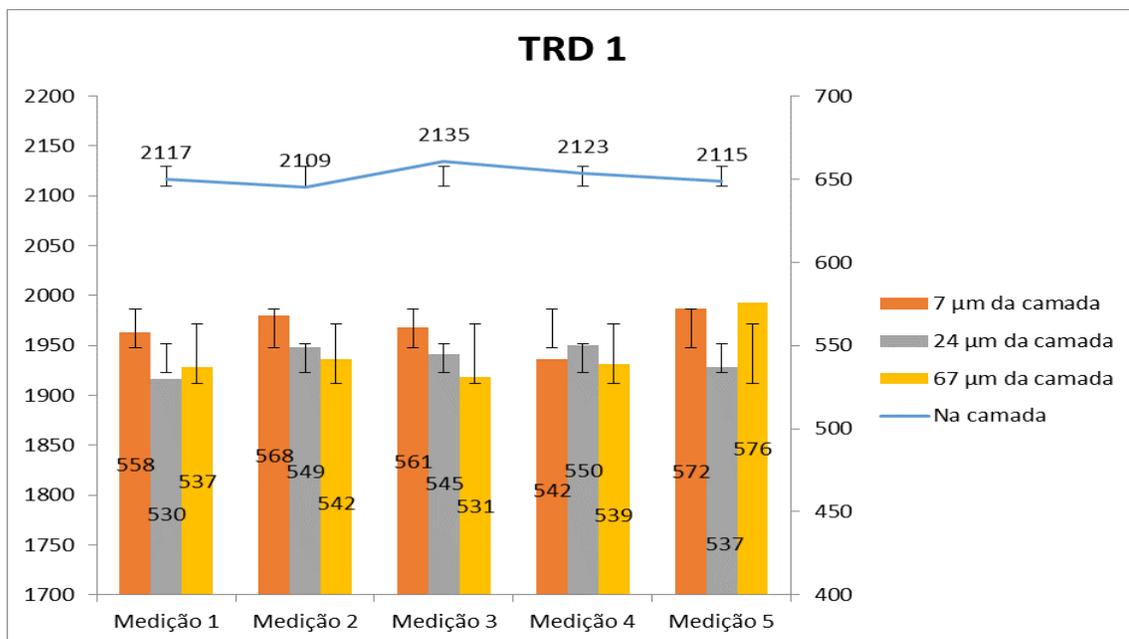


Figura 28 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de TRD 1. Fonte: Autoria própria.

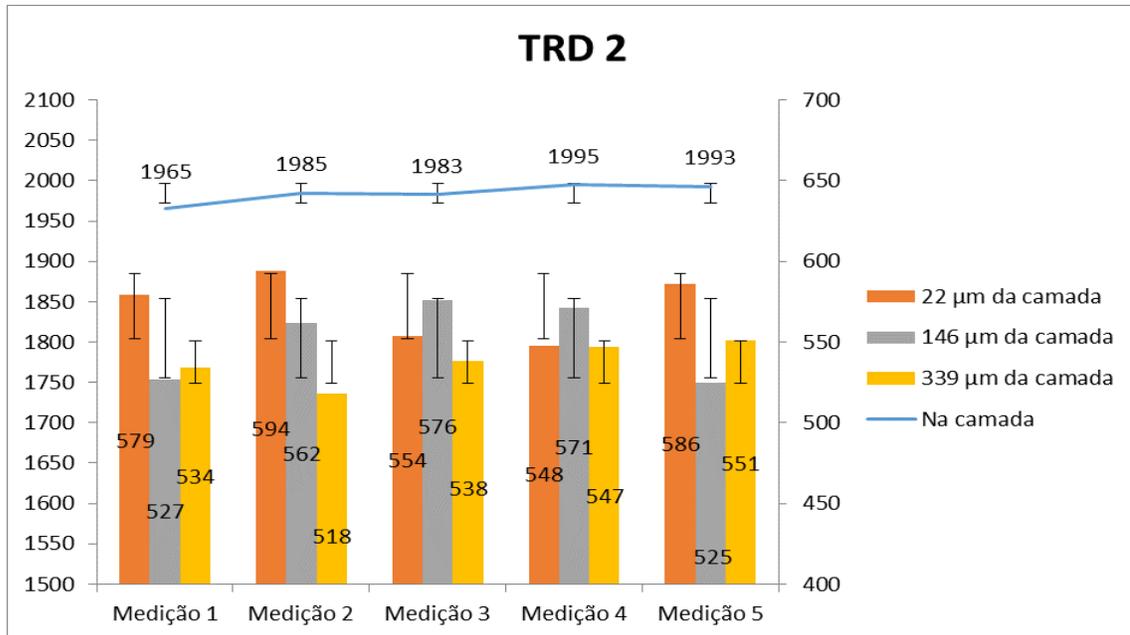


Figura 29 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de TRD 2. Fonte: Autoria própria.

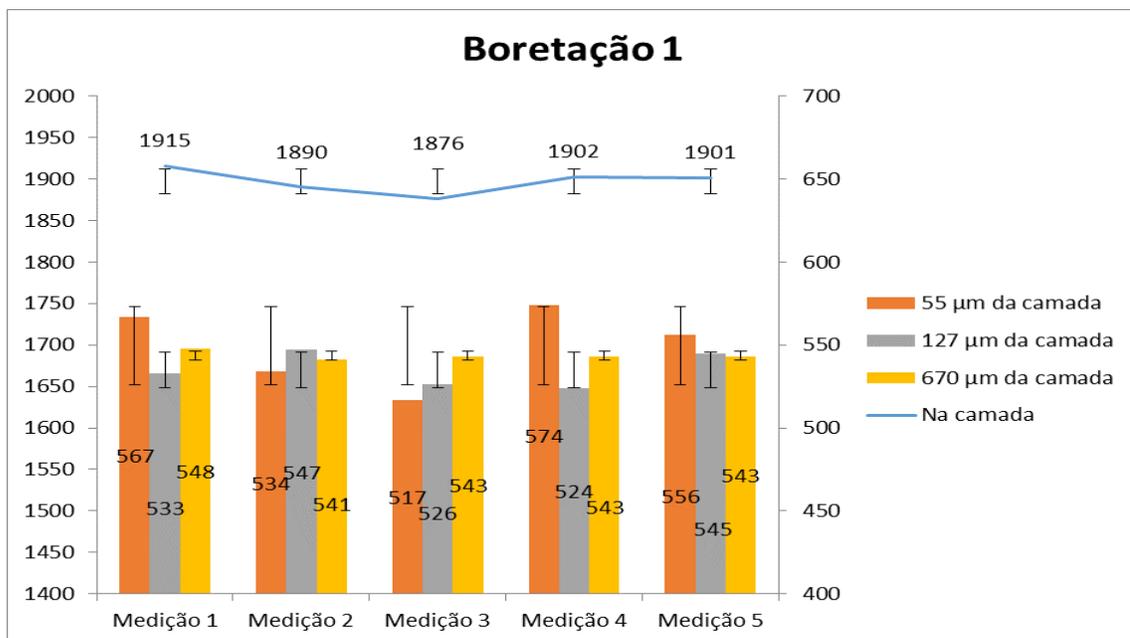


Figura 30 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Boretação 1. Fonte: Autoria própria.

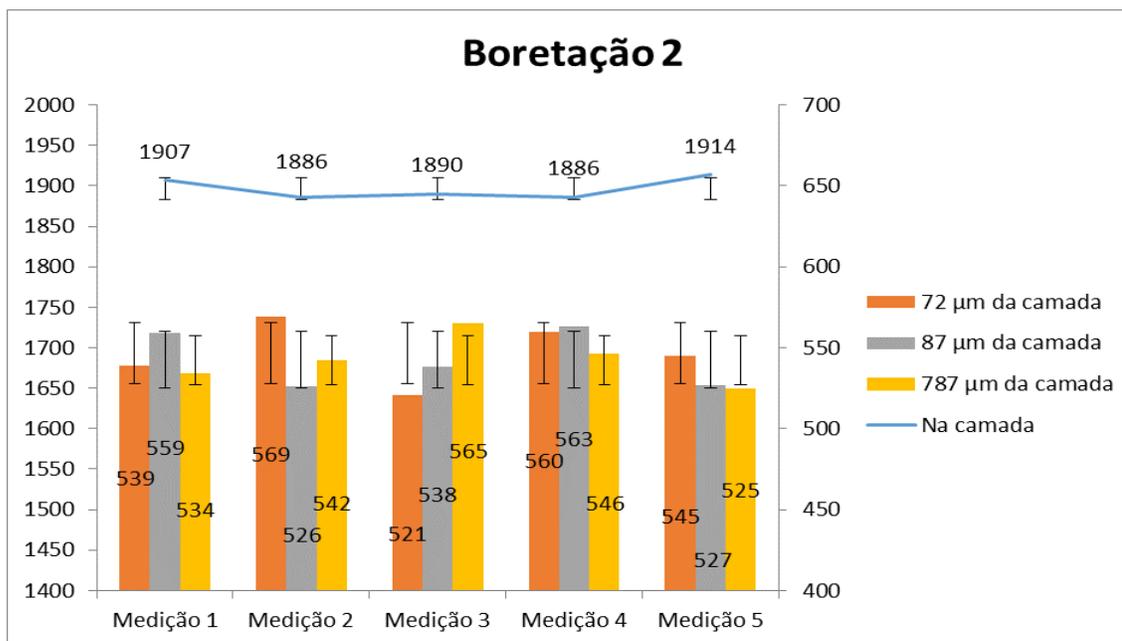


Figura 31 - Gráfico comparativo entre a dureza encontrada e a posição da medição na peça de Boretação 2. Fonte: Autoria própria.

Gráficos estes que demonstram que as durezas objetivadas nos tratamentos propostos foram obtidas, e também que, conforme previsto em teoria, essa dureza pode ser observada apenas em uma camada superficial micrométrica, sendo que, conforme a medição sai dessa camada, a dureza percebida é de intensidade tal qual o tratamento de têmpera obteria.

4.4 Análise do desgaste

Durante os ensaios tribológicos de esfera contra disco, o equipamento que controla o tribômetro acabou por danificar-se, tornando impossível o término das confecções das pistas de desgastes em tempo hábil para a conclusão desse trabalho. Porém, algumas pistas foram finalizadas, essas são descritas na tabela 10.

Tabela 10 – Amostras de desgaste

Tratamento	Raio	Carga
Estado de fornecimento	Externo	50N
Boretação	Externo	50N
Boretação	Interno	70N

Fonte: Autoria própria.

Sendo uma das análises mais interessantes para esse trabalho, abaixo serão descritas as comparações sobre os ensaios de desgaste, referentes às amostras que puderam ser analisadas.

Na figura 32 temos a pista formada na amostra com o material em estado de fornecimento, com uma carga de 50N aplicada no raio externo. Observa-se que o desgaste gerado durante o ensaio formou uma pista com uma largura de 0,75 mm e uma profundidade máxima de 22,97 μ m. A área em vermelho representa a área de material removido durante o desgaste. Um fator que pode ser evidenciado é a formação do pile-up.

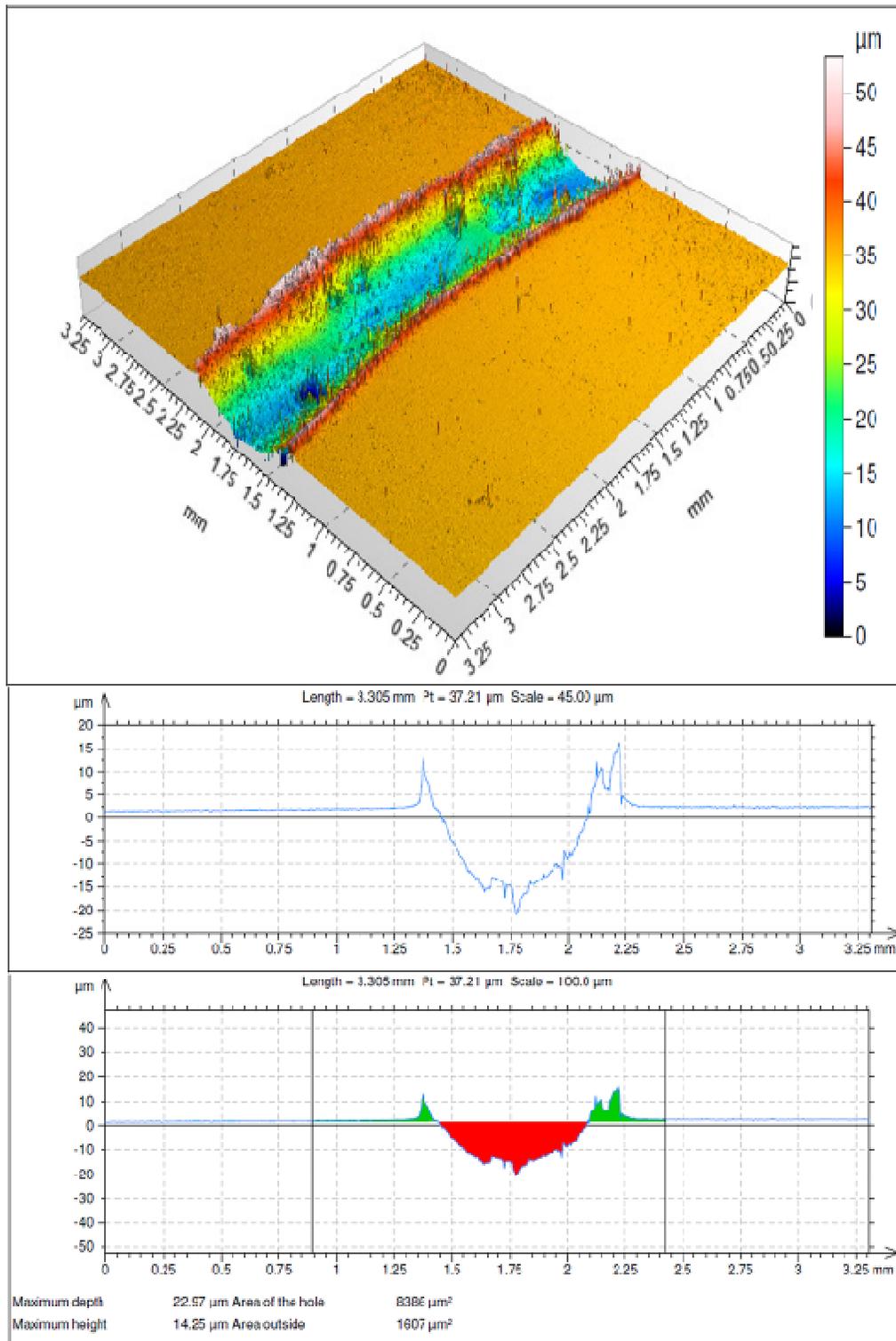


Figura 32 - Avaliação da pista na amostra em estado de fornecimento com 50N de carga.
Fonte: Autoria própria.

Já na figura 33, observa-se a pista formada em uma amostra boretada com uma carga de 50N aplicada no raio externo. Observa-se que a largura da pista formada, que foi de 0,10 mm e com uma profundidade máxima de 9,219 μ m, fora muito menor do que a pista gerada na amostra no estado de fornecimento, tendo ambas as pistas os mesmos parâmetros. Isso pode ser explicado devido à alta dureza a qual a camada formada no material através da boretação possui, conforme visto anteriormente através da microdureza.

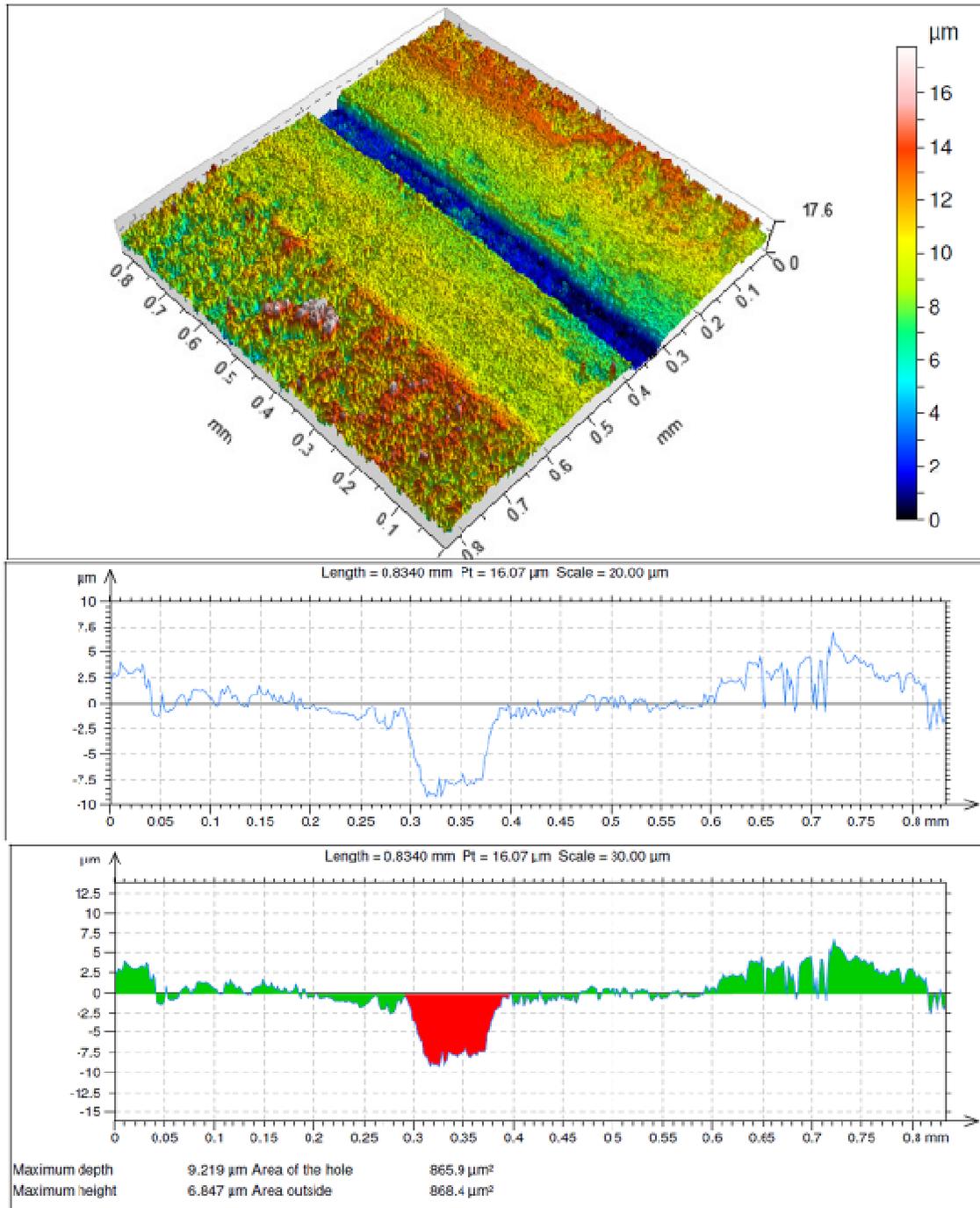


Figura 33 - Avaliação da pista na amostra boretada com 50N de carga. Fonte: Autoria própria.

Aplicando-se uma carga maior de 70 N para o raio interno, temos a formação da pista de desgaste que pode ser vista na figura 34. Obteve-se uma largura de 0,64 mm e uma profundidade máxima de 16,36 μm , ou seja com a maior carga tanto a

largura quanto a profundidade aumentaram, comparando-se com a amostra boretada com uma carga de 50N, porém se comparada a amostra no estado de fornecimento, observa-se que a pista formada nesta amostra é menor, o que mostra um menor desgaste do material mesmo com uma carga maior.

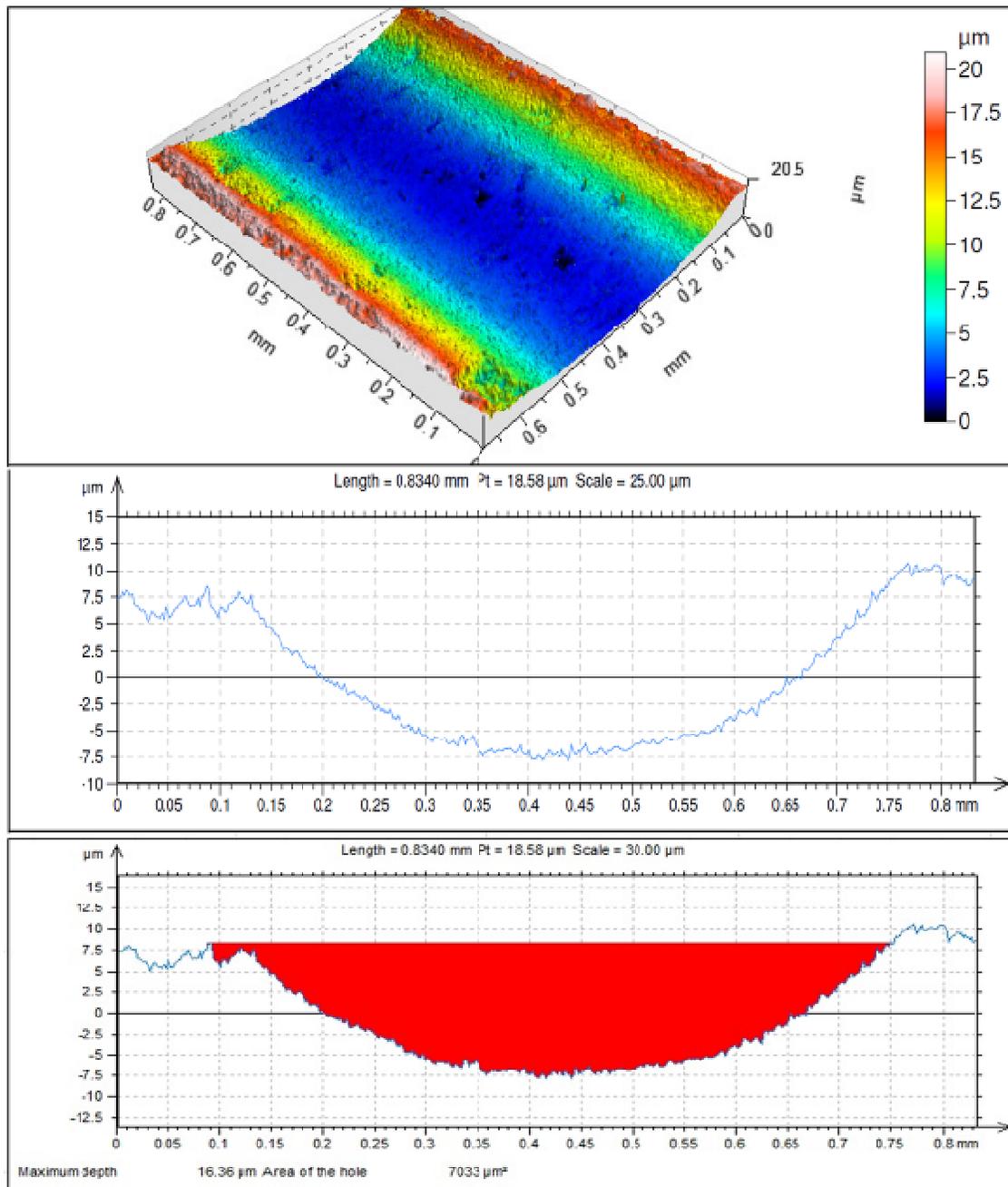


Figura 34 - Avaliação da pista na amostra boretada com 70N de carga. Fonte: Autoria própria.

4.5 Cálculo da largura da área de contato

Utilizando-se das fórmulas descritas anteriormente no capítulo anterior e com as propriedades dos materiais descritas na tabela 11, pode-se calcular as áreas de contato, os resultados podem ser vistos na tabela 12.

Tabela 11 – Propriedades dos materiais

Material	ν	E (GPa)	Raio da esfera (R_1)
WC	0,34	696	4 mm
AISI 4340	0,34	205	-
FeB	0,34	590	-
Fe ₂ B	0,34	195	-
NbC	0,34	338	-

Fonte: Adaptado de ASM (1991)

Tabela 12 - Comparativo entre a largura de área de contato calculada e a encontrada

Amostra	Força (N)	Largura da Área de Contato - Calculada (mm)	Largura Encontrada da Pista (mm)
Estado de Fornecimento	50	0,189	0,75
Boretção	50	0,150 – 0,190	0,10
	70	0,166 – 0,216	0,64
TRD	50	0,084	Não aplicável
	70	0,093	Não Aplicável

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a largura de contato em relação à largura da pista desgastada, para a amostra em seu estado de fornecimento, teve aumento em três vezes. Já para as amostras tratadas esse valor foi menor, o que evidencia o menor desgaste após o tratamento. Comparando-se as duas amostras boretadas com suas variações de carga, 50N e 70N, vê-se o aumento da largura da pista de desgaste com um aumento da carga em seis vezes.

A diferença entre a largura de contato calculada e a largura da pista desgastada é plausível, visto que com o aumento do desgaste a área de impressão da esfera aumenta, devido ao seu movimento contra a peça como consequência da remoção de material da região.

4.6 Análise de Adesão das Camadas

A fim de analisar a adesão ou não das camadas realizadas pelos tratamentos de TRD e boretação, optou-se por realizar o teste conforme norma VDI 3198, que fornece uma avaliação qualitativa da adesão de filmes finos. Esse comparativo qualitativo pode ser visto na figura 35.

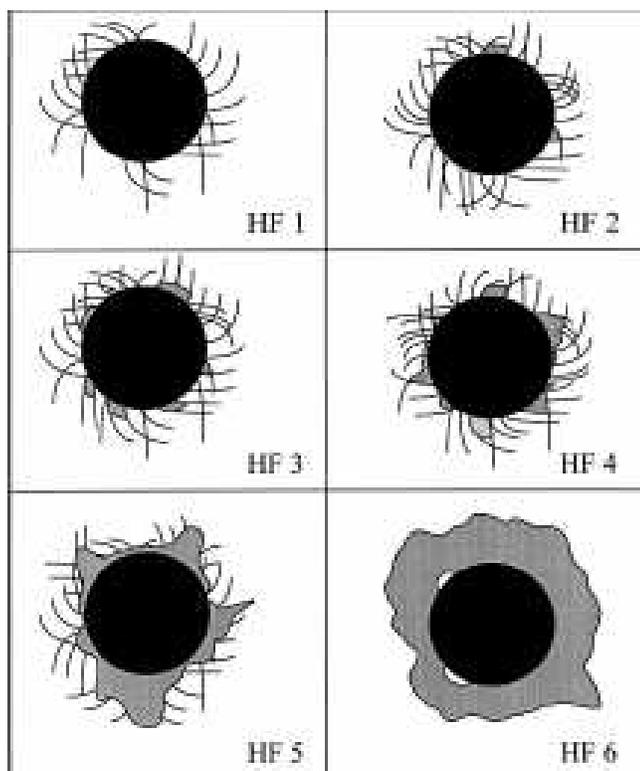


Figura 35 - Qualificação da adesão segundo norma VDI 3198
Fonte: Adaptado de WOLF (2003)

As figuras 36 até 39 mostram os ensaios realizados nas amostras.

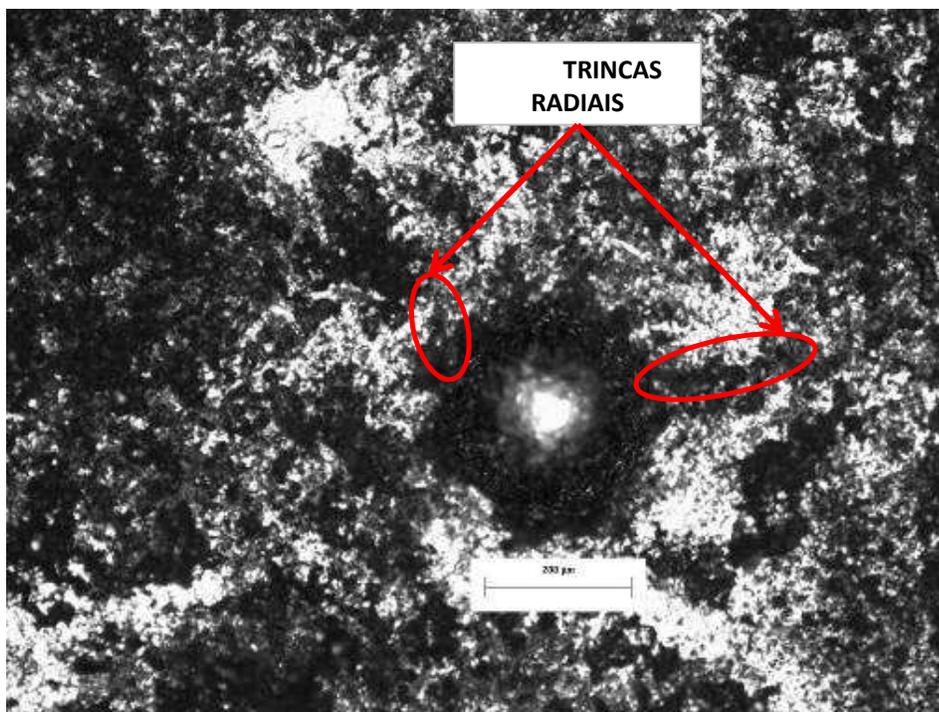


Figura 36 - Identação na amostra de Boretação 1. Fonte: Autoria própria.

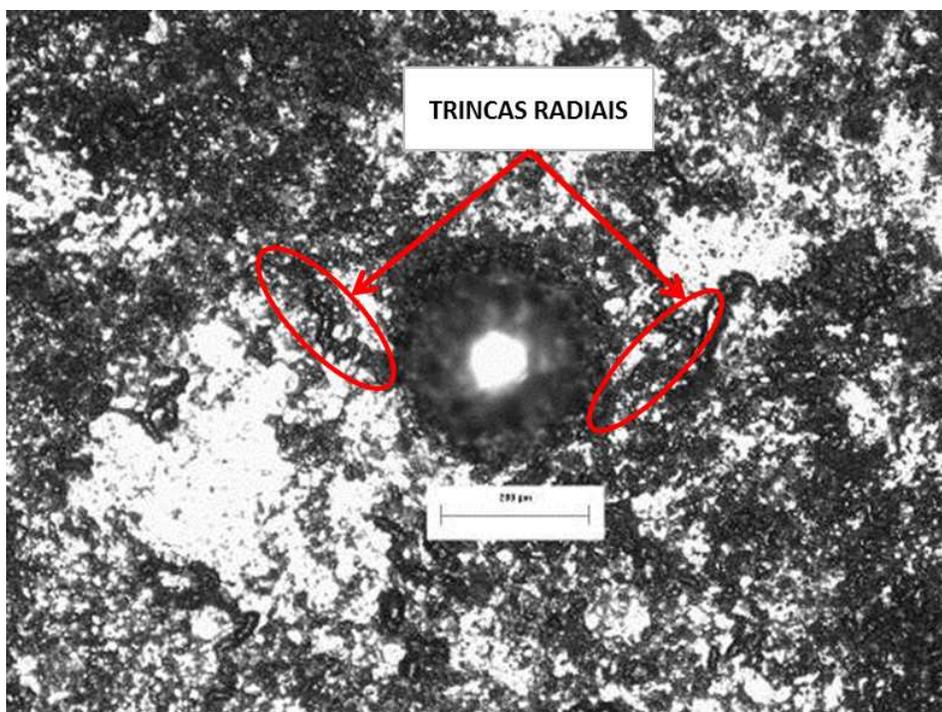


Figura 37 - Identação na amostra de Boretação 2. Fonte: Autoria própria.

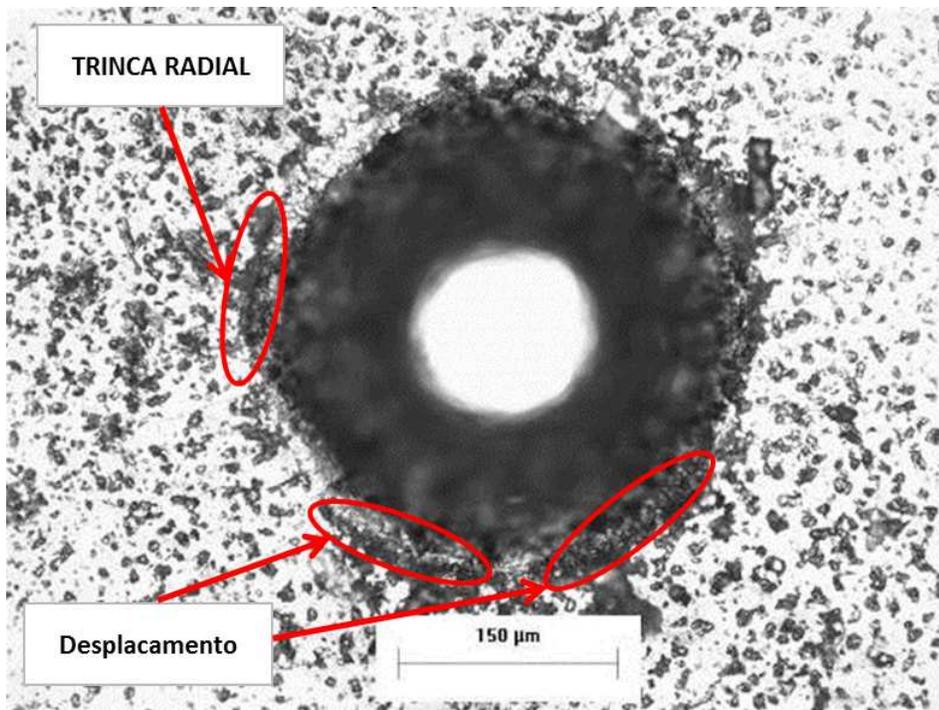


Figura 38 - Identação na amostra de TRD 1. Fonte: Autoria própria.

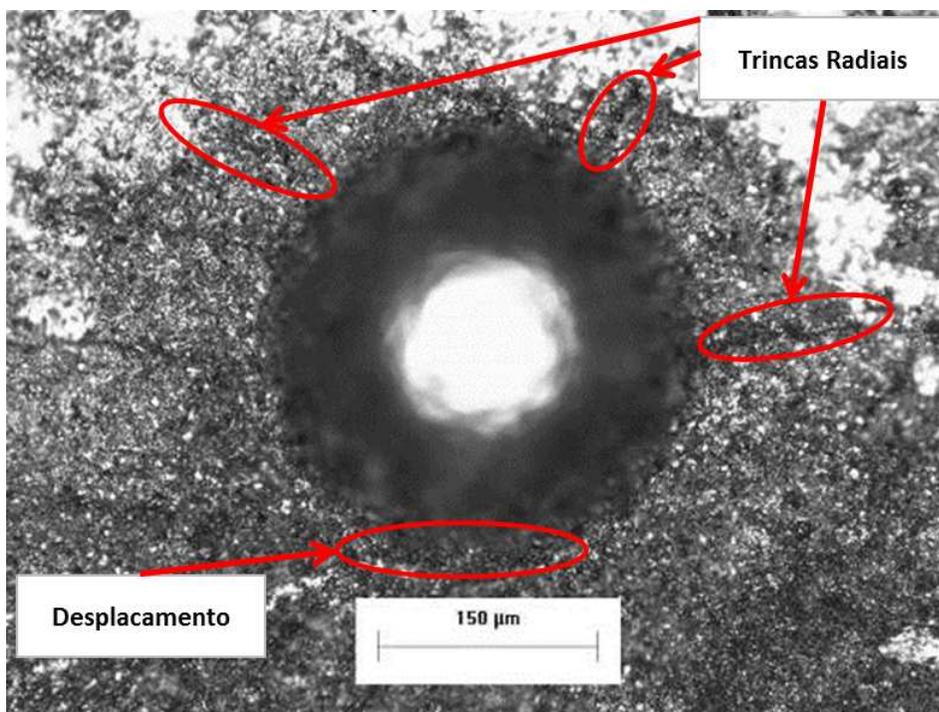


Figura 39 - Identação na amostra de TRD 2. Fonte: Autoria própria.

De acordo com a norma VDI 3198, ao ser aplicada a carga, e não ocorrer deslocamento e nem trincas superficiais alongadas, a adesão da camada pode ser considerada boa. Todas as identações foram realizadas com carga de 60 kg.

5 CONCLUSÃO

Apesar das dificuldades que ocorrem ao longo do projeto, e a não possibilidade de finalizar o trabalho conforme previsto inicialmente, alguns objetivos foram atingidos.

Tendo como objetivo a melhoria das propriedades do aço 4340 para que o mesmo possa ter sua aplicação como elemento de máquina ampliado, ao analisar-se a microdureza atingida após os tratamentos, pode-se validar a elevação da dureza superficial utilizando-se tratamentos térmicos relativamente simples, visto que os 2 tratamentos que obtiveram as maiores durezas, TRD e boretção, necessitaram apenas de um forno convencional, sem a necessidade de uma atmosfera controlada, como, por exemplo, nos tratamentos de PVD e CVD necessitam. Fator esse que pode reduzir os custos dos tratamentos e ampliam sua utilização na indústria.

Como um segundo objetivo, tinha-se a avaliação do desgaste, após os ensaios de esfera contra disco, que puderam apenas ser realizados nas amostras em estado de fornecimento e boretada, pode-se constatar que a redução do desgaste foi atingida, visto que as pistas formadas foram menores na amostra boretada, viabilizando a utilização do mesmo como um elemento de máquina. A camada formada no tratamento térmico reduz o desgaste, o que eleva a vida útil do elemento, o que reforça a sua aplicabilidade na indústria.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 Avaliar as variações do desgaste utilizando-se apenas de amostradas com tratamento térmico de TRD, variando-se a carga, distância e outras características do ensaio de desgaste.
- 2 Avaliar a camada formada no processo de TRD alterando-se as composições químicas do banho seja pela variação do EFC utilizado ou pela variação de percentual dos elementos do banho

6 REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK, **Volume 4 – Heat treating**. ASM Internacional, 1991.

ASM HANDBOOK, **Volume 18 – Friction, Lubrication, and Wear Technology**. ASM Internacional, 1992.

ARAI, T. **Tool materials and surface treatments**. Journal of Materials Processing Technology, 35, Elsevier, p. 515-528, 1992

ARAI, T. **TRD Method**. Proceedings of the Japan International Tribology Conference, p. 1965-1970, 1990.

ARAI, T.; FUJITA, H.; SUGIMOTO, Y.; OHTA, Y. **Diffusion carbide coatings formed in molten Borax systems**. J. Mater. Eng., v.9, n.2, p. 183-189, 1987.

ARAI, T.; HARPER, S. **Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels**. ASM Handbook., ASM International, Materials Park, Ohio, v.4, p, 448-453, 1991.

BEJARANO, G.; CAICEDO, J.; SALDAÑA, J.M. **Mechanical and tribological properties enhancement of heat treated AISI 4340 steel by using a Tin/TiAlN multilayer coating system**. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 44. P. 36-42, 2008

BUDINSKI, G.K; **Surface Engineering for Wear Resistance**. Prentice Hall, 1988.

CALLISTER, JR; W.; D. **Ciência e engenharia de matérias: Uma Introdução**. 5 ed. Editora LTC, 1999

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7 ed. São Paulo: ABM, 1996. 599p.

CHILD, H.C.; PLUMB, S.A.; McDERMOTT, J.J. **Carbide Layer Formation on Steels in Fused Borax Baths. Proceeding of the Heat Treatment '84**. The Metals Society, p. 5.1-5.7, 1984.

YAN, S.; WANG, H.; SUN, Q.; HE, P; PANG, C.; WANG Huachang; WANG A. **Growth Characteristics and Kinetics of Niobium Carbide Coating Obtained on AISI 52100 by Thermal-reactive Diffusion Technique**. Journal Of Wuhan University of Technology-Mater, v. 29, p, 808-812, 2014

DIAS, A. N.; CHAGAS, D.C.; VASCONCELOS, V.; SOUSA, E. **RECOBRIMENTO DE AÇO AISI 4340 COM CARBETO DE BORO VIA LASER DE CO₂**. XIV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e X Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2011.

KHOEE, S.M.M.; ATA, A.; GECKINLI, A.E.; BOZKURT, N. **VC & NbC coating on DIN 115CrV3 steel in molten borax bath**. Mater. Sci. Forum, v. 163-165, p. 627-632, 1994.

LEE, W.; SU, T. **Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions**. Journal of Materials Processing Technology 87, p. 198-206, 1999

OZBEK, I.; BINDAL, C. **Mechanical properties of boronized AISI W4 steel**. Surface Coating Technology, v.154, p. 14-20, 2002.

QUINTO, D. T. **Technology Perspective on CVD and PVD Coated Metal-Cutting Tools**. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 14, p. 7-20, 1996

QUIUMENTO, F. **Corrosão**, disponível em: <
<http://knowledgeispowerquiumento.wordpress.com/article/corrosao-2tlel7k7dcy4s-91/#references>>. Acesso em? 19/07/2014

SILVA, A. L. d. C; MEI, P.; **Aços e Ligas Especiais**, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.

SINHA, A. K. **Boriding (Boronizing)**. ASM Handbook, ASM International, v4, p. 437-447, USA, 1991.

FRANCO JÚNIOR, A. R. **OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DUPLEX POR NITRETAÇÃO A PLASMA E PVD-TiN EM AÇOS FERRAMENTA AISI D2 E AISI H13**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

BOLSHAKOV A.; PHARR G. M. **Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques**. Journal of Materials Research, v.134, n. 4, p. 1049-1058, 1998

SEN, U. **Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel.** Thin Solid Films 483, p. 152-157, 2005

Formação de Boretos conforme concentração e temperatura, disponível em: <http://www.tede.udesc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3002>. Acesso em: 21/07/2014

Camada de Boreto vista através de MEV, disponível em: <http://www.atv-semapp.dk/arr2009/090818_sensiCoating/IMAGES/boride-layer.png>. Acesso em: 21/07/2014

Crescimento da Camada Boretada, disponível em: <http://www.intechopen.com/source/html/39403/media/image26_w.jpg>. Acesso em: 21/07/2014

Representação de uma partícula dura removendo material de uma superfície de menor dureza, disponível em: <<http://www.extremecoating.com/uploads/images/Image-Wear2.gif>>. Acesso em: 21/07/2014

Representação da adesão entre duas protuberâncias sendo fraturada na continuação do movimento relativo entre as mesmas, disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=adhhesive_wear.png> Acesso em: 21/07/2014

Esquema de um típico tratamento pelo método TRD, disponível em: <http://www.tool-dynamics.com/literature/papers/004.php> Acesso em: 22/03/2015

ANEXO A – Cartas comparativas de DRX

Status Deleted QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Nb C
 Empirical Formula: C Nb Weight %: C11.45 Nb88.55 Atomic %: C50.00 Nb50.00
 Compound Name: Niobium Carbide

Radiation: CuK α : 1.5418Å Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 4.4702Å AuthCell Vol: 89.33Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 22.33]
 Dcalc: 7.801g/cm³ SS/FOM: F(11) = 31.5(0.032, 11)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 104.92

Crystal Data [XtlCell a: 4.470Å XtlCell b: 4.470Å XtlCell c: 4.470Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 89.33Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 3.161Å RedCell b: 3.161Å RedCell c: 3.161Å RedCell : 60.00°

RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 22.33Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 12069-94-2 Pearson: cF8.00 Prototype Structure: Na Cl Prototype Structure (Alpha Order): Cl Na

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Superconducting Material, Metals & Alloys, Common Phase

Last Modification Date: 01/14/2012

Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0658 (Deleted), 00-038-1364 (Primary), 04-001-1554

References:

Type Reference

Primary Reference Amendola, A., Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, NY, USA. ICDD Grant-in-Aid (1958).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-005-0658. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-038-1364.
 General Comments: $\epsilon=1.5405$ used for resolved peaks. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (11) - 00-010-0181 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
34.7420	2.580000	100	1	1	1		73.3273	1.290000	14	2	2	2		115.1801	0.912400	25	4	2	2	
40.4145	2.230000	80	2	0	0		87.1965	1.117000	10	4	0	0		127.1100	0.860300	25	5	1	1	
58.3553	1.580000	50	2	2	0		97.4397	1.025000	25	3	3	1		154.2154	0.790200	12	4	4	0	
69.6992	1.348000	65	3	1	1		100.8412	0.999400	30	4	2	0								

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe B
 Empirical Formula: B Fe Weight %: B16.22 Fe83.78 Atomic %: B50.00 Fe50.00
 Compound Name: Boron Iron

Radiation: CuK α 1 : 1.5406Å Intensity: Diffractometer

SYS: Orthorhombic SPGR: Pbnm (62)

Author's Cell [AuthCell a: 4.0587(3)Å AuthCell b: 5.5032(5)Å AuthCell c: 2.9474(3)Å

AuthCell Vol: 65.83Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 16.46]

Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.726 a/b: 0.738 c/b: 0.536] Dcalc: 6.725g/cm³

SS/FOM: F(2 θ) = 88.0(0.0084, 39)

Space Group: Pbnm (62) Molecular Weight: 66.66

Crystal Data [XtlCell a: 4.059Å XtlCell b: 5.503Å XtlCell c: 2.947Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 65.83Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.726 a/b: 0.738 c/b: 0.536]

Reduced Cell [RedCell a: 2.947Å RedCell b: 4.059Å RedCell c: 5.503Å RedCell : 90.00°

RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 65.83Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 12006-84-7 Pearson: oP8.00 Prototype Structure: Fe B Prototype Structure (Alpha Order): B Fe

LPF Prototype Structure: Fe B-b,oP8,62 LPF Prototype Structure (Alpha Order): B Fe

Subfile(s): Inorganic, NBS Pattern, Metals & Alloys, Primary Pattern, Common Phase

Last Modification Date: 01/14/2012

Cross-Ref PDF #'s: 00-003-0957 (Deleted), 04-002-5179, 04-003-3263, 04-003-3926, 04-003-4133, 04-003-5356,
 04-004-2121, 04-004-2684, 04-004-2765, 04-004-2772, 04-004-6629, 04-004-7764, 04-007-1883,
 04-007-2449, 04-007-6176

References:

Type	Reference
Primary Reference	Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 18, 35 (1981).

Database Comments:

Additional Patterns: To replace 00-003-0957. Color: Greenish gray. General Comments: Intensities: owing to the difficulty of getting reproducible intensities, a comparison between experimental intensities and those calculated on the basis of the structure given in Pearson (1967) was made. In the calculated pattern, the four strongest lines were: 2.188(100), 1.904(67), 2.384(65), 2.011(65). Sample Source or Locality: The sample was from Cooper Metallurgical Associates, Cleveland, Ohio, USA. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (2 θ) - 00-032-0463 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	h	k	l	*
27.2577	3.269000	16	1	1	0	57.5767	1.599500	27	2	1	1	78.7577	1.214100	5	3	2	0
32.5083	2.752000	32	0	2	0	63.0297	1.473600	22	0	0	2	79.8753	1.199900	12	3	1	1
37.7015	2.384000	50	1	0	1	63.9695	1.454200	3	1	3	1	80.5371	1.191700	4	1	4	1
39.5487	2.276800	33	1	2	0	69.9667	1.343500	3	1	1	2	82.7546	1.165300	22	2	1	2
41.2095	2.188800	72	1	1	1	72.4786	1.303000	10	1	4	0	86.6726	1.122400	9	3	2	1
45.0292	2.011600	100	0	2	1	72.7179	1.299300	6	0	2	2	88.3470	1.105400	9	1	3	2
47.7190	1.904300	67	2	1	0	76.3266	1.246600	17	0	4	1	90.0464	1.088900	7	3	3	0
50.6188	1.801800	28	1	2	1	76.9977	1.237400	16	1	2	2	92.9780	1.062100	4	2	4	1
54.8780	1.671600	33	1	3	0	77.1453	1.235400	25	2	3	1	98.7735	1.014700	6	4	0	0
56.2702	1.633500	5	2	2	0	77.5695	1.229700	8	3	0	1						

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe₂B
 Empirical Formula: B Fe₂ Weight %: B8.82 Fe91.18 Atomic %: B33.33 Fe66.67
 Compound Name: Boron Iron

Radiation: MoK α 1 : 0.7093Å d-Spacing: Guinier Intensity: Densimeter Camera Diameter: 114.60

SYS: Tetragonal SPGR: I4/mcm (140)

Author's Cell [AuthCell a: 5.1103(7)Å AuthCell c: 4.2494(7)Å AuthCell Vol: 110.97Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 27.74] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.832] Dcalc: 7.332g/cm³
 SS/FOM: F(30) = 90.0(0.0078, 43)

Space Group: I4/mcm (140) Molecular Weight: 122.50

Crystal Data [XtlCell a: 5.110Å XtlCell b: 5.110Å XtlCell c: 4.249Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 110.97Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.832 a/b: 1.000 c/b: 0.832]

Reduced Cell [RedCell a: 4.192Å RedCell b: 4.192Å RedCell c: 4.192Å RedCell : 104.89°

RedCell : 104.89° RedCell : 119.09° RedCell Vol: 55.49Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI12.00 Prototype Structure: Al₂Cu Prototype Structure (Alpha Order): Al₂Cu

LPF Prototype Structure: Cu Al₂tI12,140 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Al₂Cu

Subfile(s): Common Phase, Metals & Alloys, Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 06/26/1985

Last Modification Date: 01/15/2012

Cross-Ref PDF #s: 00-003-1053 (Deleted), 04-001-0965, 04-002-5178, 04-002-9005, 04-003-2125, 04-003-3262,
 04-003-4132, 04-004-1669, 04-004-2122, 04-004-2685, 04-004-2767, 04-004-2769, 04-004-4587,
 04-004-6002, 04-004-6913

References:

Type Reference

Primary Reference Visser, J., Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands. ICDD Grant-in-Aid (1984).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-003-1053. Color: Brown. General Comments: Space group and Z from Hagg, G., Z. Physik. Chemie, Leipzig, Sec. B, 11 152 (1930). Quantitative structure determination. Synthesis carried out by Doctors J.J. Smit and E.J. Mittermeyer from The Technical University, Delft, Netherlands. Sample Preparation: Compound was (epitaxially) grown on pure Fe. The iron was removed by etching.

d-Spacings (33) - 00-036-1332 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
24.6195	3.613000	120	1	1	0		79.5331	1.204200	m	3	3	0		116.3850	0.906400	9	1	5	2	
35.1072	2.554000	300	0	2	0		80.6676	1.190100	160	1	4	1		120.3908	0.887700	20	1	3	4	
42.5267	2.124000	400	0	0	2		84.7575	1.142800	10	2	4	0		123.0232	0.876400	10	3	5	0	
45.0434	2.011000	999	1	2	1		89.3989	1.095100	40	0	4	2		129.4860	0.851700	20	0	6	0	
49.7097	1.832600	80	1	1	2		92.9326	1.062500	30	0	0	4		141.3786	0.816200	5	0	4	4	
50.4360	1.807900	40	2	2	0		94.6263	1.047900	100	3	3	2		143.8785	0.810200	9	3	5	2	
56.2439	1.634200	180	0	2	2		98.1982	1.019100	5	1	1	4		150.3523	0.796800	50m	1	2	5	
56.9117	1.616600	180	1	3	0		99.8954	1.006300	8	2	4	2		150.3523	0.796800	m	3	3	4	
68.0610	1.376400	10	2	2	2		103.4485	0.981200	10	0	2	4		153.9633	0.790600	20	0	6	2	
73.5995	1.285900	80	1	3	2		111.3337	0.932800	60	1	4	3		155.3180	0.788500	30	2	5	3	
79.5331	1.204200	250m	1	2	3		112.6127	0.925800	50	2	5	1		158.0731	0.784600	40	4	5	1	

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: (Cr Fe₉)_{0.2}
 Empirical Formula: Cr_{0.2} Fe_{1.8} Weight %: Cr9.38 Fe90.62 Atomic %: Cr10.00 Fe90.00 ANX: N
 Compound Name: Chromium Iron

Radiation: CuK α 1 : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 10.74

SYS: Cubic SPGR: Im-3m (229)

Author's Cell [AuthCell a: 2.8714Å AuthCell Vol: 23.67Å³ AuthCell Z: 1.00 AuthCell MolVol: 23.67]
 Dcalc: 7.78g/cm³ Dstruc: 7.78g/cm³ SS/FOM: F(6) = 999.9(0.0002, 6)

Space Group: Im-3m (229) Molecular Weight: 110.92

Crystal Data [XtlCell a: 2.871Å XtlCell b: 2.871Å XtlCell c: 2.871Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 23.67Å³ XtlCell Z: 1.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.487Å RedCell b: 2.487Å RedCell c: 2.487Å RedCell : 109.47°
 RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 11.84Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI2.00 Prototype Structure: W Prototype Structure (Alpha Order): W

Subfile(s): Metals & Alloys, Primary Pattern, ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 07/27/2010

Last Modification Date: 01/18/2012 Cross-Ref PDF #'s: 04-004-6353 (Related Phase)

References:

Type Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Structure "Effects of Co, Cr, Ir, Pt, Re, Rh, and Ru on the lattice parameter and density of alpha iron". Zwell, L., Speich, G.R., Leslie, W.C. Metall. Trans. 4, 1990 (1973).

Database Comments:

ANX: N. Analysis: Cr_{0.2} Fe_{1.8}. Formula from original source: (Cr Fe₉)_{0.2}. ICSD Collection Code: 625866. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Significant Warning: unit cell dimensions taken from figure. Wyckoff Sequence: a (IM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (6) - 01-077-7599 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
44.5900	2.030390	999	1	1	0		82.1583	1.172240	178	2	1	1		116.0567	0.908017	64	3	1	0	
64.8939	1.435700	116	2	0	0		98.7090	1.015190	46	2	2	0		136.6449	0.828902	17	2	2	2	

Status Alternate QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe₃N
 Empirical Formula: Fe₃N Weight %: Fe92.28 N7.72 Atomic %: Fe75.00 N25.00 ANX: NO3
 Compound Name: Iron Nitride Mineral Name: Siderazot, syn Common Name: δ -Fe₃N

Radiation: CuK α 1 : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 7.23

SYS: Hexagonal SPGR: P6322 (182)

Author's Cell [AuthCell a: 4.6982(3)Å AuthCell c: 4.3789(4)Å AuthCell Vol: 83.71Å³ AuthCell Z: 2.00
 AuthCell MolVol: 41.85] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.932 Dcalc: 7.203g/cm³ Dstruc: 7.2g/cm³
 SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 33)

Space Group: P6322 (182) Molecular Weight: 181.55

Crystal Data [XtlCell a: 4.698Å XtlCell b: 4.698Å XtlCell c: 4.379Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 120.00° XtlCell Vol: 83.71Å³ XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.932 a/b: 1.000 c/b: 0.932]

Reduced Cell [RedCell a: 4.379Å RedCell b: 4.698Å RedCell c: 4.698Å RedCell : 120.00°

RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 83.71Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Enantiomorphic, Optical Activity, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: hP8.00 Prototype Structure: Fe₃N Prototype Structure (Alpha Order): Fe₃N

LPF Prototype Structure: Fe₃N,hP8,182 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Fe₃N

Subfile(s): Common Phase, Alternate Pattern, ICSD Pattern, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Inorganic, Metals & Alloys

Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/18/2012

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1236 (Deleted), 00-003-0925 (Deleted), 00-049-1663 (Primary)

References:

Type Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).

Structure "Structure determination of gamma'-(Fe₄N) and epsilon-(Fe₃N)". Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U. J. Alloys Compds. 227, 10 (1995).

Database Comments: ANX: NO3. Analysis: Fe₃N1. Formula from original source: Fe₃N. ICSD Collection Code: 79983.
 Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: g c(P6322). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (47) - 01-083-0878 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
21.8257	4.068760	1	1	0	0		76.8221	1.239790	122	1	1	3		114.6548	0.915073	40	2	2	3	
29.9533	2.980670	22	1	0	1		81.0077	1.185960	1	2	0	3		115.0762	0.912926	2	3	2	1	
38.2832	2.349100	183	1	1	0		81.9620	1.174550	13	2	2	0		119.2637	0.892773	1	3	1	3	
41.1967	2.189450	233	0	0	2		83.8386	1.152970	106	3	0	2		119.4691	0.891838	1	2	1	4	
43.6915	2.070040	999	1	1	1		85.5295	1.134450	82	2	2	1		120.3512	0.887876	10	4	1	0	
44.4979	2.034380	8	2	0	0		86.0924	1.128470	1	3	1	0		124.5541	0.870169	71	4	1	1	
47.0959	1.928030	5	1	0	2		89.4372	1.094730	18	0	0	4		127.5520	0.858659	1	3	2	2	
49.3535	1.844990	3	2	0	1		89.6409	1.092770	2	3	1	1		128.2321	0.856171	1	1	0	5	
57.4926	1.601640	158	1	1	2		93.3675	1.058690	1	2	1	3		129.4432	0.851850	52	3	0	4	
60.1166	1.537850	1	2	1	0		96.1839	1.035020	23	2	2	2		134.7385	0.834536	1	4	0	3	
62.2426	1.490330	1	2	0	2		98.4469	1.017190	1	4	0	0		138.8372	0.822796	28	4	1	2	
64.1288	1.450970	6	2	1	1		100.3340	1.003080	1	3	1	2		139.6595	0.820606	35	1	1	5	
68.2018	1.373900	1	1	0	3		101.8429	0.992268	13	1	1	4		142.3748	0.813752	1	5	0	0	
69.2146	1.356250	134	3	0	0		106.0759	0.964014	1	2	0	4		146.5005	0.804409	1	2	0	5	
72.9630	1.295540	1	3	0	1		111.2191	0.933438	1	3	2	0		148.2504	0.800822	9	2	2	4	
75.4817	1.258440	1	2	1	2		113.2311	0.922494	1	4	0	2								