**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

Ricardo Gomes Pereira

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS PRODUZIDAS POR
BORETAÇÃO E BORETAÇÃO-PVD NOS AÇOS AISI H13
E AISI D2**

São Carlos

2013

Ricardo Gomes Pereira

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS PRODUZIDAS POR
BORETAÇÃO E BORETAÇÃO-PVD NOS AÇOS AISI H13
E AISI D2**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Titular Luiz Carlos Casteletti

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G631c Gomes Pereira, Ricardo
CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS PRODUZIDAS POR BORETAÇÃO
E BORETAÇÃO – PVD NOS AÇOS AISI H13 E AISI D2 /
Ricardo Gomes Pereira; orientador Luiz Carlos
Casteletti. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais – Escola de Engenharia de
São Carlos; Instituto de Física de São Carlos;
Instituto de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, 2013.

1. AISI D2. 2. AISI H13. 3. Micro desgaste
abrasivo. A. Boretação. 5. PVD. I. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original defendido em 10 de julho de 2013, seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 10 de setembro de 2013

Ricardo Gomes Pereira

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **RICARDO GOMES PEREIRA**.

Título da dissertação: "Caracterização de camadas produzidas por boretação e boretação-PVD nos aços AISI H13 e AISI D2".

Data da defesa: 10/07/2013

Comissão Julgadora:

Resultado: *APROVADO*

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti** (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Luiz Carlos Casteletti

Prof. Dr. **Carlos Alberto Picon**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Ilha Solteira)

Carlos Alberto Picon

Profa. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Lauralice de Campos Franceschini Canale

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
Prof. Titular **Waldemar Wladimir Baze Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Dedico este trabalho a
minha mãe Madalena
e minha esposa Irenilda
pelo carinho, amor e
dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Titular Luiz Carlos Casteletti, pela orientação, paciência e principalmente pelo incentivo na realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Carlos A. Picon, Dr. Antonio José Felix de Carvalho pelo incentivo na realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos pelo apoio e incentivo.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais.

Aos amigos Stenio Heck (Tung), Frederico A. Pires (Fred), Eliezer Dias (Tico) pela amizade, apoio e bons momentos.

A minha esposa Irenilda pelo apoio e compreensão.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Obrigado a todos.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

RESUMO

PEREIRA, R.G. Caracterização de camadas produzidas por Boretação e Boretação-PVD nos aços AISI H13 e AISI D2. 57p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho foram produzidas camadas de boretos de elevadas durezas e resistências ao desgaste nos aços AISI H13 e AISI D2, por meio de tratamento termo-reativo em banho de bórax com adição de 10% de alumínio. Posteriormente foram realizados tratamentos pela técnica PVD sobre as camadas de boretos. As amostras foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de dureza e ensaios de micro desgaste abrasivo com esfera livre. Para ambos os materiais, os tempos de tratamento de boretação foram de 4 horas, seguido de resfriamento em óleo ou ao ar. As camadas produzidas por boretação no caso do aço AISI H13 apresentaram espessura média de 70 μm e para o aço AISI D2 espessura média de 100 μm . As durezas das camadas de boretos produzidas variaram de 1500 a 1700 HV. Os ensaios de micro desgaste abrasivos com esfera livre foram realizados com uso de solução abrasiva de carboneto de silício. Todas as camadas produzidas apresentaram resistências ao desgaste muito superiores as dos substratos. As amostras com tratamentos duplex boretação-PVD apresentaram os melhores desempenhos ao desgaste, seguidas pelo aço AISI D2 e AISI H13 boretados e por último os aços AISI D2 e AISI H13 temperados e revenidos.

Palavras-chave: AISI H13, AISI D2, Micro desgaste abrasivo, Boretação, PVD.

ABSTRACT

PEREIRA, R.G. **Characterization of layers produced by PVD-boriding and boriding on AISI H13 and AISI D2 steels.** 57p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Borides layers with high hardness and wear resistances were produced on AISI H13 and AISI D2 steels by thermo-reactive treatment in borax added with 10% of aluminum. Subsequently, treatments by the PVD technique were performed on the layers of borides. The samples were characterized using Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, hardness testing and free-ball micro abrasive wear test. For both materials, the boriding treatment times were 4 hours long, followed by cooling in oil or air. In the case of AISI H13, the layers produced by boriding showed an average thickness of 70 μm while AISI D2 steel presented an average thickness of 100 μm . The hardness of the produced boride layers ranged from 1500 to 1700 HV. The micro abrasive wear tests were performed using abrasive solution of silicon carbide. All produced layers showed wear resistance much higher than the substrates. Samples with treatments duplex PVD-boriding presented the best wear performances, followed by AISI D2 and AISI H13 borated steels and finally, AISI D2 and AISI H13 steels quenched and tempered.

Keywords: AISI H13, AISI D2, Micro-wear, abrasive, boronizing, PVD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Microestrutura da secção transversal do aço AISI H13 boretado, mostrando camada dupla de boreto, zona de transição e substrato	29
Figura 02 - Efeito dos elementos de liga nas espessuras das camadas de boretos em aços	30
Figura 03 - Técnicas de processamento de PVD.....	32
Figura 04 - Principais mecanismos de desgaste	34
Figura 05 - Dureza de alguns minerais e microconstituintes de liga.....	35
Figura 06 - Micrografias de superfícies de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido produzidas por ensaio de microdesgaste abrasivo: (a) Superfície típica de desgaste a dois corpos e (b) Superfície típica de desgaste a três corpos	36
Figura 07 - Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro abrasivo com esfera livre	36
Figura 08 - Disposição das amostras para tratamento: (a) amarração das amostras para boretação. (b) amostras dentro do cadinho de aço.....	38
Figura 09 - Montagem do aparato experimental: forno e controlador	39
Figura 10 - Foto forno tipo "poço".....	39
Figura 11 - Microscópio óptico marca Zeiss modelo AXIO Lab.A1 com câmera acoplada AxioCamERc 5s	40
Figura 12 - Microdurômetro digital Vickers	41
Figura 13 - Equipamento de ensaio de desgaste micro abrasivo com esfera livre "Calotest	42
Figura 14 - Micrografia óptica do aço AISI D2 boretado resfriado ao ar	43
Figura 15 - Micrografia eletrônica do aço AISI D2 boretado resfriado ao ar	43
Figura 16 - Micrografia óptica do aço AISI D2 boretado resfriado em óleo	44
Figura 17 - Micrografia eletrônica do aço AISI D2 boretado resfriado em óleo	44
Figura 18 - Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado ao ar	45
Figura 19 - Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado em óleo	46
Figura 20 - Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado em óleo, mostrando a interface camada-metal base	46

Figura 21 - Micrografia óptica do aço AISI D2 Boretado+PVD	47
Figura 22 - Gráfico de microdureza Vickers com carga de 100 gf dos aços boretados..	48
Figura 23 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço D2 boretado resfriado ao ar.	49
Figura 24 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço D2 boretado resfriado em óleo	49
Figura 25 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço H13 boretado resfriado ao ar	50
Figura 26 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço H13 boretado resfriado em óleo	50
Figura 27 - Gráfico de desgaste micro abrasivo dos aços boretados e boretado+PVD...	51
Figura 28 - Microscopia óptica das calotas formadas nos aços ensaiados após ensaio de desgaste em micro escala para uma distancia de 54 metros: (a)AISI D2 Temperado e Revenido, (b)AISI H13 Temperado e Revenido, (c) AISI H13 Boretado resfriado em óleo, (d) H13 Boretado resfriado ao ar, (e) AISI D2 Boretado resfriado em óleo, (f) AISI D2 Boretado resfriado ao ar, (g)AISI H13 Boretado + PVD, (h) AISI D2 Boretado + PVD	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Propriedades das fases FeB e Fe ₂ B	28
Tabela 02 - Composição química dos aços AISI H13 e AISI D2 (% em peso)	37
Tabela 03 - Composição química obtida dos aços AISI H13 e AISI D2 (% em peso)...	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
b	Diâmetro médio da calota obtida no ensaio de micro-desgaste
h	altura da calota de desgaste
HV	Dureza Vickers
HRC	Dureza Rockwell C
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	milímetro
PVD	Physical Vapor Deposition
R	Raio da esfera utilizada no ensaio de micro-desgaste
V	Volume perdido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Objetivo	26
1.2 Organização do Trabalho	26
2. CAPÍTULO I.....	27
2.1 Revisão Bibliográfica	27
2.2 Boretação.....	27
2.3 Physical Vapor Deposition (PVD)	31
2.4 Desgaste.....	33
2.4.1 Desgaste abrasivo	35
3. CAPÍTULO II	37
3.1 Procedimento Experimental	37
3.1.1 Materiais	37
3.1.2 Composição química dos aços ferramentas AISI H13 e AISI D2.....	37
3.1.3 Preparação das amostras para boretação.....	37
3.1.4 Tempera e revenimento dos aços ferramentas AISI H13 e AISI D2	38
3.1.5 Boretação.....	38
3.1.6 Equipamentos para boretação	38
3.2 Caracterização	39
3.2.1 Microscopia óptica.....	39
3.2.2 Microdureza Vickers	40
3.2.3 Ensaio de desgaste micro abrasivo	41
4. CAPÍTULO II	42
4.1 Resultados e discussão	42
4.1.1Análise microestrutural dos aços boretados	42
4.1.2 Ensaio de microdureza Vickers	48
4.1.3 Ensaio de desgaste micro abrasivo dos aços boretados	51
5. CAPÍTULO IV	53
5.1 Conclusões.....	53
6. CAPÍTULO V	54
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	54
7. CAPÍTULO VI.....	55
7.1 Referências Bibliográficas	55

1. INTRODUÇÃO

Desgaste de componentes consiste num dos principais problemas enfrentados nos processos industriais, sendo que desgaste do tipo abrasivo corresponde a aproximadamente 50% deles (1,2). Devido a esses problemas, bem como os referentes à corrosão, desenvolveu-se a Engenharia de Superfícies, que consiste na aplicação de tecnologias de superfícies tradicionais ou inovadoras a componentes de engenharia, de maneira a se obter um material composto com propriedades inatingíveis pelo material base ou material da superfície isoladamente (3).

A produção de superfícies endurecidas sobre componentes, para obtenção de melhor resistência ao desgaste, constitui-se num persistente desafio tecnológico na Engenharia de Superfícies e que levou ao desenvolvimento de camadas com elevadas durezas (4,5).

Existem vários tipos de processos que podem ser usados para aumento do desempenho de ferramentas, destacando-se entre eles: nitretação, CVD (Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition) e boretação. Dentre eles destaca-se a boretação, devido à sua simplicidade e baixo custo em relação aos processos PVD e CVD, bem como o nível de dureza obtido, que é muito superior aos dos tratamentos convencionais de nitretação.

A camada boretada forma-se pela reação química do boro, fornecido pelo banho, com o metal do substrato. A camada pode apresentar espessura de até 380 μ m, e durezas na faixa de 1400 a 2100 HV, dependendo do tempo, da temperatura do processo e da presença de elementos de liga no substrato (6,7).

O processo PVD, apesar de produzir camadas com durezas ainda maiores, apresenta pequenas espessuras (2-5 μ m), o que limita sua aplicação, devido ao efeito “casca de ovo”, no qual o substrato não é capaz de sustentar a camada, que pode se romper (8).

O uso de tratamentos duplex pode suplantiar esse problema, pela produção de uma camada intermediária de sustentação. Tratamentos duplex, por exemplo: nitretação-PVD, apresentam bom desempenho na melhoria da resistência ao desgaste, resistência à fadiga e à corrosão e capacidade de transporte de carga do substrato (8). Camadas boretadas, devido às suas espessuras e durezas mais elevadas, podem apresentar um desempenho ainda melhor.

Dentre os aços ferramenta, destacam-se os aços AISI H13 e AISI D2, que são os mais usados em suas classes, em diversas operações de fabricação mecânica. O aço AISI H13, para trabalho a quente, é usado na confecção de matrizes e punções de forjamento, estampagem e extrusão a quente, moldes de fundição e facas para corte a quente. O aço para trabalho a frio AISI D2 encontra aplicações em ferramentas de corte, de furação e extrusão a frio (7).

No presente trabalho, foram produzidas e caracterizadas camadas boretadas e boretadas + PVD em amostras de aços ferramentas AISI H13 e AISI D2, para se verificar a efetividade das mesmas quanto ao desgaste, nestes tipos de aços.

1.1. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de camadas produzidas por meio dos tratamentos termo reativo em banho de bórax fundido e pelo processo duplex boretação-PVD (Physical Vapor Deposition) nos aços ferramenta AISI H13 e AISI D2, para se verificar a eficácia desses tratamentos no melhoramento dos comportamentos tribológicos dos mesmos.

1.2. Organização do Trabalho

Capítulo I – No primeiro capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos materiais e técnicas estudados nesta Dissertação de Mestrado e realizado um levantamento bibliográfico de conceitos teóricos relacionados a este estudo.

Capítulo II – No segundo capítulo são descritos os procedimentos experimentais relacionados ao tratamento de boretação, PVD e ensaios de dureza e de desgaste de materiais.

Capítulo III – No terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos neste estudo.

Capítulo IV – No quarto capítulo apresentam-se as conclusões finais deste trabalho.

Capítulo V – No quinto capítulo são sugeridos trabalhos futuros no tema estudado e apresentado nesta Dissertação.

Capítulo VI – São citadas nesse capítulo as referências bibliográficas consultadas para a realização desta Dissertação de Mestrado.

2. CAPÍTULO I

2.1. Revisão Bibliográfica

2.2. Boretação

Boretação é um processo termo químico de endurecimento superficial que pode ser aplicado a uma grande variedade de materiais ferrosos, não ferrosos e cerâmicos. O processo envolve aquecimento do material a altas temperaturas, de 700°C à 1050°C durante períodos que variam de 1 a 12 horas, em contato com agentes boretantes nos estados sólido, pasta, líquido ou gasoso (6,9).

Industrialmente, a boretação pode ser aplicada a muitos materiais ferrosos como aços estruturais, aços fundidos, ferro fundido cinzento e nodular, aços sinterizados e materiais não ferrosos como níquel, cobalto, titânio e ligas a base de molibdênio (10).

Este tratamento superficial produz camadas de elevadas durezas. Átomos de Boro, devido a seu tamanho relativamente pequeno e grande mobilidade, podem se difundir facilmente para o interior das ligas ferrosas, formando compostos intermetálicos de FeB e Fe₂B. Dependendo do potencial do meio, da temperatura do processo e da composição química do substrato, pode ser formada uma única fase (Fe₂B) ou duas fases intermetálicas (Fe₂B, FeB). A camada constituída de uma única fase é geralmente desejável para aplicações industriais, devido à diferença entre o volume específico e coeficiente de expansão térmica entre a camada de boreto e o substrato (6,7,10,11).

As duas fases (FeB e Fe₂B) diferem consideravelmente em suas propriedades mecânicas, isto é, dureza e fragilidade (a camada superficial FeB é mais dura e mais frágil que a subcamada Fe₂B) (12). A tenacidade à fratura da fase Fe₂B é aproximadamente quatro vezes superior a da fase FeB (7,10). Algumas propriedades mecânicas dessas fases são descritas na tabela 01.

Tabela 01 – Propriedades das fases FeB e Fe₂B (6).

Propriedade	FeB	Fe₂B
Teor de boro (% em massa)	16,23	8,83
Estrutura cristalina	Ortorrômbica	Tetragonal de corpo centrado
Parâmetro de rede (Å)	a=4,053 b=5,495 c=2,946	a=5,078 c=4,249
Densidade (g/cm³)	6,75	7,43
Coefficiente de expansão térmica entre 200 e 600°C (10⁻⁶ °C⁻¹)	23	7,65
Módulo de elasticidade (GPa)	590	285-295
Microdureza(GPa)	19-21	18-20

Devido as fases FeB e Fe₂B serem formadas sob tração e compressão residuais, respectivamente, formações de trincas são frequentemente observadas na interface da camada de dupla fase (10).

As camadas boretadas apresentam valores de durezas que podem variar na faixa de 1400 á 2100 HV (10). A dureza da camada formada dependerá de sua estrutura bem como da composição química do substrato, que influenciará em sua composição (6).

Suas espessuras podem variar de 21 à 380µm, dependendo dos parâmetros de tratamento como tempo, temperatura e elementos de liga do substrato (7,10). Os aços boretados exibem alta dureza, alta resistência ao desgaste e melhora na resistência à corrosão (13).

No processo de boretção termoquímica em banho de sal, utiliza-se um meio boretante contendo uma fonte de boro (por exemplo: Na₂B₄O₇, KBF₄ ou K₂B₄O₇) ou B₄C e um agente redutor (principalmente, SiC, FeAl, ou Al). A redução termoquímica que ocorre na mistura boretante libera boro elementar, que difunde para o interior do substrato (6,11,12). Cloretos e carbonatos de metais alcalinos são às vezes adicionados para melhorar as propriedades físico-químicas (geralmente a temperatura de cristalização primária e viscosidade) das misturas boretantes (12).

O processo de formação da camada de boreto é controlado pela difusão do boro através da rede do substrato. A taxa de crescimento e a composição química da camada são determinadas pela concentração de boro no banho (potencial de boro), temperatura de tratamento e composição química do substrato. Temperatura e tempo de tratamento mais elevado, assim como um maior potencial de boretação, produzem camadas mais espessas (10,12).

Três regiões distintas são identificadas na secção transversal de um aço boretado, sendo elas: (i) uma camada superficial, consistindo principalmente das fases FeB e Fe₂B; (ii) uma zona de transição, sendo rica em boro; e (iii) o aço matriz (10).

Figura 01- Microestrutura óptica da secção transversal do aço AISI H13 boretado, mostrando camada dupla de boreto, zona de transição e substrato (Adaptação de 13).

O potencial de boretação depende fortemente da natureza do agente redutor utilizado no banho. Potencial de boretação maior significa camadas mais espessas e fases ricas em boro (7,12). O efeito redutor do alumínio é mais efetivo do que o do B₄C (1). A maioria dos elementos de liga presentes no aço tendem a formar uma barreira de difusão, reduzindo a taxa de crescimento da camada. (6,9,12). A dificuldade de difusão do boro, resultado da presença de elementos de liga, provoca sua concentração na superfície, levando à formação da fase FeB (9,10).

As propriedades mecânicas das ligas boretadas dependem fortemente das composições químicas e estruturas das camadas de boretos. Em aços baixo carbono, aços baixa liga e em ferro puro é característica a formação de camada com morfologia chamada “dente de serra”. Teores de carbono e/ou de elementos de liga mais elevados

tendem a suprimir esse tipo de formação nas camadas de boretos, podendo causar ainda uma barreira na difusão do boro resultando em camadas de pequenas espessuras (6,7).

O carbono não se dissolve significativamente na camada de boreto e também não se difunde através dela. Durante o processo de boretação, o carbono é forçado a difundir em direção à matriz e forma juntamente com o boro, o composto Borocementita $\text{Fe}_3(\text{B,C})$, ou mais apropriadamente $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,67}\text{C}_{0,33})$ (6).

O silício e o alumínio também são insolúveis na camada de boreto e tendem a se concentrar na interface da camada com o substrato (6). O silício produz em alguns casos, uma camada ferrítica de dureza inferior, sob a camada de boreto, criando um efeito chamado “casca de ovo” que é a formação de uma camada de ferrita “mole” entre a camada de boreto e a matriz (6,7).

O elemento cromo modifica consideravelmente as propriedades e estrutura do boreto de ferro. Com o aumento do teor de cromo, ocorre diminuição da espessura da camada e formação de uma interface desta com o substrato e também produtos ricos em cromo. Outros elementos como Mo, W, Mn e V também reduzem a espessura da camada de boreto e contribuem para a formação de uma interface camada/substrato plana (6,7).

A Figura 02 mostra a influência da concentração dos elementos de liga dos aços na espessura da camada de boreto.

Figura 02- Efeito dos elementos de liga nas espessuras das camadas de boretos em aços. (6).

2.3. Physical Vapor Deposition (PVD)

Vários tratamentos de superfícies como nitretação a plasma, técnicas de plasma spray, deposição de vapor químico (CVD), foram utilizados com sucesso para melhorar a resistência ao desgaste de moldes. Em anos recentes, revestimentos de PVD, bem como tratamento duplex (nitretação seguida de PVD), têm sido usados para proteção de matrizes de extrusão. Tais revestimentos reduzem significativamente o desgaste adesivo e o desgaste por fadiga térmica (14).

Processos de Physical Vapor Deposition PVD são processos de deposição atomística em que o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida, na forma de átomos ou moléculas e transportado sob a forma de um vapor por meio de um vácuo ou baixa pressão de nitrogênio gasoso (ou ambiente de plasma) para o substrato, onde se condensa (15).

Tipicamente, os processos PVD são utilizados para depositar filmes com espessuras da ordem de alguns nanômetros até centenas de nanômetros. Eles podem também ser usados para formar os revestimentos com múltiplas camadas, compondo depósitos graduados, depósitos muito espessos, e estruturas independentes (15).

Os substratos podem apresentar geometrias complexas, tais como pulseira de relógio e bits da ferramenta. Taxas de deposição de PVD típicos são 1-10 nanômetros por segundo (15).

Processos de deposição física de vapor podem ser usados para depositar filmes de elementos e ligas, assim como compostos que utilizam processos de deposição reativos. No processo de deposição reativa, os compostos são formados pela reação do material do depósito com o meio ambiente, tais como o gás ambiente nitrogênio (por exemplo, nitreto de titânio, TiN) ou com um material de co-depósito (por exemplo, carboneto de titânio, TiC).

Deposição semi-reativa é a deposição de filmes de um material composto a partir de uma fonte de composto em que há perda de uma das espécies mais voláteis ou espécies menos reativas durante o transporte e o processo de condensação é compensado pela pressão parcial do gás reativo no ambiente de deposição; por exemplo, a semi-deposição por pulverização catódica reativa de ITO (óxido de índio-estanho), a partir de um alvo de pulverização de ITO utilizando uma pressão parcial de oxigênio no plasma (15).

As várias categorias do processo PVD são vacuum deposition (evaporation), sputter deposition, arc vapor deposition, e ion plating, como descrito na figura 03 (15).

Figura 03 – Técnicas de processamento de PVD: (a) Evaporação a vácuo, (b) e (c) Deposição por pulverização catódica em ambiente de plasma, (d) Deposição por pulverização no vácuo, (e) Metalização iônica em um ambiente de plasma com uma fonte de evaporação térmica, (f) Recobrimento com uma fonte de íons de pulverização, (g) Metalização iônica com uma fonte de vaporização a arco, (h) Deposição assistida por feixes de íons (IBAD) com uma fonte de evaporação térmica e bombardeamento de íons a partir de uma pistola de íons (15).

O material da ferramenta de um molde de extrusão deve ser resistente ao desgaste, calor cíclico, deformação plástica, corrosão e deve ter alta dureza em temperaturas elevadas. Aços ferramenta para trabalho a quente são materiais utilizados principalmente para matrizes de extrusão (14).

Matrizes de extrusão revestidas com PVD oferecem muitos benefícios como: melhora da vida útil, melhora do rendimento da extrusão do alumínio, redução do tempo de correções, ciclos de tempo mais curtos, não necessita correções pós-processo e redução no custo de operação (14). Matrizes revestidas com CrN por PVD provaram ser superiores às nitretadas. A microdureza da camada de CrN é de $1900 \pm 100 \text{HV}_{0,025\text{N}}$ (16). CrN também exibe um baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de oxidação (em torno de 700°C) e boa resistência à corrosão (14).

Revestimentos de PVD são bem conhecidos por fornecer superfícies com propriedades tribológicas melhoradas com relação ao baixo coeficiente de fricção e elevada desistência ao desgaste. No entanto, seu desempenho tribológico é frequentemente limitado pela deformação plástica e elástica do substrato, o que pode resultar numa eventual falha do revestimento (8). Revestimentos de TiN, (Ti,Al)N e Cr-N PVD reduzem o atrito em contatos tribológicos, aumentando a resistência ao desgaste e melhorando a resistência à corrosão (8).

2.4. Desgaste

Desgaste pode ser definido como um dano a uma superfície sólida, que geralmente envolve perda de massa, provocada pelo movimento relativo entre corpos em contato. O desgaste ocorre devido à ação de partículas ou protuberâncias duras que se movem ao longo da superfície sólida de um material (1). As partículas abrasivas podem remover material por meio de microcortes, microfraturas ou arrancamento de grãos. O material removido da superfície também pode atuar como partículas abrasivas (7,21).

A taxa de desgaste das superfícies depende da característica de cada superfície, da presença de partículas abrasivas, da velocidade de contato e outros (1).

Uma rápida expansão de atividades no campo da Engenharia de Superfície tem sido promovida pelo aumento da demanda por materiais com satisfatória resistência ao desgaste, corrosão ou ambos. Na maioria das aplicações, a vida útil de um componente é determinada pelas propriedades superficiais (16).

Os materiais podem sofrer desgaste por meio de uma variedade de mecanismos como, adesão, abrasão, corrosão, fadiga, erosão e oxidação (figura 04), influenciadas por fatores como ambiente, temperatura, condições de carregamento e superfície de contato. (17)

Desgaste pode ser dividido em quatro tipos básicos (18,19):

- Adesão
- Reação Triboquímica
- Fadiga
- Abrasão

Figura 04- Principais mecanismos de desgaste. (DIN 50320,1979; 20)

O desgaste adesivo é caracterizado por altas taxas de desgaste e elevada instabilidade do coeficiente de atrito. Ocorre quando superfícies deslizam entre si, transferindo material de uma superfície para outra durante o movimento relativo. (7,22). Esta forma de desgaste é favorecida por superfícies limpas (2). Protuberâncias na superfície de contato são deformadas plasticamente e eventualmente “soldadas” pelo efeito da pressão local. Com efeito do deslizamento, essas ligações podem ser quebradas, produzindo partículas abrasivas, contribuindo para um desgaste ainda maior (7,23).

O desgaste adesivo (scoring, galling, seizing) ocorre geralmente em partes com contatos deslizantes, em mancais, engrenagens, correntes e eixos excêntricos (1,7). As falhas catastróficas para esse tipo de componente ocorrem quando as superfícies em contato não são devidamente separadas por um lubrificante (7,22). Se as superfícies em contato não forem separadas, adesão e subsequente desgaste são quase inevitáveis (24).

Desgaste por reação triboquímica ocorre quando há contato entre duas superfícies sólidas, ocorrendo reação química com o ambiente, gasoso ou líquido, formando uma camada sobre a superfície desgastada. (20,25).

Desgaste por fadiga é a formação de trincas subsuperficiais e superficiais devido a tensões cíclicas resultantes de esforços repetitivos e alternados. Esse tipo de desgaste resulta em separação e esfoliação de material.

2.4.1. Desgaste Abrasivo

Desgaste abrasivo pode ser classificado como desgaste a dois corpos ou três corpos, dependendo de como as partículas atuam sobre as superfícies. O desgaste abrasivo a dois corpos ocorre quando uma aspereza dura da superfície de contato ou uma partícula rigidamente fixada a ela desliza sobre a superfície de desgaste como uma ferramenta de corte, caracterizado pela presença de sulcos ou ranhuras na direção do deslizamento. O desgaste a três corpos ocorre quando as partículas de desgaste estão livres para rolar ou deslizar sobre a superfície de contato (7,21). O desgaste abrasivo ainda depende da estrutura e orientação cristalina (1).

A dureza, rugosidade e tamanho do abrasivo tem grande influência sobre o desgaste (1).

Na Figura 5 são apresentadas as durezas dos principais tipos de materiais

Figura 05 - Dureza de alguns minerais e microconstituintes de liga (Adaptação de 1)

Na Figura 06 são apresentados os aspectos das superfícies de desgaste dos tipos abrasivo a 2 ou 3 corpos.

Figura 06- Micrografias de superfícies de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido produzidas por ensaio de micro desgaste abrasivo: (a) Superfície típica de desgaste a dois corpos e (b) Superfície típica de desgaste a três corpos (26).

O teste de desgaste micro abrasivo, proposto por Huthford e Hutchings, oferece algumas vantagens quando comparado com outros testes tribológicos uma vez que exigem pequenas áreas de testes e os coeficientes de desgaste intrínsecos do substrato e revestimento podem ser avaliados simultaneamente (8).

O ensaio de desgaste micro abrasivo de configuração esfera livre (figura 07), consiste em uma esfera que gira em contato com a amostra fixa, onde a suspensão abrasiva é gotejada entre a esfera e a amostra.

Figura 07 – Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro abrasivo com esfera livre (27).

No ensaio de desgaste, uma calota é gerada na amostra. Esta calota por sua vez guarda relação geométrica com a esfera que a gerou.

3. CAPÍTULO II

3.1. Procedimento Experimental

3.1.1. Materiais

Os materiais utilizados foram os aços ferramenta AISI H13 e AISI D2 nas condições temperado e boretado, com resfriamento em óleo ou ar. Posteriormente foram feitos tratamentos PVD sobre as camadas de boretos.

A dimensão das amostras foram 20 x 20 x 7 mm para o aço AISI D2 e 35 x 20 x 7 mm para o aço AISI H13.

3.1.2. Composições químicas dos aços ferramenta AISI H13 e AISI D2

A tabela 02 apresenta a composições químicas dos aços ferramenta AISI H13 e AISI D2 determinadas via espectrômetro de massa marca ARL 3400, no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) EESC/USP.

Tabela 02 – Composição química dos aços AISI H13 e AISI D2 (% em peso).

Elem.% Aço	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Fe
AISI H13 (nominal)	0,32-0,45	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	1,1-1,75	0,8-1,2	Balanço
AISI D2 (nominal)	1,4-1,6	0,6 máx.	0,6 máx.	11-13	0,7-1,2	1,1 máx.	Balanço

3.1.3. Preparação das amostras para boretção

As amostras dos aços citados foram preparadas, passando por processo de corte em cortadeira metalográfica marca AROCOR da Arotec. Para o lixamento foram usadas lixas 120, 220, 320, 400, 500 e 600 mesh e polidas em alumina 0,3 µm em politriz automática marca Arotec. As amostras foram atacadas quimicamente para observação em microscópio com reagente Vilella no caso do aço AISI D2 e Nital 3% no caso do aço AISI H13.

3.1.4. Têmpera e revenimento dos aços AISI H13 e AISI D2

Para a têmpera, os aços foram austenitizados a 1000° C, durante 4 horas, seguida de resfriamento em óleo. Para esse procedimento as amostras foram protegidas por carvão vegetal em uma caixa metálica.

O revenimento foi feito na temperatura de 540° C para o aço AISI H13 e 300° C para o aço AISI D2. O tempo de permanência foi de 5 horas, seguido de resfriamento ao ar.

3.1.5. Boretação

O tratamento de boretação termo reativa foi realizado em banho de bórax fundido ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a 1000° C com adição de 10% de Al ao banho.

O tempo de tratamento foi de 4 horas para todas as amostras. O resfriamento foi feito de duas formas, em óleo e ao ar calmo. As amostras foram amarradas e dispostas no banho conforme figura 08.

Figura 08– Disposição das amostras para tratamento: (a) amarração das amostras para boretação.
(b) amostras dentro do cadinho de aço inox.

3.1.6. Equipamento para boretação

O equipamento utilizado consistiu num forno elétrico tipo “poço” com aquecimento por resistência elétrica, conforme figura 10.

A temperatura foi controlada com registrador acoplado a um termopar tipo K “cromel-alumel”.

O cadinho utilizado foi confeccionado com inoxidável AISI 304 de 4" de diâmetro e 3mm de parede. O tubo passou por corte e solda do fundo para ficar com dimensão de 150mm de altura.

A Figura 09 ilustra a montagem do equipamento.

Figura 09- Montagem do aparato experimental: forno e controlador.

Figura 10– Forno elétrico tipo "poço".

3.1.7. Tratamento de PVD

O tratamento de deposição de revestimento de PVD foi realizado pela empresa Brasimet Indústria e Comercio. O nome comercial do revestimento aplicado às amostras é Durotin – Exxtral Plus.

Esse revestimento é composto por nitretos complexos de AlTiCrN e possui dureza de 3300 HV. A temperatura de tratamento foi de 500°C e a temperatura máxima de trabalho recomendada é de 800°C.

3.2. Caracterização

3.2.1. Microscopia óptica

As amostras boretadas e temperadas passaram por processo de corte em cortadeira metalográfica marca Arotec modelo Arocor 60. O embutimento foi feito em baquelite em uma embutidora marca Arotec modelo PRE 30 – automática. O lixamento foi feito em lixadeira metalográfica automática marca Arotec modelo Aropol E, nas lixas 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200mesh. Em seguida foram polidas em politriz metalográfica marca Arotec modelo Aropol E, com alumina de granulometria de 0,3 micrometros. O ataque químico foi feito com dois reagentes, Nital 3%(AISI H13) e Vilella (AISI D2), seguido de lavagem com álcool etílico e secagem com secador elétrico.

As imagens foram feitas usando um microscópio óptico marca Zeiss modelo AXIO Lab.A1 com câmera acoplada AxioCamERc 5s (Figura 11).

Figura 11– Microscópio óptico marca Zeiss modelo AXIO Lab.A1 com câmera acoplada AxioCam ERc 5s.

3.2.2. Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram feitas em um microdurômetro marca BUEHLER modelo 1600-6300 com carga de 100 gramas força.

As amostras foram preparadas, passando por processos de corte, embutimento em baquelite, lixamento nas lixas 120, 220, 320, 400, 500 e 600 mesh, polimento com alumina $0,3\mu\text{m}$ e ataque químico.

Figura 12 – Microdurômetro Vickers

3.2.3. Ensaio de desgaste micro-abrasivo

Os ensaios de desgaste foram do tipo micro-abrasivo com “esfera livre”, realizados numa máquina fabricada no Laboratório de Engenharia de Superfícies (LAES) da Escola de Engenharia de São Carlos.

O ensaio de desgaste micro abrasivo de configuração conforme figura 13 consiste em uma esfera que gira em contato com a amostra fixa, sendo uma suspensão abrasiva gotejada entre a esfera e a amostra. Neste ensaio uma calota é gerada na amostra. Esta calota por sua vez guarda relação geométrica com a esfera que a gerou.

Para o ensaio de desgaste micro abrasivo foi usada uma esfera de aço AISI 52100 de 1” (25,4mm) de diâmetro com dureza superficial de 63 ± 3 HRC. Uma suspensão aquosa de Carbetto de Silício (SiC) de concentração 0,5g/ml foi usada como abrasivo. A rotação do eixo foi de 800 rpm. Os tempos de ensaio foram de 5, 10, 15 e 20 minutos, que foram convertidos em distâncias de deslizamento.

Figura 13 - Equipamento de ensaio de desgaste micro abrasivo com esfera livre “Calotest”(25)

Para determinação do volume de material removido foram feitas medidas do diâmetro das calotas e através da Equação 01 foi possível obter o volume de material removido da amostra.

$$V = \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R^2} * \left(\frac{R - b^2}{8 \cdot R} \right) \cong \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} ; \quad \text{para } b \ll R \quad (\text{Equação 01})$$

V = Volume material removido (mm³)
 R = Raio da Esfera (mm)
 b = Diâmetro da calota (mm)
 h = Altura da calota (mm)

Os resultados foram plotados num gráfico de volume de material removido versus distância percorrida para comparação do desempenho dos materiais.

4. CAPÍTULO III

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1. Análise Química dos aços AISI H13 e AISI D2

Tabela 03 – Composição química obtida dos aços AISI H13 e AISI D2 (% em peso).

Elem.% Aço	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Fe
AISI H13 (obtido)	0,35	0,38	1,05	5,15	1,45	0,95	Balanço
AISI H13 (nominal)	0,32-0,45	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	1,1-1,75	0,8-1,2	Balanço
AISI D2 (obtido)	1,47	0,45	0,55	11,81	0,98	0,75	Balanço
AISI D2 (nominal)	1,4-1,6	0,6 máx.	0,6 máx.	11-13	0,7-1,2	1,1 máx.	Balanço

4.1.2. Análises microestruturais dos aços boretados.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as micrografias ópticas e eletrônicas, respectivamente, das secções transversais das camadas produzidas no aço AISI D2, após boretação em banho de bórax a 1000° C por 4 horas e resfriamento ao ar.

Figura 14– Micrografia óptica do aço AISI D2 boretado e resfriado ao ar.

Figura 15 – Micrografia eletrônica do aço AISI D2 boretado e resfriado ao ar

As camadas de boretos tem espessuras médias de 100 µm, sobre um substrato martensítico com carbonetos primários. Ataque: Reagente Vilella.

Nas Figuras 16 e 17 são apresentadas as micrografias ópticas e eletrônicas, respectivamente, das secções transversais das camadas produzidas no aço AISI D2, após boretção em banho de bórax a 1000° C por 4 horas e resfriamento em óleo.

Figura16– Micrografia óptica do aço AISI D2 boretado resfriado em óleo.

Figura 17 – Micrografia eletrônica do aço AISI D2 boretado resfriado em óleo.

A camada de boreto tem espessura média de 100 µm e apresentam camada de boretos sobre um substrato martensítico com carbonetos primários. Ataque: Reagente Vilella.

Na figura 18 é apresentada a micrografia do aço AISI H13 boretado e resfriado ao ar. A camada de boreto tem espessura média de 70µm e apresenta morfologia tipo “dente de serra” seguida de subcamada mole e substrato. Ataque: Reagente Nital 2%.

Figura 18 – Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado ao ar

Na figura 19 é apresentada a micrografia óptica do aço AISI H13 boretado e resfriado em óleo. A camada de boreto tem espessura média de 70 μ m e apresenta morfologia tipo “dente de serra” seguida de subcamada mole e substrato. Ataque: Reagente Nital 2%.

Figura19– Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado em óleo.

Na figura 20 é apresentada a micrografia óptica do aço AISI H13 boretado e resfriado em óleo, com maior ampliação, com maior detalhamento das camadas.

Figura 20– Micrografia óptica do aço AISI H13 boretado resfriado em óleo, mostrando a interface camada-metal base.

Nas micrografias ópticas do aço AISI H13 apresentadas identificam-se três regiões distintas: 1. Camada superficial que é a camada boretada; 2. Uma subcamada “mole” localizada sob a camada boretada; 3. Matriz (substrato).

A sub-camada “mole” recebe esse nome por apresentar dureza inferior a do substrato. Esse fenômeno é esperado em aços que apresentam teor de silício em torno de 1% em massa. A sub-camada “mole” é constituída de ferrita e sua formação é atribuída ao silício, que por ser insolúvel na camada de boreto, é empurrado em direção ao substrato e se concentra na região da interface. A sub-camada “mole” também é favorecida pelo baixo teor de carbono do aço H13.

No aço AISI D2 não se observa a formação de sub-camada “mole” devido ao teor de carbono neste aço ser mais elevado. A camada de boreto apresenta uma espessura média de 100 μ m e interface irregular com o substrato.

Na figura 21 apresenta-se a micrografia do aço AISI D2 boretado+PVD. Nota-se a fina camada de PVD com aproximadamente 5 μ m de espessura.

Figura 21 – Micrografia óptica do aço AISI D2 Boretado+PVD.

4.1.3. Ensaio de microdureza Vickers

Nas figuras 22 a 26 apresentam-se os perfis de microdureza Vickers das amostras tratadas. A figura 22 mostra os perfis de microdurezas Vickers das amostras boretadas. Observa-se que em todas as amostras ocorreu a formação da camada de boreto, com durezas muito superiores as do substrato.

Figura22 - Gráfico de microdureza Vickers com carga de 100 gf dos aços boretados

Analisando os perfis de microdureza de todas as amostras, é possível observar que apresentam dureza de pico em torno de 1800 HV.

Nas figuras 23 e 24, correspondentes às amostras do aço AISI D2 boretadas e resfriadas em ar e óleo, respectivamente. Observam-se as durezas das camadas de boretos próximas à superfície em torno de 1600 HV, com uma queda progressiva desse valor em direção ao substrato. Nota-se que a dureza da região de transição está bem próxima à dureza do substrato, indicando que não houve formação de uma subcamada mole de ferrita.

Figura 23 – Micrografia óptica do perfil de dureza do aço D2 boretado resfriado ao ar.

Figura 2 4 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço D2 boretado resfriado em óleo

Nas figuras 25 e 26 observam-se os perfis de microdurezas das camadas de boretos do aço AISI H13. Próximo à superfície ocorrem valores de dureza em torno de 1800 HV, reduzindo este valor em direção ao substrato. Nota-se ainda uma redução brusca de dureza na região de transição entre a camada de boreto e o substrato, indicando a presença da subcamada mole, constituída de ferrita. A subcamada mole de

ferrita apresenta valores de dureza em torno de 400 HV, enquanto que o substrato apresenta valores de dureza da ordem de 700 HV.

Figura 25– Micrografia óptica do perfil de dureza do aço H13 boretado resfriado ao ar.

Figura 26 - Micrografia óptica do perfil de dureza do aço H13 boretado resfriado em óleo.

4.1.4. Ensaio de desgaste micro-abrasivo dos aços boretados

A figura 27 apresenta os gráficos de micro desgaste abrasivos das amostras boretadas.

Figura 27 – Gráfico de desgaste micro abrasivo dos aços boretados e boretado+PVD.

A figura 30 apresenta o gráfico de desgaste das amostras testadas. Nota-se o melhor desempenho, ou seja, as amostras que apresentaram maior resistência ao desgaste foram as amostras dos aços AISI H13 e AISI D2 que foram boretadas e receberam camada de PVD. Em seguida, o aço AISI D2 boretado, apresentou desempenho superior ao do aço AISI H13 boretado. Por fim, os aços AISI H13 e D2 somente temperados e revenidos apresentaram os piores desempenhos dentre os materiais testados.

A figura 31 apresenta as calotas produzidas no ensaio de micro desgaste abrasivo para o tempo de 5 minutos ou 54 metros de deslizamento percorrido pela esfera de aço.

Figura 28 – Microscopia óptica das calotas formadas nos aços ensaiados após ensaio de desgaste em micro escala para uma distancia de 54 metros: (a) AISI D2 Temperado e Revenido, (b) AISI H13 Temperado e Revenido, (c) AISI H13 Boretado resfriado em óleo, (d) H13 Boretado resfriado ao ar, (e) AISI D2 Boretado resfriado em óleo, (f) AISI D2 Boretado resfriado ao ar, (g) AISI H13 Boretado + PVD, (h) AISI D2 Boretado + PVD.

Verifica-se que todas as camadas apresentaram calotas de desgaste, destacando-se as amostras que foram boretadas e posteriormente receberam camada de PVD, que apresentaram as menores calotas, e conseqüentemente, os menores volumes de desgaste, com desempenho de desgaste muito superior as demais, devido provavelmente aos seus maiores valores de dureza e baixo coeficiente de atrito da camada de PVD.

De acordo com Hutchings (26), os sulcos paralelos são resultado da ação micro-cortante das partículas abrasivas que se fixam na esfera e são arrastadas através da superfície de contato.

5. CAPÍTULO IV

5.1. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a caracterização das camadas produzidas por meio dos tratamentos termo reativo em banho de bórax fundido e pelo processo duplex boretação-PVD (Physical Vapor Deposition) nos aços ferramenta AISI H13 e AISI D2. As análises dos resultados dos ensaios realizados permitem concluir que:

- A boretação dos aços AISI H13 e AISI D2 produziu camadas de espessura que variaram de 70 a 100 μ m de elevadas durezas, variando de 1600 a 1800 HV, muito superiores a dureza do substrato que situa-se em torno de 700 HV.

- O aço AISI H13 boretado apresentou a formação de uma subcamada mole de ferrita com dureza em torno de 400 HV, inferior a dureza do substrato que é de 700 HV, o que não ocorreu no aço AISI D2 boretado.

- Os melhores desempenhos em relação ao desgaste foram observados nos aços que foram boretados e que receberam camada de PVD, seguido pelo aço AISI D2 e AISI H13 somente boretados. O pior desempenho foi encontrado nos aços que foram somente temperados e revenidos.

- Os tratamentos de boretação e boretação-PVD podem melhorar o desempenho de materiais de engenharia, porém devem ser levado em consideração as situações às quais esses materiais serão submetidos.

6. CAPÍTULO V

6.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência à corrosão das camadas produzidas por boretação e boretação-PVD.

- Avaliar o desempenho de camadas produzidas por boretação-PVD com adição de Fe-Nb, FeV e Fe-Ti.

7. CAPÍTULO VI

7.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TYLCZAK, R.I. **Abrasive wear**. ASM Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA, v.18, p. 185-190, 1992.
- 2 EYRE, T. S. **Wear characteristics of metals**. In: Source book on wear control technology. Metals Park. Ohio, American Society for Metals. p. 1-10, 1978.
- 3 KRAUSS, G. **Steels: Heat treatment and processing principles**. ASM International, Materials Park, Ohio, p.281-350, 1990.
- 4 TUCKER, R. C.: **An overview of alternative coatings for wear and corrosion resistance, Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century**, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, (vol. 11998), May 25-29, Nice, France, p. 103/107.
- 5 HUCHIN, J.P.: **The place of thermal spraying in industry today and the prospects for the future**, Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, vol. 2 (1998), May 25-29, Nice, France, pp. 925/931
- 6 SINHA, A. K. **Boriding (Boronizing)**. In: ASM Handbook. Materials Park, Ohio: ASM International, 1991. v. 4, p. 437-447.
- 7 OLIVEIRA, C. K. N. **Avaliação de camadas de carbonetos e de boretos produzidas nos aços AISI H13 e D2 por meio de tratamentos termo-reativos**. 2006. 118 f. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 8 J.C.A BAISTA, C. GODOY, A. MATTHEWS, **Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr-N coatings**, Tribology v.35, 2002, p.363-372.
- 9 OLIVEIRA, C.K.N.; CASTELETTI, L.C.; NETO, A.L.; TOTTEN, G.E.; HECK, S.C. **Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel**, Vacuum, v. 84, p. 792-796, 2010.
- 10 OZBEK, I.; BINDAL, C. **Mechanical properties of boronized AISI W4 steel**, Surface and coatings technology, v.154, p. 14-20, 2002.

- 11 GENEL, K.; OZBEK, I.; BINDAL, C. **Kinetics of boriding of AISI W1 Steel.** Materials Science and Engineering A, v. 347, p.311-314, 2003.
- 12 MATIAŠOVSKÝ, K.; CHRENKOVÁ-PAUČÍROVÁ, P.; FELLNER, P.; MAKYTA, M. **Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts,** Surface and Coatings Technology, v.35, p. 133-149, 1988.
- 13 TAKTAK, S. **Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 Steels.** Materials and Design. v. 28, p. 1836-1843, 2007.
- 14 PETER PARJAN, PETER CVAHTE, MIHA CEKADA, BORIS NAVINSEK, IGOR URANKAR, **PVD CrN coating for protection of extrusion dies,** Vacuum, v.61, p.261-244, 2001.
- 15 D.M.MATTOX, **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing,** 2a Edition.
- 16 MARTINI, C.; PALOMBARINI, G.; POLI, G.; PRANDSTRALLER, D. **Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings.** Wear, v.256, p. 608-613, 2004.
- 17 BAYER, R.G. **Wear testing.** Metals Handbook, ASM International, Materials Park, OH, v.8, p.601-608, 1985.
- 18 TREZONA, R.I., HUTCHINGS, I.M. **Three-body abrasive wear testing of soft materials.** Wear, v.233-235, p.209-221, 1999.
- 19 KALPAKJIAN, S. **Manufacturing engineering and technology – tribology: friction, wear and lubrication.** Illinois: Addison-Wesley publishing company, Illinois Institute of Technology, 1995, p.969-989.
- 20 ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials.** Amsterdam: Elsevier, 1987, v.10.
- 21 STACHOWIAK, G.W.; BATCHERLOR, A.W. **Engineering Tribology.** Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1993.
- 22 DAVIS, J. R. **Surface engineering for corrosion and wear resistance.** Metals Park: 2001.
- 23 ASKELAND, D. **The Science and Engineering of Materials.** Boston, PWS Publishing Company, 3.ed., 1994.
- 24 STACHOWIAK, G., BATCHELOR A.W. **Adhesion and Adhesive Wear,** Engineering Tribology. Elsevier Science, 4 ed., p.553-572, 2013.

- 25 LIRA, L.P. **Avaliação da Resistencia ao desgaste e a corrosão de revestimentos aspergidos termicamente em liga de alumínio AA 7475.** 2012. 88f. Dissertação(Mestrado) – EESC-USP, São Carlos, 2012.
- 26 TREZONA, R.I.; ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. **Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test.** Wear, v.225-229, p. 205-214, 1999.
- 27 ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. **Micro-scale abrasion and scratch response of PVD coatings at elevated temperatures,** Wear V.251, 2001, pg1308-1314.
- 28 VIDAKIS N., ANTONIADIS A., BILALIS N. **The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds.** Materials Processing Technology, v.143-144, p. 481-485, 2003.