UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FÁBIO EDSON MARIANI

**Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em
ferros fundidos nodulares e vermicular e suas caracterizações**

São Carlos
2019

FÁBIO EDSON MARIANI

**Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em
ferros fundidos nodulares e vermicular e suas caracterizações**

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

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

Orientador: Dr. Luiz Carlos Casteletti

**São Carlos
2019**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE 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).

M333p Mariani, Fábio Edson
Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em ferros fundidos nodulares e vermicular e suas caracterizações / Fábio Edson Mariani; orientador Luiz Carlos Casteletti. São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - 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, 2019.

1. Ferro fundido nodular. 2. Ferro fundido vermicular. 3. Tratamento termorreativo de difusão. 4. Austêmpera. 5. Desgaste. 6. Corrosão. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **FÁBIO EDSON MARIANI**

Título da tese: "Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em ferros fundidos nodulares vermicular e suas caracterizações".

Data da defesa: 22/02/2019.

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

Profa. Titular **Lauralice de Campos Franceschini Canale**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Carlos Alberto Picone**

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Ilha Solteira)

Aprovado

Prof. Dr. **José Eduardo Spinelli**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ana e Donizete, e a minha irmã Adrielle, pelo amor e apoio em tudo que faço.

À Escola de Engenharia de São Carlos/USP, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, que contribuiu para minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Picone, pela ajuda com os ensaios de corrosão.

Aos colegas de laboratório Kramer, Willian, Takeya, Gustavo, Bruno, Clinton, Galtiere, Ricardo, Carolina, Felipe, Triani, Pedro, José Benedito e Lucas, pelos anos de convivência, ajuda e momentos de descontração.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), João, Silvano, Tico, Alberto, Pedro, Ana, Ricardo, Priscila, Victor, Douglas, Alberto, Romilda, Denílson, Mauro, Valdirene e Marlene, que de forma direta ou indireta me ajudaram na realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

MARIANI, F. E. **Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em ferros fundidos nodulares e vermicular e suas caracterizações.** 102p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Foram produzidas camadas de carbonetos por meio do tratamento termorreativo de difusão (TRD) em quatro ferros fundidos nodulares: um sem elemento de liga e outros três ligados com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo, respectivamente; e um ferro fundido vermicular. O banho era composto por borato de sódio, alumínio, ferro-nióbio e/ou ferro-vanádio, a 1000 °C com tempo de permanência de tratamento de 2 horas. Realizou-se austêmpera, a partir dessa temperatura, em banho de sal fundido a 300 °C. As amostras foram caracterizadas por meio de microscopias óptica e MEV, EDS, DRX, ensaios de durezas Brinell e Vickers, Daimler-Benz Rockwell-C, ensaios de desgaste microadesivo, do tipo esfera fixa, e de corrosão por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica. Os tratamentos TRD foram altamente eficientes para a produção de camadas de carbonetos uniformes e com boas aderências aos substratos, em todos os ferros fundidos em estudo. O ferro fundido nodular não ligado apresentou os menores valores de espessuras para as camadas produzidas de carbonetos simples de nióbio e de vanádio, tendo ocorrido um aumento dessas espessuras com a adição dos elementos de liga Cu e Cu-Ni, com exceção do Mo. As camadas apresentaram durezas acima de 2300, 2500 e 3050 HV para os casos dos carbonetos de Nb, V e Nb-V, respectivamente. As resistências ao desgaste das amostras foram aumentadas de 5 a 35x em relação aos substratos austemperados. As camadas apresentaram resistências a corrosão muito superiores as dos substratos, indicando a grande eficácia do tratamento TRD para todos os materiais estudados. Os compostos produzidos, constituídos por um substrato otimizado e de camadas de elevados desempenhos tribológicos, tornam-no altamente indicado para as condições severas de uso.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular. Ferro fundido vermicular. Tratamento termorreativo de difusão. Austêmpera. Desgaste. Corrosão.

ABSTRACT

MARIANI, F. E. **Production of carbide layers by thermo-diffusion treatment in nodular and vermicular cast irons and their characterizations.** 102 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Carbide layers were produced by thermo-diffusion treatment (TRD) in four nodular cast irons: one without alloying element and the other three bonded with Cu, Cu-Ni and Cu-Ni-Mo, respectively; and a vermicular cast iron. The bath was composed of sodium borate, aluminum, iron-niobium and/or iron-vanadium, at 1000 °C with treatment time of 2 hours. The austempering treatment was carried out at 300 °C for 4 hours in a molten salt bath. The samples were characterized by optical microscopy and SEM, EDX, XRD, Brinell and Vickers hardness tests, Daimler-Benz Rockwell-C, microadhesive wear test (fixed ball type) and corrosion tests using potentiodynamic polarization. The TRD treatments were highly efficient for the production of uniform carbide layers with good adhesion to the substrates in all cast irons under study. Non-alloyed nodular cast iron presented the lowest thickness values for the layers produced from simple niobium and vanadium carbides, with an increase in these thicknesses with the addition of Cu and Cu-Ni alloys, with the exception of Mo. The layers achieved hardness above 2,300, 2,500 and 3,050 HV for the carbides of Nb, V and Nb-V, respectively. The wear resistance of the samples was increased from 5 to 35x in relation to the austempered substrates. The layers presented corrosion resistance far superior if compared to those of the substrates, indicating the great effectiveness of the TRD treatment for all the studied materials. The compounds, consisting of an optimized substrate and layers of high tribological performances, makes it highly suitable for severe conditions of use.

Keywords: Ductile cast irons. Vermicular cast irons. Thermo-diffusion treatment. Austempering. Wear. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática da transformação da ausferrita durante o tratamento de austêmpera. Contorno de grão (CG), ferrita acicular (α), austenita saturada (γ_{HC}) e austenita primária (γ_p).	22
Figura 2 - Representação esquemática da transformação da microestrutura para (a) ausferritas produzidas em baixas ou (b) altas temperaturas.	23
Figura 3 - Diagrama TTT esquemático para um ferro fundido nodular juntamente com uma curva esquemática de tratamento: (1) Austenitização; (2) Tratamento de austêmpera; (3-I) Estágio I; (3-II) Estágio II; (TAUS) Temperatura de austêmpera e (TAMB) Temperatura ambiente.	24
Figura 4 - Micrografias ópticas de ADIs austemperados a (a) 400, (b) 350 e (c) 300 °C, com tempo de tratamento de 128 minutos.	25
Figura 5 - Micrografia óptica típica dos ferros fundidos vermiculares.	26
Figura 6 - Relação entre os tipos de camadas produzidas em um aço de elevado teor de carbono, em banho de bórax, e as energias livres de formação de óxidos e de carbonetos do elemento adicionado.	28
Figura 7 - Valores de microdurezas Vickers de camadas de carbonetos produzidas por TRD em relação a outros processos de endurecimento superficial.	29
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura e análise de EDS por raios-X em linha da secção transversal de um AISI D2 após o tratamento TRD FeV a 1000 °C por 4h.	30
Figura 9 - Curva de polarização hipotética para um sistema que apresenta passivação com regiões anódica e catódica.	34
Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.	35
Figura 11 - Modelos do teste de indentação Rockwell C, VDI 3198.	40
Figura 12 - Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de desgastes microadesivos.	41
Figura 13 - Micrografias ópticas dos substratos dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD.	46
Figura 14 - Micrografias ópticas dos substratos de ferro fundido vermicular após o tratamento TRD.	48
Figura 15 - Ilustrações esquemáticas das secções transversais de um a) ferro fundido nodular e um b) ferro fundido vermicular após o tratamento TRD.	49

Figura 16 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbC.....	50
Figura 17 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-VC.....	51
Figura 18 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbVC.	52
Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da camada produzida no ferro fundido nodular Cu, tratamento TRD-VC seguido de resfriamento ao ar.....	53
Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura das interfaces/subcamadas produzidas no ferro fundido nodular Cu. As subcamadas são indicadas dentro das elipses em vermelho.	54
Figura 21 - EDS por raios-X pontual da subcamada e do substrato. Ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbC, seguido de resfriamento ao ar.	55
Figura 22 - EDS por raios-X pontual da subcamada e do substrato. Ferro fundido vermicular TRD-NbC e ferro fundido nodular sem elemento de liga TRD-VC e TRD-NbVC. Tratamentos TRD seguido de resfriamento ao ar.....	56
Figura 23 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-NbC.	58
Figura 24 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-VC.	59
Figura 25 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-NbVC.....	59
Figura 26 – EDS por raios-X em linha das secções transversais dos ferros fundidos nodulares ligados com Cu. Tratamentos (a) TRD-NbC, (b) TRD-VC e (c) TRD-NbVC.	61
Figura 27 - Mapeamentos químicos por meio de EDS por raios-X.....	62
Figura 28 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular sem elemento de liga. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera. As setas vermelhas indicam as durezas obtidas para a fase perlítica.	64
Figura 29 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.	64

Figura 30 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera. As setas vermelhas indicam as durezas obtidas para a fase ausferrítica.....	65
Figura 31 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni-Mo. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.....	65
Figura 32 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido vermicular. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.	65
Figura 33 - Difratogramas dos substratos após o tratamento TRD austêmpera direta.	67
Figura 34 - Difratogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular, após o tratamento TRD-NbC.	68
Figura 35 - Difratogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular após o tratamento TRD-VC.	69
Figura 36 - Difratogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular após o tratamento TRD-NbVC.	70
Figura 37 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbC seguido de resfriamento ao ar.	71
Figura 38 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbC seguido austêmpera direta.	72
Figura 39 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-VC seguido de resfriamento ao ar.	72
Figura 40 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-VC seguido de austêmpera direta.	73
Figura 41 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbVC seguido de resfriamento ao ar.....	73
Figura 42 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbVC seguido de austêmpera direta.....	74
Figura 43 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-NbC.	75
Figura 44 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-VC.	

.....	75
Figura 45 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-NbVC.	76
Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste do ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo austemperado, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas, amarelas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a dois e três corpos, respectivamente.	78
Figura 47 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de NbC, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a três corpos, respectivamente.	79
Figura 48 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de VC, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e amarelas indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a dois corpos, respectivamente.	80
Figura 49 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de NbVC ₂ , juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a três corpos, respectivamente.	81
Figura 50 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-NbC, bem como para os substratos.	82
Figura 51 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-VC, bem como para os substratos.	83
Figura 52 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-NbVC, bem como para os substratos.	83
Figura 53 - Micrografias eletrônicas de varreduras da região corroída no ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo austemperado.	85
Figura 54 - Micrografia eletrônica de varredura da região corroída no ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo TRD-NbC seguido de austêmpera direta.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas dos ferros fundidos nodulares e vermicular (% em peso).	45
Tabela 2 - Resultados obtidos para as análises de fluorescência de raios-X para o alumínio e ferros-liga utilizados nos banhos de tratamento TRD (% em peso).	45
Tabela 3 - Resultados dos ensaios de dureza Brinell (HB) para os ferros fundidos nodulares sem tratamento e austemperados.	48
Tabela 4 - EDS por raios-X pontual dos banhos de tratamentos TRD usados.	54
Tabela 5 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-NbC.	57
Tabela 6 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-VC.	57
Tabela 7 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-NbVC.	57
Tabela 8 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões das camadas produzidas nos ferros fundidos vermiculares por meio dos tratamentos TRD.	60
Tabela 9 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-NbC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.	62
Tabela 10 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-VC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.	63
Tabela 11 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-NbVC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.	63
Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização para os substratos austemperados e as camadas de carbonetos produzidas.	84

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1.	Ferros fundidos nodulares austemperados	21
2.2.	Ferros fundidos vermiculares	25
2.3.	Tratamento termorreativo de difusão (TRD)	27
2.4.	Desgaste	31
2.5.	Corrosão.....	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1.	Análises químicas	35
3.2.	Fluorescência de raios-X por dispersão de energia	36
3.3.	Tratamentos termorreativos de difusão	36
3.4.	Preparação metalográfica	37
3.5.	Microscopias óptica e eletrônica de varredura	37
3.6.	Ensaio de durezas	38
3.7.	Difração de raios-X.....	39
3.8.	Ensaio de adesividade das camadas – VDI 3198	39
3.9.	Ensaio de desgaste microadesivos	40
3.10.	Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	Análises químicas	45
4.2.	Fluorescência de raios-X por dispersão de energia	45
4.3.	Caracterização dos substratos – Ferros fundidos nodulares.....	46
4.4.	Caracterização dos substratos – Ferro fundido vermicular	48
4.5.	Caracterização das secções transversais das camadas produzidas .	49
4.6.	Ensaio de microdureza Vickers	62
4.7.	Difração de raios-X.....	66

4.8.	Ensaio de adesividade das camadas – VDI 319.....	71
4.9.	Ensaio de desgaste microadesivos.....	74
4.10.	Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica.....	82
5.	CONCLUSÕES.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91
	ANEXO.....	99

1. INTRODUÇÃO

O desgaste dos equipamentos nos processos industriais constitui-se num dos principais problemas encontrados nos processos de fabricação, bem como no uso dos produtos resultantes. Adicionalmente, o processo de corrosão, que pode ocorrer em várias condições de trabalho, individualmente ou em conjunto com o desgaste, reduz as propriedades superficiais agravando ainda mais a perda de material. Devido a isso, dedicou-se um grande esforço científico e técnico no desenvolvimento de camadas ou revestimentos com desempenhos superiores aos dos substratos, que se constitui numa das formas mais versáteis para melhorar o desempenho ao desgaste e à corrosão, obtendo-se assim componentes que apresentam bom desempenho superficial, aliado as propriedades mecânicas do substrato.

Entre os materiais utilizados na indústria metal-mecânica, os ferros fundidos nodulares se destacam pelo baixo custo e possibilidade de serem submetidos a tratamentos térmicos para um aumento significativo de suas propriedades. Dentre os tratamentos disponíveis, destaca-se o de austêmpera, resultando daí os ferros fundidos dúcteis austemperados (*Austempered Ductile Iron - ADI*), que apresentam boa combinação de propriedades mecânicas, tais como dureza, resistência e tenacidade, além de uma boa relação resistência/peso, o que os torna um potencial substituto econômico para componentes de aços forjados em diversas aplicações mecânicas. Outro tipo de ferro fundido com grande potencial de uso, devido as suas boas características de fadiga térmica, principalmente em blocos de motores, é o ferro fundido vermicular.

Os desempenhos dos ferros fundidos nodulares e vermiculares podem ser melhorados ainda mais pela produção de vários tipos de camadas superficiais com características superiores às do substrato. Dentre os processos disponíveis, destacam-se os tratamentos termoquímicos realizados em banhos de sal. Adicionalmente, existe a possibilidade da realização da austêmpera diretamente a partir da temperatura do tratamento termoquímico, o que pode resultar numa economia significativa. O objetivo dessa técnica de tratamento direto é a produção direta de uma camada com excelentes propriedades em um substrato austemperado, sem a necessidade de reaquecimento posterior.

Entre os processos disponíveis para a obtenção de camadas de durezas elevadas, destaca-se o tratamento termorreativo de difusão (TRD) pelo elevado nível de dureza alcançado (até 3500 HV), muito superior ao obtido com a maioria dos demais tratamentos termoquímicos tradicionais, tais como a cementação (900 HV), a nitretação (1300 HV) ou a boretação (1800-2100 HV). Isso resulta numa superfície de elevada dureza, resistente ao desgaste e à corrosão, juntamente com um substrato austemperado com boa resistência mecânica.

Os tratamentos TRD são utilizados para produzir camadas de NbC, VC e Cr-C em substratos ferrosos que contenham carbono acima de 0,3% em sua composição. Neste processo, elementos como nióbio, vanádio, cromo ou uma mistura deles, adicionados no banho de bórax, combinam-se quimicamente com o carbono do substrato, produzindo camadas de carbonetos. O tratamento TRD produz camadas com durezas similares as dos revestimentos obtidos por PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*), em termos de aplicações industriais, com a vantagem de produzir camadas mais espessas e o processo utilizar equipamentos simples e de baixo custo.

O objetivo do presente estudo consistiu na produção de camadas de carbonetos por difusão termorreativa em ferros fundidos nodulares ligados e vermicular, avaliando-se as características tribológicas e resistências à corrosão das mesmas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ferros fundidos nodulares austemperados

Ferros fundidos nodulares contém entre 3,2 e 3,8% em peso de carbono e 2,0 e 2,8% em peso de silício. As proporções de manganês e enxofre são inferiores a 0,50 e 0,02% em peso, respectivamente. Com a adição de cério e/ou magnésio (0,5% em peso) no metal fundido pouco antes do processo de vazamento, torna-se possível obter a grafita na forma de nódulos, decorrendo daí a designação ferro fundido nodular. Os ferros fundidos nodulares apresentam boa ductilidade e maiores resistência à tração, ao impacto e à fadiga, em comparação com os demais ferros fundidos, uma vez que a grafita na forma esférica não atua como concentrador de tensões. Outras características desses materiais é a alta capacidade de absorção de vibrações, além de boa resistência ao desgaste e custo relativamente baixo [1–3]. Como exemplos de aplicações destacam-se a produção de componentes nas indústrias automobilística (cames, pistões, cilindros e engrenagens) e de mineração (bombas de lama e moinhos de bolas) [2–7].

Os ferros fundidos nodulares podem ser submetidos a tratamentos térmicos de normalização, austêmpera e têmpera. Esses tratamentos em conjunto com adição de elementos de liga podem modificar as matrizes e suas propriedades mecânicas [2,8–11].

Os ferros fundidos nodulares austemperados (*Austempered Ductile Iron - ADI*) são produzidos a partir da austenitização do ferro fundido nodular, acima de 850 °C, seguido por resfriamento em banho de sal entre 230 e 400 °C. Devido à alta concentração de carbono e silício, a transformação da austenita durante o processo de austêmpera é diferente da que ocorre nesse tipo de tratamento quando realizado em aços carbono [11–13].

Durante a austêmpera placas de ferrita (α) nucleiam e crescem nos contornos de grãos de austenita primária (γ_p), sendo separadas por finas camadas de austenita saturada de carbono ($\gamma_{High Carbon} - HC$). Com o decorrer do tempo ocorre a saturação de carbono na austenita e a difusão do carbono torna-se mais difícil, sendo o crescimento das placas interrompido. A austenita remanescente torna-se estável e o material pode ser resfriado até a temperatura ambiente, sem a formação de martensita. O resultado do tratamento é uma microestrutura constituída por austenita

retida e ferrita acicular, denominada ausferrita. Esse procedimento é conhecido como Estágio I e está ilustrado na Figura 1 [5,12,14–19].

Figura 1 - Ilustração esquemática da transformação da ausferrita durante o tratamento de austêmpera. Contorno de grão (CG), ferrita acicular (α), austenita saturada (γ_{HC}) e austenita primária (γ_P).

Fonte: Adaptado de [19].

Períodos de tempos prolongados em banhos de austêmpera provocam a decomposição da austenita de alto carbono em ferrita e carbonetos do tipo ϵ (épsilon). A microestrutura bainítica é o resultado desse processo, que é conhecido como Estágio II, e é prejudicial para as propriedades mecânicas do ADI, devendo ser evitado. Os Estágios I e II podem ser resumidos da seguinte maneira: Estágio I: austenita primária (γ_P) $\rightarrow$ ferrita (α) + austenita estável de elevado teor de carbono (γ_{HC}) = ausferrita. Estágio II: austenita estável de elevado teor de carbono (γ_{HC}) $\rightarrow$ ferrita (α) + carbonetos ϵ = bainita [5,12,14–19].

O período de tempo entre o fim do primeiro estágio e o início do segundo é denominado janela de processo. A janela de processo de um ADI pode ser determinada pela concentração de austenita retida ou de carbono na austenita. Esses dados podem ser obtidos por meio de análise de difração de raios-X. A variação da dureza do material também pode ser utilizada. Compreender as variáveis que modificam a janela de processo é muito importante para obtenção de uma microestrutura com as propriedades desejadas. São consideradas variáveis da janela de processamento dos ADIs as temperaturas de austenitização e de austêmpera (a janela de processo da ausferrita formada em baixas temperaturas de tratamento é menor que a formada em altas temperaturas), composição química e a microestrutura do ferro fundido no estado bruto de fundição [20–22].

Na Figura 2 são representados os estágios de formação da ausferrita, juntamente com a janela de processamento. Verifica-se que no decorrer do tempo, a quantidade de ferrita acicular e austenita retida aumentam simultaneamente até atingir um patamar (Estágio I). A janela de processamento é o tempo que a ferrita e a austenita retida se mantêm constantes. Após determinado período de tempo a janela termina e começa a precipitação de carbonetos na microestrutura a partir da austenita retida, fragilizando o material (Estágio II) [20].

Figura 2 - Representação esquemática da transformação da microestrutura para (a) ausferritas produzidas em baixas ou (b) altas temperaturas.

Fonte: Adaptado de [20].

Na Figura 3 apresenta-se um diagrama Temperatura, Tempo-Transformação (TTT) esquemático para um ferro fundido nodular, juntamente com uma curva esquemática do tratamento de austêmpera que pode ser resumida da seguinte maneira: a peça é aquecida até sua temperatura de austenitização, que depende da composição química do ferro fundido. O material é mantido nessa condição até sua microestrutura se transformar em austenita saturada de carbono (ponto 1). A peça é resfriada até a temperatura de austêmpera em banho de sal (ponto 2) e mantida o tempo suficiente para a austenita se transformar em ausferrita. Após a transformação, a peça é retirada do banho de sal e resfriada ao ar, evitando a

precipitação de carbonetos indesejados (ponto 3-I). Caso o material permanecesse no banho de sal, ocorreria a formação da bainita (Ponto 3-II) [14].

Figura 3 - Diagrama TTT esquemático para um ferro fundido nodular juntamente com uma curva esquemática de tratamento: (1) Austenitização; (2) Tratamento de austêmpera; (3-I) Estágio I; (3-II) Estágio II; (TAUS) Temperatura de austêmpera e (TAMB) Temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado de [14].

Apresenta-se na Figura 4 as micrografias ópticas de ADIs austemperados a 300, 350 e 400 °C. O tratamento a 300 °C proporcionou estrutura mais refinada do que as obtidas a 350 e 400 °C. Temperaturas de austêmpera inferiores proporcionam microestruturas ausferríticas mais refinadas, uma vez que quanto menor a temperatura de austêmpera, maior é o resfriamento da austenita primária e menor a taxa de difusão de carbono, favorecendo a nucleação das placas de ferrita ao invés de seu crescimento (ausferrita refinada). Efeito contrário ocorre para a maior temperatura de austêmpera, onde a taxa de difusão de carbono é maior, favorecendo o seu crescimento (ausferrita grosseira) [14,21,23–28].

Figura 4 - Micrografias ópticas de ADIs austemperados a (a) 400, (b) 350 e (c) 300 °C, com tempo de tratamento de 128 minutos.

Fonte: Adaptado de [14].

A adição de elementos de liga tais como cobre, níquel e molibdênio retardam o fim da transformação da ausferrita, permitindo mais tempo para o crescimento de grãos. Quanto maior o teor desses elementos (combinados ou não), maior a tendência de formar microestruturas grosseiras, mesmo em menores temperaturas [21].

Os ADIs vêm despertando o interesse dos pesquisadores e indústrias metalúrgicas por apresentarem uma combinação de custos inferiores aliado a boas propriedades mecânicas. Devido à associação dessas duas características, os ADIs tornaram-se um potencial substituto econômico para componentes de aço forjado em diversas aplicações estruturais. As indústrias onde estes materiais são usados incluem: automotivo, agrícola, ferroviário, militar e construção [5,12–14,23,29–33].

2.2. Ferros fundidos vermiculares

Ferros fundidos vermiculares são produzidos de maneira similar aos ferros fundidos nodulares, porém, com menor adição de inoculantes (0,01 a 0,02% em peso) que podem ser magnésio e/ou cério. Também são adicionados durante sua fundição elementos para modificar a morfologia da grafita, como esferoidizantes (magnésio, cálcio ou metais de terras raras) e anti-esferoidizantes (titânio, alumínio).

Esses elementos devem ser bem controladas, a fim de obter uma microestrutura contendo grafita nas formas de veios compactados e nódulos (1 a 20%) [34,35].

Quando comparados aos ferros fundidos cinzentos, os ferros fundidos vermiculares apresentam a grafita no formato de veios mais curtos e espessos, além de possuírem contornos arredondados. Como as partículas de grafita apresentam morfologia vermicular, decorre daí a designação de ferro fundido vermicular. A superfície irregular, faz com que os veios apresentem uma forte adesão com a matriz [34–36].

Esses materiais possuem maiores resistência e ductilidade que os ferros fundidos cinzentos e melhores propriedades de amortecimento, condutividade e fadiga térmica do que os ferros fundidos nodulares, além de possuírem baixo custo de fabricação e excelentes propriedades de fundição. Essas propriedades fazem dos ferros fundidos vermiculares materiais promissores para aplicações industriais, destacando-se a fabricação de componentes de motores a Diesel, especialmente no bloco do motor e cabeçotes, outros componentes são coletores de escape, estribos, componentes de freio, carcaças de bombas e suportes [35–39].

A micrografia óptica típica dos ferros fundidos vermiculares na condição bruto de solidificação (fundição) é apresentada na Figura 5. Observa-se microestruturas perlíticas com pequenas regiões ferríticas, juntamente com a grafita no formato de veios alongados [40].

Figura 5 - Micrografia óptica típica dos ferros fundidos vermiculares.

Fonte: Adaptado de [40].

2.3. Tratamento termorreativo de difusão (TRD)

O desempenho de peças e componentes podem ser melhorados significativamente pela produção de camadas superficiais com características tribológicas superiores. Entre os processos de tratamentos superficiais que produzem revestimentos de carbonetos de elevada dureza, resistentes ao desgaste e à corrosão, existem três que se destacam pela sua eficiência e aplicações: *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *Physical Vapor Deposition* (PVD) e o tratamento termorreativo de difusão (TRD), que pode ser realizado em banhos de sal, meio sólido ou leito fluidizado [41–45].

O processo TRD por imersão em banho de sal foi desenvolvido pela Toyota Motor Corp. na década de 1970 no Japão, especificamente para resolver problemas relacionados ao desgaste em aços. O método utiliza bórax (borato de sódio – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) fundido com adições de elementos na forma de pó para a formação de carbonetos. Esses elementos são introduzidos no banho como ferros-liga ou óxidos, sendo também necessário a adição de um agente redutor como B_4C ou alumínio. Os elementos de formação de carbonetos se combinam com o carbono do substrato para a produção de camadas de elevadas durezas (o substrato deve possuir teor de carbono superior a 0,3% em peso para produção de carbonetos). Uma vez que o crescimento das camadas é dependente da difusão de carbono, o processo requer temperaturas relativamente elevadas, entre 800 e 1250 °C, com tempos de tratamentos que variam entre 10 minutos e 12 horas. A temperatura do banho pode ser selecionada para corresponder à temperatura de austenitização do substrato, o que permite a peça ser temperada ou austemperada diretamente após o tratamento [41–47].

O tipo de camada produzida pode ser previsto considerando-se as energias livres de formação de carboneto e de óxido relativas ao elemento dissolvido. Na Figura 6 apresenta-se um gráfico com a relação entre as energias livres de formação de elementos adicionados a um banho de bórax e os tipos de camadas obtidas em um aço carbono a 1000 °C [41].

Figura 6 - Relação entre os tipos de camadas produzidas em um aço de elevado teor de carbono, em banho de bórax, e as energias livres de formação de óxidos e de carbonetos do elemento adicionado.

Fonte: Adaptado de [41].

Entre os elementos utilizados nos banhos de sal, cromo, vanádio e nióbio são considerados bons aditivos para produção de camadas, uma vez que apresentam baixas energias livres para produção de carbonetos, juntamente com energias livres de formação de óxido superiores as do B_2O_3 . Outros elementos como manganês, tântalo e titânio possuem energias livres de formação de carbonetos e de óxidos relativamente baixas, fazendo com que ocorra a reação de redução do B_2O_3 , com uma natural dissociação dos átomos de boro, permitindo a formação de boretos e carbonetos. Se o elemento dissolvido possuir elevadas energias livres de formação de óxido e de carboneto, não ocorre a formação de camada, é o caso para o níquel, cobalto, tungstênio e molibdênio [41].

As camadas produzidas por tratamentos TRD, que possuem espessuras de cerca de 5 a 15 μm , tem aplicações semelhantes as dos revestimentos produzidos pelo CVD ou PVD. Em comparação, apresenta-se na Figura 7 os valores de microdureza Vickers obtidos para camadas produzidas por diferentes tratamentos superficiais. Nota-se que as camadas de carbonetos de nióbio (NbC) e de vanádio (VC) obtidas por tratamentos TRD apresentam durezas similares às do TiC obtidos por CVD e PVD, sendo que o processo TRD envolve equipamentos relativamente mais simples (sem necessidade de vácuo ou atmosfera controlada), o que o torna um

processo de baixo custo, aliado a facilidade de operação [41–45].

Figura 7 - Valores de microdurezas Vickers de camadas de carbonetos produzidas por TRD em relação a outros processos de endurecimento superficial.

Fonte: Adaptado de [44].

Recentemente, foram desenvolvidos banhos de sal contendo mais de um tipo de elemento formador de carboneto. Em uma das pesquisas, foram realizados tratamentos TRD em amostras de AISI H13. Os banhos de bórax foram produzidos com as adições de alumínio, ferro-vanádio e ferro-nióbio. O tratamento foi realizado a 1020 °C por 2 horas, sendo obtidas camadas de carbonetos compostos, do tipo NbVC₂, com espessuras próximas a 9 µm e valores de durezas igual a 3600 HV. Também houve um aumento significativo na resistência à corrosão [48].

Outros pesquisadores investigaram a influência da adição de ferro-cromo e ferro-nióbio em um banho de bórax e alumínio. Os tratamentos TRD foram realizados em um AISI D2 a 1020 °C por 2 horas. Foram obtidas camadas com espessuras próximas a 15 µm e valores de durezas de 2700 HV. Este aumento na dureza é atribuído à presença de três carbonetos diferentes com diferentes estruturas cristalinas: cúbica (NbC e Cr₂₃C₆) e ortorrômbica de face centrada (Cr₇C₃), bem como a incorporação de átomos com tamanhos diferentes [49].

As camadas de carbonetos são formadas conforme mostrado nos três estágios seguintes [42]:

(Estágio 1). Elementos formadores de carbonetos se dissolvem no banho de bórax a partir de pós adicionados;

(Estágio 2). Carbono do substrato combina-se com o elemento de formação, para produzir uma camada de carboneto na superfície;

(Estágio 3). Por difusão, a camada se forma na superfície a partir da reação entre os elementos que formam os carbonetos e os átomos de carbono, sucessivamente fornecidos a partir do substrato.

Na Figura 8 é mostrada a camada de carboneto produzida em um AISI D2 por meio do tratamento TRD em banho de bórax contendo ferro-vanádio e alumínio, juntamente com sua análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por raios-X em linha [50].

Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura e análise de EDS por raios-X em linha da secção transversal de um AISI D2 após o tratamento TRD FeV a 1000 °C por 4h.

Fonte: Adaptado de [50].

Verificou-se que a camada produzida apresenta elevados teores de vanádio e carbono, o que possibilita afirmar a presença de carbonetos de vanádio. Na interface camada/substrato foi observado uma diminuição acentuada de ambos elementos, juntamente com um grande aumento do teor de ferro. O autor observou que não ocorreu difusão entre os átomos de vanádio e ferro, o que pode justificar a

formação da camada sem zona de transição [50].

A espessura da camada de carbonetos pode variar com o tempo e temperatura de tratamento. A difusão da camada é controlada pela taxa de crescimento (cinética) que pode ser dividida em dois estágios. O primeiro estágio obedece a uma equação parabólica (Equação 1), na qual x é a espessura da camada, t é o tempo e K é o coeficiente de difusão. O segundo estágio é caracterizado por uma reta (Equação 2), onde K' é o coeficiente angular da reta. Quanto mais elevada for a temperatura de tratamento e/ou maior for o tempo de permanência, maior será a espessura da camada de carbonetos [45,51–55].

$$x^2 = t.K \quad \text{Equação 1}$$

$$x = K'.t+b \quad \text{Equação 2}$$

Os tratamentos TRD podem ser utilizados para produção de camadas em diversas peças e componentes industriais, onde o uso em situações em que o desgaste e a corrosão podem causar danos. Entre suas aplicações destacam-se: Moldes de aços ferramenta usados para forjamento ou estampagem de chapa (conformação mecânica); peças de equipamentos utilizados para o processamento de materiais não metálicos (borracha, plásticos, cerâmicas, papéis, madeira, vidro e fibras sintéticas) e; partes de alguns componentes utilizados em automóveis, motocicletas e bicicletas [47].

2.4. Desgaste

Pesquisas realizadas pelo governo dos EUA demonstraram que os gastos com o atrito, desgaste e erosão, representam cerca de 10% do Produto Interno Bruto (PIB) do país. O atrito é a principal causa do desgaste e dissipação de energia. O desgaste, por sua vez, é responsável pela perda de material e de desempenho mecânico, sendo que qualquer redução desse fator pode resultar em economias consideráveis, que vão desde aparelhos domésticos até naves espaciais [56–58].

Em alguns casos, esses fenômenos da tribologia são fatores limitantes, ou seja, o atrito, desgaste ou erosão limitam o desempenho em um processo,

dispositivo, máquina, etc. Por exemplo, o desgaste da cabeça da broca é o fator limitante na perfuração de petróleo, gás ou poços de água. A ferramenta pode durar apenas 100 metros e necessitar substituição, assim como os freios de automóveis, que possuem uma vida útil inferior a 30.000 km [58].

De modo geral, desgaste pode ser definido como remoção de material ou danos a uma superfície sólida, devido a repetidos movimentos mecânicos desta superfície em contato com outra ou com outra substância (processos químicos). O maior desafio de resolver um problema envolvendo desgaste consiste em antecipar o(s) tipo(s) de desgaste(s) a que os componentes serão submetidos. Portanto, é importante compreender o mecanismo pelo qual ele ocorre, em cada caso. Existem vários diferentes tipos de desgaste e cada um requer uma abordagem diferente para sua redução. Os principais tipos de desgaste são: abrasivo, adesivo, ocorrendo também a fadiga de superfície e a reação triboquímica. Eles podem atuar de forma individual ou conjunta [56–59].

Desgaste Adesivo: Em escala microscópica, em qualquer superfície, por mais lisa e polida que esteja, existem asperezas topográficas, que consistem de vários picos e vales. Caso tais superfícies sejam colocadas em contato e um esforço seja realizado para deslizar uma superfície sobre a outra, uma força contrária e de mesma intensidade tenta impedir o deslocamento. Essa força é gerada pela deformação plástica quando as asperezas aderem-se devido a soldagens localizadas (ligações adesivas), ficando altamente tensionadas quando as superfícies são forçadas a deslizar. Com o deslizamento relativo, a fratura ocorre nos pontos mais fracos (força de cisalhamento) dando continuidade ao movimento das partes [56–59]. Desgaste adesivo é descrito como a formação e a quebra dessas ligações adesivas interfaciais, transferindo material de uma para outra durante o movimento relativo. Engrenagens, eixos, cames, pistões, mancais e ferramentas de corte são exemplos de componentes que podem sofrer com esse tipo de desgaste. Em escala industrial, o desgaste adesivo é responsável por 15% das perdas e danos em máquinas e equipamentos [56–59].

Desgaste Abrasivo: A abrasão é a perda progressiva de material de uma superfície sólida causada por deslizamento relativo em contato forçado com partículas ou protuberâncias afiadas e/ou duras, e pode ser classificada como a dois ou três corpos. No tipo a dois corpos, as partículas abrasivas agem como elementos de interface entre as superfícies em contato. No abrasivo a três corpos, as partículas

abrasivas movimentam-se livremente entre as superfícies dos materiais. A remoção de material pode ocorrer mediante ao processo de riscamento (ex.: processo de microcorte) ou sulcamento [56–59]. As despesas geradas pelo desgaste abrasivo são consideradas muito altas, estima-se que a abrasão represente de 1 a 4% do PIB de uma nação industrializada. O efeito da abrasão é evidente nas áreas industriais de agricultura, mineração, metalúrgica e, principalmente, onde sujeira, rocha e minerais são manipulados [56–59].

2.5. Corrosão

Corrosão é o ataque destrutivo de um material por meio de reação com o seu ambiente. Sua ação pode provocar desperdícios de recursos valiosos, custos de manutenção, perda ou a contaminação do produto, redução de eficiência, além de colocar em risco a segurança e impedir o progresso tecnológico. A corrosão pode ser controlada quando se compreende os mecanismos de corrosão, pela utilização de materiais resistentes à corrosão e por meio de sistemas de proteção, dispositivos e tratamentos [60].

Alguns ensaios podem indicar o comportamento corrosivo dos materiais em determinados ambientes. Dentre eles, a polarização potenciodinâmica apresenta os dados eletroquímicos de corrosão em um formato padrão, sendo alguns desses parâmetros: transferência de carga, passivação, densidade da corrente de corrosão e propriedades de transporte de massa [61]. Na Figura 9 apresenta-se uma ilustração de uma curva de polarização potenciodinâmica esquemática para um material que apresenta comportamento ativo-passivo, no qual verifica-se as várias regiões utilizadas na discussão de um ensaio de corrosão eletroquímica [60,62,63].

Figura 9 - Curva de polarização hipotética para um sistema que apresenta passivação com regiões anódica e catódica.

Fonte: Adaptado de [62].

Entre os ambientes corrosivos, a água do mar é considerada por muitos especialistas como o meio corrosivo mais importante na natureza. Com base nisso, ensaios de corrosão por meio de polarização potenciodinâmica têm sido realizados com o uso de uma solução aerada de NaCl a 3,5% como eletrólito. Essa solução simula o comportamento de corrosão em ambiente marinho. Plataformas de produção de gás e petróleo, instalações costeiras e usinas nucleares, convivem diariamente com a corrosão proveniente da água do mar [60].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados quatro ferros fundidos nodulares perlíticos: um não ligado e outros três ligados com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo, respectivamente; e um ferro fundido vermicular. Na Figura 10 apresenta-se o fluxograma dos procedimentos experimentais.

Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

Fonte: Próprio autor.

3.1. Análises químicas

As composições químicas dos ferros fundidos nodulares e vermicular foram determinadas por via úmida, no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da EESC/USP. Foram realizadas três análises para obtenção dos valores médios para cada elemento químico.

3.2. Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

A fluorescência de raios-X foi realizada para os ferros-ligas (ferro-nióbio e ferro-vanádio) e para o alumínio, materiais utilizados para a produção do banho do tratamento TRD. As análises foram realizadas no equipamento da marca Bruker, modelo EDX-720, no Laboratório de Tribologia e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica (SEM) da EESC/USP. Foram realizadas três análises para obtenção das médias de cada elemento químico.

3.3. Tratamentos termorreativos de difusão

Foram realizados tratamentos termorreativos de difusão (TRD) em quatro composições de ferros fundidos nodulares (dimensões de 30x20x5 mm) e em uma de ferro fundido vermicular (dimensões de 40x10x5 mm). Os componentes usados para a produção dos banhos de sal foram bórax (borato de sódio: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ferro-nióbio, ferro-vanádio e alumínio. Cada banho de sal utilizado para o tratamento TRD foi composto de 81%p bórax, 16%p ferro-liga (ferro-nióbio e/ou ferro-vanádio) e 3%p alumínio. Os ferros-liga foram adicionados aos banhos em forma de pó, com tamanho de partículas inferiores a 45 μm . A temperatura usada nos tratamentos foi de 1000 °C com tempo de permanência de 2 horas.

O bórax foi fundido em um cadinho de aço inoxidável AISI 316 (composição nominal: 16,00%Cr; 10,00%Ni; 2,50%Mo; 2,00%Mn; 1,00%Si; 0,08%C e %Fe – balanço), dimensões Ø 80 mm por 120 mm de comprimento, na temperatura de 900 °C, sendo os ferros-liga e alumínio adicionados gradualmente. Para homogeneização do banho foi usada uma haste de aço carbono com constante agitação, para uma melhor dissolução dos aditivos.

As amostras, previamente aos tratamentos, foram lixadas em lixas de SiC até a grana de 400 mesh e limpadas em banho ultrassônico com álcool etílico. Cinco amostras foram colocadas por vez no banho de sal, sendo posicionadas equidistantes. Os tratamentos foram realizados em um forno do tipo “poço” com aquecimento por resistência elétrica. Um controlador de temperatura marca Flyever, modelo FE50RP calibrado com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um termopar do tipo “K” (cromel/alumel) também foram usados no processo.

Para o tratamento de austêmpera foi utilizado o sal AS-220, produzido

pela empresa Durferrit do Brasil Química Ltda. As condições para os tratamentos de austêmpera foram, temperatura de 300 °C com tempo de permanência no banho de 4 horas. O sal de austêmpera foi depositado e fundido em um cadinho de aço inoxidável AISI 316 nas dimensões Ø 110 mm por 160 mm de comprimento.

Para análise dos substratos, as camadas de carbonetos foram removidas por meio de usinagem em uma retífica plana, com rebolo de diamante e arrefecida com fluido de corte. Foi removido 1 decímetro da superfície de cada amostra. Este método permite estudar o comportamento do substrato após o tratamento de TRD, uma vez que as condições de tratamento termoquímico e o arraste do bórax na amostra para o banho de austêmpera podem influenciar na microestrutura dos materiais tratados.

3.4. Preparação metalográfica

A preparação metalográfica realizada no Laboratório de Análises Metalográficas do SMM da EESC/USP, seguiu os procedimentos convencionais de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

O corte foi realizado de maneira perpendicular à superfície tratada das amostras, foi utilizado um *cut-off* com disco abrasivo de diamante a 300 RPM, seguido de embutimento a quente com baquelite de retenção de bordas, desbaste em lixas d'água de SiC até a grana de 1500 mesh e polimento com soluções aquosas de alumina 1, 0,25 e 0,05 µm. Após o polimento as amostras foram limpas em banho com álcool etílico em equipamento ultrassônico. Para finalizar a preparação metalográfica, foi realizado o ataque químico com Nital 2% (solução de 98% de álcool etílico e 2% de ácido nítrico).

3.5. Microscopias óptica e eletrônica de varredura

Após o processo metalográfico, as secções transversais das camadas produzidas foram analisadas por meio de microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), bem como espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por raios-X.

As análises ópticas (MO) foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Superfícies do SMM da EESC/USP. Foram utilizados um microscópio óptico de luz

refletida marca Carl Zeiss, modelo Axiotech com câmera integrada. Utilizou-se a técnica de contraste de interferência diferencial, para a caracterização das camadas e seus respectivos substratos. As medições das espessuras das camadas produzidas foram realizadas nas micrografias obtidas. Foram efetuadas um total de dez medições em três micrografias diferentes, para a obtenção de uma média e desvio padrão.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do SMM da EESC/USP, utilizando-se o equipamento da marca FEI, modelo INSPECT F50, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por raios-X.

As imagens foram obtidas nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As análises de EDS por raios-X, pontual e varredura em linha (perpendicular ao crescimento da camada e em direção ao substrato), foram realizadas para determinação qualitativa da composição das camadas formadas. No caso das camadas produzidas por meio do tratamento TRD NbVC, foi realizado o mapeamento químico por EDS.

3.6. Ensaios de durezas

Foram realizados dois tipos de ensaios de dureza, Brinell nos substratos dos ferros fundidos e microdureza Vickers nas camadas de carbonetos. Para os dois casos foram realizados um total de 20 medições em cada material, para obtenção das médias e desvios padrões. O ensaio Brinell foi realizado em um durômetro da Otto Wolpert-Werke, modelo Dia Testor 2 Rc, do Laboratório de Ensaios Mecânicos do SMM da EESC/USP. Foram usados um penetrador de esfera de aço temperado de Ø 2,5 mm e carga de 187,5 kgf. Foi analisado o conjunto (matriz e grafitas) dos ferros fundidos nodulares e vermicular para a obtenção de uma dureza média representativa. As medidas de microdurezas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Superfícies do SMM da EESC/USP em um microdurômetro da marca Buehler, modelo 1600-6300, utilizando-se uma carga de 0,5 N (50 gf) a fim de analisar a dureza média da camada produzida, bem como a obtenção dos perfis de durezas (camada de carbonetos juntamente com o substrato).

3.7. Difração de raios-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX) para identificação das fases e compostos presentes, as varreduras foram realizadas nas superfícies e substratos das amostras tratadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia de Pequenas Moléculas no IFSC/USP. O difratômetro utilizado foi produzido pela Rigaku Corporation, modelo ROTAFLEX RU-200B, equipado com um tubo de radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$), e monocromador de grafite. As técnicas de varredura normal ($2^\circ/\text{min}$ - 2θ variando de 20 a 110°) e varredura de incidência rasante ($1^\circ/\text{min}$ - 2θ variando de 20 a 120°) foram utilizadas para caracterizar os substratos e as camadas, respectivamente. As fases e compostos presentes foram identificadas com o auxílio do banco de dados CRYSTMET – The Metals Database (version 5.8.0), contido na Base de Estruturas Cristalinas do portal de periódicos da CAPES. As fichas cristalográficas utilizadas foram: Ferro gama (γ) ID 29059, ferro alfa (α) ID 573204, grafita ID 131356, carboneto de nióbio (NbC) ID 20073, carboneto de vanádio (VC) ID 33478 e carboneto de nióbio e vanádio (NbVC_2) ID 37916.

Os difratogramas obtidos para os substratos foram plotados em gráficos separados para uma melhor visualização dos picos com suas respectivas intensidades. Os padrões obtidos para as camadas produzidas foram plotados com intensidades relativas, em referência ao pico mais intenso de cada difratograma, dessa maneira é possível comparar as camadas com mesma composição para diferentes substratos.

3.8. Ensaio de adesividade das camadas – VDI 3198

O ensaio de adesividade de camada Daimler-Benz Rockwell C, descrito na norma VDI 3198 (*Verein Deutscher Ingenieure Normen*) [64–67], foi realizado de modo qualitativo. O ensaio consiste na realização de uma indentação Rockwell C (150 kgf) perpendicular à camada produzida, em seguida a impressão é visualizada por meio de microscopia óptica, sendo analisada as microtrincas ou delaminações resultantes. Os princípios do ensaio são apresentados na Figura 11. Foi utilizado um durômetro marca Leco modelo RT-240 com penetrador cônico de diamante, do Laboratório de Ensaio Mecânicos do SMM da EESC/USP. Foram realizadas 5

impressões em cada camada produzida, sendo obtida uma micrografia óptica da impressão mais representativa. O microscópio óptico marca Carl Zeiss, modelo Axiotech com câmera integrada (SMM – EESC/USP) foi utilizado para captação das imagens. Utilizou-se a técnica de contraste de interferência diferencial, para a caracterização das impressões.

Figura 11 - Modelos do teste de indentação Rockwell C, VDI 3198.

Fonte: Adaptado de [64].

3.9. Ensaios de desgaste microadesivos

As resistências aos desgastes adesivos, tanto das camadas quanto dos substratos, foram avaliadas por meio do ensaio de desgaste microadesivo do tipo *calotest* com esfera fixa, como descrito em [46,68–70]. O equipamento foi construído e instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies do SMM da EESC/USP, sendo mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de desgastes microadesivos.

Fonte: Próprio autor.

Usou-se uma esfera de aço AISI 52100 (composição nominal: 1,45%Cr; 1,00%C; 0,35%Mn; 0,25%Si e %Fe - balanço), temperado, com Ø 25,4 mm e 60 HRC de dureza, girando a 400 RPM e uma carga de 8,7 N contra a amostra. Para obtenção das curvas de volumes removidos em função das distâncias percorridas, cada amostra foi ensaiada com tempos de 5, 10, 20 e 40 minutos (equivalentes a 160, 320, 640 e 1280 metros de distâncias percorridas). Cada ensaio foi realizado em triplicata em cada amostra, para obtenção do volume removido médio e respectivo desvio padrão. Os ensaios de desgaste foram realizados a 26 °C e umidade relativa de 60%, sob atrito de deslizamento a seco (no ar e sem lubrificação), para evitar que qualquer elemento interfacial influenciasse no efeito das características microestruturais.

O ensaio produz uma região desgastada em forma de calota, sendo seu diâmetro médio usado para a obtenção do volume desgastado segundo a Equação 3, onde, V : volume removido; d : diâmetro médio da calota formada e R : raio da esfera, 12,7 mm. Essa equação somente é válida quando a camada não é perfurada durante o ensaio [46,68–70].

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad \text{para } d \ll R$$

Equação 3

Para a realização desse ensaio, as superfícies das amostras foram preparadas em lixas d'água de SiC com granas de 600 até 1500 mesh, polidas em solução aquosa de alumina 0,25 μm e limpadas em banho ultrassônico com álcool etílico. Esse procedimento foi realizado para garantir que todas as amostras apresentassem as superfícies nas mesmas condições, além de permitir uma melhor visualização dos resultados obtidos.

Após os ensaios as amostras foram limpadas em um banho ultrassônico com álcool etílico, para a remoção de resíduos decorrentes do desgaste. Em seguida as calotas foram observadas no microscópio óptico marca Carl Zeiss, modelo Axiotech com câmera integrada (SMM – EESC/USP), para medição de seus diâmetros. Após os cálculos dos volumes removidos, para todos os tempos de ensaio, as curvas de desgaste foram obtidas plotando-se em gráficos os volumes removidos médios e desvios padrões (mm^3), em função das distâncias percorridas (m). Os mecanismos de desgaste foram analisados por meio do microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo INSPECT F50, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por raios-X (SMM – EESC/USP). As imagens foram obtidas nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As análises de EDS por raios-X pontual foram realizadas para determinar os filmes de transferência provenientes do desgaste adesivo.

3.10. Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica, conforme a norma ASTM G59 [63], foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT-302 acoplado a um computador e utilizando o software GPES 4.9, localizado no Laboratório de Eletroquímica no IQSC/USP. As análises foram realizadas utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de calomelano saturado (ECS) de referência, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (amostra).

Antes do experimento, as amostras foram limpadas em banho ultrassônico com acetona, álcool etílico e água destilada, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em meio aquoso constituído de solução aerada de 3,5% de NaCl em peso e $\text{pH} = 6,4$. Para cada teste utilizou-se uma quantidade de 50 ml do eletrólito. Os experimentos foram realizados com uma velocidade de varredura de 1,0

mV/s de -1,0 até 1,0 V, em temperatura ambiente, utilizando 0,5 cm² do eletrodo de trabalho. As curvas de polarização foram obtidas por meio de gráficos do potencial aplicado (Potencial E - Volts) em função do logaritmo da densidade de corrente (log I – A/cm²).

Ao final de cada ensaio as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico para remoção de possíveis resíduos de corrosão. As regiões de corrosão ensaiadas foram analisadas por meio do microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo INSPECT F50 (SMM – EESC/USP). As imagens foram obtidas nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises químicas

As composições químicas dos ferros fundidos nodulares e vermicular usados neste trabalho, obtidas por via úmida, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições químicas dos ferros fundidos nodulares e vermicular (% em peso).

Ferros fundidos	Elementos químicos						
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Mo	Fe
Nodular não ligado	4,35	2,59	0,15	-	-	-	Balanço
Nodular ligado com Cu	3,71	2,69	0,22	0,69	-	-	Balanço
Nodular ligado com Cu-Ni	3,73	2,65	0,22	0,68	1,24	-	Balanço
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	3,78	2,56	0,25	0,69	1,69	0,27	Balanço
Vermicular	3,48	2,58	0,24	0,35	-	0,16	Balanço

Fonte: Próprio autor.

4.2. Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

Os resultados obtidos por meio da técnica fluorescência de raios-X para o alumínio e ferros-liga utilizados nos banhos de tratamento TRD são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos para as análises de fluorescência de raios-X para o alumínio e ferros-liga utilizados nos banhos de tratamento TRD (% em peso).

Material	Elementos químicos					
	Al	Nb	V	Fe	Si	Outros
Alumínio	96,5	-	-	-	2,1	1,4
Ferro-nióbio	-	71,7	-	23,9	2,7	1,7
Ferro-vanádio	-	-	52,2	40,6	2,8	4,4

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que todos os materiais apresentaram proporções de silício semelhantes. Entre os ferros-liga, o ferro-nióbio possui maior quantidade (%p) de elemento formador de carboneto, quando comparado ao ferro-vanádio.

4.3. Caracterização dos substratos – Ferros fundidos nodulares

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias ópticas correspondentes aos substratos dos ferros fundidos nodulares não ligado e ligados com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo. As análises ópticas foram realizadas após os tratamentos TRD com resfriamento ao ar ou seguido de austêmpera direta.

Figura 13 - Micrografias ópticas dos substratos dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD.

Fonte: Próprio autor.

Para os tratamentos TRD seguidos de resfriamento ao ar, verifica-se que os substratos dos ferros fundidos nodulares sem elemento de liga e ligado com Cu apresentaram matriz perlítica. Para o ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni, obteve-se uma matriz mista de perlita e ausferrita (mostrado na Figura 13 com setas amarelas), indicando que a adição de níquel aumentou a austemperabilidade do material para a condição de tratamento utilizada. No caso do ferro fundido ligado com Cu-Ni-Mo, a matriz apresentou microestrutura totalmente ausferrítica, devido a sua maior austemperabilidade, possibilitando a obtenção de tal microestrutura sem a necessidade do tratamento em banho de sais.

No caso dos tratamentos TRD seguidos de austêmpera, o ferro fundido nodular não ligado apresentou matriz mista de perlita (indicado na Figura 13 com as setas vermelhas) e ausferrita. A transformação microestrutural parcial deste substrato pode estar associada ao arraste de bórax do banho de TRD para o banho de austêmpera. Após o tempo de tratamento TRD, a amostra era retirada do banho de bórax e transferida diretamente para o banho de austêmpera. Nesse procedimento a amostra agrega a sua superfície bórax residual, o que pode ter dificultado a transformação completa para ausferrita pelo isolamento decorrente. Para os ferros fundidos nodulares com adições de elementos de liga, foram produzidas microestruturas ausferríticas com a presença dos nódulos de grafita. A austêmpera não influenciou na morfologia dos nódulos.

A adição de elementos de liga ainda influenciou na ferrita acicular dos substratos austemperados. O ferro fundido nodular ligado com Cu apresentou uma microestrutura mais refinada quando comparado com o ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni-Mo. Isso ocorre porque quanto menor a quantidade de elementos de liga adicionados ao material, maior é o resfriamento da austenita e menor a taxa de difusão do carbono, favorecendo a formação de pontos de nucleação da ferrita acicular, formando ausferrita refinada. Efeito contrário ocorre para composições com maior quantidade de ligantes, onde a taxa de difusão de carbono é maior, desenvolvendo a ausferrita grosseira [25–28,71].

As durezas médias dos substratos são indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de dureza Brinell (HB) para os ferros fundidos nodulares sem tratamento e austemperados.

Ferros Fundidos	Sem tratamento	Austemperados
Nodular não ligado	214 ± 2	225 ± 13
Nodular ligado com Cu	242 ± 3	337 ± 7
Nodular ligado com Cu-Ni	266 ± 4	349 ± 9
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	313 ± 15	415 ± 8

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que a adição de elementos de liga nos ferros fundidos nodulares aumentou as durezas dos materiais. Para os ADIs observa-se que a adição de elementos de liga influenciou na dureza dos materiais. O ADI ligado com Cu-Ni-Mo apresentou o maior valor de dureza, seguido pelos ADIs ligados com Cu-Ni e Cu, respectivamente. Entre os ferros fundidos nodulares não ligado austemperado ou sem tratamento, não foi observada variação de dureza significativa, o que confirma que o material foi parcialmente austemperado.

4.4. Caracterização dos substratos – Ferro fundido vermicular

Apresenta-se na Figura 14 as micrografias ópticas dos substratos de ferro fundido vermicular após os tratamentos TRD com resfriamento ao ar ou seguido de austêmpera.

Figura 14 - Micrografias ópticas dos substratos de ferro fundido vermicular após o tratamento TRD.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se nos substratos do ferro fundido vermicular, que após os tratamentos TRD seguidos de resfriamento ao ar, o substrato apresentou matriz perlítica com pequenas regiões de ferrita (setas vermelhas) ao redor dos veios de

grafita, com dureza de 300 ± 7 HB. Para o substrato austemperado após o tratamento TRD, observa-se uma matriz totalmente ausferrítica, com a presença dos veios de grafita. Assim como observado para os substratos de ferros fundidos nodulares, a austêmpera não modificou a grafita do ferro fundido vermicular. A dureza obtida no substrato austemperado foi de 352 ± 9 HB, superior à do substrato resfriado ao ar, indicando que o tratamento de austêmpera aumentou a dureza do material em até 1,2 vezes.

4.5. Caracterização das secções transversais das camadas produzidas

Na Figura 15 são apresentadas ilustrações esquemáticas das secções transversais de um ferro fundido nodular (Figura 15a) e um ferro fundido vermicular (Figura 15b) após o tratamento TRD.

Figura 15 - Ilustrações esquemáticas das secções transversais de um a) ferro fundido nodular e um b) ferro fundido vermicular após o tratamento TRD.

Fonte: Próprio autor.

Indica-se a presença de três regiões: (I) Camada de carboneto, (II) interface (contendo uma subcamada abaixo da camada produzida) e (III) o substrato.

As micrografias ópticas das secções transversais das camadas produzidas, por meio dos tratamentos TRD seguido de resfriamento ao ar ou austêmpera direta, são apresentadas nas Figuras 16 a 18.

Figura 16 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 17 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-VC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbVC.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se a produção de camadas uniformes com pequenos poros não conectados e sem a presença de nódulos de grafita, juntamente com interface plana ao substrato. Camadas semelhantes foram produzidas em trabalhos publicados na literatura para aços tratados [43,46,47,51,72,73].

Nas camadas de carboneto de vanádio produzidas em aços por meio de TRD [74], foi observado aumento gradual dos grãos durante sua formação, sendo relacionado à falta de suprimento dos átomos de carbono que eram fornecidos pelo substrato, devido à longa distância para ocorrer a reação, proporcionando baixa densidade de nucleação. O mesmo mecanismo não foi observado para as camadas de carboneto de vanádio produzidas em ferros fundidos, como mostrado na Figura 19, onde é apresentada a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da camada de carboneto produzida no ferro fundido nodular Cu, tratamento TRD-VC seguido de resfriamento ao ar. Verifica-se ainda a presença de pequenos poros não conectados e uma região mais densa da camada próxima a interface.

Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da camada produzida no ferro fundido nodular Cu, tratamento TRD-VC seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Na interface observa-se a formação de uma subcamada (Figura 20), com dureza na faixa de 800 e 1000 HV_{0,25}. A formação dessa subcamada na interface camada/substrato já foi relatada para aços, sendo constituída de ferro e cromo ou duplas camadas compostas da subcamada de difusão e carboneto de cromo na superfície da camada produzida [47]. Porém, faltam ainda estudos mais detalhados na literatura que fundamentem a formação dessa subcamada.

Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura das interfaces/subcamadas produzidas no ferro fundido nodular Cu. As subcamadas são indicadas dentro das elipses em vermelho.

Fonte: Próprio autor.

Apresenta-se na Tabela 4 os EDS por raios-X pontuais dos banhos de tratamentos TRD usados para a produção das camadas de carbonetos.

Tabela 4 - EDS por raios-X pontual dos banhos de tratamentos TRD usados.

Tipos de banhos TRD	Elementos químicos							
	O	Na	Al	Nb	V	Fe	Cr	Si
Banho NbC	51,3	28,0	3,6	6,7	-	7,7	1,8	0,9
Banho VC	54,6	27,4	4,9	-	5,1	5,6	1,7	0,7
Banho NbVC	45,5	29,5	5,3	5,5	3,6	7,5	2,3	0,7

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se a presença dos elementos formadores de carbonetos adicionados aos banhos em forma de pó para a produção das camadas (nióbio e/ou vanádio). O elemento nióbio possui maior percentual em peso presente no bórax quando comparado ao vanádio, isto está relacionado com a proporção desse elemento no ferro-liga utilizado, como mostrado na Tabela 2. Foram obtidos o percentual em peso para o silício, sendo ele proveniente do alumínio e ferros-liga utilizados na produção do banho. Nota-se também a presença de cromo. Como esse elemento não foi adicionado ao banho de TRD, é provavelmente proveniente do cadinho de aço inoxidável AISI 316 utilizado nos tratamentos TRD. A agitação do banho com a haste de aço carbono pode ter desgastado superficialmente a parede interna do cadinho, transferindo cromo do aço para o banho de sal.

Na Figura 21 são apresentados os EDS por raios-X pontuais (subcamadas e substratos) das secções transversais dos ferros fundidos nodulares sem elemento de liga e ligados com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo, para o tratamento TRD-NbC seguido de resfriamento ao ar. Na Figura 22 mostra-se os EDS por raios-X pontuais (subcamadas e substratos) das secções transversais dos ferros fundidos vermicular após o tratamento TRD-NbC, seguido de resfriamento ao ar, bem como para o nodular sem elementos de liga após os tratamentos TRD-VC e TRD-NbVC, também seguidos de resfriamento ao ar.

Figura 21 - EDS por raios-X pontual da subcamada e do substrato. Ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-NbC, seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - EDS por raios-X pontual da subcamada e do substrato. Ferro fundido vermicular TRD-NbC e ferro fundido nodular sem elemento de liga TRD-VC e TRD-NbVC. Tratamentos TRD seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Para as análises de EDS por raios-X pontuais, observa-se as presenças dos elementos ferro e cromo nas subcamadas, indicando que o cromo transferido do cadinho para o bórax influenciou na produção das camadas de carbonetos. As análises pontuais obtidas nos substratos dos ferros fundidos são semelhantes as obtidas por meio de via úmida, como mostrado na Tabela 1. No banho de bórax o cromo possui maior energia livre para formação de carboneto, seguido do vanádio e nióbio, respectivamente [41]. Isso favoreceu a formação da subcamada.

Não foi encontrado alumínio residual, indicando que o elemento adicionado ao bórax não está incorporado nas camadas de carbonetos produzidas ou na interface camada/substrato.

As espessuras médias das camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares, por meio dos tratamentos TRD, são apresentadas nas Tabelas 5 a 7.

Tabela 5 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-NbC.

Ferros fundidos	Espessuras das camadas (μm)
Nodular não ligado	$17,8 \pm 0,4$
Nodular ligado com Cu	$21,5 \pm 0,8$
Nodular ligado com Cu-Ni	$23,1 \pm 0,6$
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	$20,0 \pm 0,9$

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-VC.

Ferros fundidos	Espessuras das camadas (μm)
Nodular não ligado	$15,4 \pm 0,4$
Nodular ligado com Cu	$18,5 \pm 1,3$
Nodular ligado com Cu-Ni	$19,1 \pm 1,7$
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	$17,9 \pm 0,6$

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares por meio do tratamento TRD-NbVC.

Ferros fundidos	Espessuras das camadas (μm)
Nodular não ligado	$21,7 \pm 2,4$
Nodular ligado com Cu	$23,4 \pm 1,5$
Nodular ligado com Cu-Ni	$22,0 \pm 1,7$
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	$20,4 \pm 2,0$

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o ferro fundido nodular não ligado apresentou os menores valores de espessuras para as camadas de carbonetos simples de nióbio e de vanádio, tendo ocorrido um aumento dessas espessuras com a adição dos elementos de liga. Na liga com Cu-Ni-Mo, verifica-se que a adição de molibdênio produziu um decréscimo nas espessuras das camadas. Esse comportamento já fora observado em outro estudo, no qual foram produzidas camadas de carboneto de vanádio em duas composições do aço Cr12MoV, variando-se apenas a proporção do molibdênio [75].

Isto se deve a influência dos elementos adicionados na difusividade do

carbono. Elementos estabilizadores de austenita (Cu e Ni) aumentam a difusividade do carbono na mesma, enquanto que elementos formadores de carbonetos diminuem-na (Mo). Foram desenvolvidas equações empíricas para a previsão da difusividade do carbono na austenita em função da composição química e da temperatura, como apresentado na Equação 4 [76].

$$D(T, M, C) = [0,146 - 0,036 \cdot C \cdot (1 - 1,075 \cdot Cr) + \sum k_1 M] \cdot \exp\left(-\frac{144,3 - 15,0 \cdot C + 0,37 \cdot C^2 + \sum k_2 M}{R_{kj} \cdot T}\right) \text{ Equação 4}$$

Onde, C : é a porcentagem em peso de carbono, R_{kj} : é a constante de gás (kJ/mol-K); T : é a temperatura absoluta (K); M : é a porcentagem em peso para cada elemento de liga e; k_1 e k_2 : são os parâmetros de coeficiente de difusividade e energia de ativação do carbono na austenita, respectivamente, para cada elemento de liga [76].

As espessuras das camadas de carbonetos obtidas nos ferros fundidos nodulares foram superiores as obtidas em aços tratados em condições semelhantes, em trabalhos anteriores que realizamos e trabalhos publicados na literatura [43,45–48,50,51,73,74,77–86].

Apresentam-se nas Figuras 23 a 25 as micrografias ópticas das secções transversais das camadas de carbonetos produzidas por meio dos tratamentos TRD, resfriamento ao ar ou austemperado, no ferro fundido vermicular.

Figura 23 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-NbC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 24 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-VC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Micrografias ópticas das secções transversais dos ferros fundidos vermiculares após o tratamento TRD-NbVC.

Fonte: Próprio autor.

Foram produzidas camadas uniformes com pequenos poros não conectados e sem a presença de veios de grafita, juntamente com interface plana ao substrato. Camadas semelhantes foram produzidas em trabalhos anteriores que realizamos e trabalhos publicados na literatura para aços tratados [43,45–48,50,51,73,74,77–86]. Observa-se a presença da subcamada na interface camada/substrato, assim como analisado nas secções transversais das camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares. O tratamento TRD-VC produziu camadas com pequenos poros não conectados na superfície, comportamento também analisado para os ferros fundidos nodulares após o tratamento TRD-VC.

As espessuras das camadas produzidas no ferro fundido vermicular são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões das camadas produzidas nos ferros fundidos vermiculares por meio dos tratamentos TRD.

Ferro fundido vermicular	Espessura das camadas (μm)
Tratamento TRD-NbC	$26,5 \pm 0,9$
Tratamento TRD-VC	$25,6 \pm 1,7$
Tratamento TRD-NbVC	$26,1 \pm 2,5$

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que os tratamentos TRD produziram camadas com espessuras semelhantes e superiores a 25 μm . Espessuras superiores também às obtidas nas camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares e trabalhos publicados na literatura para aços tratados [43,45–48,50,51,73,74,77–86].

Na Figura 26 são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura das secções transversais das camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular Cu, juntamente com as análises de EDS por raios-X em linha, a partir da superfície da camada em direção ao centro do substrato. Tratamentos TRD-NbC (Figura 26a), TRD-VC (Figura 26b) e TRD-NbVC (Figura 26c), seguido de resfriamento ao ar. Na Figura 27 apresenta-se os mapeamentos químicos realizados por meio de EDS por raios-X da secção transversal do ferro fundido nodular ligado com Cu, após o tratamento TRD-NbVC e resfriado ao ar.

Verifica-se que as camadas produzidas apresentaram elevados teores dos elementos formadores de carbonetos (nióbio e/ou vanádio) adicionados aos banhos de bórax, o que possibilita afirmar a produção de camadas de carbonetos. Na interface camada/substrato nota-se uma diminuição acentuada de ambos elementos, juntamente com um grande aumento do teor de ferro, indicando a formação de camadas com interface planas e bem definidas, sem a ocorrência de difusão dos elementos formadores de carbonetos para o substrato, ou do ferro e silício do substrato para a camada.

Na Figura 26c observa-se até uma profundidade de 10 μm um gradiente do teor de nióbio e vanádio na camada, sendo que para o nióbio, esse teor decresce em direção ao substrato, enquanto que o teor de vanádio cresce. Isso ocorre até os valores de nióbio e vanádio serem semelhantes, mantendo-se constante até a interface. Por meio dos mapeamentos químicos (Figura 27) nota-se também que a camada apresenta estrutura mais refinada na superfície e grosseira próxima ao substrato devido provavelmente a perda de calor mais acentuada na superfície.

Os resultados de EDS por raios-X em linha e mapeamento químico obtidos nos ferros fundidos foram semelhantes aos encontrados em aços tratados em condições semelhantes, em trabalhos anteriores que realizamos e trabalhos publicados na literatura [46,50,73,74,77,80,83,85,87,88].

Figura 26 – EDS por raios-X em linha das secções transversais dos ferros fundidos nodulares ligados com Cu. Tratamentos (a) TRD-NbC, (b) TRD-VC e (c) TRD-NbVC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Mapeamentos químicos por meio de EDS por raios-X.

Fonte: Próprio autor.

4.6. Ensaios de microdureza Vickers

Nas Tabelas 9 a 11 são apresentados os valores de microdureza Vickers das camadas produzidas por meio dos tratamentos TRD nos ferros fundidos nodulares e vermicular (dureza em HV).

Tabela 9 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-NbC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.

Ferros fundidos	TRD NbC	TRD NbC + Austêmpera
Nodular não ligado	2332,3 ± 158,7	2349,0 ± 136,5
Nodular ligado com Cu	2338,8 ± 97,6	2395,0 ± 90,4
Nodular ligado com Cu-Ni	2362,0 ± 112,9	2394,3 ± 140,0
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	2332,6 ± 130,9	2374,6 ± 128,8
Vermicular	2355,1 ± 118,2	2377,2 ± 122,1

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que os tratamentos TRD-NbC produziram camadas com valores de durezas entre 2330 e 2395 HV_{0,5}. Os níveis de durezas obtidos para as camadas de carboneto de nióbio em todos os ferros fundidos em estudo foram semelhantes aos obtidos nos tratamentos TRD-NbC nos aços AISI H13 e D2 por [72,84], e para o aço AISI L2 [73].

Tabela 10 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-VC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.

Ferros fundidos	TRD VC	TRD VC + Austêmpera
Nodular não ligado	2520,1 ± 115,3	2539,0 ± 64,2
Nodular ligado com Cu	2513,3 ± 59,8	2546,0 ± 55,2
Nodular ligado com Cu-Ni	2557,4 ± 75,0	2553,3 ± 82,0
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	2533,7 ± 83,1	2543,6 ± 57,3
Vermicular	2542,3 ± 89,1	2553,8 ± 74,2

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que os tratamentos TRD-VC produziram camadas com valores de durezas entre 2510 e 2555 HV_{0,5}. Os níveis de durezas obtidos para as camadas de carboneto de vanádio em todos os ferros fundidos em estudo foram semelhantes aos obtidos no tratamento TRD-VC nos aços AISI D2 por [72,81], e para o aço Cr12MoV [77].

Tabela 11 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento TRD-NbVC nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Carga 0,5 N.

Ferros fundidos	TRD NbVC	TRD NbVC + Austêmpera
Nodular não ligado	3083,3 ± 115,3	3078,1 ± 109,4
Nodular ligado com Cu	3098,0 ± 105,9	3102,6 ± 111,6
Nodular ligado com Cu-Ni	3101,5 ± 112,2	3096,8 ± 120,3
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo	3100,2 ± 121,4	3093,3 ± 110,1
Vermicular	3091,3 ± 100,1	3082,2 ± 114,2

Fonte: Próprio autor.

Para o tratamento TRD-NbVC, verifica-se valores de durezas na faixa de 3080 e 3100 HV_{0,5}. Conforme visto em trabalhos anteriores [48], os elevados valores de durezas obtidos para camadas NbVC₂ devem-se à formação de microtensões na rede cristalina da camada durante sua produção. Os níveis de durezas obtidos para

as camadas de carboneto misto de nióbio-vanádio em todos os ferros fundidos em estudo foram muito superiores aos dos carbonetos simples de nióbio ou de vanádio [46,51,72,83–85].

Os perfis de microdurezas Vickers para as camadas de carbonetos e substratos dos ferros fundidos, são apresentados nas Figuras 28 a 32.

Figura 28 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular sem elemento de liga. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera. As setas vermelhas indicam as durezas obtidas para a fase perlítica.

Fonte: Próprio autor.

Figura 29 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.

Fonte: Próprio autor.

Figura 30 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera. As setas vermelhas indicam as durezas obtidas para a fase ausferrítica.

Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido nodular ligado com Cu-Ni-Mo. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.

Fonte: Próprio autor.

Figura 32 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de carbonetos produzidas no ferro fundido vermicular. a) TRD + resfriamento ao ar e b) TRD + austêmpera.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que os perfis de microdurezas realizados nas secções transversais camada/substrato foram semelhantes para todos os tratamentos TRD, mantendo-se constantes as durezas das camadas ao longo de suas espessuras, e diminuindo de forma abrupta no substrato, indicando a produção de uma camada uniforme e consistente. As durezas dos substratos permaneceram-se constantes próximas as interfaces, indicando que não ocorreu descarbonetação pelo fornecimento de carbono do substrato para a formação da camada. Em estudos anteriores, foi observado que aços com teores de 0,3%p de carbono podem sofrer descarbonetação próximo a interface camada/substrato, devido à difusão de carbono em direção à superfície para formar a camada de carboneto, esse comportamento não foi observado para os ferros fundidos nodulares e vermicular [46,82]. Os perfis de microdurezas obtidos para as camadas de carbonetos produzidas nos ferros fundidos foram semelhantes aos obtidos em aços tratados em condições semelhantes, em trabalhos anteriores que realizamos e trabalhos publicados na literatura [51,82].

Para os substratos de ferro fundido nodular não ligado, tratamentos TRDs seguidos de austêmpera direta, nota-se quedas de durezas ao longo do substrato (indicados na Figura 28a com as setas vermelhas). Esses valores obtidos, próximos a 250 HV_{0,5}, são referentes as regiões perlíticas resultantes da transformação incompleta da austenita primária em ausferrita, como observado na Figura 13. No caso do ferro fundido nodular Cu-Ni, os tratamentos TRDs seguido de resfriamento ao ar produziram substratos com aumentos de durezas próximos a 750 HV_{0,5} (indicados com setas vermelhas na Figura 30a) ao longo das análises realizadas. Esses valores estão correlacionados com a microestrutura ausferrítica obtida durante o resfriamento ao ar, como observado na Figura 13.

4.7. Difração de raios-X

Os difratogramas de DRX obtidos para os substratos de ferro fundido nodular sem elemento de liga e ligados com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo, juntamente com o do ferro fundido vermicular, são mostrados na Figura 33.

Figura 33 - Difratomogramas dos substratos após o tratamento TRD austêmpera direta.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se apenas a presença das fases α (ferrita) e γ (austenita), indicando que não se ultrapassou a janela de tratamento, uma vez que se isso tivesse ocorrido, apareceria a fase ϵ (Fe_3C), decorrente da decomposição da austenita. As mesmas fases foram observadas em outros estudos com ferros fundidos nodulares austemperados, onde foram obtidas a microestrutura ausferrítica [9,89].

Nas Figuras 34 a 36 são apresentados os difratogramas das camadas produzidas com os tratamentos TRD-NbC, TRD-VC e TRD-NbVC, seguidos de

austêmpera direta, para os ferros fundidos nodulares ligados com Cu e Cu-Ni-Mo, juntamente com o de ferro fundido vermicular.

Figura 34 - Difratomogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular, após o tratamento TRD-NbC.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se em todos os casos a presença apenas da fase cúbica de carboneto de nióbio (NbC) decorrente do tratamento, confirmada de acordo com a ficha cristalográfica ID 20073, mostrando picos de alta intensidade com uma orientação mista dos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422). O carboneto de nióbio tem um sistema cristalino cúbico semelhante ao NaCl (Fm-3m) e cai sob o número de grupo espacial 225 [90]. Nenhum efeito significativo da composição do banho de bórax ou do substrato foi observado nas orientações presentes. A fase obtida nas camadas produzidas nos ferros fundidos está de acordo com as obtidas nos aços AISI M2, D2 e H13 [83–85] e para o aço AISI 52100 [46].

Figura 35 - Difratomogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular após o tratamento TRD-VC.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se em todos os casos a presença apenas do carboneto de vanádio (VC) decorrente do tratamento. A fase cúbica de VC foi confirmada de acordo com a ficha cristalográfica ID 33478, mostrando picos de alta intensidade com uma orientação mista dos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420). O carboneto de vanádio tem um sistema cristalino cúbico semelhante ao NaCl (Fm-3m) e cai sob o número de grupo espacial 225 [90]. Nenhum efeito significativo da composição do banho de bórax ou do substrato foi observado nas orientações presentes. Os espectros de difração de raios-X obtidos são consistentes com os encontrados por [72,74], que produziram camadas de VC em aços ferramenta AISI H13 e AISI D2.

Figura 36 - Difratomogramas das camadas obtidas nos ferros fundidos nodulares ligados com Cu ou Cu-Ni-Mo e vermicular após o tratamento TRD-NbVC.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se em todos os casos a presença de planos associados com a fase cúbica do carboneto de nióbio-vanádio (NbVC₂), confirmada de acordo com a ficha cristalográfica ID 37916. Observa-se ainda orientação mista dos planos cristalográficos (200), (220), (311), (222), (420) e (422). O carboneto ternário nióbio-vanádio possui um sistema cristalino cúbico semelhante ao NaCl (Fm-3m) e cai sob o número de grupo espacial 225. No caso do carboneto ternário, metade das posições principais da célula unitária cúbica de face centrada são ocupadas pelo nióbio e a outra metade pelo vanádio. Ambos carbonetos apresentaram textura, com crescimento preferencial no plano (200) [48]. Nenhum efeito significativo da composição do banho de bórax ou do substrato foi observado nas orientações presentes. A fase NbVC₂ obtida nas camadas produzidas nos ferros fundidos está de acordo com as obtidas no aço AISI H13 [48]. A interpretação dos picos de difração de raios-X por meio da ficha cristalográfica (amostra em pó) e pesquisas anteriores, pode-se afirmar que picos difratados apresentam-se levemente deslocados para a esquerda, indicando a presença de tensões residuais compressivas nas camadas produzidas [48,72,83–85].

O nióbio e vanádio são excelentes elementos formadores de carbonetos para os tratamentos com banho de bórax, pois possuem uma energia livre

relativamente baixa para a formação de carbonetos e uma energia livre de formação de óxidos superior a B_2O_3 [46,47,84]. As camadas de carbonetos possuem um grande potencial para aplicações onde resistências ao desgaste e à corrosão são necessárias, pois possuem elevada dureza e morfologia compacta.

4.8. Ensaios de adesividade das camadas – VDI 3198

Apresenta-se nas Figuras 37 a 42, as micrografias ópticas obtidas para as indentações Rockwell C nas superfícies das amostras dos ferros fundidos nodulares e vermicular após os tratamentos TRD.

Figura 37 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbC seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbC seguido austêmpera direta.

Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-VC seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 40 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-VC seguido de austêmpera direta.

Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbVC seguido de resfriamento ao ar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 42 - Indentações Rockwell C nas superfícies dos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tratamento TRD-NbVC seguido de austêmpera direta.

Fonte: Próprio autor.

Para todas as amostras, observa-se algumas microtrincas (indicadas com a seta amarela), aceitáveis com os padrões estabelecidos para a norma do ensaio VDI 3198, mostrado na Figura 11. Isso permite afirmar que as camadas produzidas por meio dos tratamentos TRD seguido de resfriamento ao ar ou austêmpera direta, nos ferros fundidos nodulares e vermicular, apresentaram boa aderência no substrato. Não foi observado a presença de delaminação das camadas. Camadas semelhantes foram produzidas em trabalhos anteriores que realizamos [65].

4.9. Ensaio de desgaste microadesivos

Nas Figuras 43 a 45 são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste microadesivos para os ferros fundidos nodulares e vermicular austemperados, juntamente com as camadas de carbonetos produzidas pelos tratamentos TRD-NbC, TRD-VC e TRD-NbVC, respectivamente.

Figura 43 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-NbC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 44 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-VC.

Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Gráficos dos ensaios de desgaste microadesivos. Tratamentos TRD-NbVC.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que os ferros fundidos austemperados apresentaram menores resistências ao desgaste adesivo, quando comparados as amostras com camadas de carbonetos. Entre os substratos austemperados, o ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo foi o que apresentou maior resistência ao desgaste, seguido por ferro fundido nodular Cu-Ni, ferro fundido vermicular, ferros fundidos nodulares Cu e não ligado. Entre os ferros fundidos nodulares, a adição de elementos de liga proporcionaram aumentos de valores de dureza, como mostrado na Tabela 3. Esse aumento de dureza pode ser relacionado ao aumento da resistência ao desgaste, indicando que a adição de elementos de liga pode melhorar a resistência ao desgaste dos ferros fundidos nodulares austemperados. O ferro fundido vermicular (352 ± 9 HB) apresentou dureza semelhante ao ferro fundido nodular Cu-Ni (349 ± 9 HB), correlacionando com seus resultados de volumes removidos obtidos, os substratos também apresentaram propriedades de resistência ao desgaste semelhantes.

Todas as camadas de carbonetos produzidas por meio dos tratamentos TRD, apresentaram desempenhos semelhantes ao desgaste, sendo a resistência ao desgaste aumentada em até 35 vezes, quando comparada com o ferro fundido nodular sem elemento de liga e 5 vezes quando comparado ao ferro fundido nodular

Cu-Ni-Mo.

Normalmente, as resistências ao desgaste dos materiais estão associadas as suas durezas, sendo que as mesmas são inversamente proporcionais, de acordo com a equação de Archard (Equação 5). Existem artigos na literatura que indicam o seu uso na avaliação do desgaste de camadas de carbonetos. A equação de Archard indica a correlação empírica entre o volume removido no desgaste e a dureza do material [79,91].

$$V = k \left(\frac{L \cdot D}{H} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde, V : volume removido; k : é o coeficiente de desgaste; L : é a carga aplicada; D : é a distância de deslizamento e; H : é a dureza do material.

Entre os tratamentos TRD seguido de resfriamento ao ar e austêmpera direta, verifica-se que a austêmpera não influenciou nas resistências ao desgaste das camadas, assim como observado nas durezas das mesmas.

Apresenta-se nas Figuras 46 a 49, as micrografias eletrônicas de varredura dos interiores das calotas obtidas para a maior distância de deslizamento (tempo de ensaio 40 min – 1280 m de distância de deslizamento), juntamente com as análises de EDS pontuais, para o substrato de ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo e nas camadas de NbC, VC e NbVC₂ produzidas sobre o mesmo. O uso dos modos Elétrons retroespalhados ou secundários permitiu a melhor caracterização composicional e de relevos, respectivamente, permitindo a análise mais adequada em cada caso.

Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste do ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo austemperado, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas, amarelas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a dois e três corpos, respectivamente.

Elementos químicos (%p)	Região 1	Região 2
Fe	55,48	94,04
Cr	5,25	-
Si	1,23	2,41
Cu	0,33	0,75
Ni	0,86	1,33
Mo	0,09	0,26
O	36,76	1,21

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que nos substratos ocorreram os mecanismos de desgaste adesivo, caracterizado pela presença de filmes de transferência (indicado por setas vermelhas), e os mecanismos abrasivos a dois corpos, caracterizado por riscos e sulcos direcionais (indicados por setas amarelas), e a três corpos, região lisa (indicada por setas verdes). O abrasivo responsável foi provavelmente o carboneto de cromo proveniente da esfera, que se destacou e aderiu posteriormente a mesma.

Por meio da análise de EDS por raios-X pontual do filme de transferência (Região 1), verifica-se a presença de ferro, cromo e oxigênio, indicando que tais filmes são constituídos de óxidos desses metais, que foram provenientes da esfera de aço AISI 52100 utilizada no ensaio de desgaste. Na análise realizada na Região 2 foram obtidos valores com composições químicas semelhantes aos das análises realizadas por via úmida para o ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo (Tabela 1), indicando desgaste do tipo abrasivo a três corpos. Mecanismos de desgaste semelhantes foram obtidos em trabalhos anteriores que realizamos [92].

Figura 47 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de NbC, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a três corpos, respectivamente.

Elementos químicos (%p)	Região 1	Região 2
Nb	87,11	100
Fe	6,21	-
O	3,77	-
Cr	2,42	-
Si	0,49	-

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que na Região 1 ocorreu a transferência de filme metálico provenientes da esfera utilizada no ensaio (indicada por setas vermelhas), nota-se a presença de ferro, cromo e oxigênio, indicando que tais filmes são constituídos de óxidos desses metais, que foram provenientes da esfera de aço AISI 52100 utilizada no ensaio de desgaste. Na Região 2 foi obtido apenas nióbio, elemento formador da camada, o que é indicativo de desgaste abrasivo.

A calota de desgaste apresenta ainda regiões polidas (setas verdes), indicando mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos. Tais partículas abrasivas são decorrentes de material destacado da camada.

Figura 48 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de VC, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e amarelas indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a dois corpos, respectivamente.

Elementos químicos (%p)	Região 1	Região 2
V	84,11	100
Fe	6,86	-
O	6,34	-
Cr	2,12	-
Si	0,58	-

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que ocorreram dois mecanismos de desgaste atuantes. O primeiro foi o mecanismo adesivo, caracterizado pela presença de filmes de transferência (indicado por setas vermelhas). Por meio das análises de EDS na Região 1, verifica-se a presença de ferro, cromo e oxigênio, indicando que tais filmes são constituídos de óxidos desses metais, que foram provenientes da esfera utilizada no ensaio de desgaste. O segundo foi o abrasivo a dois corpos, caracterizado por riscos direcionais (indicados por setas amarelas). Por meio das análises de EDS na Região 2, foi obtido apenas vanádio, elemento formador da camada. Verifica-se também riscos direcionais (setas amarelas), o que é indicativo de desgaste abrasivo a dois corpos. O mecanismo abrasivo dessas camadas é resultado do destacamento de suas partículas durante o desgaste, que podem se aderir à esfera e atuar como abrasivos.

Figura 49 - Micrografias eletrônicas de varredura do interior da calota de desgaste da camada de NbVC₂, juntamente com as análises de EDS por raios-X pontuais. As setas vermelhas e verdes indicam os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo a três corpos, respectivamente.

Elementos químicos (%p)	Região 1	Região 2
Nb	29,03	54,99
V	27,65	45,01
O	21,90	-
Fe	18,78	-
Cr	2,41	-
Si	0,23	-

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se na Região 1, a presença de ferro, cromo e oxigênio, indicando que tais filmes são constituídos de óxidos desses metais, que foram provenientes da esfera de aço utilizada no ensaio (também indicada por setas vermelhas). Na Região 2 foram obtidos apenas os elementos formadores da camada. Nota-se também que a calota apresenta regiões polidas (setas verdes), indicando mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos. Tais partículas abrasivas são decorrentes de material destacado da camada.

Os mecanismos de desgaste obtidos para as calotas de desgaste produzidas nas camadas de carbonetos, apresentaram características semelhantes aos obtidos em trabalhos anteriores que realizamos e trabalhos publicados na literatura [48,49,72,73,84].

4.10. Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica

Nas Figuras 50 a 52 apresenta-se as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os ferros fundidos nodulares e vermicular após os tratamentos TRD seguidos de austêmpera direta, juntamente com os substratos apenas austemperados, para fins de comparação.

Figura 50 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-NbC, bem como para os substratos.

Fonte: Próprio autor.

Figura 51 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-VC, bem como para os substratos.

Fonte: Próprio autor.

Figura 52 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os ferros fundidos após os tratamentos TRD-NbVC, bem como para os substratos.

Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização potenciodinâmica para os ferros fundidos nodulares e vermicular austemperados, bem como para as camadas de carbonetos produzidas por meio dos tratamentos TRD seguido de austêmpera direta, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização para os substratos austemperados e as camadas de carbonetos produzidas.

Ferros fundidos	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA.cm⁻²)
Nodular não ligado + Austêmpera	-736	247,19
Nodular ligado com Cu + Austêmpera	-746	112,30
Nodular ligado com Cu-Ni + Austêmpera	-756	68,36
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo + Austêmpera	-785	37,23
Vermicular + Austêmpera	-775	138,55
Nodular não ligado - NbC + Austêmpera	-502	65,31
Nodular ligado com Cu - NbC + Austêmpera	-526	5,49
Nodular ligado com Cu-Ni - NbC + Austêmpera	-541	84,23
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo - NbC + Austêmpera	-487	45,78
Vermicular - NbC + Austêmpera	-551	19,77
Nodular não ligado - VC + Austêmpera	-385	18,98
Nodular ligado com Cu - VC + Austêmpera	-502	52,86
Nodular ligado com Cu-Ni - VC + Austêmpera	-492	16,11
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo - VC + Austêmpera	-546	57,29
Vermicular - VC + Austêmpera	-341	103,76
Nodular não ligado - NbVC + Austêmpera	-541	92,16
Nodular ligado com Cu - NbVC + Austêmpera	-502	61,46
Nodular ligado com Cu-Ni - NbVC + Austêmpera	-590	25,94
Nodular ligado com Cu-Ni-Mo - NbVC + Austêmpera	-492	40,28
Vermicular - NbVC + Austêmpera	-434	9,46

Fonte: Próprio autor.

Entre os substratos, verifica-se que o ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo apresentou a menor densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), seguido dos ferros fundidos nodulares Cu-Ni, Cu, vermicular e nodular não ligado. Não foi observada variação significativa em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), o que indica que os substratos tiveram início de corrosão semelhantes.

Nota-se também que as camadas de carbonetos proporcionaram

acentuada melhora na resistência à corrosão, quando comparadas com os substratos, uma vez que as camadas produzidas apresentaram uma maior região passiva e potenciais de corrosão deslocados para potenciais mais positivos. Foram obtidas regiões de passivação nas curvas de polarização das camadas produzidas nos ferros fundidos nodulares. Para o do ferro fundido vermicular não foram observadas regiões de passivação para as curvas das camadas de carbonetos.

Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da região corroída após o ensaio de corrosão, para as amostras de ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo nas condições de substrato e com camada de NbC seguido de austêmpera direta. O uso dos modos Elétrons retroespalhados ou secundários permitiu a melhor caracterização composicional e de relevos, respectivamente, permitindo a análise mais adequada em cada caso.

Figura 53 - Micrografias eletrônicas de varreduras da região corroída no ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo austemperado.

Fonte: Próprio autor.

Figura 54 - Micrografia eletrônica de varredura da região corroída no ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo TRD-NbC seguido de austêmpera direta.

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que a superfície do substrato (Figura 53) após o ensaio de polarização, revelou o tipo de corrosão generalizada, caracterizada por manifestar-se em toda a extensão da superfície. Para a camada de NbC (Figura 54), observa-se que o tipo de corrosão também foi a generalizada, porém o meio corrosivo foi menos agressivo. Esse tipo de corrosão também foi observado nas demais camadas produzidas.

O mesmo comportamento de resistência à corrosão foi observado em outros trabalhos, onde o tratamento TRD foi realizado em substratos dos aços AISI 1045 e AISI 52100 para obtenção de camadas de NbC [43,46]. As amostras foram analisadas por meio de polarização potenciodinâmica em solução salina, em condições de ensaio semelhantes às utilizadas neste trabalho. Os autores concluíram que as camadas produzidas apresentaram melhores resistências à corrosão, quando comparadas aos substratos sem tratamento, e que os processos de corrosão nas camadas ocorreram de modo localizado, onde a solução salina penetra através da

camada até o substrato, levando à ocorrência de corrosão generalizada.

Outros pesquisadores investigaram as resistências à corrosão de camadas de NbC, VC e NbVC₂ produzidas em um aço AISI H13. Também foi utilizado o ensaio de polarização potenciodinâmica, usando-se solução salina aerada de 3,0%p de NaCl. Verificaram que as camadas de NbC apresentaram os melhores desempenhos, seguidas das camadas de NbVC₂, VC e o substrato sem tratamento, respectivamente. O melhoramento na resistência à corrosão foi devido à presença do óxido metálico Nb₂O₅ encontrado na superfície da camada de NbC produzida, que possui excelente estabilidade química. As camadas de VC produzidas apresentaram valores de resistência à corrosão um pouco melhor do que os obtidos para o substrato. Esse comportamento foi explicado pela fraca estabilidade estrutural do óxido de vanádio (V₂O₅) encontrado na superfície da camada, que torna sua morfologia mais porosa e, portanto, mais passível à degradação por um meio corrosivo. As camadas de carbonetos NbVC₂ apresentam resistência à polarização intermediárias entre as camadas de NbC e VC [48]. Neste trabalho, verificou-se que a camada de NbC apresentou o melhor desempenho, devido provavelmente a esse fato.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos TRD foram altamente eficientes para a produção de camadas de carbonetos nos ferros fundidos nodulares e vermicular. Tais camadas apresentaram espessuras uniformes, com boas aderências aos substratos.

Entre os ferros fundidos nodulares, o nodular não ligado apresentou os menores valores de espessuras para as camadas produzidas de carbonetos simples de nióbio e de vanádio, tendo ocorrido um aumento dessas espessuras com a adição dos elementos de liga Cu e Cu-Ni. Na liga com Cu-Ni-Mo, a adição de molibdênio produziu decréscimos nas espessuras das mesmas.

As camadas apresentaram durezas acima de 2300, 2500 e 3050 HV para os casos dos carbonetos de Nb, V e Nb-V, respectivamente. Tais valores são muito superiores aos obtidos pela maioria dos tratamentos superficiais nos aços.

Todas as camadas de carbonetos produzidas apresentaram desempenhos semelhantes de desgaste, que foram muito superiores (5 a 35 vezes) aos dos substratos em todas as condições de tratamento.

Todas as camadas apresentaram resistências a corrosão muito superiores às dos substratos. As camadas de NbC produzidas apresentaram os melhores desempenhos.

A grande superioridade das camadas quanto ao desgaste e a corrosão, em relação aos substratos, indicam-nas para usos em componentes mecânicos sujeitos a condições severas de desempenho.

REFERÊNCIAS

- [1] COMMITTEE, A. S. M. I. H. ASM Handbook—Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. **ASM International, Materials Park**, p. 2195–2248, 1990.
- [2] IANNITTI, G. et al. Micromechanical modelling of constitutive behavior of austempered ductile iron (ADI) at high strain rate. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 92, p. 351–359, 2017.
- [3] PODGORNIK, B. et al. Improvement of ductile iron wear resistance through local surface reinforcement. **Wear**, v. 274–275, p. 267–273, 2012.
- [4] KOBAYASHI, T.; YAMADA, S. Evaluation of static and dynamic fracture toughness in ductile cast iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25, n. 11, p. 2427–2436, 1994.
- [5] KAZEMI, M. et al. Investigation of microstructural and mechanical properties of austempered steel bar-reinforced ductile cast iron composite. **Materials and Design**, v. 53, p. 1047–1051, 2014.
- [6] LU, Z.-L. et al. An investigation of the abrasive wear behavior of ductile cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 116, n. 2–3, p. 176–181, 2001.
- [7] MARTINS, R.; SEABRA, J.; MAGALHÃES, L. Austempered ductile iron (ADI) gears: Power loss, pitting and micropitting. **Wear**, v. 264, n. 9–10, p. 838–849, 2008.
- [8] GARIN, J. L.; MANNHEIM, R. L. Strain-induced martensite in ADI alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, n. 1, p. 347–351, 2003.
- [9] GUERRA L, F. V. et al. Effects of boron addition and austempering time on microstructure, hardness and tensile properties of ductile irons. **Materials Science and Engineering A**, v. 648, p. 193–201, 2015.
- [10] WANG, B. et al. Characteristics of tempering response of austempered ductile iron. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 2, p. 198–202, 2018.
- [11] PANNEERSELVAM, S. et al. Influence of intercritical austempering on the microstructure and mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI). **Materials Science and Engineering A**, v. 694, n. October 2016, p. 72–80, 2017.
- [12] PUTATUNDA, S. K. et al. Development of austenite free ADI (austempered ductile cast iron). **Materials Science and Engineering A**, v. 435–436, p. 112–122, 2006.
- [13] PUTATUNDA, S. K. Development of austempered ductile cast iron (ADI) with simultaneous high yield strength and fracture toughness by a novel two-step

austempering process. **Materials Science and Engineering A**, v. 315, n. 1–2, p. 70–80, 2001.

[14] MEIER, L. et al. In-situ measurement of phase transformation kinetics in austempered ductile iron. **Materials Characterization**, v. 85, p. 124–133, 2013.

[15] BATRA, U.; RAY, S.; PRABHAKAR, S. R. Austempering and Austempered Ductile Iron Microstructure in Copper Alloyed Ductile Iron. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, n. August, p. 426–429, 2003.

[16] PUTATUNDA, S. K.; AMBOOKEN, M. T.; PULLUM, B. J. Thermo-magnetic processing of ductile cast iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 460–461, p. 31–38, 2007.

[17] YANG, J.; PUTATUNDA, S. K. Influence of a novel two-step austempering process on the strain-hardening behavior of austempered ductile cast iron (ADI). **Materials Science and Engineering A**, v. 382, n. 1–2, p. 265–279, 2004.

[18] HSU, C. H.; LU, J. K.; TSAI, R. J. Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 20–21, p. 5725–5732, 2006.

[19] TRUDEL, A.; GAGNE, M. Effect of composition and heat treatment parameters on the characteristics of austempered ductile irons. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 36, n. 5, p. 289–298, 1997.

[20] ALI, A. S. H.; ELLIOTT, R. Austempering of an Mn–Mo–Cu alloyed ductile iron Part 1 – Austempering kinetics and processing window. **Materials Science and Technology**, v. 12, n. August, p. 679–690, 1996.

[21] BAHMANI, M.; ELLIOTT, R.; VARAHRAM, N. The austempering kinetics and mechanical properties of an austempered Cu–Ni–Mo–Mn alloyed ductile iron. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 4783–4791, 1997.

[22] ALI, A. S. H.; ELLIOTT, R. Austempering of an Mn–Mo–Cu alloyed ductile iron Part 2 – Structure –mechanical property relationships. **Materials Science and Technology**, v. 12, n. September, p. 780–787, 1996.

[23] PRASAD RAO, R.; PUTATUNDA, S. K. Investigations on the fracture toughness of austempered ductile irons austenitized at different temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 349, n. 1–2, p. 136–149, 2003.

[24] ERIC, O. et al. Microstructure and toughness of CuNiMo austempered ductile iron. **Materials Letters**, v. 58, n. 22–23, p. 2707–2711, 2004.

[25] NILI AHMADABADI, M.; GHASEMI, H. M.; OSIA, M. Effects of successive

austempering on the tribological behavior of ductile cast iron. **Wear**, v. 231, n. 2, p. 293–300, 1999.

[26] RAMADAN, M. et al. Influence of graphite nodularity on microstructure and processing window of 1.5% Ni-0.3% Mo austempered cast iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 435–436, p. 564–572, 2006.

[27] ZIMBA, J.; SIMBI, D. J.; NAVARA, E. Austempered ductile iron: An alternative material for earth moving components. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 6, p. 643–649, 2003.

[28] KAYALI, Y.; YALÇIN, Y. The effects of boro-tempering heat treatment on microstructural properties of ductile iron. **Materials and Design**, v. 32, n. 3, p. 1414–1419, 2011.

[29] KAYALI, Y.; YALÇIN, Y.; TAKTAK, Ş. Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron. **Materials and Design**, v. 32, n. 8–9, p. 4295–4303, 2011.

[30] BATRA, U.; RAY, S.; PRABHAKAR, S. R. The Influence of Nickel and Copper on the Austempering of Ductile Iron. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 13, n. February, p. 64–68, 2004.

[31] STOKES, B.; GAO, N.; REED, P. A. S. Effects of graphite nodules on crack growth behaviour of austempered ductile iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 374–385, 2007.

[32] SOHI, M. H.; AHMADABADI, M. N.; VAHDAT, A. B. The role of austempering parameters on the structure and mechanical properties of heavy section ADI. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153–154, n. 1–3, p. 203–208, 2004.

[33] MATTAR, A. R. et al. Influence of alloying elements Cu, Ni and Mo on mechanical properties and austemperability of austempered ductile iron. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 5, n. 2, p. 78–82, 2011.

[34] SUN, X. J.; LI, Y. X.; CHEN, X. Identification and evaluation of modification level for compacted graphite cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 200, n. 1–3, p. 471–480, 2008.

[35] GUO, Q. et al. Effects of vermicular graphite rate on the oxidation resistance and mechanical properties of vermicular graphite iron. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 213–220, 2018.

[36] LIU, Y. et al. Effect of graphite morphology on the tensile strength and thermal conductivity of cast iron. **Materials Characterization**, v. 144, n. June, p. 155–165,

2018.

[37] PAN, S. et al. Collective evolution of surface microcrack for compacted graphite iron under thermal fatigue with variable amplitude. **International Journal of Fatigue**, v. 118, n. September 2018, p. 139–149, 2019.

[38] MA, Z. J. et al. The effect of vermicularity on the thermal conductivity of vermicular graphite cast iron. **Materials and Design**, v. 93, p. 418–422, 2016.

[39] QIU, Y. et al. Influence of temperature on the low-cycle fatigue properties of compacted graphite iron. **International Journal of Fatigue**, v. 117, n. April, p. 450–460, 2018.

[40] GHODRAT, S. **Thermo-Mechanical Fatigue of Compacted Graphite Iron in Diesel Engine Components**. 2013. 178 f. 2013.

[41] ARAI, T. et al. Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems. **Journal of Materials Engineering**, v. 9, n. 2, p. 183–189, 1987.

[42] ARAI, T. Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan. **Journal of Heat Treating**, v. 1, n. 2, p. 15–22, 1979.

[43] ORJUELAG, A.; RINCÓN, R.; OLAYA, J. J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, n. PC, p. 667–675, 2014.

[44] LAMPMAN, S. Introduction to surface hardening of steels. **ASM Handbook, Volume 4, Heat treating**, v. 4, p. 259–267, 1991.

[45] SEN, U. Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 1, p. 189–194, 2004.

[46] FERNANDES, F. A. P. et al. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 112–117, 2015.

[47] NATARAJAN, S. **Thermochemical Surface Engineering of Steels**. [s.l: s.n.]. v. 31

[48] ENRIQUE, F.; NIETO, C. Electrochemical and wear behavior of niobium-vanadium carbide coatings produced on AISI H13 tool steel through thermo-reactive deposition / Comportamiento electroquímico y al desgaste de recubrimientos de carburo. v. 24, p. 206–214, 2016.

[49] CASTILLEJO, F. E. et al. Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 104–111, 2014.

- [50] MATIJEVIĆ, B. A model of vanadium carbide growth on steel surfaces obtained by thermo reactive deposition. **Jom**, v. 65, n. 11, p. 1395–1402, 2013.
- [51] SHAN, Z. J. et al. Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V-Nb-RE deposition technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 4322–4327, 2012.
- [52] AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, F. Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 17, p. 4107–4113, 2008.
- [53] LIU, X. et al. Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2414–2418, 2006.
- [54] SEN, U. Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique. **Vacuum**, v. 75, n. 4, p. 339–345, 2004.
- [55] SEN, S. A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique. **Vacuum**, v. 79, n. 1–2, p. 63–70, 2005.
- [56] BUDINSKI, K. G. **Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing**. [s.l: s.n.].
- [57] STACHOWIAK, G. B.; STACHOWIAK, G. W. The effects of particle characteristics on three-body abrasive wear. **Wear**, v. 249, n. 3–4, p. 201–207, 2001.
- [58] BUDINSKI, K. G. Materials for Friction, Wear, and Erosion. In: **Friction, Wear, and Erosion Atlas**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2013. p. 310.
- [59] ASTM INTERNATIONAL G40-13. Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. **ASTM Book of Standards**, v. i, p. 1–9, 2014.
- [60] ROBERGE, P. R.; PIERRE, R. **Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**. [s.l: s.n.].
- [61] FABBRI, R. et al. Multi-q pattern classification of polarization curves. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 395, p. 332–339, 2014.
- [62] G3-89, A. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 2010.
- [63] STANDARD, A. G59–97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. **West Conshohocken, PA: ASTM International**, 2009.
- [64] VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, n. 1, p. 481–485, 2003.

- [65] SOARES, C. et al. Characterization of niobium carbide layers produced in ductile cast iron using thermo-reactive treatments. **Materials Performance and Characterization**, v. 6, n. 4, 2017.
- [66] DRÁBIK, M. et al. Influence of plasma pretreatment on the performance of industrial tungsten carbide coatings deposited at low temperature on 100Cr6 bearing steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 293, p. 2–9, 2016.
- [67] SILVA, W. M. et al. Performance of carbide tools coated with DLC in the drilling of SAE 323 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 284, p. 404–409, 2015.
- [68] MARIANI, F. E. et al. Characterization and wear performance of borided AISI 304 and UNS S31254 stainless steels. **Materials Performance and Characterization**, v. 6, n. 4, 2017.
- [69] RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 25, n. 2, p. 250–260, 1997.
- [70] FREITAS, E. S. et al. Microstructure-wear behavior correlation on a directionally solidified Al-In monotectic alloy. **Tribology International**, v. 66, p. 182–186, 2013.
- [71] PRASAD RAO, P.; PUTATUNDA, S. K. Investigations on the fracture toughness of austempered ductile iron alloyed with chromium. **Materials Science and Engineering A**, v. 346, n. 1–2, p. 254–265, 2003.
- [72] OLIVEIRA, C. K. N.; BENASSI, C. L.; CASTELETTI, L. C. Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 1880–1885, 2006.
- [73] SOLTANI, R. et al. Evaluation of niobium carbide coatings produced on AISI L2 steel via thermo-reactive diffusion technique. **Vacuum**, v. 146, p. 44–51, 2017.
- [74] FAN, X. S. et al. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 641–646, 2010.
- [75] HUANG, Z. TAO; TIAN, W. HUAI. Effects of Mo Contents in Matrix on Microstructure and Properties of Vanadium Carbide Coating Formed by Thermal Diffusion Treatment. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 21, n. 1, p. 104–108, 2014.
- [76] LEE, S.-J.; MATLOCK, D. K.; VAN TYNE, C. J. An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects. **ISIJ International**, v. 51, n. 11, p. 1903–1911, 2011.

- [77] YANG, M. B. et al. Microstructure and Properties of Surface Coating for Cr12MoV Steel Treated by TD Salt-Bath Vanadizing Process. **Key Engineering Materials**, v. 373–374, p. 196–199, 2008.
- [78] LIU, X. et al. Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2414–2418, 2006.
- [79] AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 10, p. 2465–2470, 2008.
- [80] WANG, H.; WANG, H.; PAN, C. Vanadium carbide coating growth on die steel substrate in borax salt bath. **Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition**, v. 25, n. 4, p. 600–603, 2010.
- [81] SHIRINBAYAN, M.; SHAFYEI, A.; ABOUTALEBI, M. R. Kinetics of vanadium carbide coating produced on AISI D2 steel by thermoreactive diffusion technique. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 12, p. 1930–1935, 2014.
- [82] CHICCO, B.; BORBIDGE, W. E.; SUMMERVILLE, E. Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings. **Materials Science and Engineering A**, v. 266, n. 1–2, p. 62–72, 1999.
- [83] OLIVEIRA, C. K. N.; RIOFANO, R. M. M.; CASTELETTI, L. C. Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe-Nb and Fe-Ti powders. **Materials Letters**, v. 59, n. 14–15, p. 1719–1722, 2005.
- [84] OLIVEIRA, C. K. N.; MUÑOZ RIOFANO, R. M.; CASTELETTI, L. C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 5140–5144, 2006.
- [85] OLIVEIRA, C. K. N.; CASTELETTI, L. C. Evaluation of niobium carbide coatings on AISI M2 and AISI H13 steels produced by thermoreactive deposition. **Surface Engineering**, v. 21, n. 4, p. 320–324, 2005.
- [86] FAN, X. S. et al. The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 1, p. 15–18, 2010.
- [87] BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 286, p. 319–326, 2016.

- [88] GHADI, A. et al. Growth kinetics and microstructure of composite coatings on H13 by thermal reactive diffusion. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 318–326, 2017.
- [89] ZAMMIT, A. et al. The effect of shot peening on the scuffing resistance of Cu-Ni austempered ductile iron. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 213–219, 2016.
- [90] NAKAMURA, K.; YASHIMA, M. Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M = V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 148, n. 1–3, p. 69–72, 2008.
- [91] ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, 1953.
- [92] MARIANI, F. E. et al. Boro-austempering treatment of ductile cast irons. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p. 1–11, 2018.

ANEXO

Trabalhos publicados em periódicos

1. **MARIANI, FÁBIO EDSON** ; SOARES, CAROLINA ; LOMBARDI NETO, AMADEU ; TOTTEN, GEORGE EDWARD ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS . Boro-Austempering Treatment of Ductile Cast Irons. MATERIALS RESEARCH, v. 21, p. 1-11, 2018.
2. TAKEYA, G. S. ; **MARIANI, F. E.** ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI, A. N. ; TOTTEN, G. E. . Aging of a Fe-Mn-Al Steel Using Plasma Nitrocarburizing. Materials Performance and Characterization, v. 6, p. 20160094-560, 2017.
3. SOARES, C. ; **MARIANI, F. E.** ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI, A. N. ; TOTTEN, G. E. . Characterization of Niobium Carbide Layers Produced in Ductile Cast Iron Using Thermo-Reactive Treatments. Materials Performance and Characterization, v. 6, p. 20160093-616, 2017.
4. **MARIANI, F. E.** ; TAKEYA, G. S. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI, A. N. ; TOTTEN, G. E. . Kinetics of Layers Produced on Niobium by Salt Bath Boriding. Materials Performance and Characterization, v. 6, p. 20160095-474, 2017.
5. **MARIANI, FÁBIO EDSON**; BORTOLUCI DE ASSIS, GUSTAVO ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE EDWARD . Austempering and Boro-Austempering Treatments in Gray Cast Iron. Materials Performance and Characterization, v. 6, p. 20150038-271, 2017.
6. **MARIANI, F. E.** ; AURELIANO, R. T. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI, A. N. ; TOTTEN, G. E. . Characterization and Wear Performance of Borided AISI 304 and UNS S31254 Stainless Steels. Materials Performance and Characterization, v. 6, p. 20160096-530, 2017.
7. **MARIANI, F. E.** ; TAKEYA, G. S. ; CASTELETTI, L. C. ; NETO, A. L. ; TOTTEN, G. E. . Heat Treatment of Precipitation-Hardening Stainless Steels Alloyed With Niobium. Materials Performance and Characterization, v. 5, p. MPC20150039-46, 2016.
8. **MARIANI, F. E.** ; RÊGO, G. C. ; NETO, A. L. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Wear Behavior of a Borided Nickel-Based Self-Fluxing Thermal Spray Coating. Materials Performance and Characterization, v. 5, p. MPC20150064-422, 2016.
9. **MARIANI, F. E.** ; TAKEYA, G. S. ; LOMBARDI, AMADEU N. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Production and Characterization of Boride Coatings on Flame-Sprayed Martensitic Stainless Steel. Materials Performance and Characterization, v. 5, p. MPC20150065-431, 2016.

10. TAKEYA, GUSTAVO SATORU ; **MARIANI, FÁBIO EDSON** ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE EDWARD ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS . Characterization of Coatings Obtained by Boriding Niobizing Treatment of an AISI H13 Steel. Materials Performance and Characterization, v. 5, p. MPC20150066-405, 2016.
11. PEREIRA, R. G. ; **MARIANI, F. E.** ; NETO, A. L. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Characterization of Layers Produced by Boriding and Boriding-PVD on AISI D2 Tool Steel. Materials Performance and Characterization, v. 5, p. MPC20150067-413, 2016.

Trabalhos publicados em anais de congressos internacionais e nacionais

1. TRIANI, R. M. ; **MARIANI, F. E.** ; OLIVEIRA, P. G. B. ; PICON, C. A. ; CASTELETTI, L. C. . Produção e caracterização de camadas boretadas no aço AISI 15B30. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu/PR. 23º CBECiMat. Foz do Iguaçu/PR: 23º CBECiMat, 2018.
2. **MARIANI, F. E.** ; PICON, C. A. ; TREMILOSI FILHO, G. ; MACHADO, S. A. S. ; CASTELETTI, L. C. . Resistência à corrosão de revestimentos produzidos por meio de aspersão térmica e cromo eletrolítico. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu/PR. 23º CBECiMat. Foz do Iguaçu/PR: 23º CBECiMat, 2018.
3. AURELIANO JUNIOR, R. T. ; **MARIANI, F. E.** ; PICON, C. A. ; CASTELETTI, L. C. . Boroaustêmpera em ferros fundidos nodulares ligados com Nb ou Cu. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu/PR. 23º CBECiMat. Foz do Iguaçu/PR: 23º CBECiMat, 2018.
4. OLIVEIRA, P. G. B. ; AURELIANO JUNIOR, R. T. ; **MARIANI, F. E.** ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Boriding of AISI 440B Stainless Steel and Coating Characterization. 29th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition, 2017, Columbus, Ohio, USA. Proceedings of the 29th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition. Columbus, Ohio, USA: ASM Heat Treating Society, 2017. p. 484-488.
5. SOARES, C. ; **MARIANI, F. E.** ; REGO, G. C. ; TAKEYA, G. S. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Corrosion Resistance of Niobium and Vanadium Carbide Layers Produced by Thermoreactive Diffusion Treatments on Spheroidal Cast Iron. 29th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition, 2017, Columbus, Ohio, USA. Proceedings of the 29th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition. Columbus, Ohio, USA: ASM Heat Treating Society, 2017. p. 489-494.

6. TAKEYA, G. S. ; **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; CASTELETTI, L. C. ; TOTTEN, G. E. . Characterization of a plasma nitrocarburized Fe-31.2Mn-7.5Al-1.3Si-0.9C steel alloy. 3^o MCHT&SE - Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, 2016, Portoroz, Slovenia. Proceedings of the 3th Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering. Ljubljana, Slovenia: Slovenian Society for Heat Treatment Institute of Metals and Technology, 2016. v. 1. p. 1-6.
7. **MARIANI, F. E.** ; TAKEYA, G. S. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . The kinetics of boride formation layers in pure niobium. 3^o MCHT&SE - Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, 2016, Portoroz, Slovenia. Proceedings of the 3th Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering. Ljubljana, Slovenia: Slovenian Society for Heat Treatment Institute of Metals and Technology, 2016. v. 1. p. 1-7.
8. **MARIANI, F. E.** ; REGO, G. C. ; PICON, C. A. ; TREMILIOSI FILHO, G. ; CASTELETTI, L. C. . Caracterização de camadas obtidas no aço inoxidável AISI 304 boretado em meio líquido. 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal/RN. 22^o CBECiMat. Natal/RN: 22^o CBECiMat, 2016. p. 6599-6610.
9. **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; ITMAN FILHO, A. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Boroaustempering thermochemical treatment in nodular cast irons. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress, 2015, Venice/Italy. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFHTSE Congress. Milano/Italy: Associazione Italiana Metallurgia, 2015. p. 1-12.
10. ASSIS, G. B. ; **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . Austempering and boroaustempering treatments in gray cast iron. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress, 2015, Venice/Italy. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFHTSE Congress. Milano/Italy: Associazione Italiana Metallurgia, 2015. p. 1-9.
11. CASTELETTI, L. C. ; TAKEYA, G. S. ; **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . Influence of boronizing on a precipitation hardened niobium stainless steel. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress, 2015, Venice/Italy. European Conference on Heat Treatment 2015 & 22nd IFHTSE Congress. Milano/Italy: Associazione Italiana Metallurgia, 2015. p. 1-9.

12. **MARIANI, F. E.** ; TAKEYA, G. S. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . Boroaustempering treatment on alloyed ductile irons. 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015, Detroit/USA. Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015. p. 686-691.
13. **MARIANI, F. E.** ; REGO, G. C. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . Study of boriding kinetics for alloyed ductile irons. 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015, Detroit/USA. Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015. p. 696-701.
14. CASTELETTI, L. C. ; **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; ITMAN FILHO, A. ; TOTTEN, G. E. . Heat treatment of precipitation-hardening stainless steel alloyed with niobium. 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015, Detroit/USA. Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015. p. 706-710.
15. **MARIANI, F. E.** ; ASSIS, G. B. ; CASTELETTI, L. C. ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . Wear properties of a gray cast iron coated with niobium carbide produced by pack process. 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015, Detroit/USA. Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference, 2015. p. 692-695.
16. SPIRANDELI, B. R. ; **MARIANI, F. E.** ; LOMBARDI NETO, A. ; CASTELETTI, L. C. . Study of wear test parameters in micro-scale coating nickel base deposited by thermal spraying. 22nd International Congress of Mechanical Engineering, 2013, Ribeirão Preto/SP. 22nd COBEM, 2013. p. 7565-7572.
17. **MARIANI, F. E.** ; SPIRANDELI, B. R. ; LOMBARDI NETO, A. ; CASTELETTI, L. C. . Comparison of the performances to abrasive and adhesive wear of coating applied on ductile cast iron. 22nd International Congress of Mechanical Engineering, 2013, Ribeirão Preto/SP. 22nd COBEM, 2013. p. 7809-7816.
18. **MARIANI, F. E.** ; SPIRANDELI, B. R. ; LOMBARDI NETO, A. ; CASTELETTI, L. C. . Wear behavior characterization and analysis of cast austempered ductile iron (ADI). 22nd International Congress of Mechanical Engineering, 2013, Ribeirão Preto/SP. 22nd COBEM, 2013. p. 7862-7867.
19. SPIRANDELI, B. R. ; **MARIANI, F. E.** ; ASSIS, G. B. ; CASTELETTI, L. C. . Resistência ao desgaste de revestimentos a base de Níquel e de Bronze-Alumínio depositados por aspersão térmica. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville/SC. 20º CBECiMat. Joinville/SC: 20º CBECiMat, 2012. p. 4652-4660.
20. SPIRANDELI, B. R. ; **MARIANI, F. E.** ; CASTELETTI, L. C. . Efeito da adição de carbonetos na resistência ao desgaste de revestimentos de Ni-Al aplicados por aspersão térmica. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville/SC. 20º CBECiMat. Joinville/SC: 20º CBECiMat, 2012. p. 7703-7710.