UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAFAEL MAGALHÃES TRIANI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE BORETOS E CARBONETOS
NOS AÇOS AISI 8620, 15B30, 8640 E 52100

São Carlos

2018

RAFAEL MAGALHÃES TRIANI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE BORETOS E
CARBONETOS NOS AÇOS AISI 8620, 15B30, 8640 E 52100

Versão Corrigida
Original na unidade

Dissertação apresentada a Escola de
Engenharia de São Carlos para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

São Carlos
2018

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T821p Triani, Rafael Magalhães
 Produção e caracterização de camadas de boretos e
 carbonetos nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 /
 Rafael Magalhães Triani; orientador Luiz Carlos
 Casteletti. São Carlos, 2018.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

 1. Boretação. 2. Deposição termorreativa. 3.
 Desgaste adesivo. 4. AISI 15B30. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RAFAEL MAGALHÃES TRIANI**.

Título da dissertação: "Produção e caracterização de camadas de boretos e carbonetos nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100".

Data da defesa: 11/07/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADO

Prof. Dr. **Amadeu Lombardi Neto**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPR)

Aprovado

Prof. Titular **Reginaldo Teixeira Coelho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, pelos ensinamentos e apoio durante a realização do trabalho.

Ao órgão de fomento CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Aos amigos do Núcleo de Pesquisa em Engenharia de Superfícies (NuPES) pela amizade e bons momentos.

Aos meus pais José Luiz e Neide. E aos meus irmãos Jaqueline e Diego. Por sempre estarem comigo.

RESUMO

TRIANI, R. M. (2018). **Produção e caracterização de camadas de boretos e carbonetos nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100**. 50 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Os aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 são amplamente usados como componentes em rolamentos, engrenagens, pistões e discos de arado, estando sujeitos a constante contato relativo e, conseqüentemente, sobre diferentes formas de desgaste tribológico. O uso de tratamentos que produzam camadas duras e resistente ao desgaste podem aumentar significativamente o tempo em uso e reduzir custos operacionais. Neste trabalho, tais aços, foram submetidos a tratamentos de Boretação e Deposição termorreativa (TRD) e caracterizados por meio de ensaios de dureza, desgaste microadesivo e difração de raios - X. A dureza das camadas foram determinadas, ocorrendo aumento dessa propriedade para valores de 1650 a 1750 HK_{0.2} e 2000 a 2400 HK_{0.2} respectivamente para as camadas de boretos e carbonetos, já em relação ao desgaste microadesivo, as camadas de boretos, VC e NbC formadas apresentaram maior resistência ao desgaste quando comparadas aos seus respectivos substratos protegidos.

Palavras-chaves: Boretação; Deposição termorreativa; Desgaste adesivo; AISI 15B30.

ABSTRACT

TRIANI, R. M. (2018). **Production and characterization of boride and carbide layers on AISI 8620, 15B30, 8640 and 52100 steels**. 50 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The AISI 8620, 15B30, 8640 and 52100 steels are widely used as components in bearings, gears, pistons and plow discs, being subject to constant relative contact and, consequently, to different forms of tribological wear. The use of treatments that produce hard layers and wear resistant can significantly increase the time in use and reduce operating costs. In this work, these steels were submitted to Boride and Thermorreative Deposition (TRD) treatments and characterized by tests of hardness, microadhesive wear and X - ray diffraction. The hardness of the layers was determined, increasing this property to values of 1650 to 1750 HK_{0.2} and 2000 to 2400 HK_{0.2} respectively for the layers of borides and carbides, already in relation to the microadhesive wear, the boride layers, VC and NbC formed presented higher resistance to wear when compared to their respective protected substrates .

Keywords: Boride; Thermorreactive Deposition; Adhesive wear; AISI 15B30.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Teor de carbono em função da distância a partir da superfície.....	16
Figura 2 - Profundidade de cementação em função da temperatura de cementação.....	17
Figura 3 - Profundidade da camada boretada em aço AISI 4140 para diferentes temperaturas de tratamento.....	18
Figura 4 - Etapas do processo de tratamento por TRD.....	19
Figura 5 – Esquema do mecanismo de formação dos carbonetos no processo TRD.....	20
Figura 6 - Espessuras de camadas de VC formadas no aço W1 tratado em um banho de bórax contendo 20% Fe-V, em diferentes temperaturas.....	21
Figura 7 – Relação entre energia livre de formação e os EFC em um aço alto carbono a 1273K.....	22
Figura 8 - Fluxograma da sequência de etapas realizadas para a produção de camadas de boretos e carbonetos nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100.....	25
Figura 9 – Esquema demonstrando as regiões de avaliação da dureza a) normal a superfície e b) em perfil na seção transversal da amostra.....	26
Figura 10 – Modo como foi feito a medida de espessura das camadas de boretos.....	27
Figura 11 - Camadas boretadas produzidas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	28
Figura 12 – Camadas de VC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 durante horas de tratamento TRD por 1000° C.....	29
Figura 13 – Camadas de NbC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 durante horas de tratamento TRD por 1000° C.....	30
Figura 14 – Camadas de VC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 para 4 horas de tratamento.....	31
Figura 15 – Camadas de NbC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 para 4 horas de tratamento.....	32
Figura 16 – Dureza média das camadas de boretos nos aços.....	33
Figura 17 – Perfis de microdurezas nas camadas boretos nos aços.....	34
Figura 18 – Dureza média das camadas de VC nos aços.....	35
Figura 19 – Perfil de microdureza nas de VC nos aços.....	35
Figura 20 – Dureza média das camadas de NbC nos aços.....	36
Figura 21 – Perfil da microdureza nas camadas de NbC.....	37
Figura 22 – Volume removido de material durante ensaio de desgaste microadesivo em função da distância de deslizamento.....	38
Figura 23 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de boretos do a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	39
Figura 24 – Desgaste microadesivo nas camadas de VC formadas nos substratos.....	40

Figura 25 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de VC nos a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	41
Figura 26 – Desgaste microadesivo das camadas de NbC formadas nos substratos.....	42
Figura 27 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de NbC nos a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	43
Figura 28 - Difração de raios – X realizadas nas camadas de boretos formadas nos aços AISI a) comparação e b) sobreposição com aproximação dos padrões de difração.....	44
Figura 29 - Difração de raios – X realizadas nas camadas de boretos formadas no AISI 15B30.....	45
Figura 30 – Difração de raios – X realizadas nas camadas de VC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	46
Figura 31 – Difração de raios – X realizadas nas camadas de NbC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composições químicas das amostras.....	23
Tabela 2 – Espessuras das camadas de boretos e carbonetos.....	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	15
1.2 Tratamento termoquímico de Cementação.....	15
1.3 Tratamento termoquímico de Boretação.....	17
1.4 Tratamento Termorreativo de Difusão.....	19
1.5 Difração de Raios – X.....	22
2. OBJETIVOS.....	23
3. METODOLOGIA.....	23
3.1 Ensaio de microdureza	25
3.2 Medida da espessura de camadas.....	26
3.3 Ensaio de desgaste microadesivo.....	27
3.4 Difração de Raios – X.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Tratamentos termoquímicos.....	28
4.2 Ensaio de microdureza.....	33
4.3 Desgaste microadesivo.....	38
4.4 Difração de Raios – X.....	44
5. CONCLUSÕES.....	48
REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Componentes de engenharia como sistemas de tubulações, válvulas, rolamentos, engrenagens e pistões, estão em constantes situações de desgaste por atrito em numerosos processos industriais. Por esse motivo, as perdas financeiras na indústria tendem a aumentar devido as paradas nos processos, manutenções custosas e até trocas constantes de componentes. Logo para reverter essa situação, os componentes necessitam de proteção contra os danos associados ao desgaste relativo em sua superfície, mas sem perder a ductilidade e tenacidade do substrato. Para esse propósito a integridade desses componentes pode ser alcançada pela proteção superficial do substrato por meio de revestimentos compostos de carbonetos, nitretos ou carbonitretos, que apresentam propriedades como elevada dureza e resistência ao desgaste. Sendo assim, produzir camadas com essas características torna-se uma opção indispensável para manter a integridade e evitar prováveis falhas desses componentes de engenharia e para esse propósito, a produção de camadas pode ser conduzida por processos termoquímicos tais como Cementação, Boretação e Deposição termorreativa (TRD).

1.1 Cementação

Na cementação, carbono (C) é introduzido no aço por difusão, formando camadas de maior dureza em comparação à matriz e para isso existem diferentes meios de produzir essas camadas cementadas no aço, tais como cementação em meio líquido, gasoso e sólido. Por exemplo, a cementação em meio sólido pode ser realizada em caixa contendo carvão vegetal em pó fino, onde a sequência de reações químicas que conduzem para cementação em meio sólido se iniciam quando o oxigênio (O_2) contido na caixa reage quimicamente com o C proveniente do carvão em pó, formando dióxido de carbono (CO_2). Posteriormente, o CO_2 formado também reage quimicamente com o C, formando duas moléculas de monóxido de carbono (CO). Logo a medida que o processo progride, haverá excesso de moléculas de CO no meio, desta forma, para manter o equilíbrio o sistema irá produzir moléculas de CO_2 em uma reação inversa. Assim, para que seja mantida eficiência no processo de cementação, são adicionados quantidades de carbonato de bário ($BaCO_3$), que atuará como catalisador ou alimentador da reação, esse catalisador irá fornecer CO_2 para a continuidade de todo o processo, já que o O_2 contido na caixa foi consumido no processo. Desse modo, todo o C atômico produzido enriquecera por difusão a superfície do aço, formando carbonetos de ferro (Fe_3C).^{1,2,3}

Durante a cementação, variando o tempo de tratamento e mantendo a temperatura constante, o teor de C na superfície da peça é maior e conforme a distância a partir da superfície aumenta, o teor de C diminui de modo que chega a atingir o mesmo teor do centro da peça, pois o enriquecimento de C é efetivo na superfície do material, variando a profundidade da cementação. ⁴ Esse comportamento é apresentado na Figura 1

Figura 1 – Teor de carbono em função da distância a partir da superfície ⁴

A temperatura de tratamento também influencia a profundidade da cementação, pois de acordo com a Figura 2, mantendo o tempo constante e variando a temperatura, o teor de C no início da superfície do substrato é alto, principalmente em temperaturas grandes de tratamento e o teor diminui conforme a distância a partir do início da superfície do substrato aumenta, pois a difusão do C no substrato é dependente da temperatura. ⁴

Figura 2 - Profundidade de cementação em função da temperatura de cementação ⁴

De modo geral a cementação seguida de têmpera, proporciona melhora na dureza e na resistência ao desgaste na superfície da peça por meio do enriquecimento com átomos de C na superfície, sendo o tempo e a temperatura fatores determinantes no alcance da profundidade da camada cementada.

1.2 Boretção

Boretção é um tratamento termoquímico que modifica quimicamente a superfície do substrato metálico pela formação de camadas contendo compostos de boro (B), que são criadas pela combinação dos átomos de B e sua combinação com átomos de ferro (Fe) provenientes do metal base. Dependendo da temperatura e da porcentagem atômica de Fe e B, diferentes boretos podem ser formados tais como FeB romboédrica, Fe₂B tetragonal, Fe₃B romboédrica e FeB₂ hexagonal. ^{4, 5}

A formação das camadas de FeB e Fe₂B, dependem essencialmente do teor de B no meio, sendo que meios com menores potenciais de fornecimento do B, permitem apenas a formação de camadas do composto Fe₂B. No caso da boretção, o substrato metálico estará em contato com uma substância sólida, líquida ou gasosa, rica em B, na faixa de temperatura de 700° a 1000° C, em tempos de 1 a 12 horas. Dessa maneira, durante a boretção dos materiais ferrosos, átomos de boro do meio próximos a superfície do substrato, difundem no mesmo, localizando-se intersticialmente na rede metálica, formando os diversos tipos de

boretos. Geralmente, ocorre a formação de camadas constituídas de uma única fase Fe_2B ou duplas camadas contendo Fe_2B e FeB . Camadas de Fe_2B são menos frágeis do que as camadas de FeB , sendo observada a formação de trincas, frequentemente, nas proximidades da interface $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ da camada de dupla fase. Portanto, a fase FeB rica em B deve ser evitada ou minimizada na camada boretada.^{4,5}

Neste trabalho, foi realizada boretção em meio líquido contendo bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), que é reduzido em temperaturas de 900° até 950°C , sendo essa faixa de temperatura adequada para diminuir a viscosidade do banho, de modo que facilite o aquecimento e transferência de massa. Os agentes redutores do bórax podem ser SiC , B_4C , $\text{Fe} - \text{Ti}$ ou Al . Existem pesquisas que consideram que o Al é uma alternativa de menor custo e que produz camadas de elevadas qualidades. O mecanismo de formação da camadas de boretos divide-se em dois tipos de reações, onde a primeira será pela combinação do Fe presente no substrato com o boro proveniente da redução do bórax contido no banho fundido e a segunda reação ocorre pela difusão controlada.^{1,6}

Sendo um processo difusional, fatores como tempo e temperatura de tratamento influenciam significativamente nas espessuras das camadas de boretos formadas na superfície da peça, como indicado na Figura 3, onde para maiores tempos de tratamento e temperaturas, a espessura da camada aumenta.

Figura 3 – Profundidade da camada boretada em aço AISI 4140 para diferentes temperaturas de tratamento⁴

Os elementos de liga desempenham grande influência nas composições e propriedades mecânicas das camadas de boretos. Altas concentrações dos elementos W , Mo ,

Si, Al e Cr podem atuar como retardadores do crescimento da espessura da camada. Configurações de camadas que apresentam morfologia “dente de serra” ocorrem no ferro puro, aços de baixo C não ligados e aços de baixa liga, onde as camadas de boretos são constituídos de Fe_2B e indicam as direções preferenciais nas quais ocorreram a difusão de B no substrato. Essas camadas podem ser formadas por compostos de uma única fase de Fe_2B ou de duas fases contendo Fe_2B e FeB , sendo o composto FeB formado no início da camada e possuindo maior dureza, consequentemente maior fragilidade.^{7, 8, 9, 10, 11, 12}

1.3 Deposição termorreativa (TRD)

O processo TRD, ele foi inicialmente desenvolvido no Japão e usado industrialmente com o nome de *Toyota Diffusion (TD) coating process*. Nesse processo são formadas camadas de carbonetos, nitretos ou carbonitretos sobre o substrato do aço pela imersão em um banho de sal fundido contendo bórax, Al e ferroliga. A sequência de etapas para realização do tratamento de TRD se inicia por um pré-aquecimento da peça por um tempo curto, continuando com a imersão do material no banho de sal fundido na temperatura de austenitização, logo após seguido de têmpera e revenimento, sendo os tempos determinados previamente de acordo com o material a ser tratado.¹³

Na Figura 4 é apresentando as etapas de um tratamento convencional de TRD

Figura 4 – Etapas do processo de tratamento por TRD¹³

Após o tratamento, as peças apresentarão camadas finas formadas na superfície do substrato com elevadas dureza e resistência ao desgaste adesivo. O mecanismo para formação das camadas de carbonetos ou nitretos, se dá a partir da difusão dos elementos carbono ou nitrogênio, presentes no aço, que se combinam na superfície com as espécies do banho de sal. As espécies em difusão reagem com os componentes do ferroliga tais como V, Nb, Ti ou Cr,

considerados Elementos Formadores de Carbonetos (EFC) ou Nitretos (EFN).¹⁵ O mecanismo para o caso da formação de carbonetos é ilustrado na Figura 5

Figura 5 – Esquema do mecanismo de formação dos carbonetos no processo TRD.¹⁵

A formação das camadas de carbonetos é dependente do teor de carbono no substrato, que será a fonte de C para as reações com os EFC. Assim, além do teor de C no substrato, os elementos de liga adicionados no banho de sal fundido é outro fator que determina o revestimento formado¹⁶

Para que as camadas mantenham adequadas taxas de crescimento, o processo deve ser realizado em temperaturas a partir de 800° até 1250° C, obtendo-se camadas de carbonetos com espessuras de 5 até 15 μm em tempos de imersão das peças a partir de 0.5 horas até 10 horas no banho de sal fundido contendo EFC.¹⁵ Desse modo, existe uma dependência da formação de camadas com relação a difusão de C fornecido pelo substrato, que implica na relação espessura da camada versus tempo de imersão, conforme ilustrado na Figura 6

Figura 6 - Espessuras de camadas de VC formadas no aço W1 tratado em um banho de bórax contendo 20% Fe-V, em diferentes temperaturas.¹⁵

A explicação qualitativa para a tendência de formação das camadas de carbonetos, a partir da reação dos elementos de liga presentes no banho de sal fundido, com os átomos de C fornecidos pelo substrato por difusão, pode ser explicado pela energias livres de formação dos óxidos e carbonetos, para diferentes elementos químicos. A energia livre necessária para formação dos carbonetos é menor em magnitude do que a energia livre necessária para a formação dos óxidos, dessa maneira camadas de carbonetos dos EFC podem ser facilmente formadas sobre o substrato.¹⁶ Esse fato é mostrado na Figura 7

Figura 7 – Relação entre energia livre de formação e os EFC em um aço alto carbono a 1273 K.¹⁷

O processo TRD destaca-se devido as propriedades das camadas obtidas e seu baixo custo e principalmente sua simplicidade, já que não é necessário, por exemplo, controle da atmosfera e do vácuo atuantes durante o tratamento.

1. 4 Difração de Raios – X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 0,1 e 10 nm (ou 1 a 100 Å). A técnica de difração de raios - X (DRX) baseia-se no fenômeno de difração, o qual é observado quando ondas atravessam algum obstáculo, como um orifício, relacionando – se diretamente com o fenômeno de interferência.¹⁸

Utiliza-se a técnica de difração de raios - X para análise estrutural e de fases presentes em uma amostra por meio da difração de raios - X e sua interação com o material cristalino. A difração ocorre quando o comprimento da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza que a distância interplanar do material a ser analisado. Dessa forma, quando raios - X incidem sobre o material ocorre, espalhamento dos raios - X em todas as direções com a

mesma frequência do feixe incidente. Caso as ondas espalhadas estejam em fase, ocorrerá um pico de intensidade cristalina; do contrário, ocorrerá interação destrutiva, na qual não há geração de picos. Por meio da técnica de difração de raios - X é possível obter várias informações dos materiais investigados, como por exemplo, identificação de fases presentes em um material, determinação da estrutura cristalina e os parâmetros de rede do material analisado e sendo possível também identificar o tamanho do cristalito, grau de cristalinidade e tensões residuais.^{19, 20}

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu na produção e caracterização de camadas de boretos e de carbonetos de nióbio e vanádio por meio dos tratamentos termoquímicos de boretação e deposição termorreativa nos substratos dos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100, visando o melhoramento de suas características tribológicas.

3. METODOLOGIA.

As composições químicas das amostras dos aços, inicialmente recozidos, AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 foram determinadas por um espectrômetro de emissão óptica da marca OxfordInstruments modelo Foundry Master Pro, análise realizada no Instituto Federal de Tecnologia, IFES - ES e são apresentadas na Tabela 1

Tabela 1- Composições químicas das amostras.

Elemento (%p)	AISI 8620	AISI 15B30	AISI 8640	AISI 52100
C	0,2420	0,320	0,4470	0,8530
Mn	0.8500	1,19	0,7780	0,3260
Si	0,3240	0,208	0,2150	0,0541
Mo	0,1630	0,0011	0,1530	0,0016
P	0,0350	0,0210	0,0178	0,0136
S	0,0380	0,0057	0,0136	0,0008
Ni	0,4270	0,0073	0,4180	0,0323
Cr	0,4330	-	0,4590	0,4270
B	-	0,0035	-	-

Amostras dos aços AISI 8620 e 15B30 foram cementados devido aos seus baixos teores de carbono, de modo a elevá-los superficialmente e permitir a formação de carbonetos durante a deposição termorreativa. Para os tratamentos de boretação desses mesmos aços não foi necessária a cementação prévia, pois nesse tratamento a formação de camadas de boretos não é dependente do teor de carbono superficial.

Portanto a cementação foi realizada em caixa contendo carvão vegetal moído e carbonato de bário (30%p) à 950° C por 3 horas e, logo após, as amostras foram resfriadas ao ar. Posteriormente, foram realizados os tratamentos de TRD desses aços juntamente com os aços AISI 8640 e 52100 (apenas recozidos e sem cementar) em banho de sal fundido contendo bórax, alumínio (3% p) e ferro - vanádio (16%p) para formação de carbonetos desse elemento ou ferro - nióbio (16%p) para formação de carbonetos de nióbio, sendo tratados por 2 e 4 horas à 1000 °C e depois resfriados ao ar. No caso da boretação, os aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 (apenas recozidos e sem cementar), foram tratados por via líquida em banho de sal composto de bórax e alumínio (10% p) por 2 horas à 900 °C e depois resfriados ao ar. Toda sequência completa dos procedimentos experimentais estão distribuídas no fluxograma da Figura 8

Figura 8 - Fluxograma da sequência de etapas realizadas para a produção de camadas de boretos e carbonetos nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100.

3.1 Ensaios de microdureza

Os ensaios de microdureza Knoop foram conduzidos de acordo com a norma ASTM E384 - 16 sobre as camadas de boretos, carbonetos e nos substratos das amostras tratadas. Sendo realizadas indentações em todas as camadas produzidas, com o objetivo de calcular as durezas médias e verificar o perfil de dureza e sua variação conforme aumentava a distância do início da camada em direção ao substrato. Desse modo, foram feitas 10 indentações na direção normal à superfície da camada na amostra para o cálculo da dureza média, aplicando carga de 0,2 N nas camadas de boretos e carbonetos. No caso da dureza em perfil nas camadas produzidas, foram aplicadas cargas de 0,1 N nas camadas de boretos e 0,05 N nas camadas de carbonetos, onde o esquema do processo é apresentado na Figura 9

Figura 9 – Esquema demonstrando as regiões de avaliação da dureza a) normal a superfície e b) em perfil na seção transversal da amostra.

3.2 Medida da espessura das camadas

Algumas camadas como as de boreto apresentam irregularidades em sua forma na interface camada/ substrato, como no caso das camadas do tipo “dente de serra” em aços de baixo carbono. Desse modo, alguns trabalhos apresentam diferentes maneiras para medir a espessura dessas camadas como, por exemplo, a partir da média dos comprimentos dos dentes de serra maiores ou pelo cálculo da integral da região de contorno entre a camada e interface. Assim sendo, torna – se importante padronizar uma forma de obter as medidas das espessuras de camadas com esse aspecto irregular, sendo assim, neste trabalho foi assumido que a espessura corresponde a região da camada onde não se observa a presença dos dentes de serra e essa espessura foi determinada e calculada utilizando o *software Fiji*, esse padrão é apresentado na Figura 10

Figura 10 – Modo como foi feito a medida de espessura das camadas de boretos. (fonte: autor)

3.3 Desgaste microadesivo

A avaliação da resistência ao desgaste das camadas produzidas, foi utilizado o ensaio de desgaste microadesivo com esfera fixa do tipo Calotest. Para isso, foi usado esferas de aço AISI 52100 temperado, com Ø 25.4 mm e 60 HRC de dureza, girando com 400 rpm, carga de 4 N para tempos de 5, 10, 20 e 40 minutos que correspondem respectivamente a 160, 320, 640 e 1280 m de distância de deslizamento das esferas. O volume de material removido (V) foi calculado de acordo com a equação 1, onde d é o diâmetro das calotas medidas por microscópio óptico e R corresponde ao raio da esfera.^{21,22}

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot R} \quad \text{para } d \ll R \quad (\text{equação 1})$$

3.4 Difração de raios – X

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de raios - X do Grupo de Cristalografia situado no IFSC da USP – São Carlos. Foi utilizado a unidade de raios-X Rigaku Ânodo Rotatório modelo RU200B com as seguintes condições: varredura normal de 3° à 100°, passo 0,0200/segundo, velocidade de 2°/min, tensão de 40 kv e 60 mA, ânodo de Cu. Todas análises foram realizadas por meio de fichas fornecidas pelo software do equipamento de DRX e além das que foram obtidas a partir das bases de dados como *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* e *American Mineralogist Crystal Structure*

Database (AMCS), para visualizar e inserir restrições de pesquisa, identificar as fases presentes, planos cristalográficos e os ângulos correspondentes aos picos de difração para as camadas produzidas em todos os aços, foi utilizado o *software Match!* da *Crystal Impact*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamentos termoquímicos

As camadas formadas pelo tratamento de cementação nos aços AISI 8620 e 15B30 apresentaram espessuras de cerca de 0,5 mm. No caso das camadas de boretos produzidas nos diferentes substratos, suas micrografias são apresentadas na Figura 11

Figura 11 - Camadas de boretos produzidas nos aços

AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

As amostras dos aços AISI 8620 e 15B30 apresentaram camadas com morfologia “dente de serra”, que é típico para aços com baixos teores de carbono e no caso dos aços AISI 8640 e 52100, suas camadas não apresentaram morfologia do tipo “dente de serra” devido a barreira de difusão criada por meio dos elementos de liga e pelo médio e alto teores de carbono presentes nesses materiais, impedindo o deslocamento preferencial dos átomos de boro durante a difusão nesses substratos.^{4,5,6,7}

Camadas de VC formadas por TRD durante tratamento de 2 horas por 1000° C são apresentadas na Figura 12

Figura 12 – Camadas de VC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 durante 2 horas de tratamento TRD por 1000° C.

Em todos os substratos foi observado a formação de camadas de carbonetos compactas e com interface camada/ substrato bem definidas conforme indica a literatura para esse tipo de tratamento termoquímico.^{4,6}

As camadas de NbC em todos os aços também foram formadas por TRD durante tratamento de 2 horas por 1000° C e suas micrografias são apresentadas na Figura 13

Figura 13 – Camadas de NbC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 durante 2 horas de tratamento TRD por 1000° C.

Em geral, mesmo apresentando formação de camadas de carbonetos de V e Nb nos substratos e a espessuras das mesmas estando na faixa de valores encontrados na literatura para esse tipo de tratamento, decidimos aumentar a temperatura de permanência das peças no banho fundido com o intuito de tentar alcançar camadas com espessuras superiores em relação ao conseguido inicialmente. Pois além da difusão ser dependente da temperatura, torna - se necessário (as vezes) fornecer mais tempo para a formação e crescimento das camadas. Assim, foram realizados mais tratamentos, dessa vez com tempo de 4 horas, respeitando as mesmas condições de composição do banho e temperatura como foi para o tratamento de TRD por 2 horas, além da cementação prévia realizada nas amostras dos aços AISI 8620 e 15B30.

Desse modo, a micrografia das camadas de VC formadas por TRD durante 4 horas de tratamento são apresentadas na Figura 14

Figura 14 – Camadas de VC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 para 4 horas de tratamento.

Na Figura 14, é possível reparar o aumento na espessura das camadas de VC após os aços serem tratados durante 4 horas por 1000°C , sendo esse aumento bem aparente no aço AISI 15B30. E no caso do AISI 8640 mesmo que não tenha sido cementado e possuindo menor teor de carbono relativo aos outros substratos (AISI 8620 e 15B30 cementado; AISI 52100 sem cementar) houve aumento na espessura da camada comparado ao mesmo aço tratado por 2 horas.

A camadas de NbC produzidas em todos os aços são apresentadas na Figura 15

Figura 15 – Camadas de NbC formadas nos aços AISI a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100 para 4 horas de tratamento.

Como observado nas camadas de VC nos substratos tratados por 4 horas, é possível constatar o aumento na espessura das camadas de NbC em todas as amostras após também terem sido tratados durante 4 horas por 1000° C, sendo esse aumento bem visível no aço AISI 15B30.

De modo geral, camadas de boretos e carbonetos sobre os aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 apresentaram variações nas espessuras devido aos diferentes teores de carbono e elementos de liga presentes. Assim, as espessuras das camadas de todos aços tratados por boretação e TRD são apresentadas na Tabela 2

Tabela 2 – Espessuras das camadas de boretos e carbonetos

Tratamento realizado	AISI 8620	AISI 15B30	AISI 8640	AISI 52100
Boretação	145 µm	109 µm	163 µm	180 µm
TRD por 4 h_VC	16 µm	20 µm	12 µm	16 µm
TRD por 4 h_NbC	17 µm	22 µm	13 µm	17 µm
TRD por 2 h_VC	8 µm	12 µm	4 µm	12 µm
TRD por 2 h_NbC	9 µm	9 µm	7 µm	12 µm

4.2 Ensaios de microdureza

Os ensaios de microdureza com indentações Knoop foram conduzidos sobre as camadas de boretos produzidas nos aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 e seus valores de durezas médias são apresentados na Figura 16

Figura 16 – Dureza média das camadas de boretos nos aços.

Como pode ser observado na Figura 16, a dureza média das camadas de boretos em todos os aços ultrapassam 1650 $HK_{0,2}$ e no caso do AISI 15B30 chegam a 1750 $HK_{0,2}$, sendo o aumento da dureza de 4 a 5 vezes em relação a região central do substrato protegido. Esses valores medidos são concordantes com o encontrado na literatura, que apontam faixas de durezas de 1400 à 1650 HK e de 1650 à 1800 HK respectivamente para o Fe_2B e FeB , produzidas por boretação.^{23, 24, 25}

Medidas de dureza $HK_{0,1}$ em perfil nas amostras tratadas por boretação foram realizadas nos diferentes aços conforme mostrado na Figura 17

Figura 17 – Perfis de microdureza nas camadas de boretos nos aços.

No início da camada os aços apresentam elevada dureza e a medida que a distância a partir da superfície aumenta, esses valores diminuem para todos os aços, comportamento atribuído as três diferentes regiões de distribuição da dureza no material boretado, sendo elas região de i) boretos, ii) região de transição rica em boro e a iii) matriz. Além disso, a elevada dureza em perfil demonstra uma camada rica em boro por toda sua extensão, podendo indicar que a fonte de boro, a temperatura e o tempo de tratamento foram suficientes para a formação e distribuição homogênea de boretos na camada.^{23,24,25,26}

A dureza média também foi calculada para as camadas de VC, sendo esses valores apresentados na Figura 18

Figura 18 – Dureza média das camadas de VC nos aços.

Os valores de dureza média nas camadas de VC ultrapassam 2250 HK_{0,2} e chegam a 2400 HK_{0,2} com aumento de 6 a 7 vezes de dureza em relação a região central do substrato protegido, sendo semelhante com o encontrado na literatura, que aponta dureza na faixa 2128 a 2450 HK para camadas de VC depositados por TRD.^{23, 24, 25}

A dureza em perfil das camadas de VC foram determinadas e seus valores são apresentados na Figura 19

Figura 19 – Perfil de microdureza nas de VC nos aços.

Conforme a Figura 19, no início da camada os aços apresentam elevada dureza e a medida que a distância a partir da superfície aumenta, essa propriedade diminui em todas as camadas, sendo possível identificar uma queda abrupta da dureza na região próxima a interface camada/ substrato, devido a redução no teor de C pela difusão desse elemento a partir do substrato em direção a superfície.^{27,28,29}

No caso das camadas de NbC apresentaram durezas médias de 2300 a 2450 HK_{0,2}, tendo atingido aumentos de dureza de 6 a 8 vezes superiores ao do substrato, conforme apresentado na Figura 20

Figura 20 – Dureza média das camadas de NbC nos aços.

A dureza média das camadas de NbC ultrapassam 2300 HK_{0,2} e chegam a 2500 HK_{0,2} com aumento de 6 a 7 vezes de dureza em relação a região central do substrato protegido, resultado semelhante ao encontrado na literatura, que aponta dureza na faixa 2128 a 2500 HK para camadas de NbC depositados por TRD.^{28, 30}

O mesmo procedimento foi realizado para as camadas de NbC formadas em todos os aços, seus resultados são apresentados na Figura 21

Figura 21 – Perfil da microdureza nas camadas de NbC

Seguindo o mesmo comportamento das camadas de VC, as durezas são elevadas no início da camada de NbC e diminuem conforme a distância a partir da superfície aumenta e, além disso, ocorre a mesma queda abrupta da dureza na região próxima da interface camada/substrato devido a migração dos átomos de C para a superfície, como observado para as camadas de VC.

4.3 Desgaste microadesivo

O volume removido de material das camadas boretadas e seus respectivos substratos foram determinadas no ensaio de desgaste microadesivo e são apresentados na Figura 22

Figura 22 – Volume removido de material durante ensaio de desgaste microadesivo em função da distância de deslizamento

Os aços boretados apresentaram menores volumes de material removido em relação aos seus respectivos substratos. Por exemplo, no caso do AISI 52100 a camada de boretos apresentou resistência ao desgaste microadesivo de 4 vezes em relação ao substrato protegido por esse tipo de camada.

A região de desgaste das calotas formadas nas camadas de boretos para distância de deslizamento de 1280 m são apresentadas na Figura 23

Figura 23 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de boretos do

a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

Foi observado formas de desgaste adesivo e abrasivo a dois corpos nas camadas de boretos, essas formas ocorreram em conjunto nas camadas a) e b), e apenas adesivo em c) e apenas abrasivo a dois corpos em d). Mesmo que a configuração de ensaio seja para o modo adesivo, possivelmente ocorreu a transição da forma de desgaste adesiva para abrasiva a dois corpos, devido ao material resultante do desgaste entre a camada e a esfera de deslizamento, que atuaram como partículas cortantes ^{31,32,33,34}

O volume removido de material nas camadas de VC das amostras tratadas por TRD durante 4 horas e seus respectivos substratos foram determinadas no ensaio de desgaste microadesivo e são apresentados na Figura 24

Figura 24 – Desgaste microadesivo nas camadas de VC formadas nos substratos

Para as camadas de VC foi observado aumento até 15 vezes na resistência ao desgaste microadesivo de todos os aços em relação a região interior do substrato protegido, sendo importante notar que os valores de material removido das camadas de VC de todos os aços são aproximadamente os mesmos, mostrando que independente do substrato as camadas são muito resistentes a essa forma de desgaste testado.

A região de desgaste das calotas formadas nas camadas de VC para distância de deslizamento de 1280 m são apresentadas na Figura 25

Figura 25 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de VC nos

a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

Nas calotas da Figura 25, a forma de desgaste em a) e c) observada foi a adesiva, com transferência e destacamento de material durante o deslizamento relativo entre as camadas de boretos e a esfera de ensaio. E no caso das calotas b) e d), ocorre desgaste abrasivo a dois corpos nas camadas.

A eficiência em relação a resistência ao desgaste microadesivo também foi alcançado nas camadas de NbC formadas por TRD durante 4 horas de tratamento e seus respectivos substratos protegidos, sendo apresentado na Figura 26

Figura 26 – Desgaste microadesivo das camadas de NbC formadas nos substratos.

No caso das camadas de NbC foi observado aumento até 15 vezes na resistência ao desgaste microadesivo de todos os aços em relação a região interior do substrato protegido, sendo importante notar, assim como para as camadas de VC produzidas em todos os aços, que o volume de material removido das camadas de NbC em todas as amostras são aproximadamente os mesmos, mostrando nesses casos e com essas condições de tratamentos de TRD e de ensaios realizados, que o comportamento em relação a resistência ao desgaste microadesivo é independente do substrato dessas camadas que são muito resistentes a forma de desgaste avaliado.

A região de desgaste das calotas formadas nas camadas de NbC para distância de deslizamento de 1280 m são apresentadas na Figura 27

Figura 27 – Região de desgaste das calotas produzidas nas camadas de NbC nos

a) AISI 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

Nesse caso da Figura 28, forma de desgaste observada foi adesivo apenas na calota c) com destacamento do material durante o deslizamento relativo entre as camadas de NbC e a esfera de ensaio, com uma concentrada região de transferência de material. Nas calotas b) e d), ocorre desgaste abrasivo a dois corpos e na calota a) desgaste abrasivo a três corpos.

4. 4 Difração de raios – X

Difrações de raios – X foram realizadas nas camadas de boretos produzidas nos substratos AISI 8620, 8640 e 52100, os difratogramas são apresentados na Figura 28

Figura 28 - Difração de raios – X realizadas nas camadas de boretos formadas nos aços AISI a) comparação e b) sobreposição com aproximação dos padrões de difração.

A partir dos difratogramas da Figura 28 é possível verificar a formação de Fe_2B em todos os substratos boretidos e a partir do pico de difração mais intenso que ocorre em $42,38^\circ$ ($= 2\theta$) identificar textura dos grãos com orientação cristalográfica preferencial no plano (002), sendo esse dado concordante com o encontrado na literatura, já que os cristais de Fe_2B tendem a crescer preferencialmente nesse plano. Além disso, a presença apenas de Fe_2B na camada

boretada em aços de baixo carbono como o AISI 8620 está de acordo com o encontrado na literatura e no caso dos aços AISI 8640 e 52100 a presença apenas dessa fase pode ser atribuído ao médio e alto teor de carbono nesses substratos que atuam como barreiras de difusão nesse caso.^{33,34,35}

O difratograma do AISI 15B30 foi colocado em separado pois a camada de boretos formada e seu padrão de difração são distintas do encontrado para os outros aços, sendo interessante analisar em separado. Desse modo, os difratogramas para essa amostra são apresentados na Figura 29

Figura 29 - Difração de raios – X realizadas nas camadas de boretos formadas no AISI 15B30.

No difratogramas da Figura 30 é possível verificar a formação de Fe_2B e FeB no substrato boretado e a partir do pico de difração mais intenso identificar textura dos grãos com orientação cristalográfica preferencial nos planos (120), (111), (021) e (002) respectivamente para os ângulos 39,64; 41,30; 45,12 e 63,16 ($= 2\theta$) como analisado para os outros aços. Além disso, podemos constatar a predominância da fase FeB na camada formada quando comparado com o picos correspondentes a fase Fe_2B , sendo atribuído ao alto potencial de fornecimento de boro oriundo do banho e do próprio AISI 15B30, pois as reações desse elemento não cessam rapidamente devido ao seu esgotamento como no caso dos outros aços, desse modo permitindo a predominância dessa fase no substrato.^{33,34,35}

Difrações de raios – X foram realizadas nas camadas de VC produzidas em todos os substratos, os difratogramas são apresentados na Figura 30

Figura 30 – Difração de raios – X realizadas nas camadas de VC formadas nos aços AISI
a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

A partir desses difratogramas foi possível constatar a formação da fase VC que é típico no TRD e dos compostos V₄C₃ devido o carboneto de vanádio ser um tipo de carboneto de metal de transição não – estequiométrico resultando em estruturas cristalinas complexas. A intensidade dos picos de difração indicam textura com orientação preferencial dos grãos de carbonetos nos planos cristalinos (111) e (200) respectivamente para os ângulos de ocorrência 37,30 e 43,35 ($= 2\theta$) em todos os aços avaliados. Esses resultados são semelhantes aos encontrados na literatura para esse tipo de tratamento e EFC usado.^{35,36,37,40}

Difrações de raios – X foram realizadas nas camadas de NbC produzidas em todos os substratos, os difratogramas são apresentados na Figura 31

Figura 31 – Difração de raios – X realizadas nas camadas de NbC formadas nos aços AISI

a) 8620, b) 15B30, c) 8640 e d) 52100.

Esses difratogramas confirmam a formação de uma única fase de NbC em todas as camadas dos substratos e com a intensidade dos picos de difração indicando também textura com orientação preferencial dos grãos de carbonetos nos planos cristalinos (111) e (200) nos ângulos de ocorrência 34,62 e 40,23 ($= 2\theta$) para todos os substratos. Esses resultados também são semelhantes aos encontrados na literatura para esse tipo de tratamento e EFC usado.^{28,35,39}

5. CONCLUSÕES

Os aços AISI 8620, 15B30, 8640 e 52100 apresentaram formação de camadas de boretos e carbonetos, com aumento da espessura das camadas de carbonetos pelo aumento do tempo de tratamento.

As camadas atingiram elevada dureza e em relação ao desgaste microadesivo, todas elas mostraram - se resistentes ao desgaste quando comparadas aos seus respectivos substratos protegidos.

A partir das análises de DRX foi constatado a formação de Fe_2B , FeB , VC e NbC nas camadas produzidas em seus respectivos substratos.

Dessa forma, a formação de boretos por boretação e de carbonetos por TRD, ambos por via líquida, ainda são excelentes alternativas de para proteção de seus substratos que são componentes de engenharia que são geralmente aplicados em situações e regime de agressivo desgaste tribológico, além da facilidade de produção, baixo custo e reprodutibilidade.

REFERÊNCIAS.

1. LAMPMAN, S. Introduction to Surface Hardening of Steels. ASM International Society. Handbook Heat Treatment, vol4. p. 611, 1991
2. PARRISH, G. Carburizing: Microstructures and Properties. ASM International Society. pág. 37 – 40, 1999
3. FOREMAN, R.W. Pack Carburizing. Heat Treating, vol 4, ASM Handbook, ASM International, p. 325–328, 1991
4. SINHA, K. Boriding of Steels. ASM Handbook-Heat Treating vol.4, p. 978, 1991
5. POMEL'NIKOVA, A. S., Shipko, M. N., STEPOVICH, M. A. Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels. J. Surf. Investigation, vol. 5, p. 298 – 304. Abril, 2011.
6. CASTELETTI, L. C., NETO LOMBARDI, A., TOTTEN, G. E. Boriding. Encyclopedia of Tribology, Eds. Q. Jane Wang and Yip-Wah Chung, vol. 1, A-C., p.249-255, Springer Reference, New York, 2013
7. BLANTER, M.E., BOSEDIN, N.P.. Metalloved. Term. Obra. Met. p. 3-9. vol. 6., 1995.
8. SAMSONOV, G.V., EPIK, A.P. Coatings on High Temperature Materials, Part1. Plenum Press, p. 7-111, 1966
9. SMITH, J.J. Delft University of technology, Laboratory of Metals . 1984.
10. BRAKMAN, C.M., GOMERS, A.W. J., MITTERMEIJER, E.J., Proceedings of Heat Treatment '88. s.l. : Institute of Metals, p. 211-217, 1988
11. BINDAL, C.; UCISIK, A.H. Characterization of boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon steel. Vacuum, v.82, n.1, p.90-94, 2008
12. USLU, I. et al. A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels. Materials & Design, v.28, n.6, p.1819-1826, 2007
13. ARAI, T., KOMATSU, N. Carbide Coating Process by Use of Salt Bath and its Application to Metal Forming Dies. Proceedings of the 18th International Machine Tool Design and Research Conference, 14-16 Sept, p 225-231, 1977
15. ARAI, T., HARPER, S. Thermoreactive deposition/diffusion process. ASM Handbook, ASM International, Materials Park, Ohio, v.4, p.448-453, 1991.
16. ARAI, T., FUJITA, H., SUGIMOTO, Y., OHTA, Y., J. Mater. Eng. p.183–189, 1987

17. ARAI, T. et al. Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems. *Journal of materials engineering*, v. 9, n. 2, p. 183-189, 1987.
18. WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Sendai: Springer, v.1, 2011.
19. CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 1. ed. Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, v. 1, 1956.
20. SMITH, D. K. *Diffraction Methods*. In: WHAN, R. E. E. A. *ASM HANDBOOK: Materials characterization*. [S.l.]: ASM International, v. 10, 1986. p. 662-886.
21. TREZONA, R.I., HUTCHINGS, I. M.. Three - Body Abrasive Wear Testing of Soft Materials. *Wear*, vol. 233-235, p. 209 - 221. Dezembro, 1999.
22. OLIVEIRA, C., RIOFANO, R., CASTELETTI, L. C.. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 5140 – 5144. Abril, 2006
23. ALI GÜNEN , M. SABRI GÖK , AZMI ERDOĞAN , BÜLENT KURT & NURI ORHAN. Investigation of Microabrasion Wear Behavior of Boronized Stainless Steel with Nanoboron Powders, *Tribology Transactions*, 56:3, 400-409, 2013
24. TAVAKOLI, H., KHOIE, S.M.M, MARASHI, S.P.H., BOLHASANI, O. J. *Mater. Eng. Perform.* 22 2351. 2013
25. TABUR, M., IZCILER, M., GUL, F., KARACAN, I. Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel. *Wear* (2009) ;266:1106–12.
26. MARTINI, C., PALOMBARINI, G., CARBUCICCHIO, M. J. *Mater. Sci.* 39 933–937, 2004
27. TAKTAK, S., ULU, S. Wear behaviour of TRD carbide coatings at elevated temperatures. *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 62 Issue: 1, pp.37-45 2010
28. CASTILLEJO, F., MARULANDA, D., OLAYA, J.J., RODRIGUEZ, O. Electrical furnace for producing carbide coatings using the Thermoreactive deposition/diffusion technique. *Dyna*. Vol. 78, pp. 192-197. December, 2011.
29. AGHAIE-KHAFRI, M. and Fazlalipour, F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermoreactive diffusion technique. *J. Phys. Chem. Solids*, 69(10), 2465-2470. 2008

30. SEN, S.; SEN, U. Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel. *Wear* 2008, 264, 219–225.
31. COZZA, R.C. (2006). Estudo do Comportamento do Coeficiente de Desgaste e dos Modos de Desgaste Abrasivo em Ensaio de Desgaste Micro-Abrasivo, Dissertação de Mestrado, USP.
32. OLIVEIRA DE, C.K.N. (2006). Avaliação de Camadas de Carbonetos e de Boretos Produzidas nos Aços AISI H13 e D2 por Meio de Tratamentos Termo-Reativos, Tese de doutorado- USP.
33. TABUR, M., IZCILER, M., GUL, F., KARACAN, I. Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel. *Wear*, 266, p. 1106 2009
34. GÜNEN, A. , GÖK, M.S. , ERDOĞAN, A. , KURT, B., ORHAN, N. Investigation of Microabrasion Wear Behavior of Boronized Stainless Steel with Nanoboron Powders, *Tribology Transactions*, 56:3, 400-409 2013
35. PADILHA, A. F.; SICILIANO JR., F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3a ed. São Paulo: ABM, 232p. 2005
36. FAN, X.S, Z.G. YANG, Z.G, ZHANG, C., ZHANG, Y.D, CHE, HQ. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surf. Coat. Technol.* 205 641–646, 2010
37. MATIJEVIĆ, B. A model of vanadium Carbide growth on steel surfaces obtained by thermo reactive deposition. *JOM*, 65 pp. 1395-1402 2013
38. OLIVEIRA, C.K.N., MUÑOZ RIOFANO, R.M., CASTELETTI, L.C. *Mat. Lett.*, 59, pp. 1719 1722 39 2005
39. ORJUELA, A.G., RINCÓN, R., OLAYA, J.J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 259, pp. 667-675 2014
40. STRAHIN, B.L., SHREERAM, D.D., DOLL, G.L. Properties and tribological performance of vanadium carbide coatings on AISI 52100 steel deposited by thermoreactive diffusion. *JOM*, 69 (7), pp. 1160-1164, 2017