

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

PEDRO GABRIEL BONELLA DE OLIVEIRA

**Avaliação tribológica de aços multifásicos com alto silício submetidos a
tratamentos térmicos e termoquímicos de boretação e difusão
termorreativa**

**São Carlos
2021**

PEDRO GABRIEL BONELLA DE OLIVEIRA

Avaliação tribológica de aços multifásicos com alto silício submetidos a tratamentos térmicos e termoquímicos de boretação e difusão termorreativa

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(a): Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

**São Carlos
2021**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO 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).

O48a Oliveira, Pedro Gabriel Bonella de
Avaliação tribológica de aços multifásicos com alto silício submetidos a tratamentos térmicos e termoquímicos de boretação e difusão termorreativa / Pedro Gabriel Bonella de Oliveira; orientador Luiz Carlos Casteletti. São Carlos, 2021.

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, 2021.

1. aços avançados. 2. nióbio. 3. austêmpera. 4. boretação. 5. difusão termorreativa. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **PEDRO GABRIEL BONELLA DE OLIVEIRA.**

Título da tese: "Avaliação tribológica de aços multifásicos com alto silício submetidos a tratamentos térmicos e termoquímicos de boreação e difusão termorreativa".

Data da defesa: 03/12/2021.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Titular Luiz Carlos Casteletti (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto (Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPR)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	<u>APROVADO</u>
Profa. Titular Lauralice de Campos Franceschini Canale (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<u>APROVADO</u>

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

***Aos meus pais,
por todo amor e carinho***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, meus pais Hinton e Rita, meu irmão Tiago e minha namorada Ana Beatriz por serem minha maior motivação e estarem sempre me apoiando nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela orientação, disponibilidade e interesse em todas as etapas do projeto.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), pela oportunidade de realização do programa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão de bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Baldan Implementos Agrícolas, em especial ao engenheiro M.Sc. José Benedito Tosoni, pela fundição das ligas utilizadas neste projeto.

À Villares Metals, em nome do engenheiro Roberto Frota, pelo apoio com o software JMatPro.

Ao Prof. Dr. André Itman Filho pelo suporte com as análises de microscopia de varredura e parceria desde os tempos de graduação. Gostaria de estender esse agradecimento ao Instituto Federal do Espírito Santo, instituição que me formou e onde hoje tenho o privilégio de atuar como professor.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos pelo uso de suas instalações e equipamentos.

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, pelo suporte durante todo o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas de laboratório, Triani, Lucas, Ricardo, Galtiere, Takeya e Douglas pela convivência, companheirismo e auxílio nas atividades.

Por fim, gostaria de agradecer imensamente aos meus amigos de república, Família BS, amigos da Metal e colegas do PGrCEM por todos os momentos de companheirismo, descontração, ajuda e aprendizado nestes mais de 13 anos de universidade. Sem vocês eu não teria conseguido!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

OLIVEIRA, P.G.B. **Avaliação tribológica de aços multifásicos com alto silício submetidos a tratamentos térmicos e termoquímicos de boretação e deposição termorreativa.** 120p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

O desenvolvimento da terceira geração de aços avançados de alta resistência envolve a obtenção de aços de baixa liga com alta relação resistência/peso por meio de tratamentos térmicos inovadores. Dois dos principais tratamentos para obtenção destes objetivos são a austêmpera de baixa temperatura e a têmpera com partição (Q&P). Planeja-se a utilização destes aços em aplicações onde a resistência ao desgaste deve ser considerada. Entretanto, existem pouquíssimos trabalhos referentes ao endurecimento superficial destes materiais. Além disso, a influência de elementos como nióbio e molibdênio nas características tribológicas ainda não foi bem esclarecida. Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos tratamentos citados acima na evolução microestrutural, estabilização de austenita retida e resistência ao desgaste em aços multifásicos de alto silício, ligados com nióbio e molibdênio, bem como a produção e caracterização de camadas pelos tratamentos termoquímicos de boroaustêmpera e deposição termorreativa (TRD) com austêmpera direta. Três ligas foram utilizadas: uma com adição de nióbio, uma com adição conjunta de nióbio e molibdênio e uma de referência (0.39C - 1.64Si - 2.13Mn- 0.1Cr % em peso). Curvas TTT e CCT foram obtidas pelo software JMatPro para determinação das temperaturas críticas de transição. A austêmpera foi realizada em temperaturas de $M_s + 50$ °C por 1 e 3 horas. No tratamento Q&P, os aços foram resfriados até a obtenção de 50% de martensita e reaquecidos para partição em $M_s + 50$ °C por 10 e 60 minutos. Na boroaustêmpera, as amostras foram boretadas a 900 °C, resfriadas diretamente e mantidas em banho de sal a 360 °C por 1 e 3 horas. No tratamento TRD as ligas foram imersas em banho de ferro-nióbio e borato de sódio por 2, 4 e 6 horas a 1100 °C e posteriormente mantidas isotermicamente em banho de sal a 360 °C por uma hora. A caracterização das amostras foi realizada por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-x, espectroscopia de energia dispersiva, microdureza Vickers e ensaios de desgaste microadesivos. A adição de nióbio melhorou a resistência ao desgaste das ligas estudadas. Os tratamentos termoquímicos de boroaustêmpera e deposição termorreativa com resfriamento direto foram altamente eficientes para o endurecimento superficial, o que pode ampliar a gama de aplicações em aços avançados de terceira geração em situações de serviço mais severas. No caso da boroaustêmpera foram obtidas durezas 4 vezes maiores e resistência ao desgaste até 2 vezes superior em comparação ao substrato. Para o tratamento TRD o aumento foi de até 6 vezes na dureza e 8 vezes na resistência ao desgaste.

Palavras-chave: aços avançados, nióbio, austêmpera, boretação e difusão termorreativa.

ABSTRACT

OLIVEIRA, P.G.B. **Tribological evaluation of high-silicon multiphase steels subjected to thermal and thermochemical treatments of boroaustempering and thermorreactive diffusion.** 120p. Tese (Doutorado) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

The development of the third generation of advanced high-strength steels aims to obtain low-alloy steels with high strength-to-weight ratio through innovative heat treatments. Two of the main heat treatments for reaching these goals are Low Temperature Austempering and Quenching and Partitioning (Q&P). It is planned to use these steels in applications where wear resistance must be considered. However, there are very few works referring to the surface hardening of these materials. Furthermore, the influence of elements such as niobium and molybdenum on the tribological characteristics has not yet been fully clarified. In this work were evaluated the effects of the treatments mentioned above in the microstructural evolution, retained austenite stabilization and wear resistance of multiphase high silicon steels alloyed with niobium and molybdenum, as well as the production and characterization of layers by the thermochemical treatments of boroaustempering and thermorreactive deposition (TRD) with direct austempering. Three alloys were used: one with the addition of niobium, one with the joint addition of niobium and molybdenum and a reference one (0.39C - 1.64Si - 2.13Mn - 0.1Cr in wt%). TTT and CCT curves were defined by JMatPro software to determine critical transition temperatures. Austempering was carried out at temperatures of $M_s + 50$ °C for 1 and 3 hours. In Q&P treatment, the steels were cooled to 50% martensite and reheated for partition in $M_s + 50$ °C for 10 and 60 minutes. In boroaustempering, the samples were borided at 900 °C, directly cooled and kept in salt bath at 360 °C for 1 and 3 hours. In TRD treatment, the steels were immersed in a bath of iron-niobium and sodium borate for 2, 4 and 6 hours at 1100 °C and then isothermally held in salt bath at 360 °C for one hour. Characterization was performed using optical and scanning electron microscopy, x-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, Vickers microhardness and microadhesive wear tests. Niobium alloying improved the wear resistance of the studied alloys. Thermochemical treatments of boroaustempering and thermorreactive diffusion with direct cooling were highly efficient for surface hardening, which can extend the range of applications in third-generation advanced steels to situations of higher severity. In the case of boroaustempering, hardness were 4 times higher and wear resistance up to 2 times higher compared to the substrate. For the TRD treatment the increase was up to 6 times in hardness and 8 times in wear resistance.

Keywords: advanced steels, niobium, austempering, boriding, thermorreactive diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre resistência à tração e alongamento para diversas classes de aços de alta resistência convencionais e avançados.	29
Figura 2 - Superposição das propriedades de resistência e alongamento de combinações hipotéticas de ferrita/martensita e austenita/martensita.....	30
Figura 3 – a) Ilustração esquemática da formação dos feixes de bainita em placas e dos blocos de austenita residual. b) Exemplo de micrografia característica de um aço com CFB obtida por microscopia de varredura e c) microscopia de transmissão. ...	31
Figura 4 - Ilustração esquemática das etapas de tratamento térmico e transformações de fase em aços Q&P.	34
Figura 5 - Exemplo de microestrutura obtida para um aço submetido ao tratamento Q&P.	35
Figura 6 – Ilustração esquemática da formação de uma partícula de transferência adesiva.	38
Figura 7 – Filme de transferência de liga Al-Si em um anel de pistão de aço.	39
Figura 8 - Desgaste por dois corpos (esq.) e três corpos (dir.).....	40
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando as fases FeB e Fe ₂ B em um aço AISI M2 boretado a 950 °C por 6h.	44
Figura 10 - Efeito da composição química do aço na morfologia e espessura de camadas de boretos.	45
Figura 11 - Efeito da temperatura e do tempo de tratamento na espessura de camadas de VC em substrato de aço W1.	48
Figura 12 - Fluxograma de atividades desenvolvidas no projeto de doutorado.	50
Figura 13 - a) Molde de areia para fundição. b) Forno usado para fundição. c) Vazamento do aço fundido nos moldes de areia. d) Lingotes prontos.	50
Figura 14 - Esquema do lingote fundido em formato de “Y”.	51
Figura 15 - Tratamento de austêmpera a baixa temperatura.....	53
Figura 16 - Tratamento de têmpera e partição.	54
Figura 17 - Diagrama esquemático do tratamento termoquímico de boroaustêmpera.	54
Figura 18 - Sistema usado no tratamento termoquímico de boretação.	55
Figura 19 - Diagrama esquemático do tratamento termoquímico de TRD.....	56
Figura 20 - Equipamento utilizado no ensaio tipo “calotest”.	58

Figura 21 - Ilustração de um esquema da ação da esfera na obtenção de uma calota no ensaio de desgaste microadesivo.	59
Figura 22 - Curva CCT obtida para a composição 1 - REF.	62
Figura 23 - Curva CCT obtida para a composição 2 - Nb.	62
Figura 24 - Curva CCT obtida para a composição 3 - NbMo.	63
Figura 25 - Curva TTT obtida para a composição 1 - REF.	63
Figura 26 - Curva TTT obtida para a composição 2 - Nb.	64
Figura 27 - Curva TTT obtida para a composição 3 - NbMo.	64
Figura 28 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após austêmpera a baixa temperatura. a) 1 hora e b) 3 horas.	66
Figura 29 - Bainita granular e bainita em placas no aço de composição 1 - REF austemperado por 1 hora.	67
Figura 30 - Micrografias obtidas para a composição 2 - Nb após austêmpera a baixa temperatura. a) 1 hora e b) 3 horas.	68
Figura 31 - Blocos de Martensita/Austenita (M/A) no aço 2 - Nb após austêmpera por 3 horas.	69
Figura 32 - Micrografias obtidas para a composição 3 - NbMo após austêmpera a baixa temperatura. a) 1 hora e b) 3 horas.	70
Figura 33 - Espessuras das placas de bainita para a composição a) 1 - REF, b) 2 - Nb e c) 3 - MoNb.	71
Figura 34 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após têmpera e partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.	72
Figura 35 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após têmpera com partição a) Bainita inferior e bainita com tratamento Q&P por 10 minutos. b) Carbonetos de transição com tratamento Q&P por 60 minutos.	73
Figura 36 - Micrografias obtidas para a composição 2 - Nb após têmpera com partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.	74
Figura 37 - Micrografias obtidas para a composição 3 - NbMo após têmpera com partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.	75
Figura 38 - Micrografias dos substratos após tratamento de boroaustêmpera. A) 1 - REF 1h, B) 1 - REF 3h, C) 2 - Nb 1h, D) 2 - Nb 3h, E) 3 - NbMo 1h e F) 3 - NbMo 3h. MEV elétrons secundários, Nital 2%.	76

Figura 39 - Aspectos das camadas obtidas no tratamento termoquímico de boroaustêmpera. A) 1 - REF 1h, B) 1 - REF 3h, C) 2 - Nb 1h, D) 2 - Nb 3h, E) 3 - NbMo 1h e F) 3 - NbMo 3h. Microscopia óptica, Nital 2%.....	77
Figura 40 - Micrografia obtida por elétrons secundários dos substratos após tratamento termoquímico de TRD seguido de austêmpera para as amostras da composição 1 - REF. a) 2 horas, b) 4 horas e c) 6 horas. Ataque químico: Nital 1%.	79
Figura 41 - Micrografias eletrônicas dos substratos obtidos após tratamento termoquímico de TRD seguido de austêmpera para as amostras da composição 3 - NbMo. a) 2 horas, b) 4 horas e c) 6 horas. Ataque químico: Nital 1%.	80
Figura 42 – Micrografias eletrônicas das camadas de carboneto de nióbio formadas na superfície dos aços submetidos ao tratamento de TRD. a) 1 - REF 2h, b) 1 - REF 4h, c) 1 - REF 6h, d) 3 - NbMo 2h, e) 3 - NbMo 4h e f) 3 - NbMo 6h. Reagente: Nital 1%.....	81
Figura 43 - Espessuras das camadas de carboneto de nióbio em função do tratamento.	82
Figura 44 - Relação entre o quadrado da espessura das camadas e o tempo de tratamento em segundos.	83
Figura 45 - Difratogramas de raios-x obtidos para cada condição de a) austêmpera e b) têmpera com partição.	84
Figura 46 - Diagrama esquemático com a evolução microestrutural com o aumento do tempo de austêmpera (t1 a t6).	86
Figura 47 - Difratogramas das camadas obtidas nas amostras 1 - REF e 3 - NbMo.88	
Figura 48 - Análise de EDS Linescan para a amostra 1 - REF boroaustemperada por 1h.....	89
Figura 49 - Detalhe da interface camada-substrato nas amostras boroaustemperadas: a) 1 - REF 1h; b) 1 - REF 3h; c) 3 - NbMo 1h e d) 3 - NbMo 3h. MEV/elétrons secundários, Nital 2%.	90
Figura 50 - Difratogramas das camadas de carboneto de nióbio para os tratamentos de 6 horas.	91
Figura 51 - Análise de EDS linescan para as amostras submetidas ao tratamento de TRD por 6 horas. a) 1- REF e b) 3 – NbMo.	92
Fig,ura 52 - Microdurezas após tratamento de austêmpera a baixa temperatura por 1 e 3 horas.....	93

Figura 53 - Microdurezas após tratamento de têmpera com partição por 10 e 60 minutos.....	94
Figura 54 - Microdurezas Vickers para camadas e substratos após todas as condições de boroaustêmpera.	95
Figura 55 - Perfis de microdurezas das seções transversais das amostras em todas as condições de boroaustêmpera.	96
Figura 56 - Perfis de Microdurezas Knoop para as amostras tratadas por 4 e 6 horas. a) composição 1 - REF e b) composição 3 - NbMo.....	97
Figura 57 - Gráficos de volume removido por distância de deslizamento obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as composições 1 - REF, 2 - Nb e 3 - NbMo. a) austêmpera e b) têmpera com partição	98
Figura 58 - Detalhe dos interiores das calotas de desgaste mostrando os riscos característicos da abrasão a dois corpos e as camadas de transferência de metal. A) 2 - Nb austêmpera 3h e B) 1 - REF Q & P 60 min.....	100
Figura 59 - Gráficos de volume removido por distância percorrida obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as amostras submetidas ao tratamento de Boroaustêmpera. a) 1 - REF, b) 2 - Nb e c) 3 - NbMo.....	101
Figura 60 - Interiores das calotas de desgaste para a amostra 3 - NbMo boroaustemperada por 3h submetida ao ensaio de desgaste microadesivo com distância de deslizamento de 1240 m.	103
Figura 61 - Gráficos de volume removido por distância percorrida obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as amostras submetidas ao tratamento de TRD. a) 1 - REF e b) 3 - NbMo.	104
Figura 62 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros.	105
Figura 63 - Calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivo com carga de 3,5N para a as amostras da composição 1 - REF.	107
Figura 64 - Calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivo com carga de 3,5N para a as amostras da composição 3 – NbMo.	108
Figura 65 - Interiores das calotas de desgaste para a distância de 1280 metros e carga de 3,5 N: a) Substrato 1 - REF 6h e b) Substrato 3 - NbMo 6h.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Carbonetos formados em ligas ferrosas para diferentes tipos de processo TRD.	46
Tabela 2 - Composições (% em peso) químicas das ligas produzidas.	61
Tabela 3 – Temperaturas críticas (°C) obtidas por simulação com o software JMatPro.	65
Tabela 4 - Espessura média de camada para cada liga.	78
Tabela 5 - Percentual de austenita retida (% AR) calculado pelo método do refinamento de Rietveld e seu teor de carbono (%C na AR) para o tratamento de austêmpera a baixas temperaturas.	85
Tabela 6 - Percentual de austenita retida (% AR) calculado pelo método do refinamento de Rietveld e seu teor de carbono (%C na AR) para o tratamento de têmpera com partição.	86
Tabela 7 - Microdurezas Knoop médias obtidas para as camadas e substratos em todas as condições de tratamento.	97
Tabela 8 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros em todas as condições de tratamento térmico.	99
Tabela 9 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros para as amostras submetidas aos tratamentos de boroaustêmpera.	102
Tabela 10 - Profundidades (h) das calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivos para os aços submetidos ao tratamento de TRD. Os valores com asterisco são aqueles onde houve perfuração na camada.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AHSS – Advanced High Strength Steels (Aços Avançados de Alta Resistência)
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BG – Bainita Granular
- BP – Bainita em Placas
- CCT - Curva de Transformação por Resfriamento Contínuo
- CFB – Carbide Free Bainite (Bainita Livre de Carbonetos)
- CVD – Chemical Vapor Deposition (Deposição Química de Vapor)
- EFC – Elementos Formadores de Carbonetos
- EFN – Elementos Formadores de Nitretos
- M/A – Microconstituente Martensita/Austenita
- MI – Martensita Isotérmica
- PVD – Physical Vapor Deposition (Deposição Física de Vapor)
- PT – Temperatura de Partição
- Q&P – Quenching and Partitioning (Têmpera com Partição)
- QT – Temperatura de Têmpera
- TRD – Thermoreactive Diffusion (Deposição Termorreativa)
- TRIP – Transformation Induced Plasticity (Plasticidade Induzida por Transformação)
- TTT – Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
2.	OBJETIVO.....	27
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1	AÇOS AVANÇADOS DE ALTA RESISTÊNCIA.....	28
3.2	3ª GERAÇÃO DE AHSS	29
3.2.1	Aços com bainita livre de carbonetos.....	30
3.2.2	Aços tratados por Têmpera com Partição(Q&P).....	33
3.3	DESGASTE.....	36
3.3.1	Desgaste em AHSS de 3ª geração.....	40
3.4	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	42
3.4.1	Boretação.....	42
3.4.2	Deposição Termorreativa (TRD)	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1	FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES	50
4.2	FUNDIÇÃO DAS LIGAS	50
4.3	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTT E CCT	52
4.4	TRATAMENTOS TERMICOS E TERMOQUÍMICOS	52
4.4.1	Tratamento de austêmpera a baixa temperatura.....	53
4.4.2	Tratamento de Têmpera com partição (Q&P)	53
4.4.3	Boroaustêmpera.....	54
4.4.4	Tratamento de difusão termorreativa (TRD)	55
4.5	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	56
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	56
4.7	ENSAIOS DE MICRODUREZA.....	57
4.8	DESGASTE MICROADESIVO (CALOTEST).....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1	FUNDIÇÃO DAS LIGAS E COMPOSIÇÕES QUÍMICAS	61
5.2	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS CCT e TTT	61

5.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	65
5.3.1	Austêmpera a baixa temperatura	65
5.3.2	Têmpera com partição	71
5.3.3	Boroaustêmpera	75
5.3.4	Deposição termorreativa.....	78
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	83
5.4.1	Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera com Partição	83
5.4.2	Boroaustêmpera	87
5.4.3	Deposição termorreativa.....	90
5.5	ENSAIOS DE MICRODUREZA	92
5.5.1	Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera com Partição	92
5.5.2	Boroaustêmpera	94
5.5.3	Deposição termorreativa.....	96
5.6	ENSAIOS DE DESGASTE MICROADESIVOS	97
5.6.1	Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera & Partição.....	97
5.6.2	Boroaustêmpera	100
5.6.3	Deposição termorreativa.....	103
6.	CONCLUSÕES	110
	BIBLIOGRAFIA	111
	Anexo 120	

1. INTRODUÇÃO

A busca por melhoria na segurança, redução do peso dos veículos, e conseqüente menor consumo de combustível, levou a indústria automobilística a alavancar as pesquisas com aços avançados de alta resistência (AHSS- *Advanced High Strength Steel*) [1,2]. A terceira geração de AHSS corresponde a aços com microestruturas complexas, compostas por martensita, bainita e austenita retida estável [3]. Duas rotas de tratamento térmico têm se destacado no desenvolvimento da 3ª geração de AHSS: austêmpera a baixa temperatura e têmpera com partição Q & P (*Quenching and Partitioning*).

Nos aços obtidos pela austêmpera a baixa temperatura, a característica microestrutural principal é a presença de bainita livre de carbonetos (*carbide-free bainite* ou CFB). Nestes aços a adição de silício é fundamental ao impedir a precipitação da cementita. Devido a isso, o carbono rejeitado das placas de ferrita bainítica enriquece a austenita, que se torna metaestável a temperatura ambiente, possibilitando a plasticidade induzida por deformação (*Transformation Induced Plasticity* ou TRIP) [4,5]. Outros elementos adicionados são o manganês e o molibdênio, para aumento de temperabilidade e redução da fragilidade por impurezas [6]. A adição de nióbio tem sido explorada, pois o mesmo refina o grão austenítico, possibilitando o aumento da taxa de transformação bainítica, uma vez que a mesma nucleia nos contornos de grãos [7].

O tratamento térmico de tempera e partição foi desenvolvido como alternativa de processamento para aços avançados de alta resistência. Neste processo, martensita e austenita retida enriquecida em carbono são obtidos, possibilitando excelente combinação de resistência e ductilidade [8]. O tratamento consiste em têmpera até uma temperatura QT entre as temperaturas de início (M_s) e fim de transformação martensítica (M_f). Em seguida ocorre a etapa de partição, onde o material é mantido isotermicamente em temperaturas iguais ou acima de QT, com o propósito de difundir o carbono da martensita supersaturada para a austenita não transformada. O processo de têmpera, partição e revenimento (Q&P-T) introduz uma etapa de revenimento ao tratamento Q & P, de forma a aumentar a tenacidade e aproveitar o efeito de endurecimento por precipitação promovido por elementos formadores de carbonetos como nióbio e molibdênio [9,10]. Para compensar o efeito

da formação de carbonetos durante o revenimento, o teor de carbono nos aços Q-P-T é superior aos dos aços para Q & P.

Devido à boa combinação de resistência mecânica e tenacidade, aços bainíticos de alto silício têm sido usados principalmente no setor ferroviário [11–13] e na fabricação de engrenagens de precisão [14,15], sendo os aços Q & P atrativos para aplicações onde se necessita elevada resistência a abrasão [16,17]. Dessa forma, a resistência ao desgaste superficial é de suma importância, aumentando a vida útil dos componentes e diminuindo o tempo ocioso causado por interrupções e manutenções. Diversas pesquisas tem se dedicado a estudar o desgaste desses materiais [16,18–20]. No entanto o efeito de adições de elementos como nióbio e molibdênio no desgaste tem sido pouco explorado.

Adicionalmente, o desempenho tribológico desses materiais pode ser melhorado acentuadamente com o uso de técnicas de Engenharia de Superfícies, tais como a produção de camadas otimizadas quanto ao desgaste, tais como o tratamento de nitretação [21] e shot peening [15,22] aplicados de maneira bem sucedida a estas ligas. A boretação é também um método eficaz para este fim, proporcionando também elevada resistência à corrosão. O tratamento consiste na produção de camadas de boretos de ferro (FeB e Fe₂B), com espessuras entre 40 e 270 µm e durezas que podem atingir valores superiores a 2000 HV [23]. A austêmpera pode ser realizada diretamente a partir da temperatura de boretação, com a consequente diminuição de custo energético. A junção desses dois tratamentos é denominada boroaustêmpera e é uma alternativa promissora para o aumento da resistência ao desgaste de AHSS. Outra possibilidade consiste no tratamento de difusão termorreativa (TRD- *Thermo Reactive Deposition*), na qual também torna-se possível a austêmpera direta, sem a necessidade de um novo aquecimento na peça, com a consequente economia de tempo e energia. O processo TRD consiste na formação de camadas duras e de alta resistência ao desgaste em ligas ferrosas. Para isso, é utilizado um banho contendo elementos formadores de carbonetos (EFC) ou elementos formadores de nitretos (EFN) como vanádio, nióbio, titânio, tântalo, molibdênio e cromo. A formação das camadas ocorre por meio da difusão de carbono ou nitrogênio até a superfície do material, onde reagem com os EFC ou EFN de forma a gerar uma camada densa e de forte ligação metalúrgica ao substrato [24,25]. O TRD em conjunto com o tratamento de austêmpera já foi aplicado de maneira bem sucedida em ferros fundidos

vermiculares [26], entretanto sua aplicação em aços de alto silício ainda não foi reportada.

Neste projeto estudou-se os efeitos dos tratamentos de austêmpera a baixa temperatura e têmpera com partição na evolução microestrutural, estabilização de austenita retida e resistência ao desgaste em aços de alto silício, ligados com nióbio e molibdênio, bem como a produção e caracterização de camadas pelos tratamentos termoquímicos de boroaustêmpera e termorreativos com austêmpera direta.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação e melhoramento do comportamento tribológico de aços multifásicos com altos teores de silício e ligados com Nb e NbMo, bem como da produção termoquímica de camadas de durezas elevadas, visando a ampliação de sua faixa de aplicações.

Metas:

- Avaliar a influência do nióbio e do molibdênio na microestrutura, dureza e resistência ao desgaste dos aços multifásicos com alto silício submetidos a tratamentos térmicos de austêmpera a baixa temperatura e têmpera com partição.
- Produção de camadas de elevadas durezas nesses aços por meio de tratamentos termoquímicos de boroaustêmpera e deposição termorreativa (TRD) com resfriamento direto visando o aumento do desempenho tribológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS AVANÇADOS DE ALTA RESISTÊNCIA

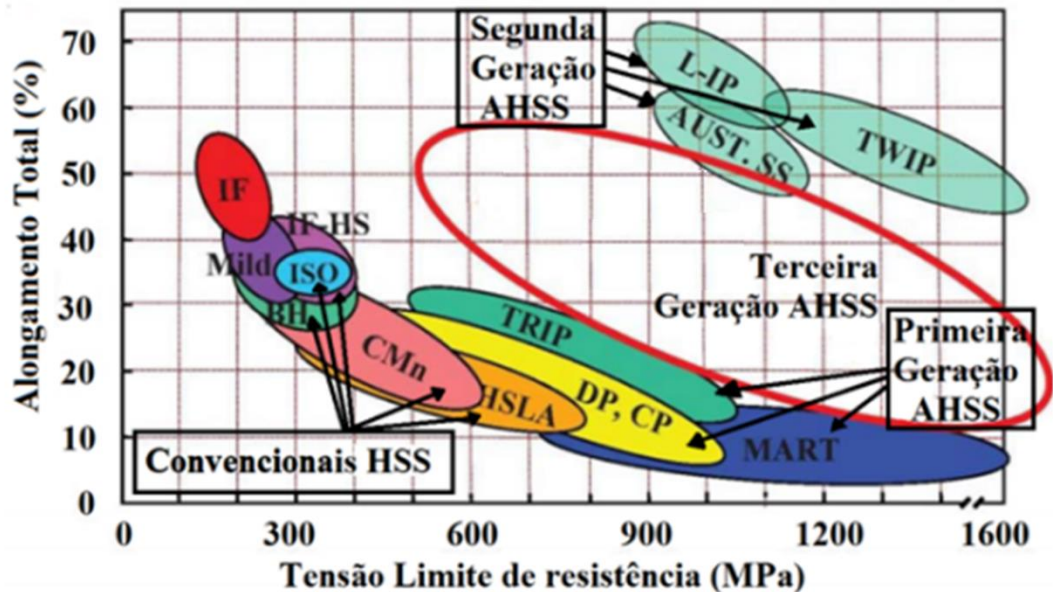
O desenvolvimento dos aços avançados de alta resistência foi diretamente influenciado por demandas da indústria automobilística, tendo em vista a redução de peso dos veículos, com a consequente diminuição no consumo de combustível e maior controle de poluentes. Decorre daí o desenvolvimento de aços que combinassem elevada resistência mecânica, aliada a boa conformabilidade [1].

A primeira geração de AHSS se caracteriza por apresentar microestruturas majoritariamente ferríticas e nela se incluem os aços Dual Phase (DP), aços TRIP, aços de fases complexas (CP) e os aços martensíticos (MART). Esta classe apresenta resistência mecânica superior a dos aços convencionais, permitindo a redução de espessura de componentes. Entretanto, o alongamento total diminui significativamente com o aumento da resistência à tração, deteriorando a conformabilidade limitando dessa forma a aplicação destes aços na indústria [27].

A segunda geração de AHSS engloba aços austeníticos com altos teores de manganês, incluindo os aços com plasticidade induzida por maclação (TWIP), aços leves com plasticidade induzida (L-IP) e aços inoxidáveis austeníticos (AUST-SS) [28]. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas superiores às dos aços de primeira geração, com valores de alongamento acima de 60%. O principal obstáculo para aplicação dos mesmos são as elevadas adições de elementos de liga necessárias para a estabilização da austenita em temperatura ambiente, que tornam o material caro e dificultam seu processamento industrial [27].

Surgiu assim a necessidade do desenvolvimento de uma terceira geração de aços, com boa resistência e conformabilidade (alto alongamento), e com custo inferior de fabricação. A Figura 1 apresenta uma compilação de dados de resistência e alongamento em tração para as diversas classes de aços avançados. A terceira geração de AHSS apresenta valores intermediários entre os aços de primeira e segunda geração, obtidos por meio de tratamentos térmicos inovadores e microestruturas complexas [27].

Figura 1 - Relação entre resistência à tração e alongamento para diversas classes de aços de alta resistência convencionais e avançados.

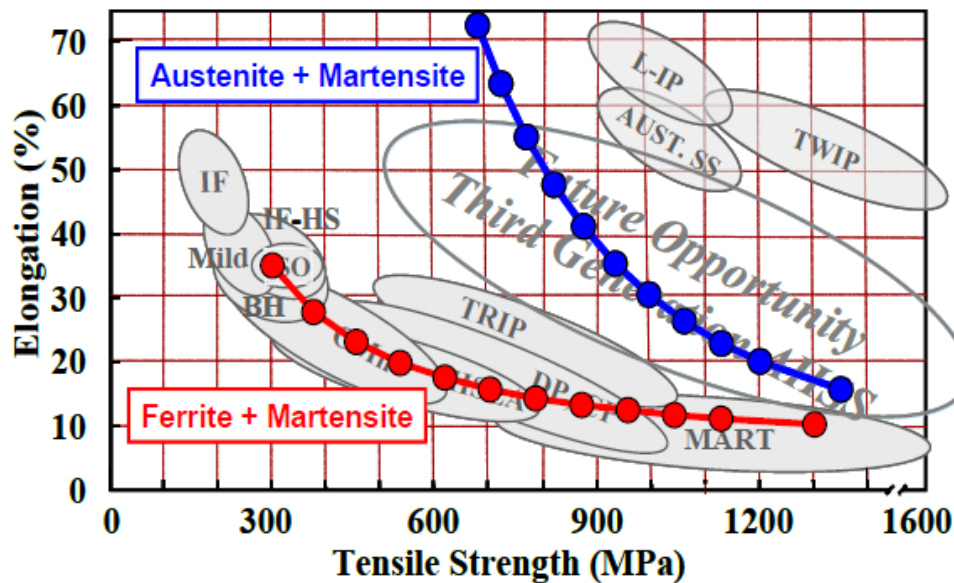


Fonte: Adaptado de [1].

3.2 3ª GERAÇÃO DE AHSS

A 3ª geração de AHSS, com melhor combinação de resistência/ductilidade em comparação com a 1ª geração foi desenvolvida sem aumentar significativamente os teores de elemento de liga, de forma a diminuir os custos de produção. Como as propriedades mecânicas são determinadas pelos constituintes microestruturais, os aços de terceira geração basearam-se nessa característica variando-se as proporções relativas de bainita-martensita-austenita. A Figura 2 mostra os resultados de modelagem microestrutural, com diversas combinações “ferrita + martensita” e “austenita + martensita” e suas respectivas propriedades de tração, com a proporção de martensita aumentando da esquerda para a direita [29]. As propriedades dos aços que combinam ferrita e martensita se sobrepõem as dos aços de primeira geração. Já as combinações de austenita e martensita têm propriedades que se situam no campo desejado para a terceira geração. Dessa forma se antecipou que a 3ª geração de AHSS deveria ter microestruturas constituídas de grandes volumes de austenita retida metaestável.

Figura 2 - Superposição das propriedades de resistência e alongamento de combinações hipotéticas de ferrita/martensita e austenita/martensita.



Fonte: [29].

Dois tipos de aço têm despontado como potenciais candidatos à terceira geração de AHSS: Os aços com bainita livre de carbonetos (CFB) e os aços tratados por têmpera com partição (Q&P), que apresentam proporção variável de austenita-martensita.

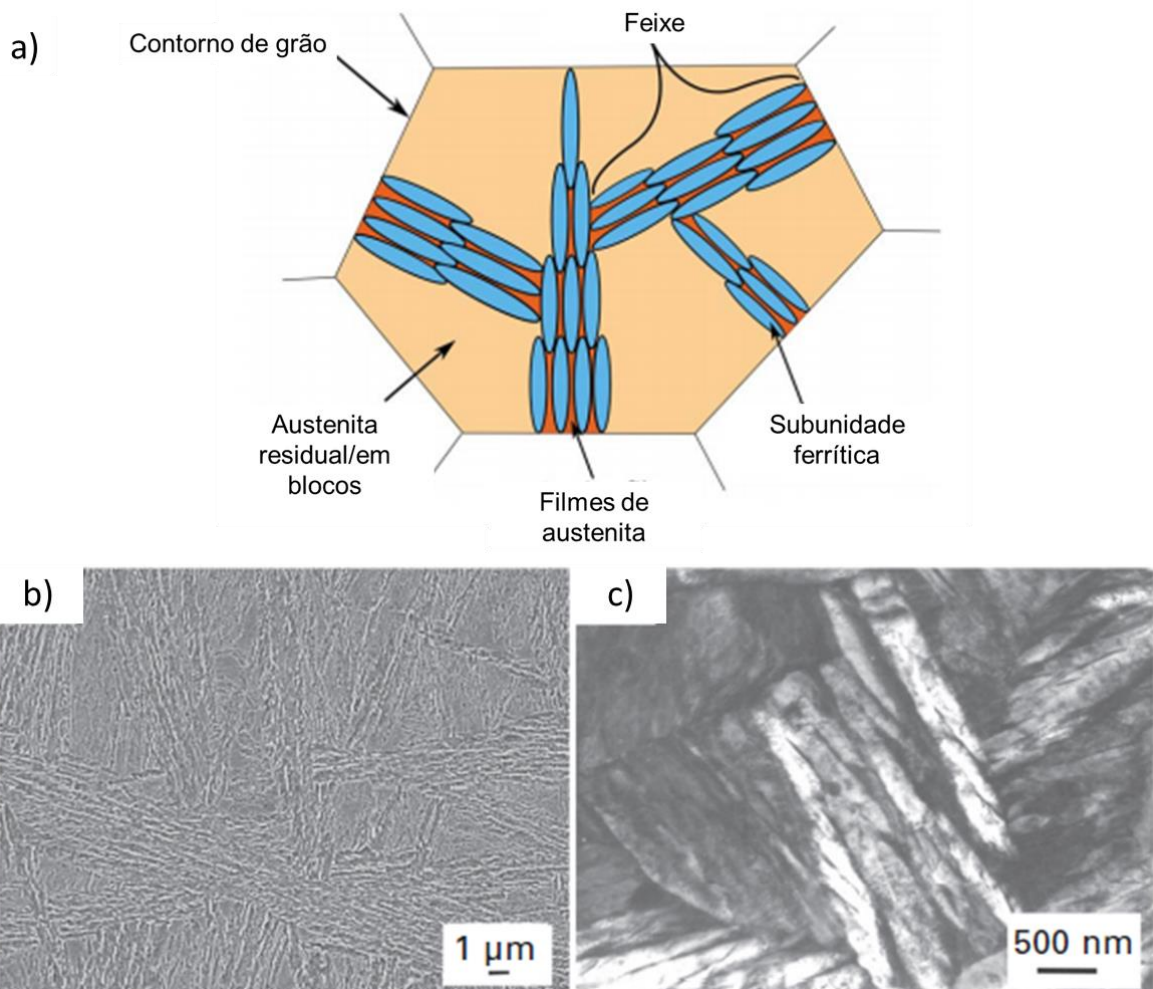
3.2.1 Aços com bainita livre de carbonetos

A cementita presente na bainita convencional pode ter efeito prejudicial nas propriedades mecânicas, facilitando a propagação de trincas. As microestruturas bainíticas dependem da combinação de composição química, temperatura e velocidade de resfriamento. Em especial, a possibilidade da supressão da formação de cementita por meio da adição de silício têm recebido grande atenção de pesquisadores [30,31].

O silício, quando adicionado em teores em torno de 1,5 % em peso, suprime a formação de cementita. O carbono que é rejeitado das placas de ferrita bainítica enriquece a austenita não transformada, que se torna estável em temperatura ambiente. A microestrutura consiste de placas de ferrita bainítica (subunidades) e filmes de austenita retida enriquecida de carbono entre elas. Um conglomerado

dessas subunidades com a mesma orientação é chamado de feixe. Eventualmente, uma certa quantidade de austenita retida residual (em blocos) se apresenta nessas estruturas. Estes blocos tendem a não se transformar em bainita durante a austêmpera [32]. A Figura 3 descreve este mecanismo de formação e mostra exemplos das microestruturas obtidas.

Figura 3 – a) Ilustração esquemática da formação dos feixes de bainita em placas e dos blocos de austenita residual. b) Exemplo de micrografia característica de um aço com CFB obtida por microscopia de varredura e c) microscopia de transmissão.



Fonte: Adaptado de [32] e [33].

Além da eliminação da cementita, a obtenção desta microestrutura apresenta diversas vantagens [11]:

- A ferrita bainítica se torna praticamente livre de carbono, minimizando a fragilidade.

- As placas de ferrita podem chegar a espessuras inferiores a $1\ \mu\text{m}$, o que resulta em excelente resistência mecânica, uma vez que a espessura das placas determina a distância média de deslizamento, e um maior bloqueamento de discordâncias, o que não pode ser obtido por outro processo de tratamento comercial viável;
- Os filmes dúcteis de austenita retida entre as placas de ferrita dificultam a propagação de trincas, aumentando a tenacidade;
- A difusão de hidrogênio na austenita é menor que na ferrita, acarretando uma melhora a resistência a corrosão sob tensão.

O tratamento térmico utilizado para obtenção da bainita livre de carbonetos consiste na austêmpera a baixa temperatura. A diminuição da temperatura T , de transformação isotérmica dentro da faixa $B_s > T > M_s$ permite a obtenção de placas de ferrita bainítica mais finas. A partir de placas com pequenas espessuras, é possível aumentar simultaneamente a resistência e a tenacidade, ao mesmo tempo que se mantém ductilidade suficiente para conformação mecânica [34]. Entretanto, do ponto de vista cinético, temperaturas menores exigem tempos maiores para transformação e é prioritário que se encontrem maneiras de se obter a microestrutura em tempos viáveis. Como a bainita nucleia a partir dos contornos de grão da austenita, a diminuição do tamanho de grão da mesma aumenta a densidade de pontos de nucleação, acelerando a transformação de forma geral. O mesmo efeito pode ser obtido com a utilização de elementos de liga que aumentam a energia livre de transformação [35].

A morfologia ideal da austenita é na forma de filmes, uma vez que a morfologia em blocos entre os feixes de austenita é prejudicial. Sob aplicação de tensão, essa austenita se transforma em martensita de alto carbono, que fragiliza o material. Para impedir a formação da austenita em blocos, pode-se reduzir a temperatura de transformação isotérmica de forma a aumentar o teor de carbono na austenita, uma vez que isso favorece a morfologia em filmes. [11]

A diminuição do teor de carbono melhora a soldabilidade e tenacidade ao impacto. Entretanto, a diminuição da concentração pode causar um considerável aumento em M_s , obrigando um aumento na temperatura de austêmpera e conseqüentemente, influenciando na espessura das placas de bainita [31]. O silício é fundamental na supressão da formação de cementita e estabilização da austenita. Este efeito é geralmente atribuído ao fato de que a solubilidade do silício na cementita

ser pequena. Em baixas temperaturas, não há difusão relevante de silício, e assim, a imobilização do mesmo diminui consideravelmente a força motriz para precipitação da cementita [36]. Manganês e cromo promovem endurecimento por solução sólida. Além disso, deslocam as curvas CCT de forma a suprimir a formação de perlita e assim não interferir com a transformação bainítica [31]. Molibdênio e tungstênio reduzem fragilidade por impurezas e aumentam a temperabilidade. A adição de molibdênio é feita para reduzir a fragilização por fósforo [34].

Os benefícios da adição do nióbio são inconclusivos, requerendo mais estudos sobre a viabilidade de sua aplicação. Hausmann e colaboradores estudaram o efeito deste elemento na transformação de fase, microestrutura e propriedades mecânicas de aços bainíticos/ferríticos avançados. O nióbio refina o grão austenítico, promovendo o aumento da velocidade de transformação bainítica, além de proporcionar maiores teores de austenita retida e melhoria na conformabilidade e resistência a propagação de trincas [7]. Entretanto, Hou reportou que o nióbio teria um efeito retardante na velocidade de transformação bainítica, apesar de promover aumento de resistência pela diminuição do tamanho de grão [37]. Hu estudou o efeito de adições combinadas de nióbio e molibdênio. Os resultados indicaram que a utilização em conjunto dos dois elementos não trazia vantagem significativa com relação aos aços ligados apenas com molibdênio [38].

3.2.2 Aços tratados por Têmpera com Partição(Q&P).

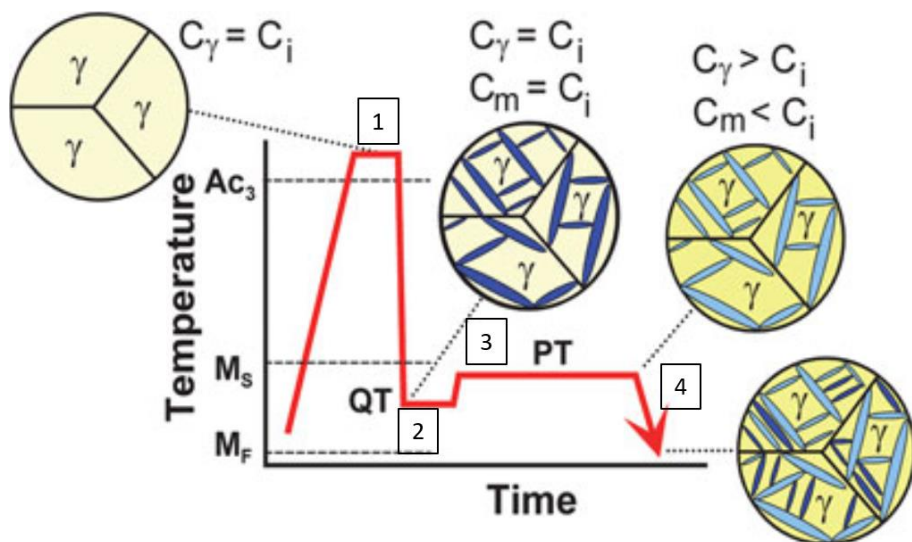
O tratamento de têmpera com partição foi inicialmente proposto por Speer e colaboradores como uma nova forma de se produzir aços martensíticos com teores elevados de austenita [8]. O processo se baseia no fato de que o carbono pode se difundir da martensita supersaturada para a austenita não transformada de forma a estabilizá-la em temperatura ambiente.

O tratamento Q&P está mostrado esquematicamente na Figura 4, que também inclui o desenvolvimento da microestrutura no aço. São quatro as etapas que constituem o processo [2]:

1. Austenitização: O aço é aquecido até austenitização total ou parcial. O teor de carbono inicial da liga (C_i) é igual ao teor de carbono na austenita (C_γ).

2. Têmpera: A amostra é resfriada bruscamente até uma temperatura QT entre M_s e M_f , para a obtenção de porções de martensita e austenita não transformada. Nesta etapa os teores de carbono na martensita (C_m) e na austenita são iguais a C_i .
3. Partição: A amostra é aquecida e mantida em uma temperatura de partição PT e o carbono difunde da martensita para as regiões de austenita não transformada da vizinhança. Nesta etapa ocorre o enriquecimento em carbono da austenita a partir do carbono que difunde da martensita.
4. Resfriamento: A amostra é resfriada a partir de PT, ocorrendo a formação de nova martensita.

Figura 4 - Ilustração esquemática das etapas de tratamento térmico e transformações de fase em aços Q&P.



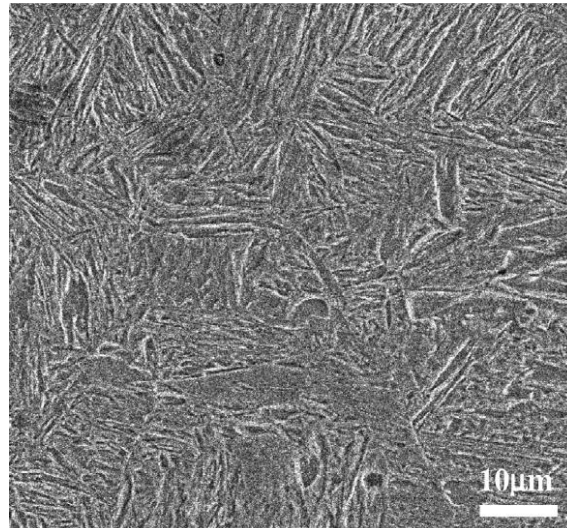
Fonte: Adaptado de [39].

O processo pode ser também realizado em uma etapa, onde as temperaturas QT e PT são iguais, e em duas etapas, onde a partição é conduzida em temperatura superior a de têmpera [40].

O tratamento produz um agregado acicular de martensita pobre em carbono e potencialmente livre de carbonetos, em conjunto com a austenita retida e bainita e ferrita, caso a região desse microconstituente na curva TTT seja cortada durante o primeiro resfriamento [39]. A microestrutura de aços Q&P comerciais é composta de martensita (50-80%), ferrita e/ou bainita (20-40%) e austenita retida (5-10%) dispersa estabilizada pelo enriquecimento de carbono durante a etapa de partição. Devido ao

grau de refinamento da estrutura, geralmente não é bem resolvida por microscopia ótica [39]. Uma micrografia de um aço Q&P constituída de martensita e bainita é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Exemplo de microestrutura obtida para um aço submetido ao tratamento Q&P.



Fonte: [41].

Em geral os aços Q & P tem composições químicas similares as dos aços TRIP. São ligas ferro-carbono hipoeutetóides com teores de carbono na faixa de 0,15-0,30%, de forma a não prejudicar a soldabilidade. Assim como nos aços com bainita livre de carbonetos, o silício é um elemento de liga fundamental para os aços Q&P. Por suprimir a precipitação de cementita, faz com que o carbono difunda da martensita supersaturada, enriquecendo a austenita retida [40]. A adição de alumínio não é recomendada para esse propósito, uma vez que está associada a uma decomposição mais rápida da austenita em bainita, o que não é desejável. Os teores de manganês são relativamente altos para aumentar a temperabilidade e estabilidade da austenita. Os efeitos da adição de molibdênio foram estudados por Speer e De Moor, e os resultados indicaram a efetividade deste elemento em reduzir a possibilidade de transformação da austenita em maiores tempos de partição. Amostras com maiores teores de molibdênio apresentaram maior percentual de austenita retida em tratamentos mais longos [3]. O tratamento Q & P permite a obtenção de excelente balanço entre resistência e ductilidade sem a necessidade de adição de outros elementos de liga [39].

A utilização dos elementos nióbio, titânio e vanádio consiste numa alternativa para conseguir ganhos adicionais de resistência mecânica. A obtenção de austenita retida estável envolve a supressão da formação de carbonetos durante a etapa de partição, excluindo a possibilidade de endurecimento por precipitação. Dessa forma Hsu e colaboradores propuseram o processo de Têmpera-Partição-Revenimento (Q-P-T) como uma maneira de introduzir o efeito de endurecimento por precipitação nos aços Q&P, adicionando uma etapa de revenimento ao processamento convencional [10]. Neste caso, abordagens diferentes são utilizadas: (i) elementos de liga responsáveis pela formação de carbonetos e/ou refinamento de grão são adicionados; (ii) o teor de carbono é aumentado para compensar o consumo de carbono devido à formação de carbonetos na matriz martensítica [9]. Gao e colaboradores mostraram por meio de dilatométrica que a austenita retida obtida após partição não se transformava em bainita durante revenimento abaixo de 450 °C; além disso análises de DRX em conjunto com cálculos de equilíbrio de carbono provaram a ocorrência de partição de carbono durante o revenimento, elevando a estabilidade da austenita [42]. Em princípio, o revenimento foi realizado em temperatura inferior à temperatura de partição. Em estudos mais recentes, as etapas de partição e revenimento têm sido combinadas em uma só, utilizando um tempo maior de tratamento, tornando o processo semelhante ao Q&P convencional [43].

Os estudos sobre o tratamento Q-P-T dão grande ênfase ao efeito do nióbio. Estudos iniciais reportaram resistências de mais 2GPa com alongamento total de mais de 10% para um aço com 0,45%C e 0,21%Nb submetido a esse tratamento. Os resultados indicaram a precipitação de partículas de carboneto de nióbio na martensita durante o revenimento em temperatura de 400 °C [9]. Aços com menores teores de carbono e nióbio (0,23% e 0,03% respectivamente) também apresentaram a precipitação de carbonetos [43]. Zhang *et al.* mencionaram que a presença de nióbio pode ser benéfica ao aumentar a fração austenítica em aços tratados por Q-P-T; entretanto seu teor deve ser limitado para que o consumo de carbono devido a formação de NbC não deteriore a estabilidade da austenita retida. Além disso, em conjunto com o refinamento de grão, a precipitação de NbC melhorou consideravelmente a resistência a tração das ligas estudadas [14].

3.3 DESGASTE

Desgaste é responsável industrialmente pela deterioração de propriedades mecânicas e mudanças na precisão de peças e equipamentos. Trata-se de um processo físico e químico de deterioração e remoção de material. Por ser um dos problemas industriais mais comuns, leva a perdas econômicas (cerca de 2 a 3% do PIB dos países desenvolvidos [44]) e ambientais significativas devido a diminuição da vida útil dos componentes. Um sistema típico de desgaste envolve quatro fatores, sendo eles, o contato entre dois ou mais materiais, o movimento relativo entre os mesmos, a força submetida e o ambiente em que estão situados. Dependendo da natureza do movimento e interação entre as superfícies em contato, os diferentes tipos de desgaste podem ser identificados [45]:

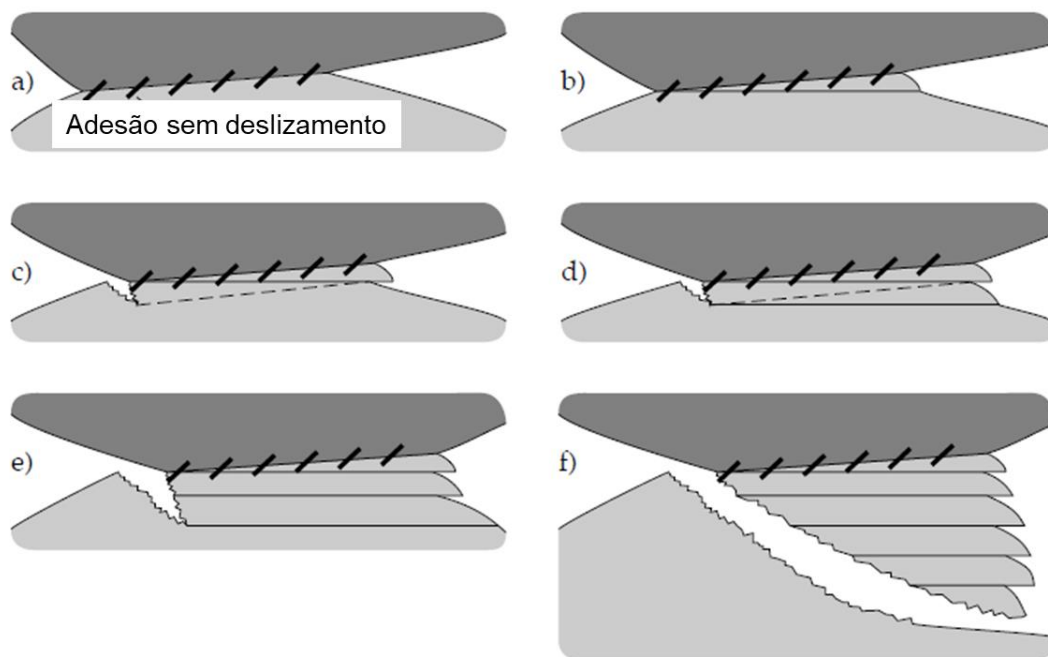
- Desgaste adesivo;
- Desgaste abrasivo;
- Tribo-oxidação;
- Fadiga de superfície.

Neste trabalho serão explorados com maior profundidade os desgastes adesivos e abrasivos. O desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies deslizam entre si. A alta pressão localizada entre asperezas em contato resulta em deformação plástica, adesão e na formação de uma junta local por meio de solda a frio.

A tendência de formação de juntas de adesão depende das propriedades químicas e físicas dos materiais em contato e do modo e magnitude da carga. Frequentemente o contato entre metais é não metálico, uma vez que as superfícies são cobertas com camadas adsorvidas ou filmes de óxidos [46]. A forte adesão observada entre metais pode ser explicada pela transferência de elétrons entre as superfícies de contato. Desde que a distância entre os dois corpos seja suficientemente pequena, eles podem se mover de uma superfície para outra, ligando as duas superfícies [44]. As camadas adsorvidas e filmes de óxidos podem quebrar por deformação elástica e plástica das asperezas. Como a força de adesão depende da área de contato real, é influenciada pela resistência dos materiais à deformação plástica e a quantidade de sistemas de deslizamento dos sólidos cristalinos. Dessa forma a tendência à adesão aumenta dos metais com estrutura hexagonal compacta, para os cúbicos de corpo centrado e por fim para os cúbicos de face centrada [46]. Além disso, metais com alta dureza, módulo elástico e elevada energia superficial apresentam menor tendência a adesão [44].

A ação combinada de adesão das asperezas e movimento relativo entre as superfícies causa severa deformação plástica das asperezas. O mecanismo de cisalhamento e fratura para formação de partículas de transferência é ilustrado esquematicamente na Figura 6. O material na aspereza mais mole se deforma em uma série de bandas de cisalhamento para acomodar o movimento relativo. Quando cada banda atinge um certo limite, uma fratura é iniciada até que uma nova banda de cisalhamento seja formada. A fratura se estende ao longo da aspereza deformada e eventualmente uma partícula se destaca da mesma, que por sua vez, se acopla a outra superfície. Dependendo das condições, ela pode ser removida por outras asperezas, formando uma partícula de desgaste, ou permanecerá acoplada a superfície, formando um filme de transferência [44].

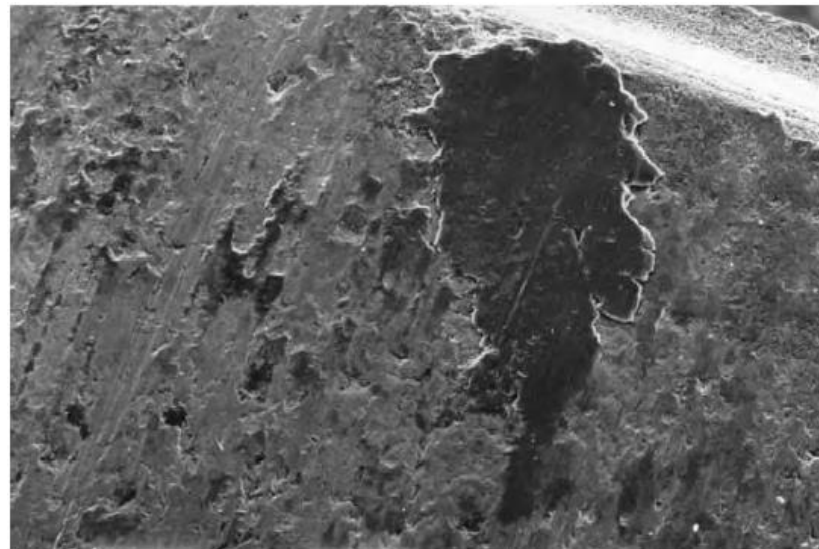
Figura 6 – Ilustração esquemática da formação de uma partícula de transferência adesiva.



Fonte: [44].

Os filmes de transferência são uma das principais características do desgaste adesivo, e o que o diferencia dos demais mecanismos de desgaste [44]. A Figura 7 mostra a formação de um filme de transferência de uma liga Al-Si em um anel de pistão.

Figura 7 – Filme de transferência de liga Al-Si em um anel de pistão de aço.



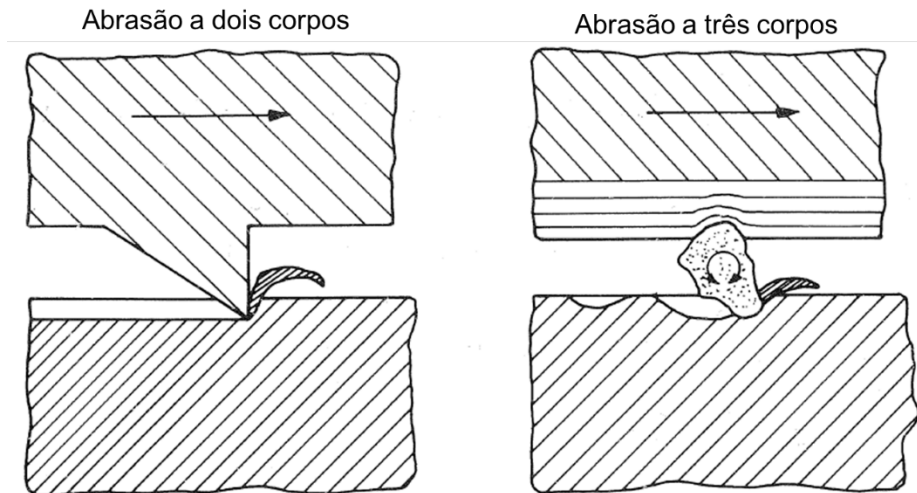
Fonte: [44].

Entre todos os tipos de desgaste, o abrasivo é o que causa maior perda de material. O desgaste abrasivo é caracterizado pelo conjunto de um componente de engenharia com um material abrasivo de dureza superior e a força de contato entre eles. O mecanismo pode ser por escoamento plástico e subsequente remoção de material dúctil ou destacamento de material frágil [47]. Nesse tipo de situação, a resistência ao desgaste do material dependerá de sua dureza, microestrutura, propriedades de encruamento e tipo, tamanho e dureza do abrasivo [48].

O desgaste abrasivo pode ser classificado como de dois corpos ou de três corpos, como mostrado na Figura 8. A abrasão por dois corpos é produzida por abrasivos fixos. Na abrasão por três corpos, partículas abrasivas livres são forçadas contra a superfície do material por um terceiro componente [48]. O desgaste é cerca de duas ordens de magnitude menor na abrasão por três corpos que na abrasão por dois corpos, pois apenas uma pequena porção das partículas livres causam desgaste, devido a variações no ângulo de ataque em relação a superfície [46]. Partículas firmemente presas a um corpo deslizam sobre a superfície, enquanto partículas livres tem a tendência de rolar no espaço entre o par de desgaste. Dessa forma, o desgaste abrasivo em alguns casos é classificado entre desgaste de deslizamento ou rolamento, dependendo do tipo de movimento [49]. O termo erosão é geralmente

aplicado a situações de desgaste abrasivo onde apenas uma superfície está presente. Ocorre quando um fluxo de partículas em um fluido impacta o material [50].

Figura 8 - Desgaste por dois corpos (esq.) e três corpos (dir.)



Fonte: [46].

O desgaste abrasivo também pode ser classificado em desgaste de alta pressão e baixa pressão. Na alta pressão, a força para ruptura das partículas abrasivas é excedida e elas são quebradas durante o processo, enquanto na abrasão de baixa pressão elas permanecem inteiras [49].

Os casos de desgaste abrasivo a três corpos envolvem peças metálicas em contato com partículas sólidas de diferentes propriedades mecânicas, formas e cargas, como por exemplo, carvão, coque, areia, sínter ou solo. A deformação da superfície ocorre quando a partícula abrasiva causa níveis de tensão que o material não é capaz de suportar. Esta deterioração continua até que um estado de equilíbrio seja atingido entre as partículas em contato. Dessa forma, a resistência contra o desgaste abrasivo é primariamente uma função da dureza efetiva resultante da ação destrutiva das partículas e depende da taxa de encruamento do material sob as condições aplicadas [51].

3.3.1 Desgaste em AHSS de 3ª geração

A maior parte dos aços resistentes ao desgaste são constituídos de microestruturas martensíticas obtidas por têmpera e revenimento, devido a elevada

dureza obtida. Entretanto, a literatura indica que a dureza nem sempre é o fator determinante para a resistência ao desgaste do material, uma vez que materiais duros, porém frágeis podem apresentar baixas resistências ao desgaste [52]. Nesse contexto, materiais com melhores combinações de dureza e tenacidade, como os AHSS de terceira geração têm atraído grande atenção para aplicações onde a resistência ao desgaste seja determinante.

O desempenho de aços CFB em condições abrasivas é dependente principalmente do encruamento e da evolução microestrutural. A transformação da austenita retida para martensita introduz tensões compressivas que inibem a propagação de falhas, formando uma camada endurecida na superfície do material que é dependente da pressão aplicada e do tempo de ensaio [18,53]. A resistência ao desgaste aumenta à medida em que a estrutura inicial é refinada pela diminuição da temperatura de transformação bainítica durante o tratamento térmico a que o aço foi submetido [54]. Em geral, as microestruturas bainíticas livres de carbonetos mais martensita exibem resistência ao desgaste superior quando comparadas as dos aços temperados e revenidos, apesar de apresentarem menores durezas [53,55].

Ainda não há um consenso sobre o efeito do teor de austenita retida na resistência ao desgaste dos aços CFB. A taxa de desgaste em condições de rolamento/deslizamento foi estudada por Leiro e colaboradores sendo verificado que maiores percentuais de austenita e maiores temperaturas de transformação aumentavam as taxas de desgaste [18]. Entretanto, Gola *et al.*, em trabalho posterior, mostraram uma visão contrária a este resultado, onde o desempenho melhorava a medida que a quantidade de austenita retida obtida após tratamento aumentava [20]. Chang reportou que um fator para a boa resistência ao desgaste de um material é a capacidade de acomodar grande quantidade de deformação sem ruptura [56]. Dessa forma, altos teores de carbono na austenita fazem com que a transformação martensítica demande a aplicação de maior deformação, beneficiando a resistência ao desgaste.

Com relação a morfologia da austenita retida, sabe-se que quando a mesma apresenta a forma de filmes, tem maior estabilidade e é benéfica do ponto de vista mecânico, enquanto que na forma de blocos, tende a se transformar rapidamente em martensita e fragilizar o material. Entretanto, ainda não está totalmente claro qual o efeito desses fatores nas taxas de desgaste [57].

Os aços tratados por têmpera com partição são atrativos para aplicações susceptíveis a elevado desgaste, combinadas com sua elevada resistência à tração e tenacidade. Lu, Yu e colaboradores compararam o desempenho de um aço produzido por um processo Q&P sob condições de desgaste impacto-abrasivo com um aço Hadfield comercial, indicando que o primeiro apresentou resistência à tração e ao desgaste superiores. Reportaram também que nos aços Q&P, a austenita retida sofria transformação induzida por deformação, formando martensita maclada com alta densidade de discordâncias, responsável pelo surgimento de uma camada endurecida na superfície sendo desgastada [17]. Em outro estudo a resistência ao desgaste abrasivo de ligas submetidas ao processo Q-P-T foi comparada com a de aços temperados e revenidos, apresentando também resultados favoráveis. O maior teor de austenita retida permitiu a obtenção de uma camada endurecida mais espessa devido ao endurecimento por transformação de fase e alta taxa de encruamento. Além disso, por possuírem menor limite de escoamento e alta tenacidade, houve redução no desgaste por impacto e na formação de trincas superficiais [16]. Lai e colaboradores encontraram diferentes comportamentos ao comparar aços de alto carbono temperados e revenidos com aços tratados por Q-P-T em duas situações diferentes de ensaio de desgaste abrasivo: roda de borracha e deslizamento recíproco. Para o primeiro ensaio, a resistência ao desgaste e a quantidade de austenita retida transformada durante o ensaio, fazendo com que os Q-P-T tivessem desempenho superior ao dos aços temperados-revenidos. No segundo tipo de ensaio, os aços temperados-revenidos, que apresentavam durezas iniciais maiores, tiveram desempenhos superiores [58].

Além das pesquisas sobre a determinação do desempenho sob diversas formas de desgaste, pesquisadores iniciaram também estudos sobre o endurecimento superficial de AHSS de terceira geração, visando o melhoramento de seus comportamentos tribológicos. Técnicas como shot-peening e nitrocementação já foram aplicadas de maneira bem-sucedida em aços com bainita livre de carbonetos [15,21].

3.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

3.4.1 Boretação

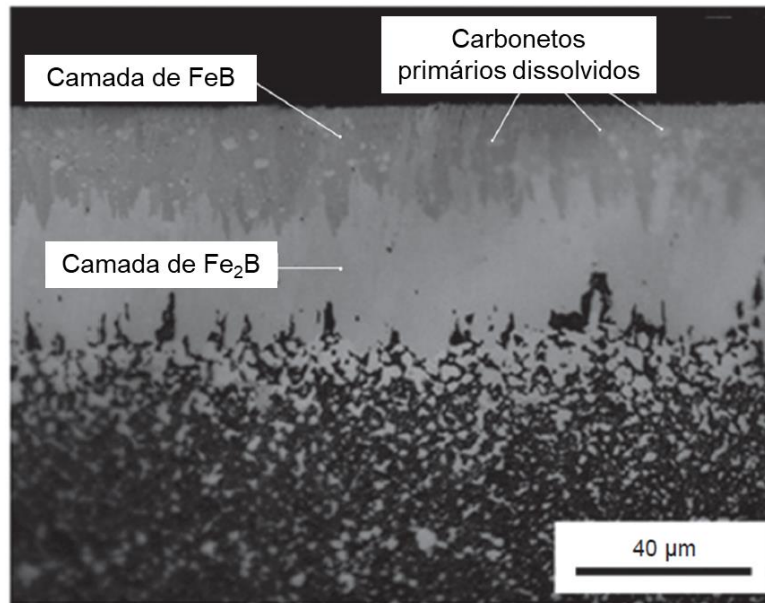
O tratamento termoquímico de boretação é um processo de endurecimento superficial que ocorre pela difusão de átomos de boro na superfície de um substrato metálico. O processo ocorre em temperaturas entre 700 e 1200 °C em períodos de 1 a 10 horas [59,60]. O tratamento pode ser realizado em meios líquidos, gasosos, sólido em pó e em forma de pasta, o que permite que seja aplicado tanto em superfícies irregulares quanto em áreas específicas da peça [61].

Camadas de boretos apresentam alta dureza (entre 1600 e 2000 HV) e baixo coeficiente de atrito, combinação que as tornam muito resistentes aos principais mecanismos de desgaste: abrasão, adesão, tribo-oxidação, e fadiga superficial. Este fato permite que aços boretados sejam usados na fabricação de moldes em lugar de aços de usinabilidade mais difícil. Além disso, as altas durezas podem ser mantidas a altas temperaturas, sendo uma vantagem sobre outros processos termoquímicos como a nitretação. As camadas obtidas também são efetivas em aumentar a resistência a corrosão de materiais ferrosos em meios ácidos e alcalinos, apresentam moderada resistência a oxidação (até 850 °C) e são consideravelmente resistentes a ataques de metais fundidos [61].

Em aços, a boretação pode resultar na formação de uma fase única ou duas fases distintas de composição química definida. A camada de fase única é composta de Fe₂B e a camada dupla, de uma fase exterior de FeB e uma interior de Fe₂B, conforme pode ser observado na Figura 9. A fase FeB é frágil e se forma sob altas tensões trativas. Dessa forma, a fase Fe₂B é preferencial, por ser mais resistente e formar uma superfície de alta tensão compressiva. No entanto, pequenas quantidades de FeB estão presentes em grande parte das camadas boretadas, e sua presença não é prejudicial se a formação ocorrer de forma descontínua. A interface FeB/Fe₂B pode se romper quando um esforço ou choque mecânico é aplicado [61]. A interface normalmente irregular entre camada e substrato é devida a alta anisotropia do coeficiente de difusão do boro no reticulado tetragonal do Fe₂B [59]. A formação das camadas acontece em diferentes estágios: primeiramente, o boro difunde em direção ao substrato e quando uma concentração adequada é atingida em determinados pontos da superfície, cristais de Fe₂B começam a nuclear formando a camada mais interna, e abaixo dela, uma ampla zona de difusão de boro. A nucleação em alguns cristais acontece de forma mais acelerada, e esses acabam por incorporar os que nucleiam de forma mais lenta. A fase FeB pode ocorrer na parte mais externa do

substrato como consequência de um alto potencial de boro operando a altas temperaturas e, com o aumento do tempo de tratamento, podem ocupar uma larga faixa a partir da superfície [60].

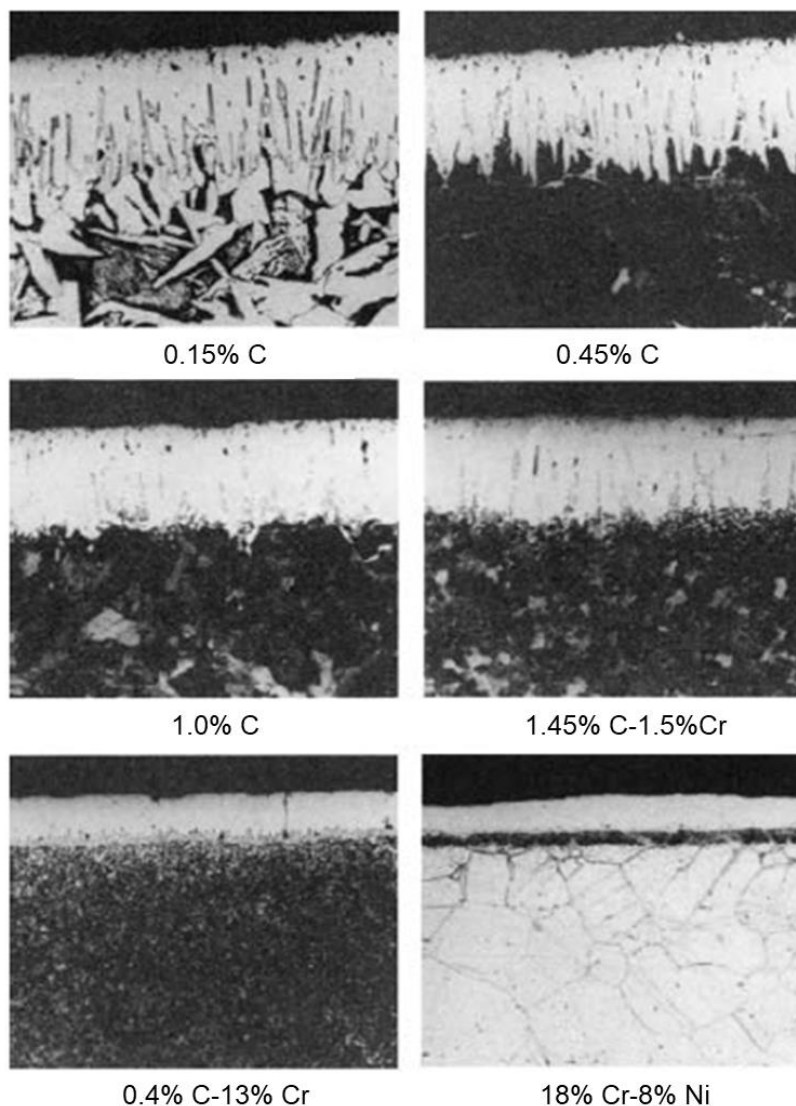
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando as fases FeB e Fe₂B em um aço AISI M2 boretado a 950 °C por 6h.



Fonte: [62].

As propriedades mecânicas das ligas boretadas são fortemente dependentes da composição e estrutura das camadas. Uma configuração de dentes de serra é normalmente encontrada na interface de ferro puro, aços de baixo carbono e aços de baixa liga. Elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio e vanádio se dissolvem nas camadas e inibem seu crescimento ao se concentrar nas pontas das colunas de boreto por um processo substitucional. Dessa forma, o fluxo de boro ativo é diminuído nessas zonas, fazendo com que a morfologia passe a assumir um aspecto mais liso, conforme pode ser observado na Figura 10 [63]. Nesses casos, o crescimento da camada também é retardado devido a formação de uma barreira de difusão que dificulta a movimentação dos átomos de boro [61]. Devido a este fato, uma espessura de camada máxima de 40-80 µm pode ser encontrada em aços de alta liga, dependendo das condições de tratamento [60].

Figura 10 - Efeito da composição química do aço na morfologia e espessura de camadas de boretos.



Fonte: [61].

Uma característica de destaque do tratamento de boretação é a possibilidade de resfriamento direto do banho para um tratamento de austêmpera, sem a necessidade de aquecimento da peça, resultando em grande economia de custos de fabricação. A combinação destes dois tratamentos é denominada boro-austêmpera. Este tratamento foi aplicado com sucesso ao ferro fundido cinzento [63], onde amostras deste material foram submetidas a boretação a 950 °C seguida de austêmpera em banho de sais fundidos nas temperaturas de 240, 300 e 360 °C por 1, 2, 3 e 4 horas. O mesmo procedimento foi realizado em ferros fundidos nodulares [64] e aumentos expressivos na dureza e resistência ao desgaste foram obtidos.

3.4.2 Deposição Termorreativa (TRD)

O tratamento de deposição termorreativa (TRD) é um processo de formação de camadas que utiliza a difusão térmica em metais e da precipitação de carbonetos e nitretos nos mesmos. Elementos formadores de carbonetos (EFC) e nitretos (EFN) presentes nos reagentes combinam com os átomos de carbono e nitrogênio contidos no metal base, de forma a formar finas partículas nas superfícies dos substratos [65]. Essas partículas crescem e formam camadas espessas devido a reação contínua entre os elementos do banho reagente e os átomos de carbono ou nitrogênio que se difundem do interior da peça até a frente de reação na superfície [60]. Os compostos gerados na camada são termodinamicamente mais estáveis que os existentes no material base e a espessura da camada formada depende diretamente da temperatura do banho, do tempo de imersão, do tipo de liga do substrato e do composto formado [24,66].

Os reagentes pelos quais os EFC e EFN podem ser fornecidos aos substratos podem ser de diferentes tipos: sais fundidos, gases e partículas sólidas. Neste último caso, podem ser utilizados os métodos por pó ou por leito fluidizado, que é utilizado para produção em massa de punções [65]. No processo por sais fundidos, substâncias como cloretos ou borax podem ser utilizadas para compor o banho. As amostras são imersas no banho e mantidas em temperaturas entre 800 a 1250 °C por tempos de 1 a 8 horas. Essa faixa de temperaturas é adequada para a austenitização e têmpera de diversas classes de aço, como aços ferramenta, de baixa liga e fabricados por metalurgia do pó. Quando o teor de carbono é menor que 0,3% torna-se necessária a realização de um tratamento de cementação do aço antes do processo TRD [61]. Os EFC e EFN normalmente utilizados para substratos ferrosos são o titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, tungstênio, molibdênio e manganês. A Tabela 1 indica os compostos que podem ser formados pelo tratamento TRD nesse tipo de material.

Elemento formador de carboneto	Banho de borax	Banho de cloretos	Pó ou leito fluidizado
Ti	TiC	TiC	TiC
Zr	-	-	ZrC
V	VC	V ₂ C, VC	V ₂ C, VC
Nb	NbC	NbC	NbC
Ta	TaC	TaC	-
Cr	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃
Mo	-	MoC	(Fe,Mo) ₆ C, (Fe,Mo) ₃ C
W	(Fe,W) ₆ C	W ₂ C, WC	(Fe,W) ₆ C, (Fe,W) ₃ C
Mn	M ₇ C ₃	-	Mn ₅ C ₂

Fonte: Adaptado de [60].

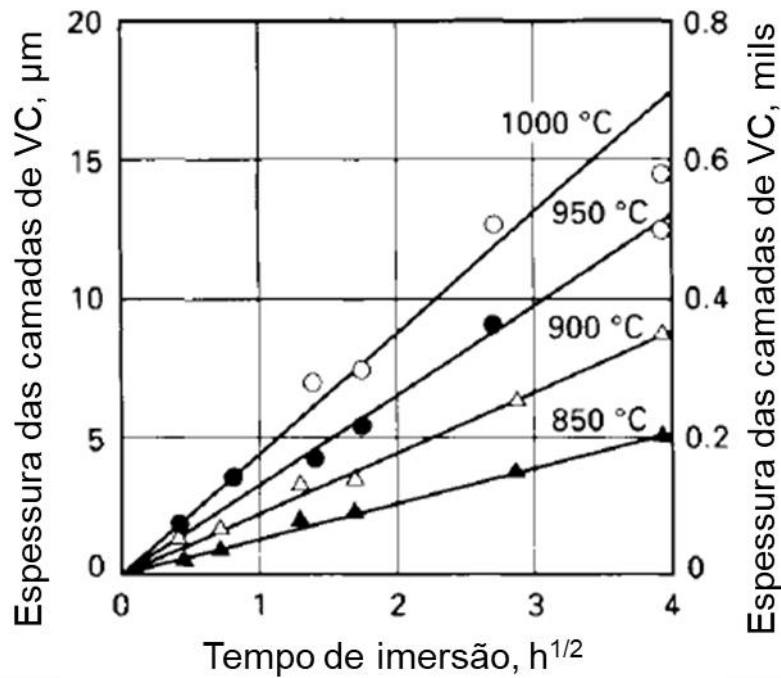
As camadas obtidas apresentam espessuras na faixa de 2 a 20 μm e tem aplicações similares às obtidas por outras técnicas de formação de revestimentos em escala industrial, como a deposição química de vapor (CVD) e deposição física de vapor (PVD) [61]. O processo TRD apresenta algumas vantagens com relação a essas técnicas, como o fato de ser realizado a pressão ambiente e não requerer equipamento custoso. Além disso, por ser realizado em altas temperaturas, torna possível o endurecimento simultâneo da superfície e do interior da peça, com camadas aderentes e uniformes [66,67].

A taxa de crescimento das camadas é determinada pela quantidade de átomos de carbono ou nitrogênio que podem ser fornecidos à camada por difusão. Os reagentes do tratamento devem conter um teor de EFC e EFN que exceda o valor crítico necessário para a reação com os elementos do substrato. Dessa forma, o crescimento das camadas dependerá apenas da temperatura, do tempo de tratamento, tipo de substrato e material do revestimento [61]. Assim como em outros processos difusionais, os efeitos da temperatura e tempo na espessura da camada (d) são representados pela expressão:

$$d^2/t = K \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde t representa o tempo de tratamento e K a constante de crescimento. A Figura 11 mostra a relação entre a espessura da camada de carboneto de vanádio formada em um aço W1 com o tempo e temperatura de tratamento.

Figura 11 - Efeito da temperatura e do tempo de tratamento na espessura de camadas de VC em substrato de aço W1.



Fonte: [61].

As camadas formadas no tratamento TRD apresentam altas durezas (entre 2000 a 3500 HV, dependendo do tipo de carboneto formado) e devido a isso, apresenta alta resistência ao desgaste abrasivo [25]. Em geral, as propriedades tribológicas desses revestimentos são superiores quando comparados a dos materiais resistentes ao desgaste convencionais ou com outras técnicas de modificação superficial como cementação, nitretação, cromização e spray térmico. Isso por que, o processo TRD, assim como no CVD e PVD, forma camadas inteiramente constituídas de carbonetos ou nitretos, sem a presença de fases metálicas. Além disso, a força de ligação entre a camada e o substrato no processo TRD se mostrou maior que os de revestimentos obtidos em baixa temperaturas em diversos métodos de avaliação, como simulação de condições de estampagem e contato de deslizamento [65]

Os carbonetos e nitretos apresentam alta resistência a corrosão por diversos tipos de líquidos e gases, tanto ácidos quanto alcalinos. Além disso podem suportar a

exposição a metais leves fundidos como alumínio ou magnésio por longos períodos de tempo [61].

A formação de carbonetos na superfície dos metais não provoca nenhum tipo de modificações substanciais nas estruturas dos substratos, com exceção de uma leve descarbonetação nas adjacências da interface com a camada. Dessa forma, a resistência à tração e compressão, tenacidade e propriedades de fadiga dos metais revestidos podem ser mantidas nos mesmos níveis dos materiais não-tratados, se as condições de tratamento termoquímico corretas forem utilizadas [66].

Os substratos incluem os aços ferramenta, aços rápidos, aços inoxidáveis de alto carbono e aços estruturais. Quando revestidos pelo processo TRD podem ser utilizados em diversos tipos de aplicações, dentre as quais se destacam [65]:

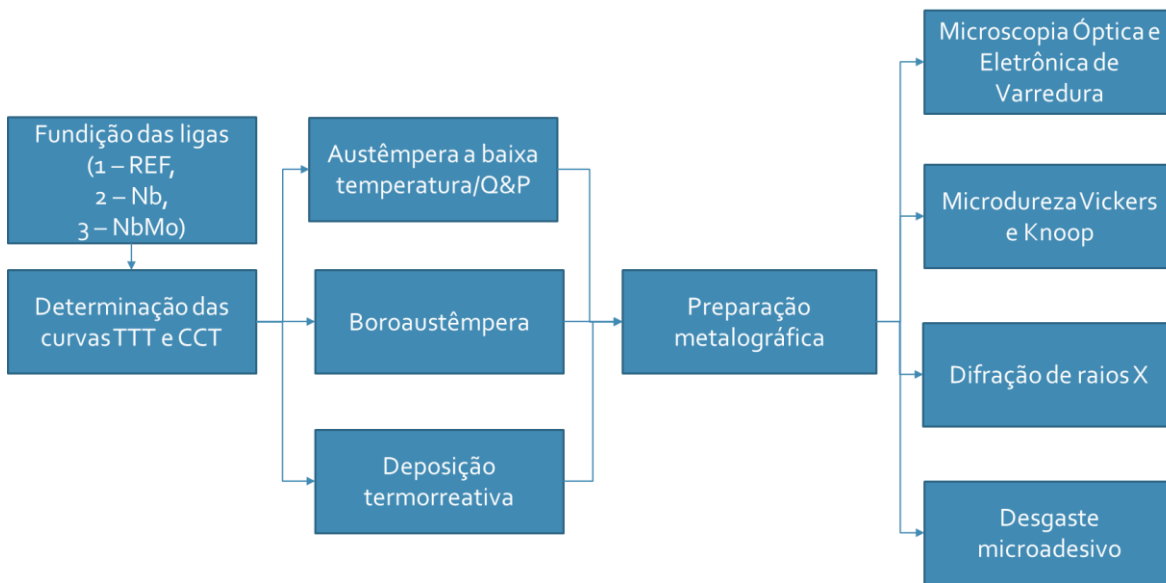
- Fabricação de moldes e ferramentas para o processamento de metais;
- Ferramentas de corte e cisalhamento;
- Peças para operações de usinagem e conformação mecânica;
- Componentes de máquinas e equipamentos do setor automotivo, de máquinas hidráulicas e transportadores de correias.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

Na Figura 12 é apresentado um fluxograma com as atividades que foram desenvolvidas neste projeto.

Figura 12 - Fluxograma de atividades desenvolvidas no projeto de doutorado.

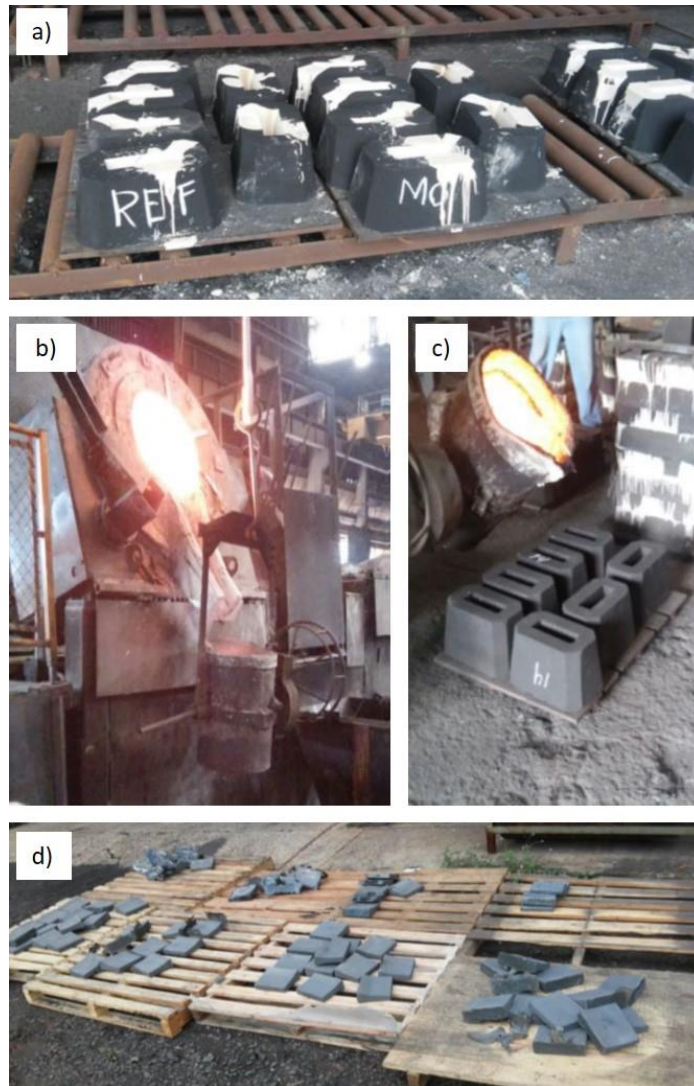


Fonte: Autor.

4.2 FUNDIÇÃO DAS LIGAS

As ligas usadas neste trabalho foram fundidas pela empresa Baldan Implementos Agrícolas S/A. Foi utilizado um forno à indução com panela de vazamento de capacidade de 300 kg. A carga do forno foi composta por sucata com adição de elementos de liga. O vazamento das ligas fundidas foi realizado em moldes confeccionados com areia e resina fenólica. O processo de fundição é ilustrado pela Figura 13.

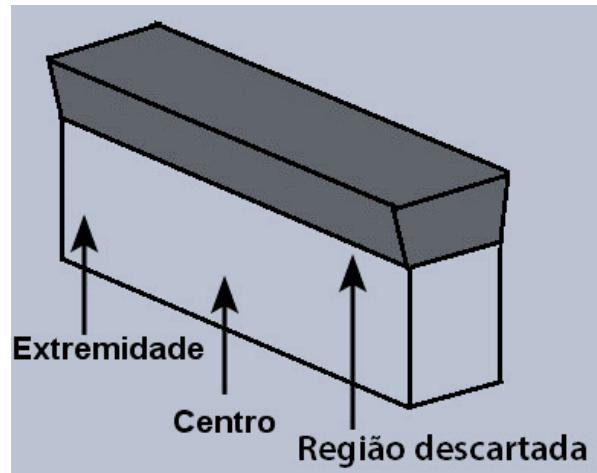
Figura 13 - a) Molde de areia para fundição. b) Forno usado para fundição. c) Vazamento do aço fundido nos moldes de areia. d) Lingotes prontos.



Fonte: Autor.

Na Figura 14 é apresentado um esquema do lingote fundido, exibindo a região útil de onde foram retiradas as amostras para análise e a região superior do lingote que foi descartada.

Figura 14 - Esquema do lingote fundido em formato de "Y".



Fonte: Autor.

As composições químicas foram elaboradas de modo a se obter uma composição de referência e mais três com adições de elementos de liga como nióbio, molibdênio e cromo. Os teores dos elementos químicos foram determinados por meio do espectrômetro de emissão ótica da marca *Oxford Instruments*, modelo *Foundry-Master Pro*.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTT E CCT

As curvas TTT e CCT para cada uma das composições químicas foram obtidas com o uso do software JMatPro da desenvolvedora SenteSoftware. As simulações foram realizadas com a colaboração da empresa Villares Metals S.A. Por meio das curvas foi possível determinar as seguintes temperaturas críticas:

- Temperatura inferior de transformação ferrita – austenita (A_1);
- Temperatura superior de transformação ferrita – austenita (A_3);
- Temperatura de início de transformação bainítica (B_s);
- Temperatura de início de transformação martensítica (M_f).

4.4 TRATAMENTOS TERMICOS E TERMOQUÍMICOS

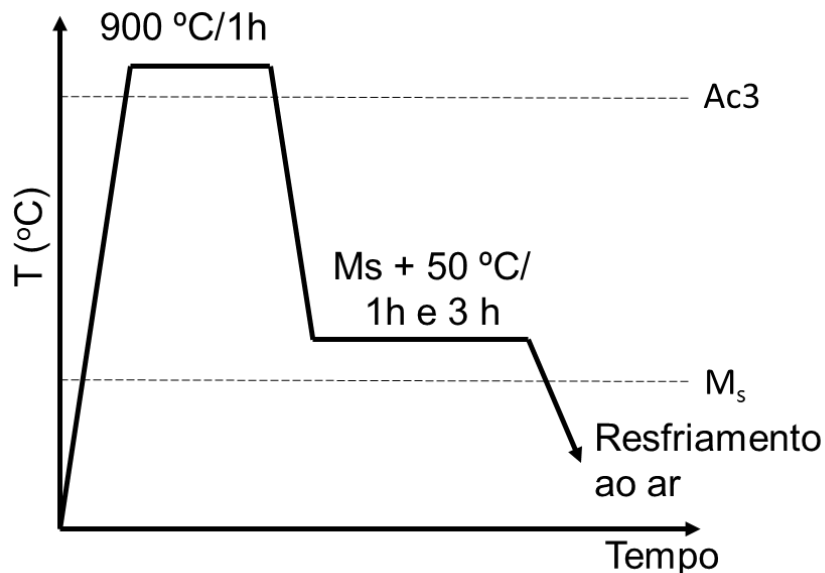
Todas as amostras utilizadas foram cortadas das partes inferiores dos lingotes utilizando-se um cut-off com refrigeração, com dimensões de 30mm x 30mm x 5mm. Os tratamentos térmicos das amostras foram conduzidos no Laboratório de Tratamentos térmicos da USP São Carlos. Para os tratamentos isotérmicos em banho

de sal fundido, foi utilizado o sal AS-140, fabricado pela empresa Duferrit do Brasil Química Ltda.

4.4.1 Tratamento de austêmpera a baixa temperatura

Nos tratamentos de austêmpera as amostras foram aquecidas por 1 hora a 900 °C para completa austenitização. Em seguida foram resfriadas em banho de sal na temperatura $M_s + 50$ °C, onde foram mantidas por tempos de 1 e 3 horas, com posterior resfriamento ao ar. A Figura 15 apresenta o diagrama esquemático do tratamento.

Figura 15 - Tratamento de austêmpera a baixa temperatura.

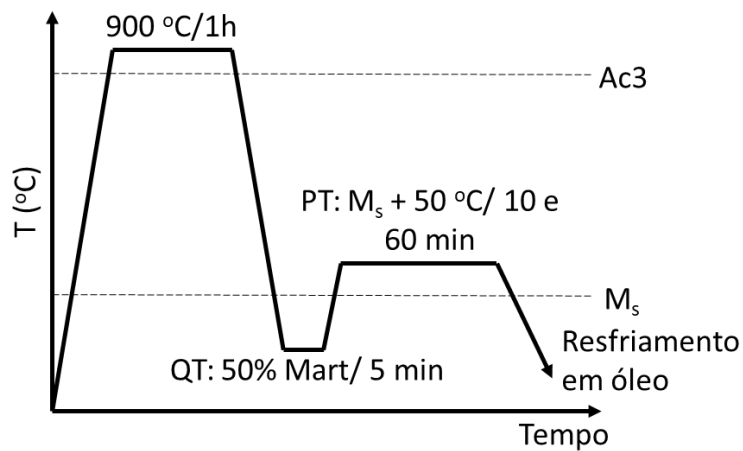


Fonte: Autor.

4.4.2 Tratamento de Têmpera com partição (Q&P)

Nos tratamentos de têmpera com partição as amostras foram aquecidas por 1 hora a 900 °C para completa austenitização. Em seguida foram resfriadas em banho de sal até a temperatura QT, que representa o valor de 50% de martensita obtido por simulação para cada composição química, com tempo de permanência de 5 minutos. Posteriormente, foram aquecidas até a temperatura PT, de $M_s + 50$ °C, e mantidas por tempos de 10 e 60 minutos, com posterior resfriamento em óleo. A Figura 16 apresenta o tratamento Q&P realizado nas amostras.

Figura 16 - Tratamento de têmpera e partição.

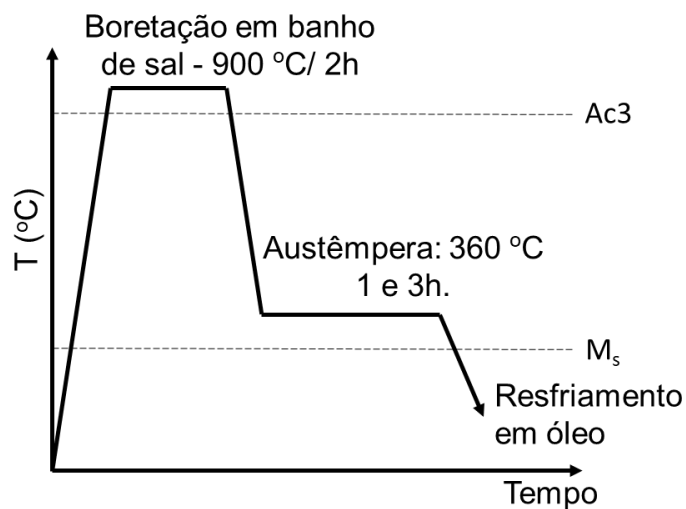


Fonte: Autor.

4.4.3 Boroaustêmpera

O tratamento termoquímico de boroaustêmpera foi realizado conforme o esquema da Figura 17. Foi utilizado o método de boretação líquida, usando uma mistura constituída de borax (borato de sódio - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e o ativador alumínio (10% em peso).

Figura 17 - Diagrama esquemático do tratamento termoquímico de boroaustêmpera.



Fonte: Autor.

O borax foi fundido em um cadinho de aço inoxidável 316L, usando-se um forno do tipo “poço” com um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP e um termopar do tipo “K” (cromel/alumel), conforme mostrado na Figura 18. Para homogeneização do banho, foi usada uma haste de aço carbono com constante agitação, para uma melhor dissolução dos aditivos. Foram inseridas 6 amostras no banho, distribuídas de maneira equidistantes, duas amostras de cada composição química, sendo agrupadas em dois grupos de 3: um grupo foi submetido a austêmpera por 1 hora e outro grupo, por 3 horas. A austêmpera foi realizada, diretamente no banho de sal, na temperatura de 360 °C, e posteriormente as peças retiradas do banho e resfriadas em óleo.

Figura 18 - Sistema usado no tratamento termoquímico de boretação.



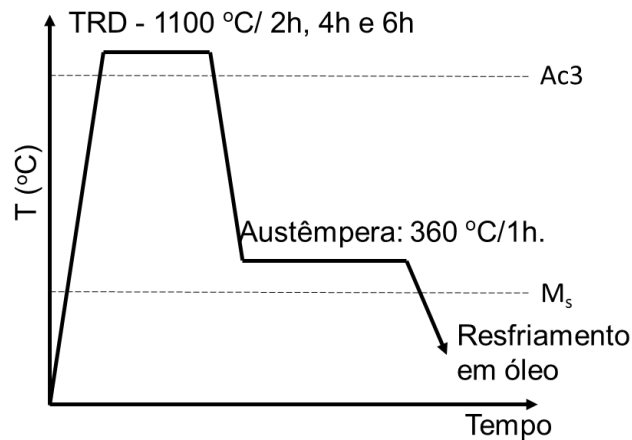
Fonte: Autor.

4.4.4 Tratamento de difusão termorreativa (TRD)

Os ensaios de TRD foram realizados no mesmo forno de “poço” utilizado no tratamento de boretação e com os mesmos aparatos de aquecimento, bem como o cadinho. A mistura consistia de Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 81% em peso), ferro-nióbio como fonte de elemento formador de carbonetos (16% em peso) e alumínio como redutor (3% em peso). Adicionalmente, a temperatura de fusão do NbC (3873,8 °C) é ideal para sua utilização em altas temperaturas [68,69].

Foram tratadas 6 amostras de cada vez no banho. Foram utilizados três tempos de imersão a 1100°C, seguidos de austêmpera em banho de sal a 360 °C, como indicado no diagrama da Figura 19. Após a manutenção por 1 hora, foi realizado o resfriamento em óleo.

Figura 19 - Diagrama esquemático do tratamento termoquímico de TRD.



Fonte: Autor.

4.5 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras tratadas passaram por lixamento com lixas de carboneto de silício até 1200 mesh e polimento em alumina de 1 e 0,05 micrometros. Após o polimento, as amostras foram limpadas com álcool, secadas com secador metalográfico e inseridas em um banho de álcool etílico em equipamento ultrassônico para remover impurezas provenientes da etapa de polimento. Para ataque metalográfico foi utilizado o reagente Nital 2 % (solução de 98% de álcool etílico e 2% ácido nítrico) com tempo de aplicação de 5 a 10 segundos.

As imagens por Microscopia Óptica (MO) obtidas foram capturadas no microscópio óptico de luz refletida Carl Zeiss modelo Axiotech 100 do Laboratório de Engenharia de Superfícies da USP São Carlos. As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas nos equipamentos FEI Inspect S50 e Philips XL-30 FEG (Field Emission Gun), com um sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) da marca Bruker, do Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Em cada condição de tratamento termoquímico, foram feitas 20 medidas com o software ImageJ para determinação das espessuras das camadas.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os percentuais de austenita retida em cada condição de tratamento térmico foram determinados por difração de raios-X por meio do método da comparação direta, que se baseia no cálculo das intensidades integradas dos picos da austenita, caracterizados pelos planos (111), (200), (220) e (311), e da ferrita, caracterizados pelos planos (110), (200), (211) e (220), por meio do método de refinamento de Rietveld [70]. Para remoção da superfície deformada devido a preparação metalográfica, onde há a possibilidade de transformação da austenita em martensita sob carregamento, vários ciclos de polimento e ataque químico foram aplicados antes da análise no DRX [71]. A análise foi conduzida em um difratômetro Bruker com faixa de escaneamento entre 30 a 105 graus, passo de $\Delta\theta = 0,2$ graus/segundo, anodo rotacional de cobre com comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$, velocidade de 2 graus/min, 40 kV de voltagem e 45 mA de corrente. O refinamento foi realizado com o software MAUD. Os dados obtidos também foram utilizados para a obtenção dos teores de carbono na austenita retida por meio do método de extrapolação do parâmetro de rede, de acordo com a Equação 2 [72,73]:

$$a_{\gamma} = 3,578 + 0,044\%C_{\gamma} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde C_{γ} é o teor de carbono na austenita retida e a_{γ} é o parâmetro de rede da austenita obtido após o refinamento.

Para determinação das fases presentes nas camadas produzidas nos tratamentos de boroaustêmpera e de TRD, as análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Rotaflex RU 200B com escaneamento de 5° a 100° , passo de $\Delta\theta = 0,2$ graus/segundo, anodo rotacional de cobre com comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$, velocidade de 2 graus/minuto, 40 kV de voltagem e 60 mA de corrente. Os dados foram analisados utilizando as fichas da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.7 ENSAIOS DE MICRODUREZA

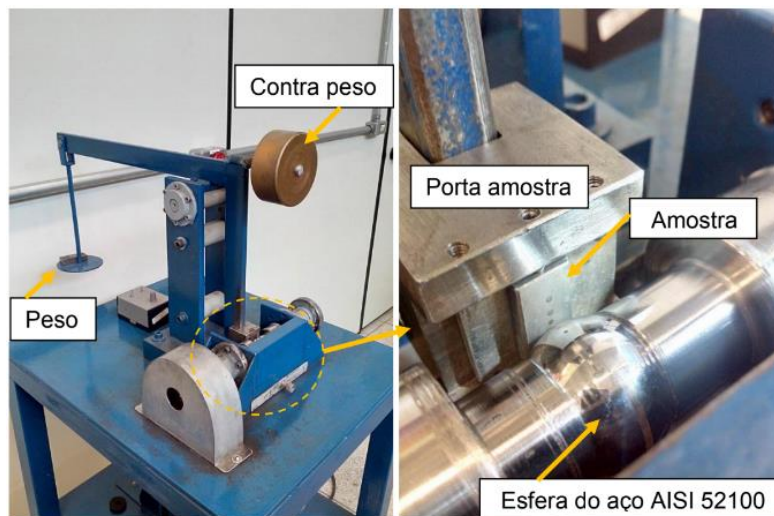
Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos de austêmpera a baixa temperatura, têmpera com partição e boroaustêmpera. O ensaio foi conduzido em um microdurômetro digital da marca

Buehler modelo 1600-6300, conforme a norma ASTM E92-17 [74], com cargas de 50 e 200 gf. Ensaio de microdureza Knoop com cargas de 50 e 100 gramas foram realizados de acordo com a norma ASTM E384-17. Para obtenção das médias e desvios padrões das camadas boretadas e de carbonetos foram feitas 20 medições em cada camada. Medidas nas seções transversais também foram realizadas para medição dos perfis de microdureza.

4.8 DESGASTE MICROADESIVO (CALOTEST)

Nos ensaios de desgaste microadesivo utilizou-se corpos de prova com as dimensões de 25mm x 25mm x 12mm. As superfícies a serem ensaiadas foram lixadas até a lixa 1000 e polidas. Em seguida foi realizado o ensaio tipo “calotest”, sendo apresentado na Figura 20 o equipamento utilizado no mesmo. Nele, uma esfera de aço AISI 52100 temperada e revenida, com uma dureza de 63 HRc e com diâmetro de 25,4 mm, presa em um eixo motriz, desliza contra a amostra, com uma carga de 2,8 N. Nas amostras submetidas aos tratamentos de TRD, foram utilizadas duas cargas: 2,1 e 3,5 N. A velocidade de rotação na esfera foi de 400 rpm. Utilizou-se tempos de ensaios de 5, 10, 20 e 40 min em todas as condições de tratamento, que resultaram em distâncias de deslizamento de 160, 320, 640 e 1280 m, respectivamente.

Figura 20 - Equipamento utilizado no ensaio tipo “calotest”.



Fonte: Autor.

A Figura 21 ilustra um esquema da obtenção da calota de desgaste em um ensaio microadesivo. Por meio da medição dos diâmetros das calotas geradas nos corpos de prova determinou-se a perda de volume de material no ensaio para posterior comparação do desempenho, utilizando-se a Equação 3 [75]. As profundidades das calotas foram obtidas de acordo com a Equação 4 [76]. Tais profundidades foram determinadas para verificar se os ensaios de desgaste ultrapassaram as espessuras das camadas.

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad \text{Para } d < R \quad (\text{Eq. 3})$$

$$h \approx \sqrt{\frac{V}{\pi R}} \quad \text{Para } h \ll R \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde;

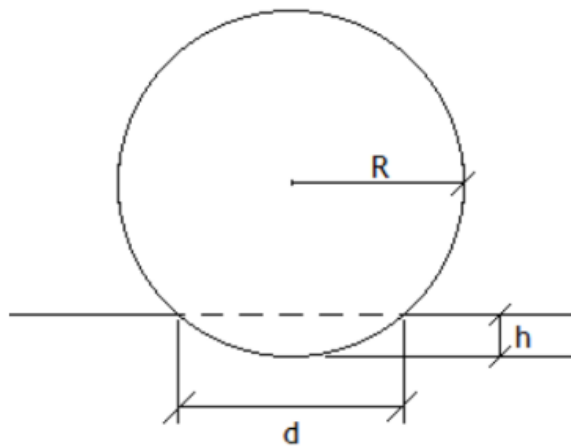
V: volume de material removido

R: raio da esfera;

d: diâmetro da calota produzida na amostra;

h: profundidade da calota.

Figura 21 - Ilustração de um esquema da ação da esfera na obtenção de uma calota no ensaio de desgaste microadesivo.



Fonte: Autor.

As taxas de desgaste obtidas no ensaio foram calculadas por meio da equação de Archard, para um ensaio do tipo calotest [77]:

$$K = \frac{V}{SN} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde V é o volume removido calculado pela Eq. 3, S é a distância percorrida e N é a carga aplicada no ensaio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FUNDIÇÃO DAS LIGAS E COMPOSIÇÕES QUÍMICAS

As composições químicas dos três aços produzidos estão apresentadas na Tabela 2. Foi elaborada uma composição de referência (REF). Nas composições 2 e 3 o objetivo foi manter os teores da composição de referência fixos e realizar a adição individual de nióbio (Nb) e a adição conjunta de nióbio e molibdênio (NbMo). O objetivo da adição de nióbio foi aproveitar o efeito de refino de grão austenítico, possibilitando uma maior taxa de transformação bainítica no tratamento de austêmpera. Com relação ao molibdênio, sua adição leva a diminuição da temperatura de transformação da ferrita, o que pode resultar em produtos de transformação refinados e melhores propriedades mecânicas [38]. Embora o efeito combinado de nióbio e molibdênio na resistência mecânica de aços bainíticos seja conhecido [38,78], o desempenho em desgaste de aços com estas adições ainda merece atenção.

Tabela 2 - Composições (% em peso) químicas das ligas produzidas.

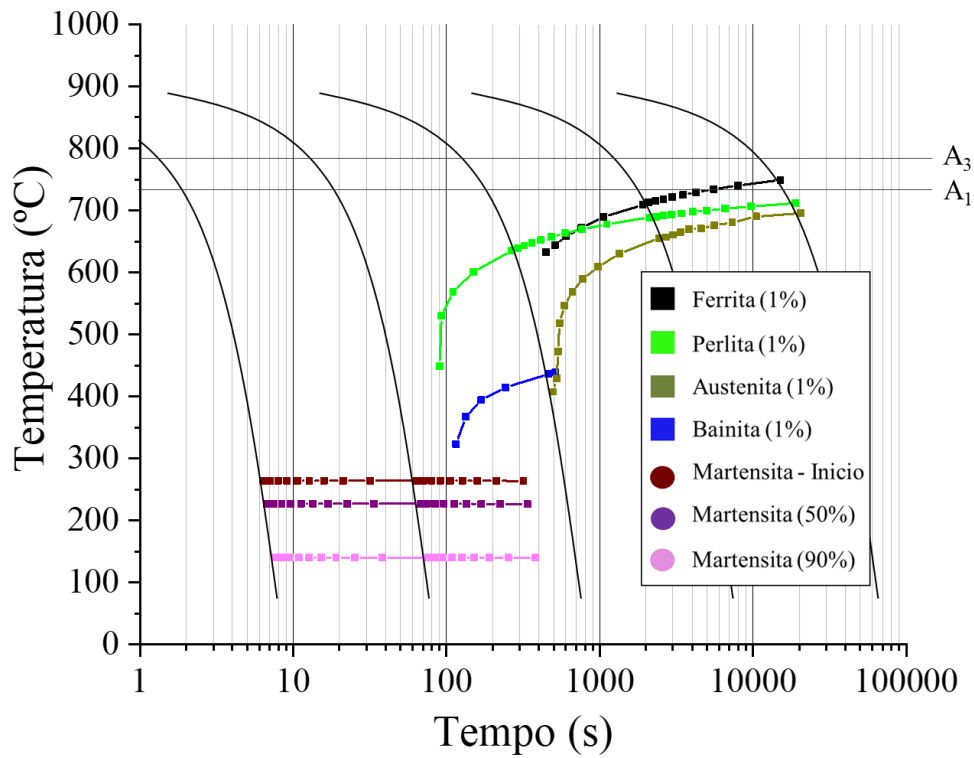
	C	Si	Mn	Mo	Nb	Cr	Fe
1 - REF	0,39	1,64	2,13	0,03	0,01	0,1	Bal.
2 - Nb	0,29	1,35	1,96	0,03	0,04	0,07	Bal.
3 - NbMo	0,36	1,38	1,81	0,23	0,04	0,1	Bal.

Fonte: Autor.

5.2 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS CCT e TTT

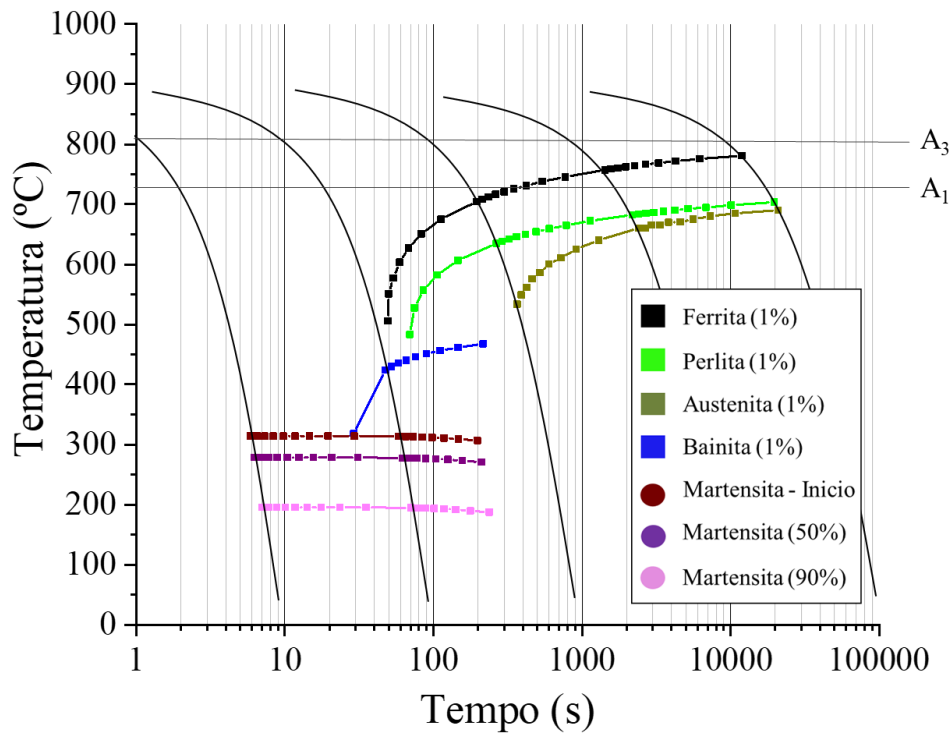
As curvas CCT e as curvas TTT obtidas pelo software JMatPro são mostradas nas Figura 22 a Figura 24 e nas Figura 25 a Figura 27, respectivamente.

Figura 22 - Curva CCT obtida para a composição 1 - REF.



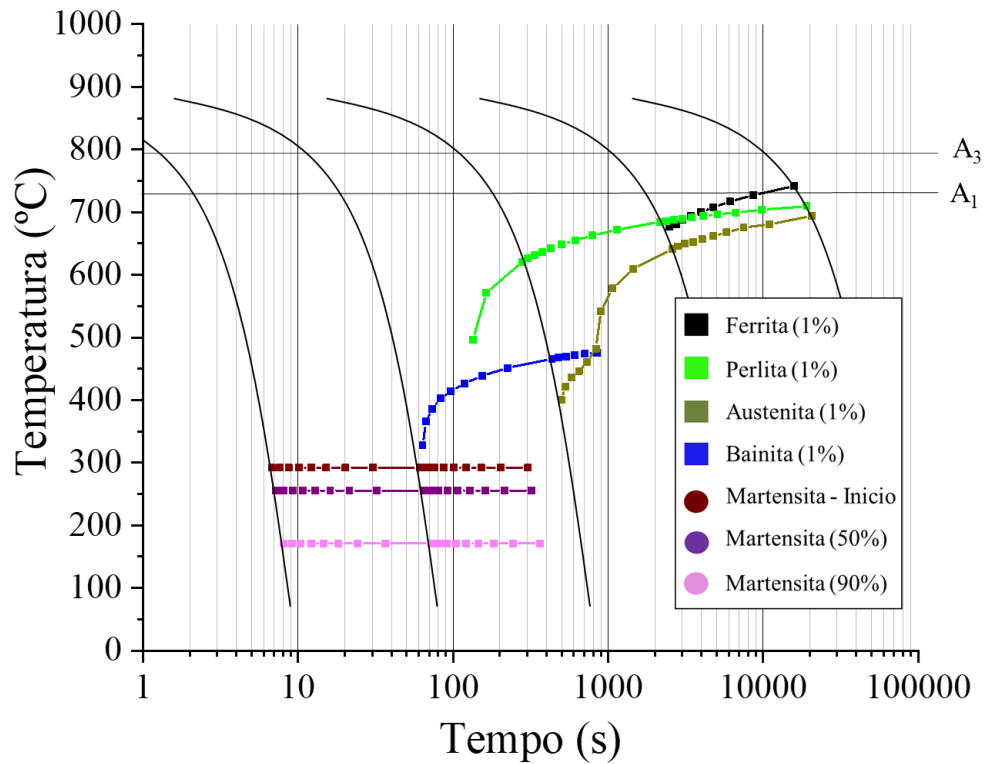
Fonte: Autor.

Figura 23 - Curva CCT obtida para a composição 2 - Nb.



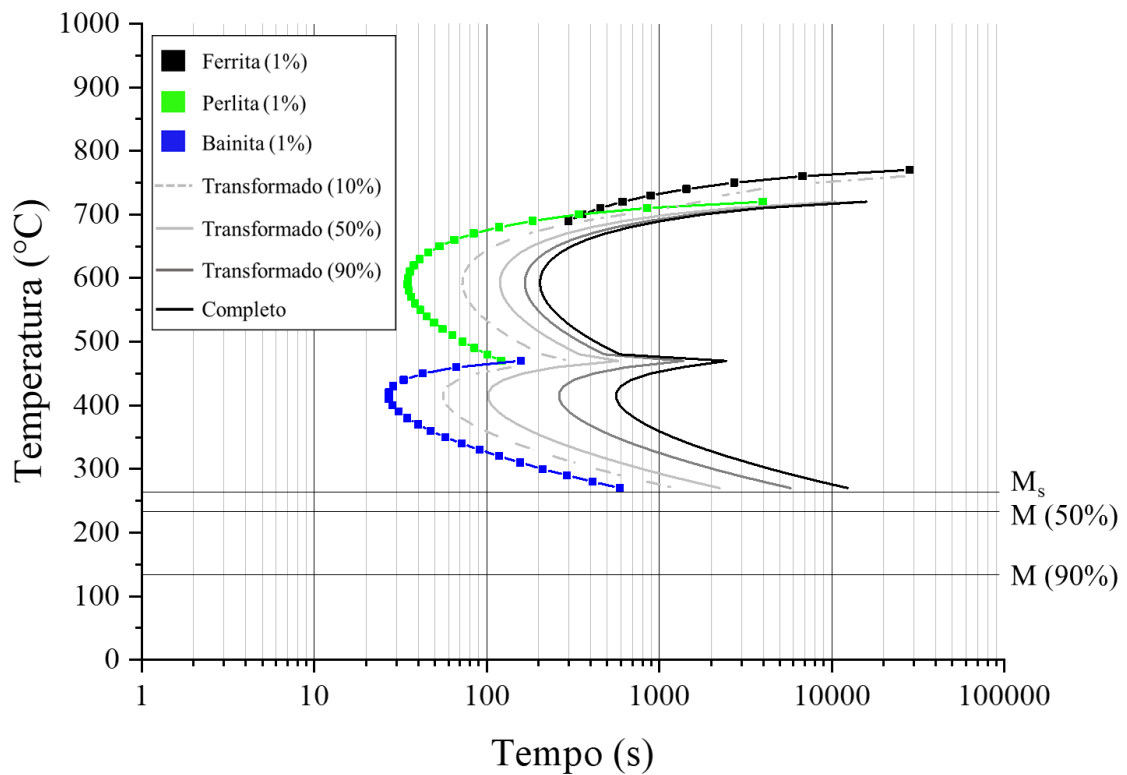
Fonte: Autor.

Figura 24 - Curva CCT obtida para a composição 3 - NbMo.



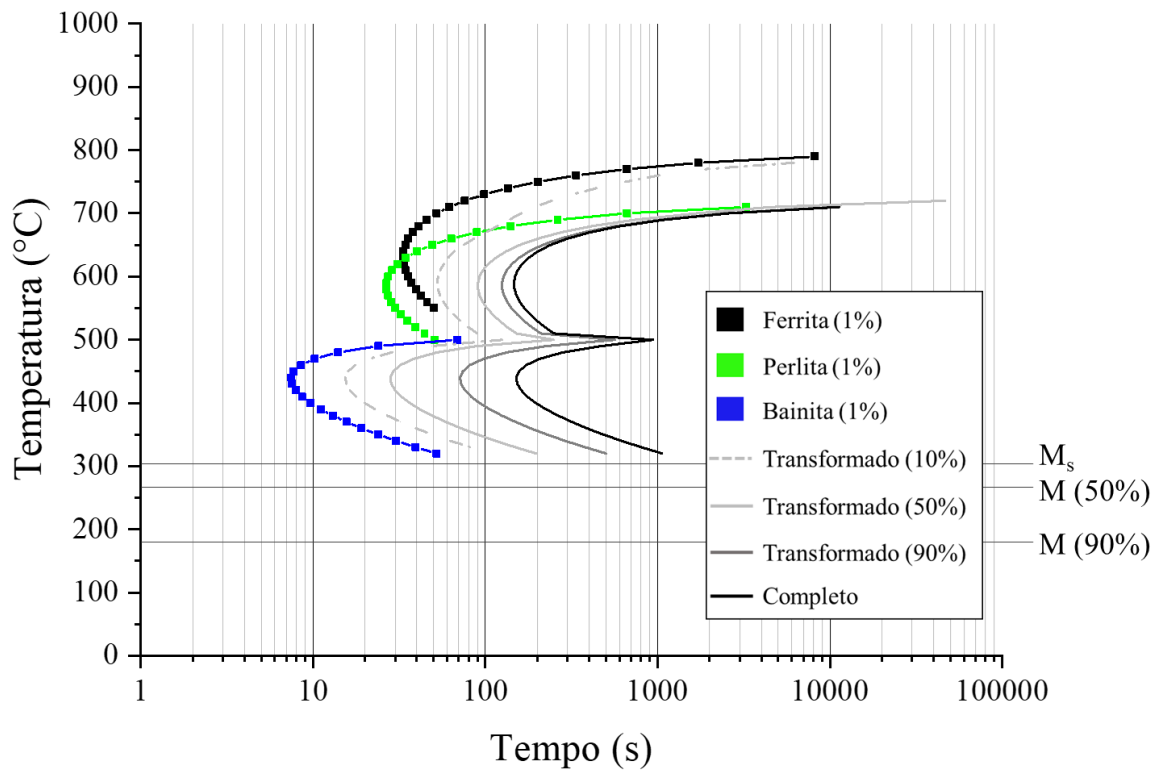
Fonte: Autor.

Figura 25 - Curva TTT obtida para a composição 1 - REF.



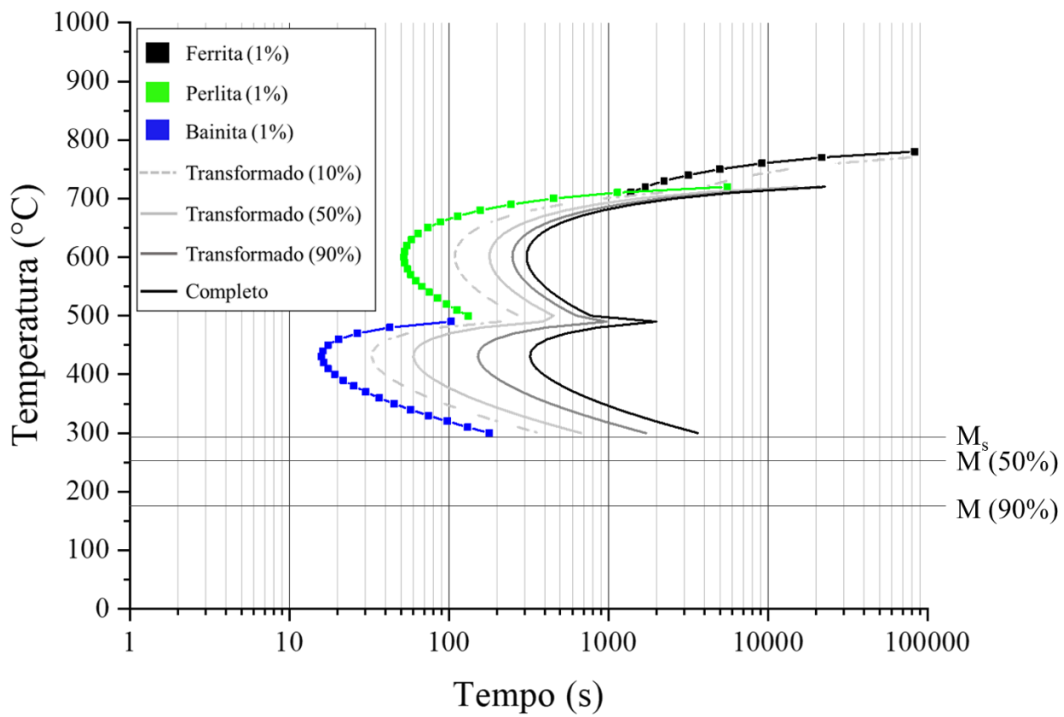
Fonte: Autor.

Figura 26 - Curva TTT obtida para a composição 2 - Nb.



Fonte: Autor.

Figura 27 - Curva TTT obtida para a composição 3 - NbMo.



Fonte: Autor.

A análise das curvas CCT e TTT indica que a composição 1 - REF apresentou maior temperabilidade, com as curvas de início de formação de perlita e bainita deslocadas para tempos mais elevados. Nas composições com 2 - Nb e 3 - NbMo a curva de formação de perlita é deslocada para a direita dos diagramas, havendo assim maior possibilidade de formação de bainita no resfriamento contínuo. É conhecido o efeito do nióbio e do molibdênio de influenciar a cinética de decomposição da austenita, atrasando a formação da ferrita e favorecendo a formação de bainita superior [79]. A partir das simulações foi possível a obtenção de alguns pontos importantes, como as temperaturas críticas de transição A_1 , A_3 , B_s e M_s , além de indicar as temperaturas onde se alcança percentuais de 50% e 90% de transformação martensítica. Estes valores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas críticas (°C) obtidas por simulação com o software JMatPro.

	A₁	A₃	B_s	M_s	Mart 50%	Mart 90%
1 - Ref	733	785	483	264	227	140
2 - Nb	722	805	511	314	278	195
3 - NbMo	732	798	503	292	255	171

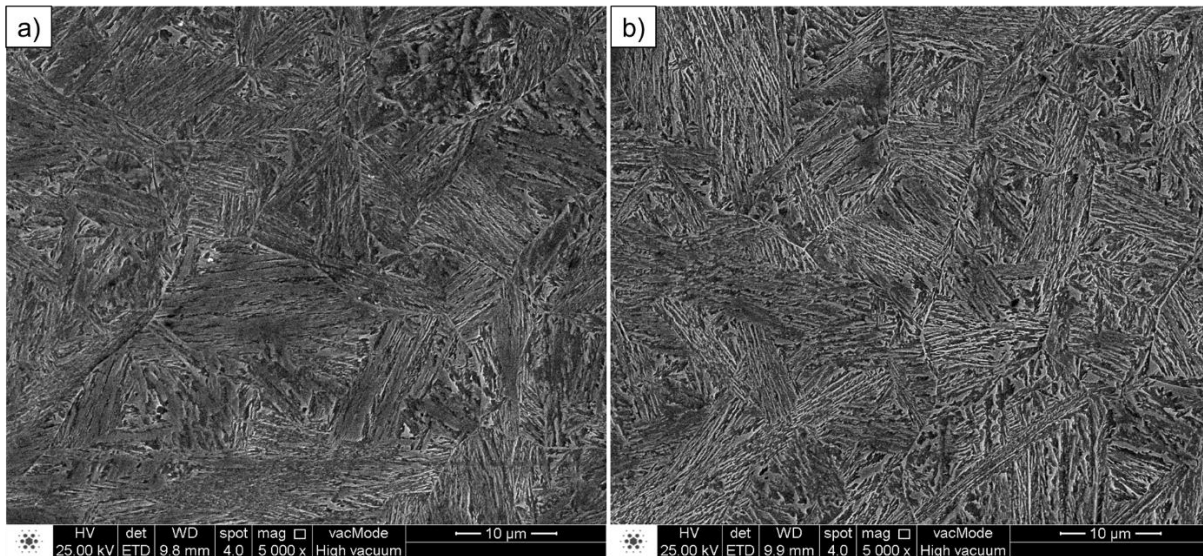
Fonte: Autor.

5.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.3.1 Austêmpera a baixa temperatura

A análise das micrografias obtidas por elétrons secundários, que produziram os melhores contrastes, revelou que a austêmpera em baixa temperatura produziu uma microestrutura mista de bainita, austenita retida e martensita em todas as composições. A Figura 28 apresenta as microscopias de elétrons secundários da composição 1 - REF após o tratamento de austêmpera a baixa temperatura por 1 e 3 horas.

Figura 28 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após austêmpera a baixa temperatura. a) 1 hora e b) 3 horas.

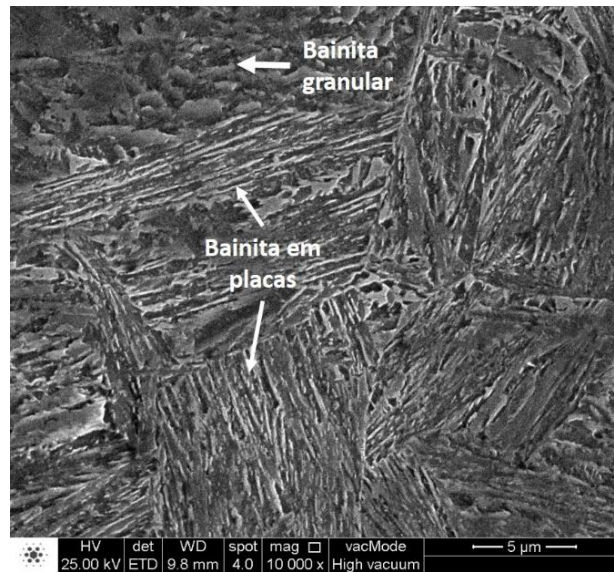


Fonte: Autor.

Para todos os tempos de tratamento o material apresentou uma microestrutura quase totalmente bainítica, com grandes porções de bainita em placas (BP) e porções menores de bainita granular (BG), como observado em maior detalhe na Figura 29. A formação da bainita granular ocorre durante o resfriamento contínuo da austenita, antes de se alcançar a temperatura de austêmpera. O mecanismo de formação da mesma é semelhante ao da bainita em placas, entretanto, constitui-se de uma matriz grosseira de ferrita com ilhas de martensita e austenita, sendo a matriz ferrítica constituída de feixes de ferrita bainítica separadas por finos filmes de austenita [80].

Não ocorreu grande diferença entre as microestruturas obtidas para os diferentes tempos de tratamento. A formação de bainita em placas intercalada com filmes de austenita retida apresenta características microestruturais similares as dos ferros fundidos nodulares austemperados (ADI) [81]. Do ponto de vista mecânico, a formação da bainita em placas entremeada por austenita retida em filmes é mais interessante, pois diminui o caminho livre para propagação de trincas, aumentando a resistência do material [82].

Figura 29 - Bainita granular e bainita em placas no aço de composição 1 - REF austemperado por 1 hora.



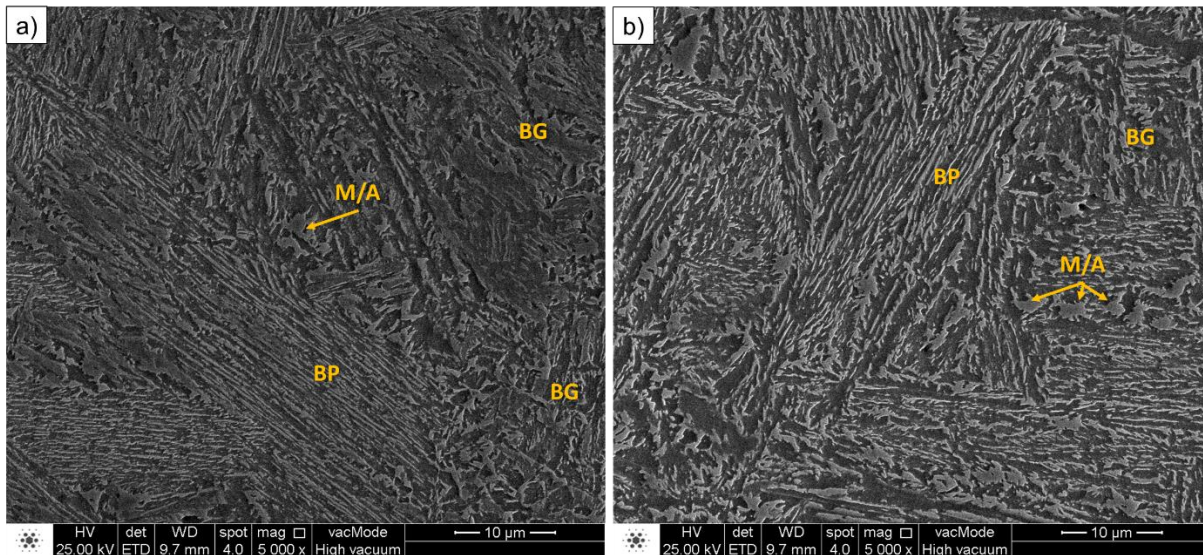
Fonte: Autor.

Na composição Nb observou-se uma fração muito maior de bainita granular, como mostra a Figura 30. Por se formar no resfriamento contínuo, a menor temperabilidade apresentada por este aço favorece a maior formação desse constituinte. O aumento do tempo de 1 para 3 horas aumentou o percentual do mesmo. Uma consequência disto é a presença de blocos de austenita/martensita, indicados na Figura 31. Trabalhos de Hu e Sugimoto reportaram a tendência do nióbio de promover a formação de bainita granular em aços de médio carbono [38,83]. Uma possível explicação para esta mudança de morfologia é sugerida por Haussman. De acordo com este autor, os produtos de transformação formados antes do resfriamento isotérmico, como ferrita e bainita superior, poderiam causar diferenças na distribuição de carbono nos grãos de austenita remanescentes, modificando a cinética de formação e a morfologia da bainita formada isotermicamente [7].

Também foi possível observar aumento na espessura das placas de ferrita bainítica com o aumento do tempo de austêmpera. Este efeito já havia sido observado anteriormente por Luo e colaboradores, que avaliaram a influência do tempo de austêmpera na microestrutura de aços de ultra alta resistência [84]. Segundo os autores, o crescimento da espessura das placas de ferrita é fortemente influenciado pela difusão de carbono com o aumento do tempo. Não existe um consenso sobre a natureza do mecanismo de transformação bainítica, se é displacivo, difusional ou um

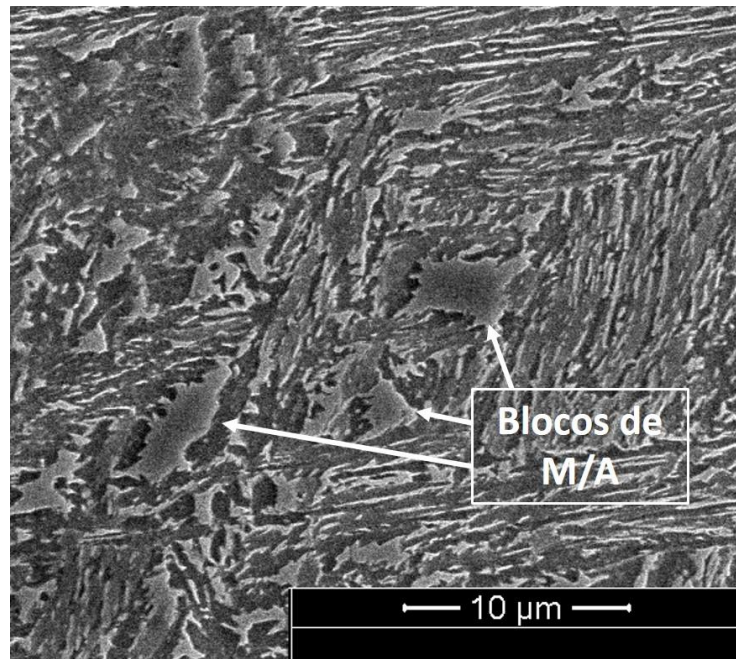
misto das duas [80]. Segundo Fielding, o aumento das espessuras das placas de ferrita bainítica com o aumento do tempo de austêmpera indicam a natureza difusional da transformação, uma vez que elementos de liga como Mn e Mo segregam para a interface austenita ferrita durante a transformação bainítica, e interrompem seu crescimento por um efeito de arraste de soluto. No caso da bainita livre de carbonetos, o crescimento da ferrita é acompanhado pelo enriquecimento de carbono da austenita. Com o aumento do tempo de austêmpera, torna-se possível a precipitação de carbonetos, e o arraste de soluto promovido pelos elementos de liga é aliviado, fazendo com que o crescimento da ferrita bainítica seja retomado [80].

Figura 30 - Micrografias obtidas para a composição 2 - Nb após austêmpera a baixa temperatura. a) 1 hora e b) 3 horas.



Fonte: Autor.

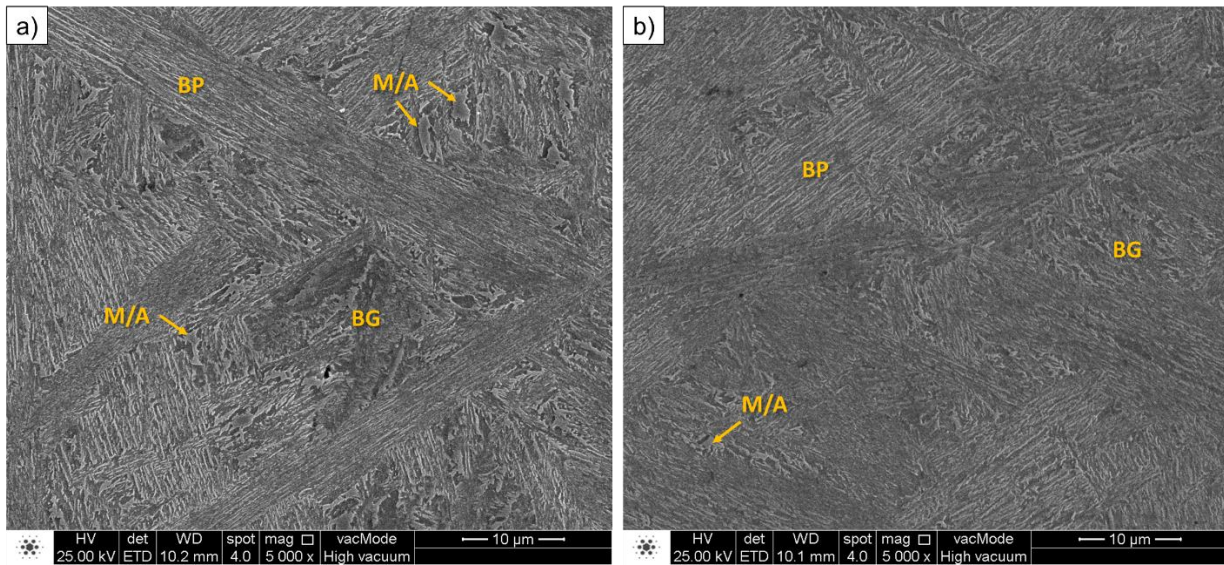
Figura 31 - Blocos de Martensita/Austenita (M/A) no aço 2 - Nb após austêmpera por 3 horas.



Fonte: Autor.

As micrografias obtidas para o aço 3 - NbMo no tratamento de austêmpera (Figura 32), indicam que a fração de bainita granular sofreu grande redução, ocorrendo um aumento da bainita em placas, o que está de acordo com Hu e colaboradores, que concluíram que a presença de molibdênio pode diminuir a quantidade de bainita granular transformada a partir da austenita super-resfriada, contribuindo para a formação de bainita em placas e finas ilhas de M/A [85].

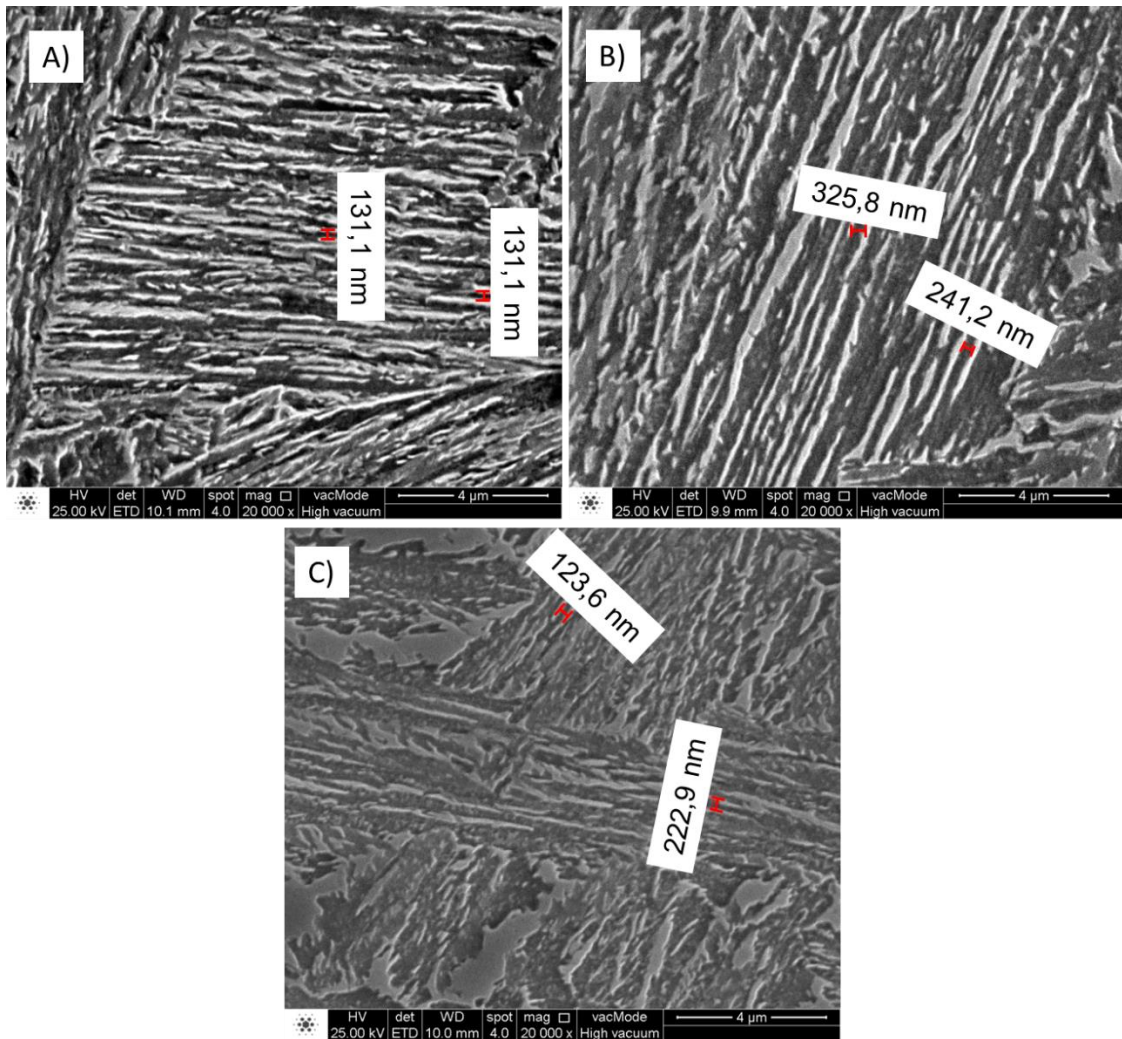
Figura 32 - Micrografias obtidas para a composição 3 - NbMo após austêmpera a baixa temperatura.
a) 1 hora e b) 3 horas.



Fonte: Autor.

Nos três aços, as espessuras das placas de bainita variaram entre 130 e 400 nanômetros, como observado na Figura 33 com maior ampliação.

Figura 33 - Espessuras das placas de bainita para a composição a) 1 - REF, b) 2 - Nb e c) 3 - MoNb.

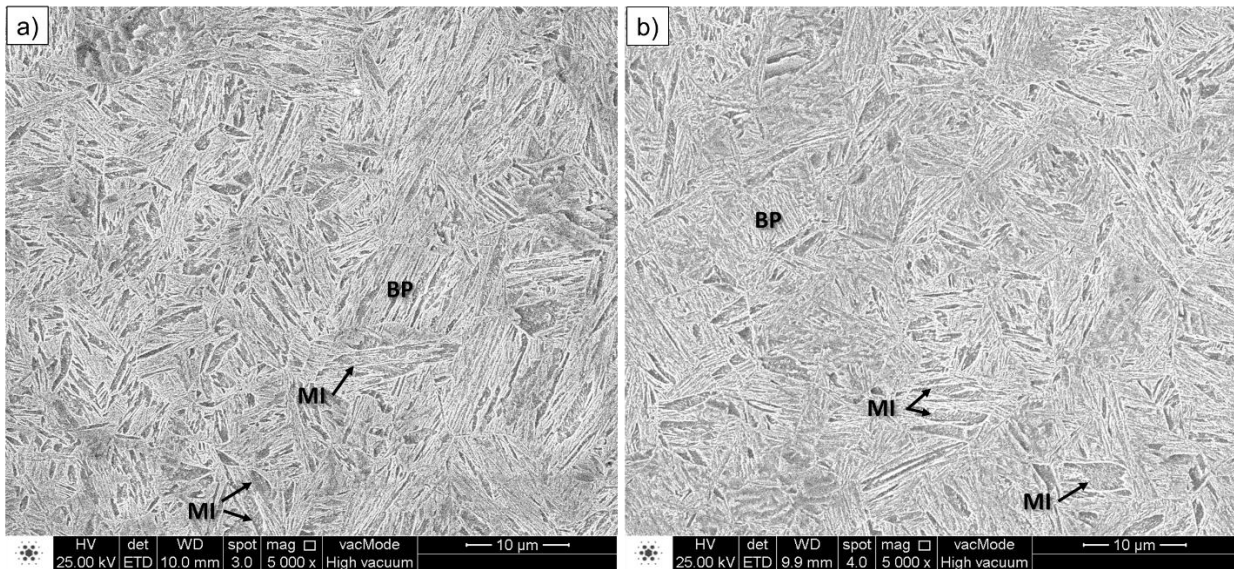


Fonte: Autor.

5.3.2 Têmpera com partição

A Figura 34 apresenta as micrografias eletrônicas da composição 1 - REF após o tratamento de têmpera e tempos de partição de 10 e 60 minutos.

Figura 34 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após têmpera e partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.



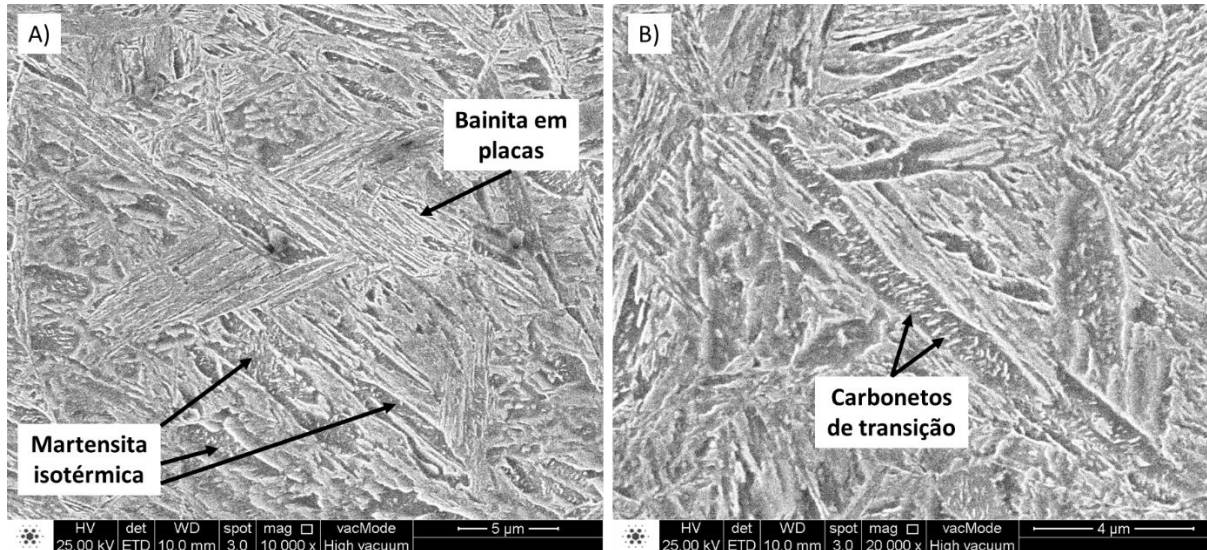
Fonte: Autor.

A microestrutura é composta principalmente por uma matriz de martensita e porções de martensita isotérmica (MI) e bainita em placas em todos os casos (Na Figura 35 esses microconstituintes são mostrados com maior detalhamento). Não se verificou variações microestruturais significativas com o aumento do tempo de partição. A martensita obtida na primeira etapa de têmpera fornece carbono para a austenita não transformada durante a etapa de partição, tornando-se martensita empobrecida em carbono. A austenita mais rica em carbono é mais estável, permanecendo retida a temperatura ambiente, enquanto que a austenita mais pobre se transforma em martensita “nova” após a última etapa de resfriamento [42]. Assim como nos tratamentos de austêmpera, a identificação da austenita retida por MEV é difícil, sendo que análises de DRX foram utilizadas para este propósito.

Além da martensita, outros dois microconstituintes foram identificados em todas as composições e tempos de tratamentos, como pode se notar na Figura 35-a. O primeiro tipo é a bainita em placas, formada durante a etapa de partição a partir de parte da austenita não transformada na têmpera. Existe a possibilidade da presença de austenita retida em filmes entre as placas de bainita [86]. O segundo tipo se caracteriza por uma morfologia alongada, em forma de ripa. Somani e colaboradores identificaram esse constituinte como martensita isotérmica [87]. De acordo com

Navarro-Lopez, esse tipo de estrutura tem um comprimento médio de 12 μm e largura de 2 μm , com a presença de carbonetos em seu interior [88].

Figura 35 - Micrografias obtidas para a composição 1 - REF após têmpera com partição a) Bainita inferior e bainita com tratamento Q&P por 10 minutos. b) Carbonetos de transição com tratamento Q&P por 60 minutos.

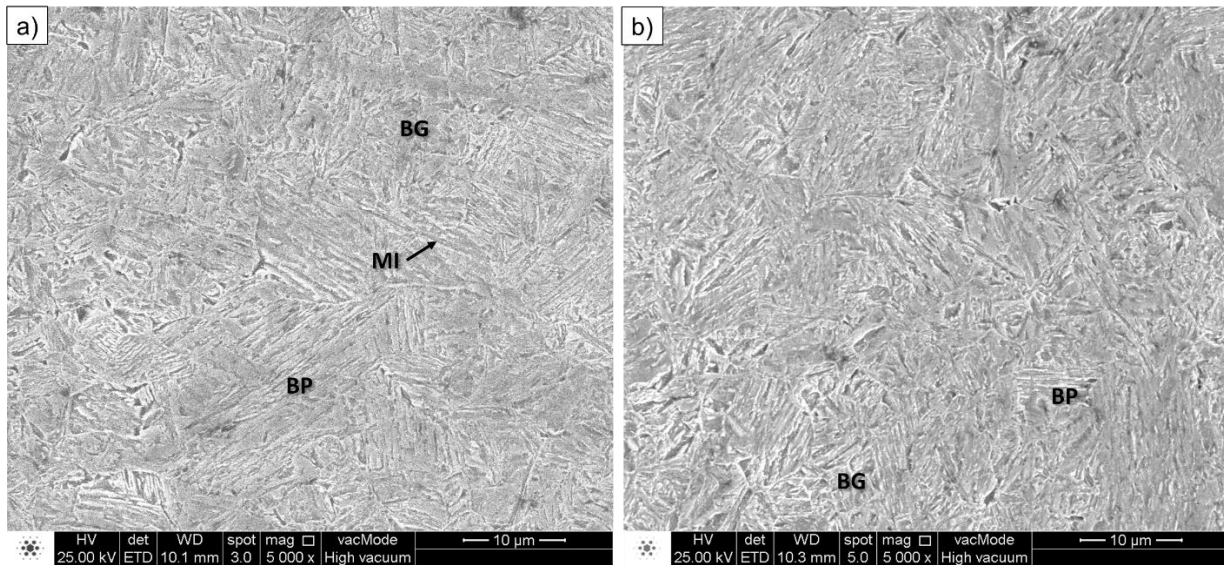


Fonte: Autor.

A utilização de altos teores de silício é considerada de importância fundamental pela capacidade do mesmo em suprimir a precipitação de cementita; no entanto, este elemento não apresenta a mesma efetividade no que diz respeito a carbonetos de transição [40]. Na Figura 35-b observa-se este tipo de precipitado no interior de uma ripa de martensita isotérmica. A presença deste tipo de carboneto pode influenciar na estabilização da austenita, uma vez que acarreta em menos carbono disponível para a estabilização. Edmonds e colaboradores analisaram a estabilidade da austenita retida em aços particionados em temperaturas de 250°C e 400°C, com piores resultados obtidos para as menores temperaturas de tratamento. Foi observado que a temperatura mais baixa favoreceu a formação de carbonetos de transição, enquanto que a temperatura mais alta que favoreceria a formação de cementita, não foi efetiva, devido a presença do silício, liberando assim carbono para estabilização da austenita [89].

Nos aços com a composição 2 – Nb tratados por têmpera e partição, cujas micrografias são mostradas na Figura 36, também não foi possível a observação de mudança microestrutural decorrente do aumento do tempo de partição.

Figura 36 - Micrografias obtidas para a composição 2 - Nb após têmpera com partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.

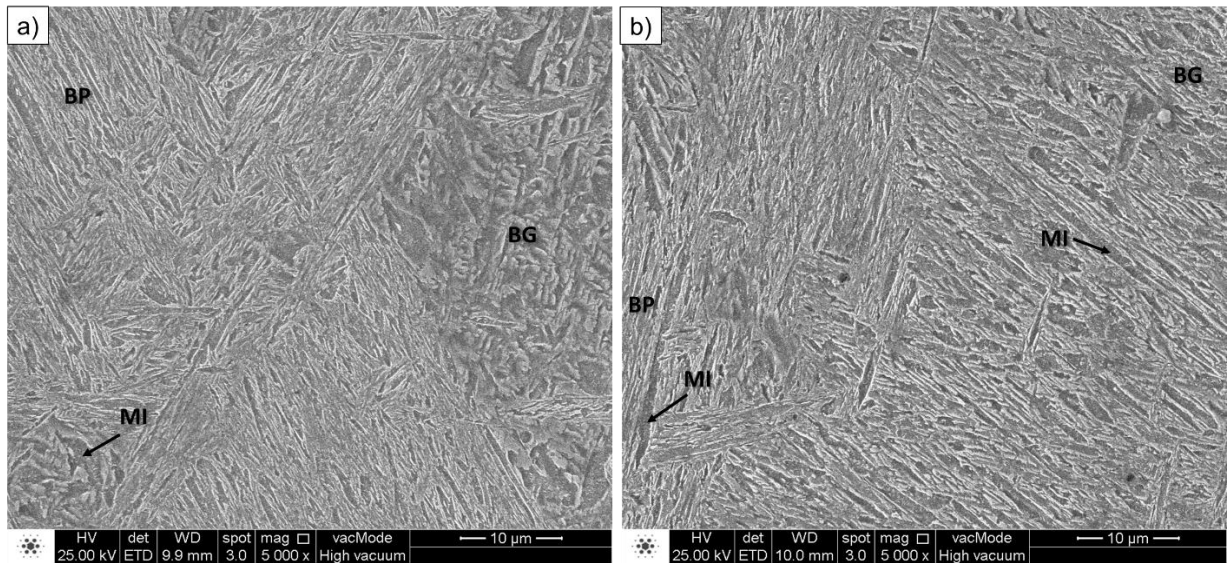


Fonte: Autor.

A microestrutura é composta em grande parte por martensita e de forma análoga aos tratamentos de austêmpera, foi possível notar a formação de bainita granular, que pode se formar a partir da austenita no primeiro resfriamento [11]. A presença de martensita isotérmica foi observada em menor quantidade e não se observou a presença de carbonetos grosseiros de nióbio, como ocorrera em trabalhos da literatura para tempos de partição elevados [9].

A Figura 37 mostra as micrografias das amostras da composição 3 - NbMo após tratamento Q&P. Novamente, se observou uma matriz martensítica com a presença de ripas de martensita isotérmica com carbonetos de transição em seu interior.

Figura 37 - Micrografias obtidas para a composição 3 - NbMo após têmpera com partição. a) 10 minutos e b) 60 minutos.

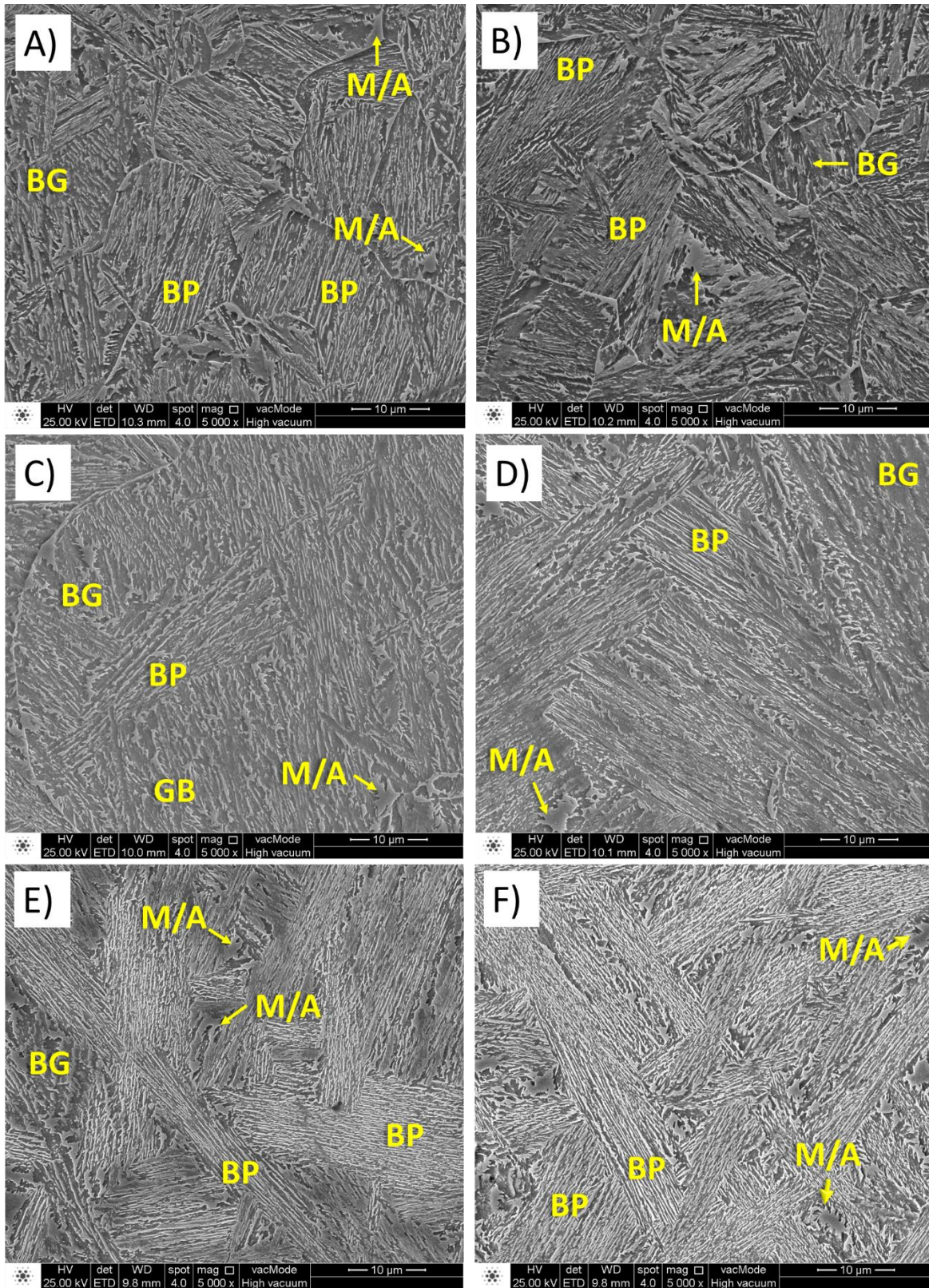


Fonte: Autor.

5.3.3 Boroaustêmpera

A Figura 38 mostra as micrografias dos substratos das amostras boroaustemperadas por 1 e 3 horas, respectivamente. A microestrutura é composta por bainita em placas (BP), bainita granular (BG) e blocos do microconstituente M/A. As características microestruturais para cada composição química foram similares as obtidas na seção 5.3.1 (austêmpera em baixas temperaturas), indicando que a utilização do banho de sal de boretação durante o aquecimento de austenitização não influenciou a transformação de fase.

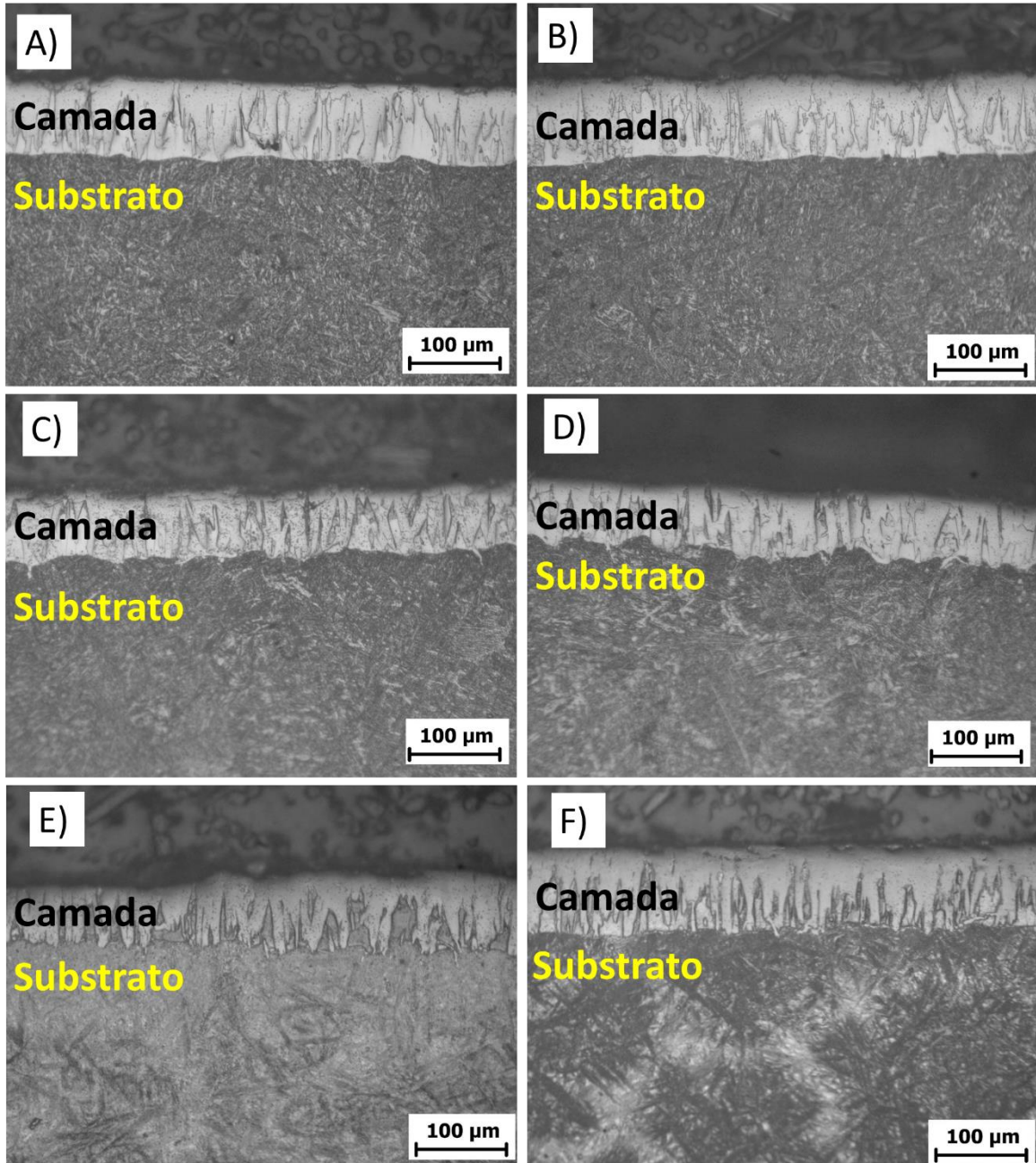
Figura 38 - Micrografias dos substratos após tratamento de boroaustêmpera. A) 1 - REF 1h, B) 1 - REF 3h, C) 2 - Nb 1h, D) 2 - Nb 3h, E) 3 - NbMo 1h e F) 3 - NbMo 3h. MEV elétrons secundários, Nital 2%.



Fonte: Autor.

Na Figura 39 são mostradas as camadas obtidas nas amostras com os tratamentos de boroaustêmpera.

Figura 39 - Aspectos das camadas obtidas no tratamento termoquímico de boroaustêmpera. A) 1 - REF 1h, B) 1 - REF 3h, C) 2 - Nb 1h, D) 2 - Nb 3h, E) 3 - NbMo 1h e F) 3 - NbMo 3h. Microscopia óptica, Nital 2%.



Fonte: Autor.

As camadas apresentam morfologias dente de serra, típicas para este tipo de tratamento. As adições de nióbio e molibdênio não influenciaram significativamente nas morfologias das camadas. Na Tabela 4 apresenta-se as espessuras médias das

camadas para cada condição de tratamento. As espessuras variaram entre 60 e 90 μm , valores similares aos obtidos para ferros fundidos nodulares submetidos ao mesmo tipo de tratamento [90]. A discussão dos constituintes das camadas é apresentada no ítem 5.4.2.

Tabela 4 - Espessura média de camada para cada liga.

Espessura média de camada (μm)					
1 - REF 1H	1 - REF 3h	2 - Nb 1h	2 - Nb 3h	3 - NbMo 1h	3 - NbMo 3h
88 \pm 10	86 \pm 2	77 \pm 3	70 \pm 2	62 \pm 3	84 \pm 3

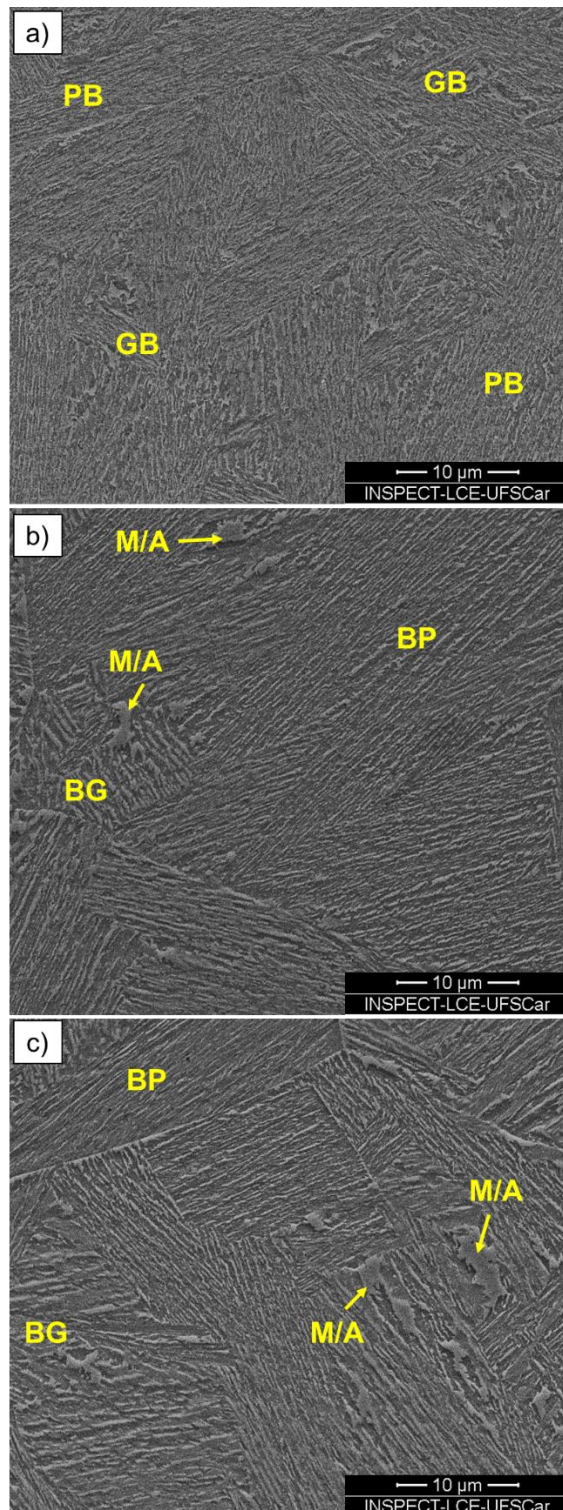
Fonte: Autor.

5.3.4 Deposição termorreativa

Neste tratamento, as composições 1 - REF e 3 - NbMo foram utilizadas, devido a seus maiores teores de carbono, e conseqüentemente, maior potencial para formação de camada. A Figura 40 mostra as microestruturas do substrato após austêmpera da composição 1 - REF para todos os tempos de tratamento de TRD seguido de austêmpera. O aumento de tempo no banho, e conseqüentemente, do tempo de austenitização, não provocou mudanças significativas na microestrutura, constituída de Bainita em Placas (BP), Bainita Granular (BG) e blocos de Martensita/Austenita (M/A). Os microconstituintes formados são consistentes com os obtidos para os aços submetidos ao tratamento de austêmpera por 1 hora, indicando que a manutenção no banho de CFE não tem influência na transformação de fase do material.

Para os tempos de 4 e 6 horas é possível observar com mais clareza os blocos de M/A. Liang e colaboradores [91] mostraram o aumento no percentual desse constituinte em aços bainíticos de baixo carbono com o maior tempo de manutenção na temperatura acima de A_3 . O aumento do tempo de austenitização permite uma maior partição de carbono, que segrega nos contornos de grãos e discordâncias. Com o resfriamento, a transformação bainítica é impedida nessas regiões ricas em carbono e a austenita não transformada permanece retida ou é convertida em martensita, que em conjunto dão origem ao constituinte M/A [91].

Figura 40 - Micrografia obtida por elétrons secundários dos substratos após tratamento termoquímico de TRD seguido de austêmpera para as amostras da composição 1 - REF. a) 2 horas, b) 4 horas e c) 6 horas. Ataque químico: Nital 1%.

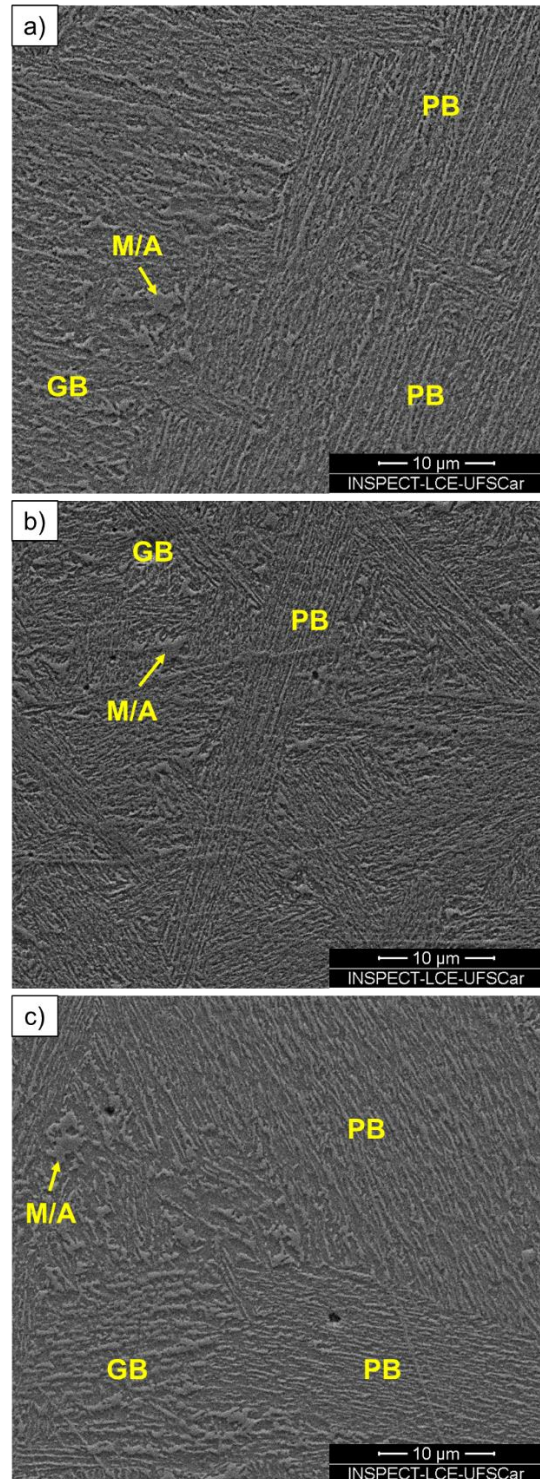


Fonte: Autor.

Na Figura 41 mostra-se as microestruturas do substrato para as amostras 3 - NbMo em todas as condições de tratamento. A microestrutura apresentou-se

semelhante às obtidas no caso do material apresentado anteriormente, sendo constituída por bainita em placas, bainita granular e ilhas do constituinte M/A.

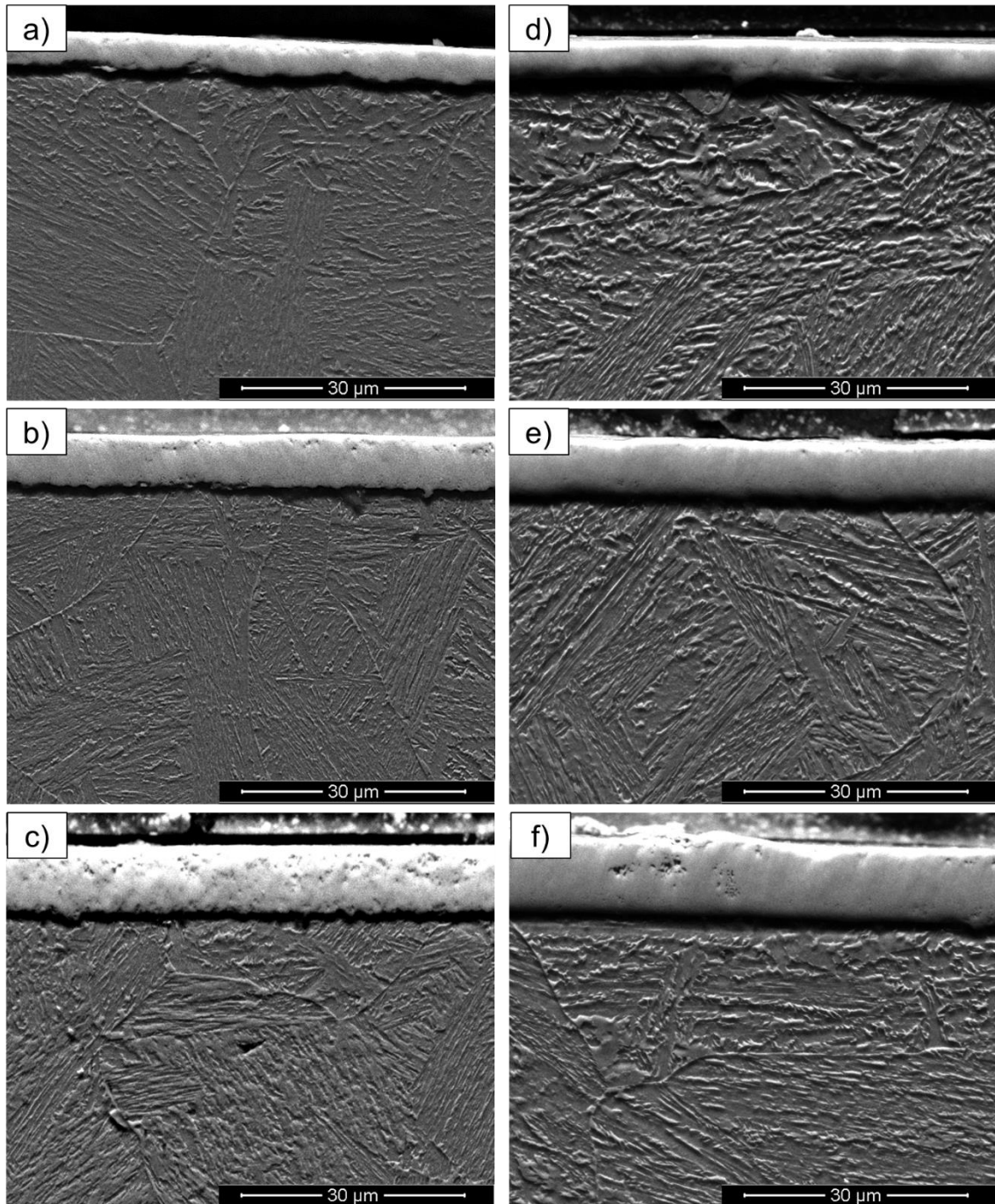
Figura 41 - Micrografias eletrônicas dos substratos obtidos após tratamento termoquímico de TRD seguido de austêmpera para as amostras da composição 3 - NbMo. a) 2 horas, b) 4 horas e c) 6 horas. Ataque químico: Nital 1%.



Fonte: Autor.

A Figura 42 mostra as camadas obtidas após o tratamento de TRD para 2, 4 e 6 horas de imersão para o caso das amostras 1 - REF e 3 - NbMo. As camadas apresentaram-se homogêneas e com interfaces planas com os substratos.

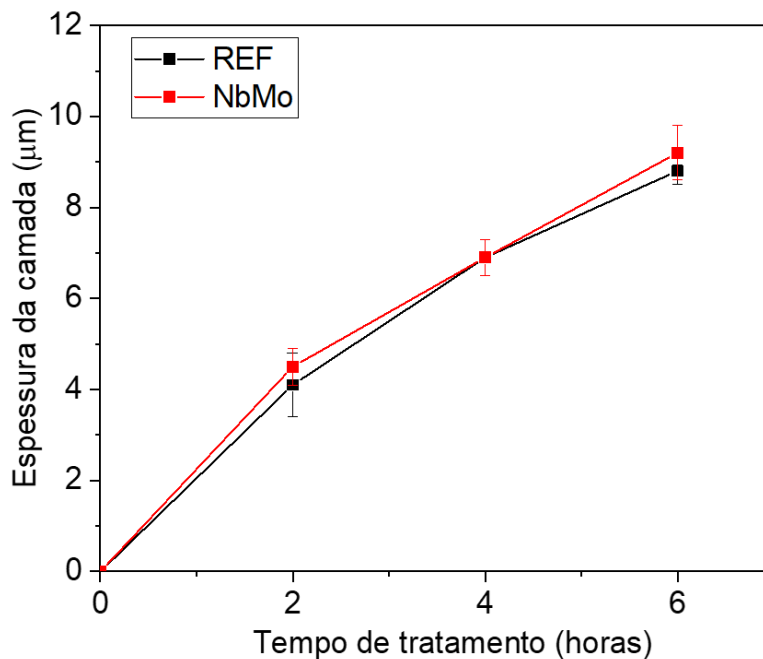
Figura 42 – Micrografias eletrônicas das camadas de carboneto de nióbio formadas na superfície dos aços submetidos ao tratamento de TRD. a) 1 - REF 2h, b) 1 - REF 4h, c) 1 - REF 6h, d) 3 - NbMo 2h, e) 3 - NbMo 4h e f) 3 - NbMo 6h. Reagente: Nital 1%.



Fonte: Autor.

Ocorreu um aumento das espessuras com o aumento do tempo de tratamento, como é esperado em um sistema difusional. Os valores corroboram com os da literatura para aços com teores de carbono próximos aos estudados [68,92]. Na Figura 43 apresentam-se as espessuras obtidas para cada tempo de tratamento. De acordo com Paul *et al.* [93], o crescimento das camadas é controlado pela difusão do carbono e é perpendicular ao substrato. A espessura varia de acordo com a Equação 1, mostrada na seção 3.4.2.

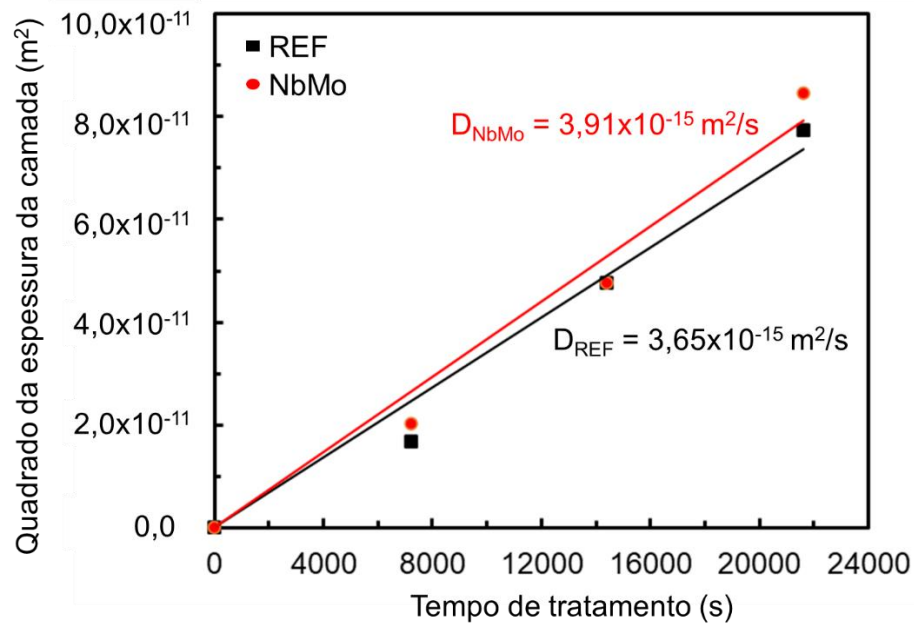
Figura 43 - Espessuras das camadas de carboneto de nióbio em função do tratamento.



Fonte: Autor.

Na Figura 44 se apresenta a relação, de forma linear, entre o quadrado da espessura das camadas e o tempo de tratamento em segundos. Pela inclinação da curva foi possível calcular os valores do coeficiente de difusão (D) para cada liga. Não houve diferença significativa entre os valores de D nos dois aços. Este resultado era esperado uma vez que os teores de carbono nos dois aços são próximos. Em tratamentos TRD, a quantidade de carbono cedida pelo substrato é o fator mais importante no controle da espessura máxima das camadas [66]. A partir do coeficiente de difusão D é possível calcular a energia de ativação para formação de camada em cada substrato [94], entretanto, deposições em temperaturas diferentes seriam necessárias para encontrar esses valores.

Figura 44 - Relação entre o quadrado da espessura das camadas e o tempo de tratamento em segundos.



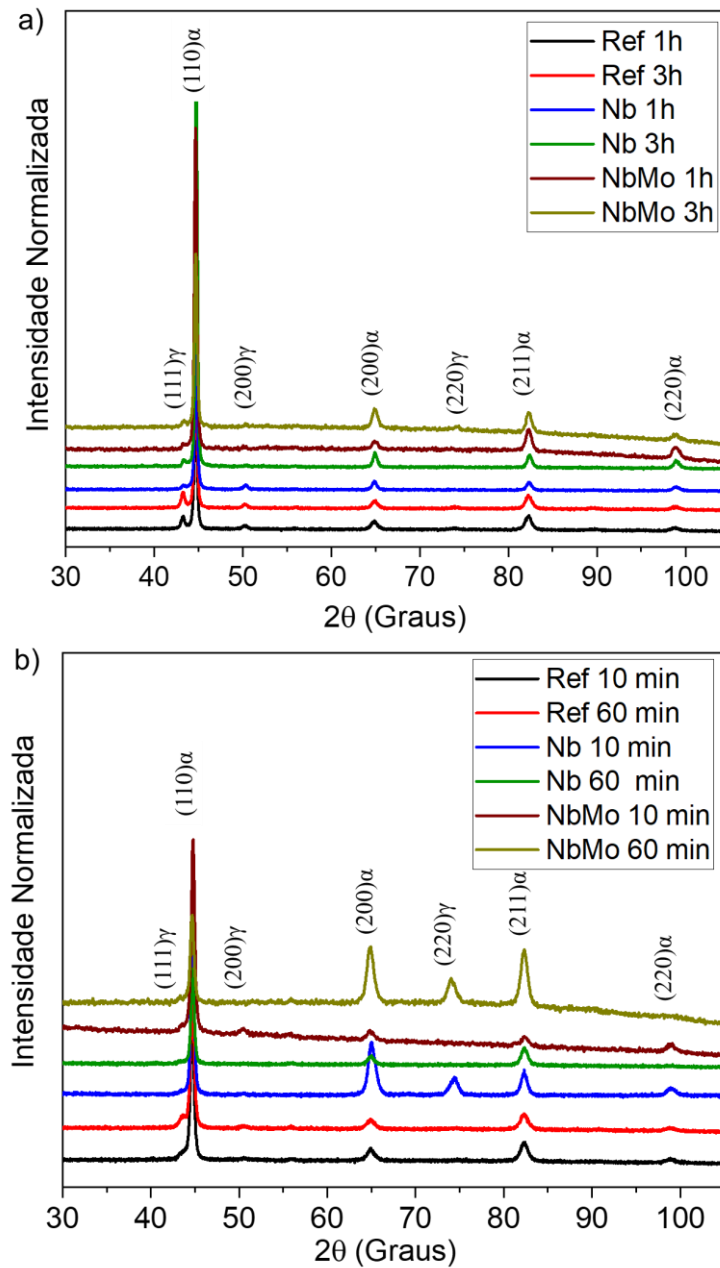
Fonte: Autor.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.4.1 Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera com Partição

Na Figura 45 apresenta-se os difratogramas obtidos para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos de austêmpera a baixa temperatura e têmpera com partição.

Figura 45 - Difratogramas de raios-x obtidos para cada condição de a) austêmpera e b) têmpera com partição.



Fonte: Autor.

Na Tabela 5 apresentam-se os percentuais de austenita retida obtidos por meio do método de refinamento de Rietveld para o tratamento de austêmpera a baixa temperatura.

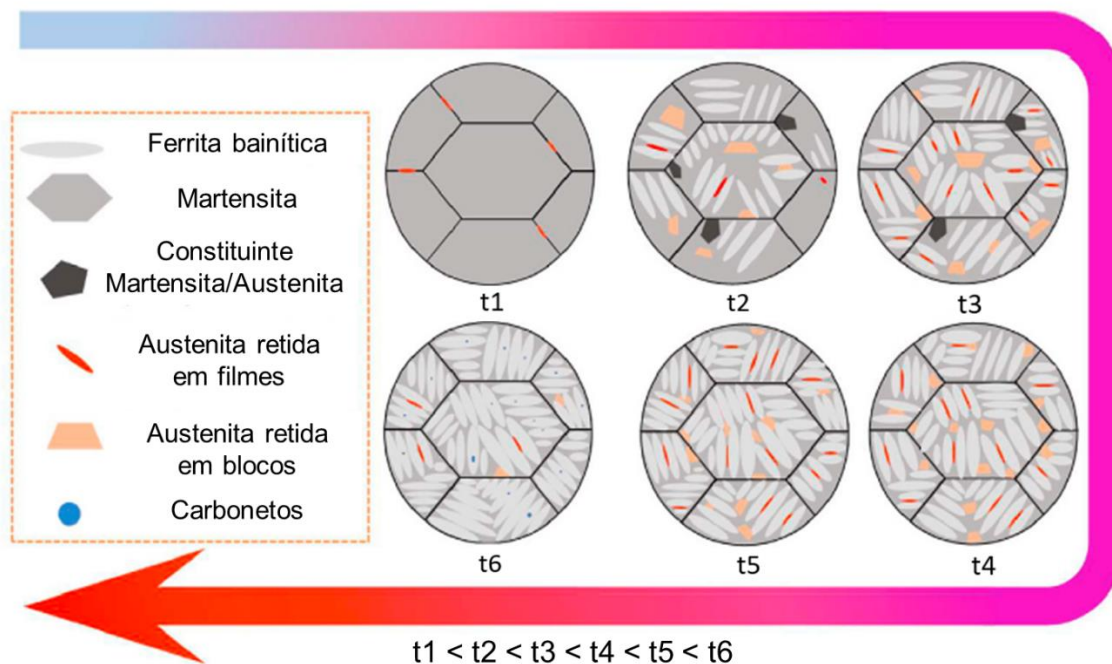
Tabela 5 - Percentual de austenita retida (% AR) calculado pelo método do refinamento de Rietveld e seu teor de carbono (%C na AR) para o tratamento de austêmpera a baixas temperaturas.

Condição de tratamento térmico	% AR	%C na AR
1 - REF austêmpera 1 h	15,4	1,2
1 - REF austêmpera 3 h	15,7	1,2
2 - Nb austêmpera 1 h	4,5	1,2
2 - Nb austêmpera 3h	3,9	1,1
3 - NbMo austêmpera 1h	7,1	1,3
3 - NbMo austêmpera 3h	3,1	1,1

Fonte: Autor.

Na condição austemperada as amostras da composição 1 - REF apresentaram maiores volumes de austenita retida, devido ao maior teor de silício, que resulta numa maior supressão da formação de cementita, e por consequência, maior enriquecimento em carbono na austenita. Para tempos excessivos de austêmpera pode ocorrer a transformação da austenita residual presente entre as placas de bainita, em uma mistura de ferrita e carbonetos [95], motivo pelo qual ocorre queda no teor da austenita na amostra 3 - NbMo austemperada por 3 horas. Zhou e colaboradores mostraram em seus estudos com aços bainíticos de médio carbono e alto silício, que o volume de austenita retida inicialmente aumenta e depois diminui com o aumento do tratamento de austêmpera, devido a transformação da austenita residual [96], conforme pode ser observado na Figura 46, que apresenta um diagrama esquemático com os produtos de transformação obtidos para diferentes tempos de austêmpera.

Figura 46 - Diagrama esquemático com a evolução microestrutural com o aumento do tempo de austêmpera (t1 a t6).



Fonte: Adaptado de [96].

Na Tabela 6 apresentam-se os percentuais de austenita retida obtidos por meio do método de refinamento de Rietveld para o tratamento de têmpera com partição.

Tabela 6 - Percentual de austenita retida (% AR) calculado pelo método do refinamento de Rietveld e seu teor de carbono (%C na AR) para o tratamento de têmpera com partição.

Condição de tratamento térmico	% AR	%C na AR
1 - REF Q&P 10 min	7,8	0,5
1 - REF Q&P 60 min	11,6	0,6
2 - Nb Q&P 10 min	4,8	1,1
2 - Nb Q&P 60 min	0	0
3 - NbMo Q&P 10 min	4,5	1
3 - NbMo Q&P 60 min	5,2	1,1

Fonte: Autor.

Para a composição 1 - REF, o volume de austenita aumentou de 7,8% para 11,6% com o aumento do tempo de tratamento. O tempo de partição mais longo permite que mais carbono da martensita se difunda, estabilizando a austenita, conforme reportado por Huang *et al.* [41]. Para as amostras da composição 2 - Nb, o aumento do tempo de tratamento fez os teores de austenita caírem drasticamente. No

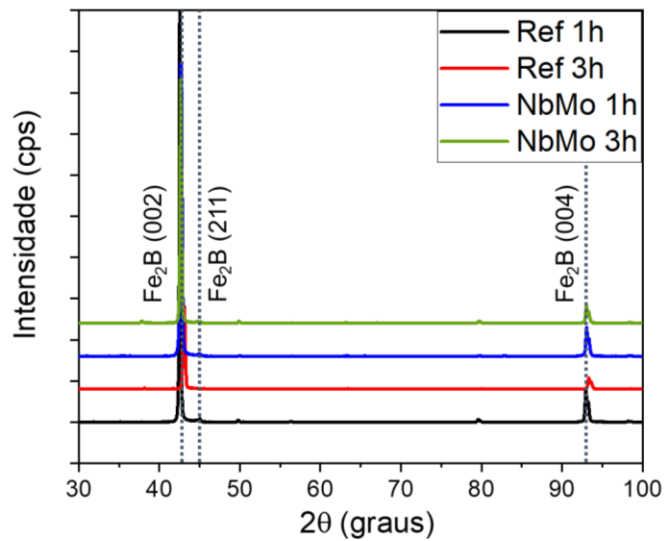
tempo de 60 minutos, os picos de austenita dificilmente são observados no difratograma, tornando impossível o cálculo de seu percentual pelo método de Rietveld. Dessa forma, se assume que o volume de austenita retida é próximo de zero nessa condição. Este resultado pode ser explicado pela cinética de decomposição mais rápida da austenita nessa liga, causada tanto pelo efeito do nióbio [97], quanto pelo menor teor de carbono. A literatura mostra que em casos particulares, quando o tempo de partição é longo o suficiente, os teores de austenita podem diminuir pelo movimento do contorno austenita/martensita, decomposição em ferrita e cementita e/ou mecanismos de formação de bainita [3]. No caso da composição 3 - NbMo, o teor de austenita sofreu um pequeno aumento.

Com relação ao teor de carbono na austenita retida, os valores situaram-se entre 1,1 e 1,2% na maioria das condições de tratamento, com exceção das amostras 1 - REF submetidas ao tratamento Q&P, onde esses valores caíram pela metade, tornando a austenita instável, podendo se transformar em martensita frágil após aplicação de tensão [98].

5.4.2 Boroaustêmpera

Análises de DRX foram realizadas nas camadas para determinação dos constituintes das mesmas e os resultados são apresentados na Figura 47, para as amostras das composições 1 - REF e 3 - NbMo. Os difratogramas indicam a presença da fase Fe_2B . Uma camada única de Fe_2B é mais desejável que uma camada dupla $FeB-Fe_2B$, devido as tensões residuais trativas e compressivas formadas na interface entre ambas, o que pode causar fissuras na camada [99].

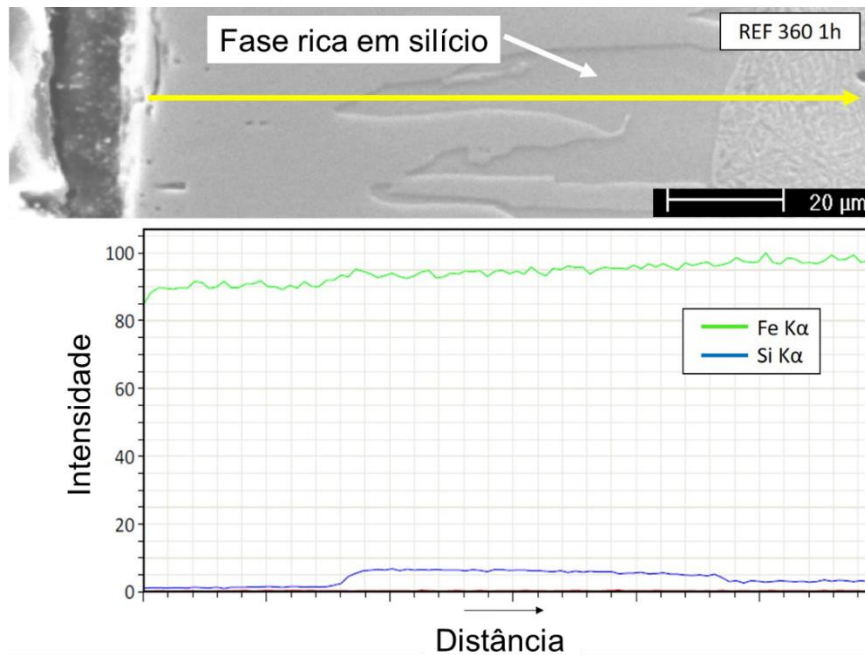
Figura 47 - Difratogramas das camadas obtidas nas amostras 1 - REF e 3 - NbMo.



Fonte: Autor.

Análises de EDS do tipo Linescan foram realizadas transversalmente em todas as amostras para determinação da variação composicional da camada ao substrato. Verificou-se que a subcamada presente era rica em silício, como pode ser observado na Figura 48 para a composição 1 - REF boroaustemperada por 1h. A literatura indica que em aços ligados ao silício submetidos a boretação, a formação de uma zona rica em silício entre os grãos de boreto à frente da camada é possível, devido à baixa solubilidade do silício em boretos de ferro [100].

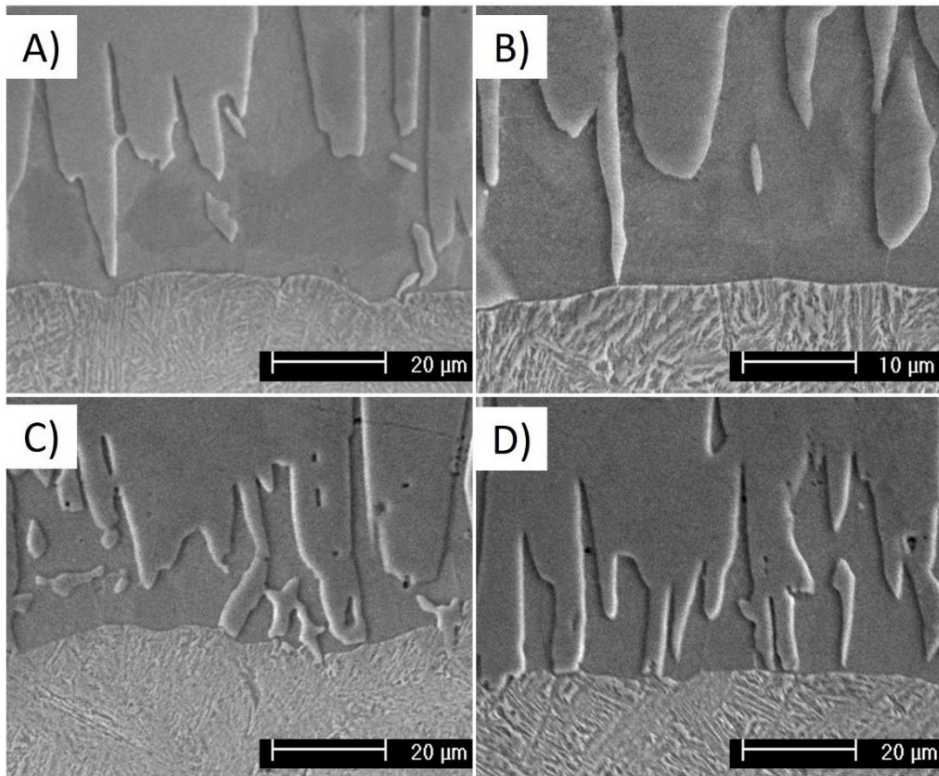
Figura 48 - Análise de EDS Linescan para a amostra 1 - REF boroaustemperada por 1h.



Fonte: Autor.

A camada de Fe_2B apresentou uma interface com aspecto serrilhado com a subcamada. A camada- subcamada rica em silício apresenta uma interface lisa com o substrato, como pode ser visto na Figura 49. A presença de elementos de liga leva a redução da colunaridade na interface camada/substrato. Como eles se concentram nas pontas das colunas de boretos, o fluxo de boro ativo é reduzido, fazendo com que as reações entre ferro e boro na ponta das colunas se torne menos provável que nas laterais das colunas, diminuindo a colunaridade [101].

Figura 49 - Detalhe da interface camada-substrato nas amostras boroaustemperadas: a) 1 - REF 1h; b) 1 - REF 3h; c) 3 - NbMo 1h e d) 3 - NbMo 3h. MEV/elétrons secundários, Nital 2%.

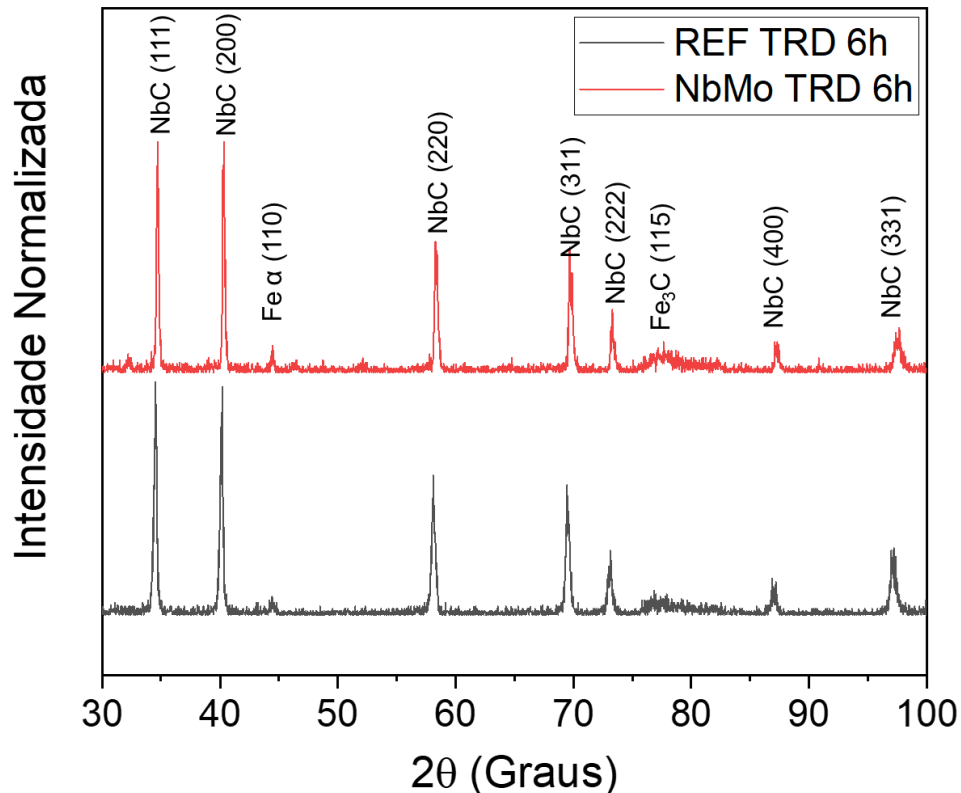


Fonte: Autor.

5.4.3 Deposição termorreativa

A Figura 50 apresenta os difratogramas das camadas produzidas nas amostras tratadas por 6 horas. Os picos obtidos indicam que as camadas são compostas por NbC de estrutura cristalina cúbica, com alta intensidade de difração e orientação cristalográfica mista nas direções (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331) de acordo com a ficha de número 108170 da base de dados ICSD, estando de acordo com pesquisas anteriores [26,102,103]. Picos de Fe- α (ficha número 65-4899) e Fe₃C (ficha número 3-411) também foram observados. Além disso, os resultados indicam que não ocorreu contaminação química proveniente do banho fundido, uma vez que não houve a identificação de outros carbonetos ou compostos com elementos utilizados na mistura.

Figura 50 - Difratomogramas das camadas de carboneto de nióbio para os tratamentos de 6 horas.



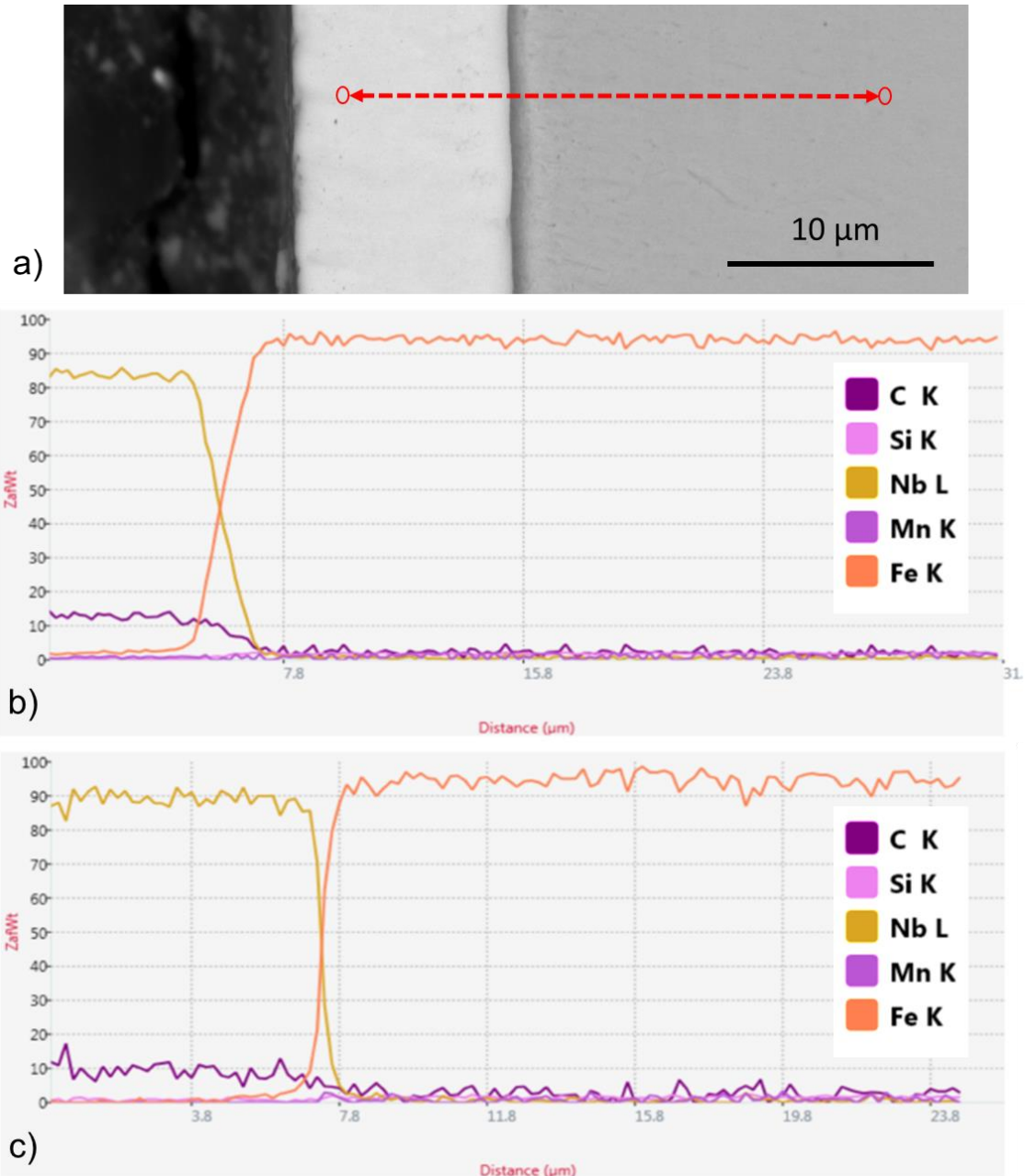
Fonte: Autor.

As camadas de carboneto de nióbio são formadas a partir do banho de sal fundidos uma vez que as camadas para este metal de transição têm baixa energia livre de formação. Dessa forma, é possível observar orientação de crescimento preferencial nos planos cristalográficos (111) e (200) [102]. Como observado por OrjuelaG e colaboradores [92], quando o teor de ferro-liga ou o tempo de tratamento é aumentado, a tendência de crescimento no plano (111) com baixa energia elástica de deformação é reduzida, favorecendo o crescimento das camadas no plano (200), que tem menor energia superficial. Além disso, o mesmo efeito ocorre para os picos Fe- α , que tendem a diminuir sua intensidade devido ao aumento da compactação das camadas de carboneto de nióbio com o prolongamento do tempo de deposição.

Análises de EDS do tipo Linescan foram realizadas transversalmente em todas as amostras para determinação da variação composicional da camada ao substrato. Os resultados para as amostras submetidas a 6 horas de tratamento são apresentados na Figura 51. Verifica-se o maior teor de nióbio na camada e uma queda

na transição para o substrato, indicando que ocorreu difusão de átomos de nióbio no ferro, conforme indicado em [104].

Figura 51 - Análise de EDS linescan para as amostras submetidas ao tratamento de TRD por 6 horas.
a) 1- REF e b) 3 – NbMo.



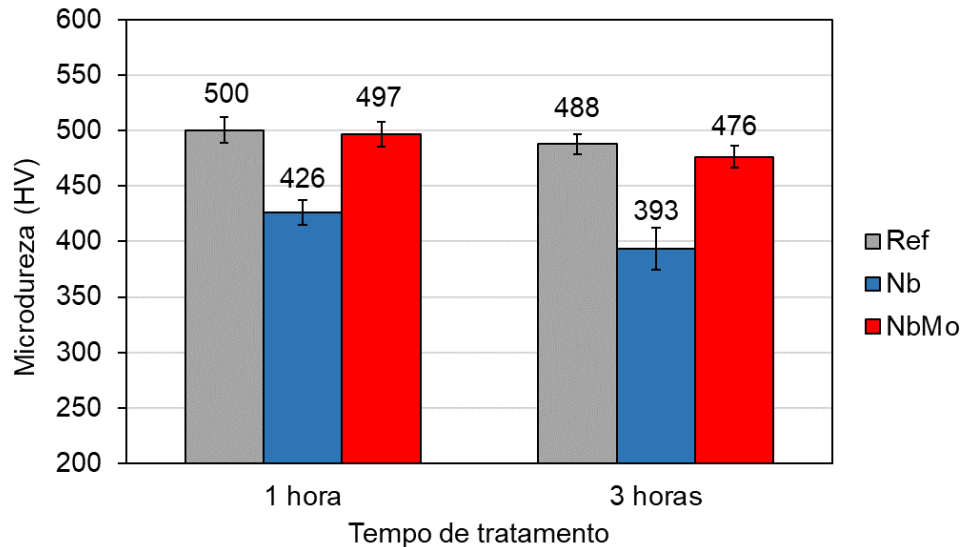
Fonte: Autor.

5.5 ENSAIOS DE MICRODUREZA

5.5.1 Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera com Partição

Na Fig,ura 52 são apresentados os resultados dos ensaios de microdureza Vickers para as três ligas austemperadas.

Fig,ura 52 - Microdurezas após tratamento de austêmpera a baixa temperatura por 1 e 3 horas.

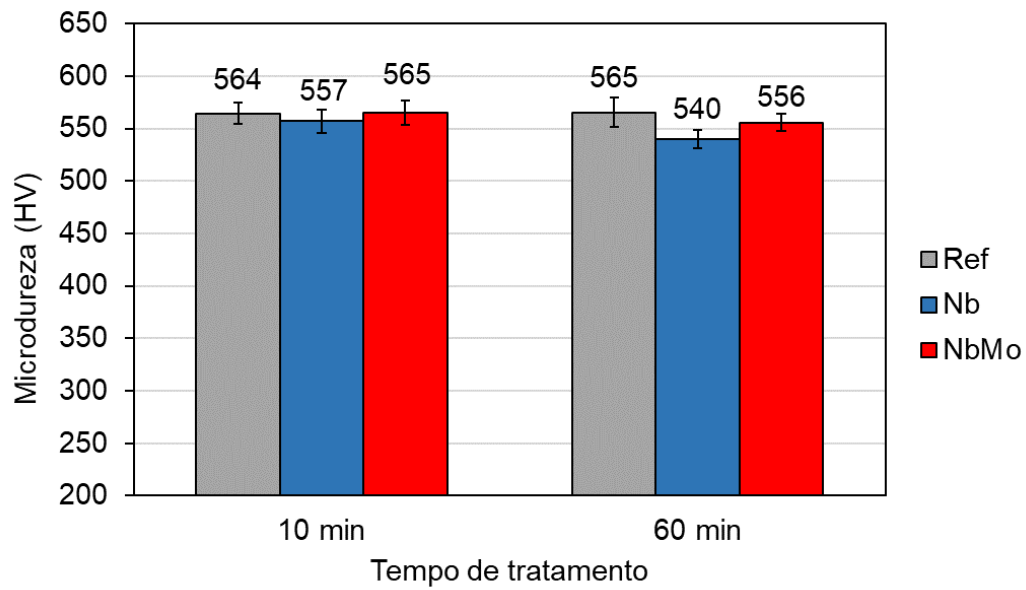


Fonte: Autor.

A composição 1 - REF E 3 - NbMo apresentaram as maiores microdurezas. A composição Nb apresentou menor dureza média. Além de ter o menor teor de carbono de todas as composições (0,29%), é provável que a maior fração de bainita granular também contribua para este resultado. Estudos indicam que a bainita granular tem dureza inferior à da bainita em placas [85]. Com relação aos tempos de tratamento, houve uma pequena diminuição nas durezas com o aumento dos mesmos.

Na Figura 53 são mostrados os resultados dos ensaios de microdureza para as amostras submetidas ao tratamento de têmpera com partição. As durezas para todas as composições foram superiores as obtidas no tratamento de austêmpera, devido a estrutura majoritariamente martensítica obtida no tratamento. Não ocorreu diferença significativa dos valores com o aumento do tempo, devido principalmente a ausência de mudança microestrutural para partições mais prolongadas.

Figura 53 - Microdurezas após tratamento de têmpera com partição por 10 e 60 minutos.

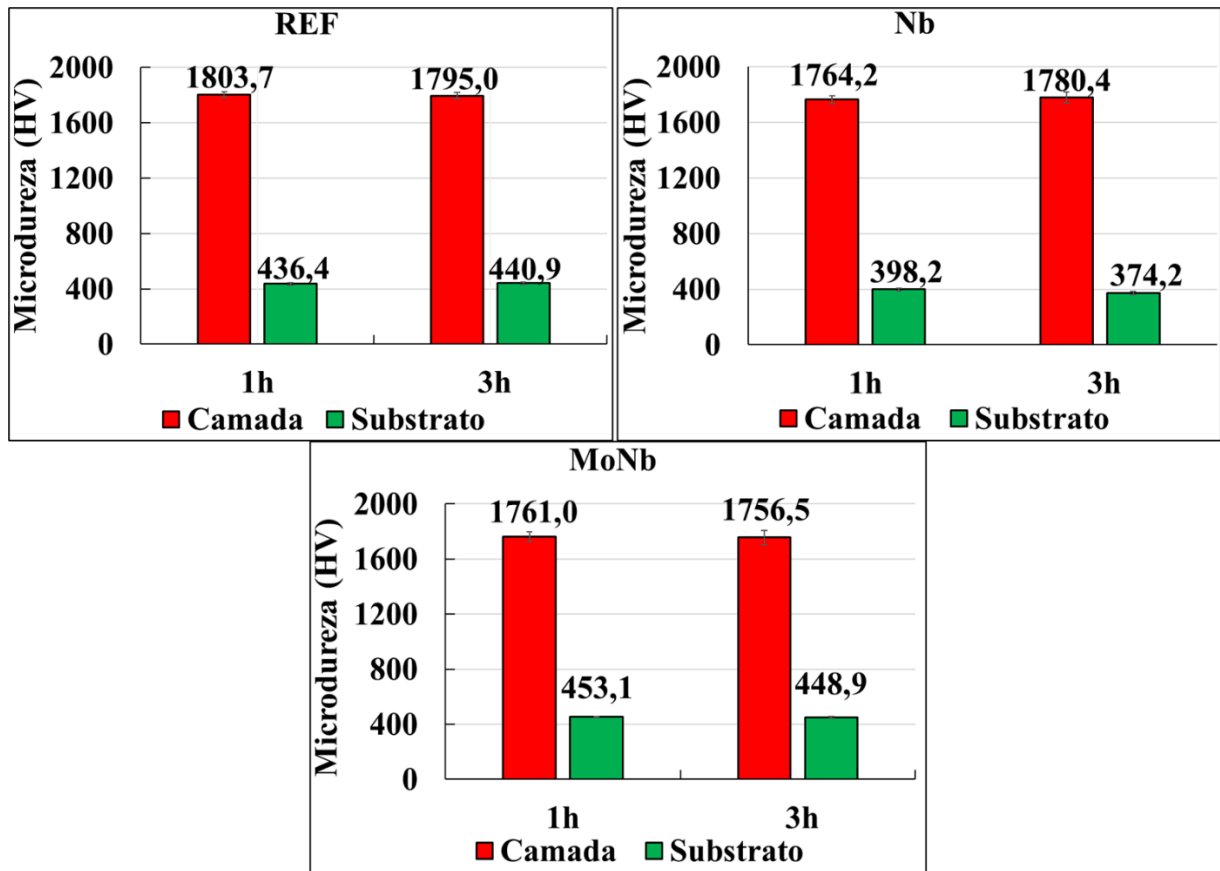


Fonte: Autor.

5.5.2 Boroaustêmpera

A Figura 54 mostra os resultados dos ensaios de microdureza Vickers para camadas e substratos sob todas as condições de Boroaustêmpera.

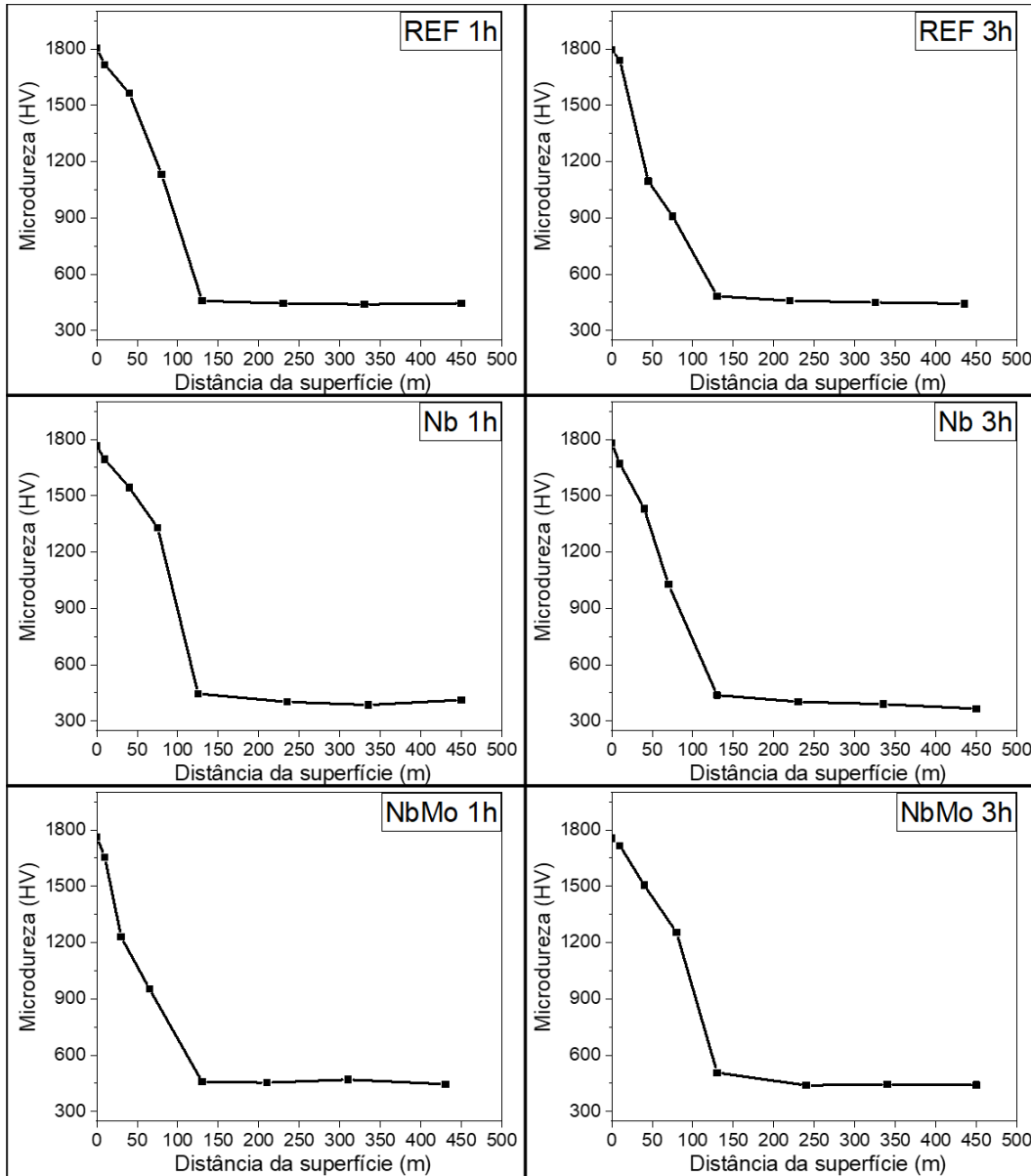
Figura 54 - Microdurezas Vickers para camadas e substratos após todas as condições de boroaustêmpera.



Fonte: Autor.

Na Figura 55 são mostrados os perfis de microdurezas. A medida da primeira distância foi obtida na superfície de topo da amostra. As camadas de boretos apresentaram durezas cerca de quatro vezes as dos substratos. Os valores de durezas obtidos nas camadas de boretos são consistentes com os encontrados na literatura [23,59].

Figura 55 - Perfis de microdurezas das seções transversais das amostras em todas as condições de boroaustêmpera.



Fonte: Autor.

5.5.3 Deposição termorreativa

A Tabela 7 mostra as microdurezas Knoop para as camadas e substratos após tratamento termoquímico seguido de austêmpera. As durezas das camadas de carboneto de nióbio atingiram valores até 5 vezes superiores aos do substrato. Os valores obtidos para as camadas entre 2333,1 e 2599,2 HK corroboram com trabalhos anteriores [103,105]. A Figura 56 apresenta os perfis de microdurezas obtidos nas seções transversais das camadas obtidas em 4 e 6 horas. Verifica-se uma queda

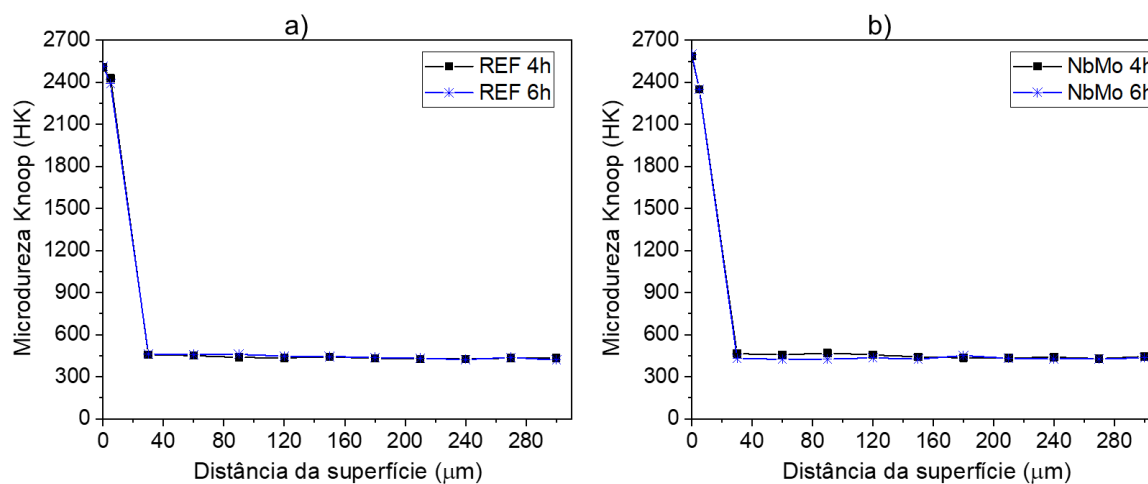
abrupta na dureza com ao afastamento da interface camada-substrato. Não foi observada queda de dureza no substrato próximo à camada, indicando que não ocorreu descarbonetação pela difusão do carbono em direção à camada, comportamento já observado para materiais submetidos ao mesmo tipo de tratamento [102].

Tabela 7 - Microdurezas Knoop médias obtidas para as camadas e substratos em todas as condições de tratamento.

Microdureza Knoop (HK)				
	1 - REF	1 - REF	3 - NbMo	3 - NbMo
	Camada	Substrato	Camada	Substrato
2h	2333 ± 160	437 ± 12	2339 ± 136	442 ± 5
4h	2505 ± 104	437 ± 9	2586 ± 69	447 ± 13
6h	2516 ± 75	442 ± 15	2599 ± 90	431 ± 8

Fonte: Autor.

Figura 56 - Perfis de Microdurezas Knoop para as amostras tratadas por 4 e 6 horas. a) composição 1 - REF e b) composição 3 - NbMo.



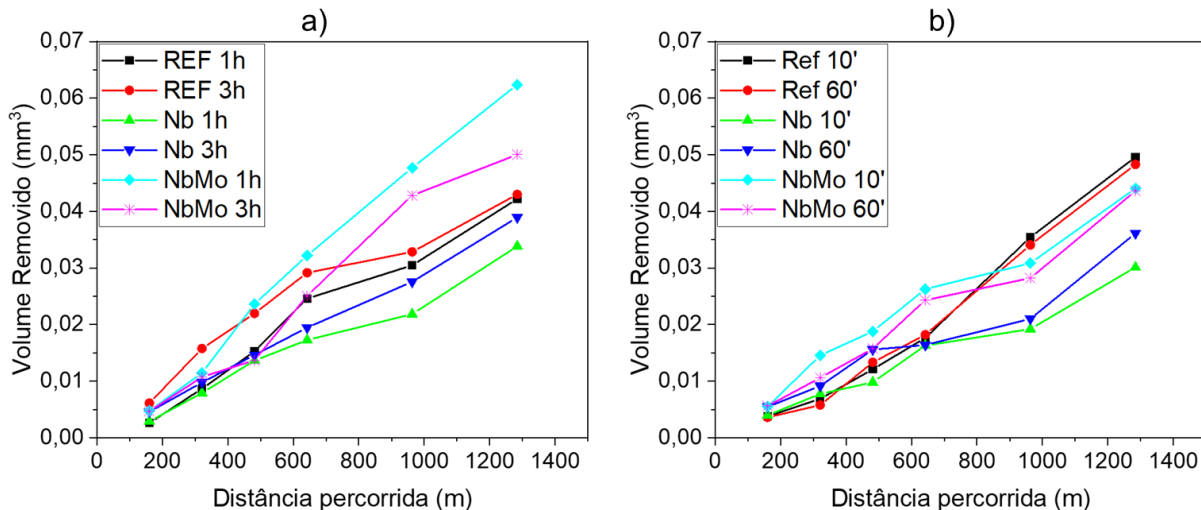
Fonte: Autor.

5.6 ENSAIOS DE DESGASTE MICROADESIVOS

5.6.1 Austêmpera a baixa temperatura e Têmpera & Partição

Ensaio de desgaste microadesivos foram realizados nas amostras 1 - REF, 2 - Nb e 3 - NbMo, e os resultados são apresentados na Figura 57 em termos de volume removido pela distância de deslizamento.

Figura 57 - Gráficos de volume removido por distância de deslizamento obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as composições 1 - REF, 2 - Nb e 3 - NbMo. a) austêmpera e b) têmpera com partição



Fonte: Autor.

Observa-se que para os tratamentos de austêmpera, a composição 2 - Nb apresentou desempenho superior apesar de sua menor dureza, o que pode estar associado ao maior teor de bainita granular ou a uma maior fragilidade das demais ligas. Um estudo anterior já havia indicado melhor desempenho para aços constituídos de bainita granular quando comparado a aços de dureza superior em condições de desgaste de rolamento/deslizamento [106]. Chang observou que sob condições de rolamento/deslizamento, a resistência ao desgaste é maior em materiais que são capazes de suportar altas deformações sem fraturar [56]. Apesar da mudança na morfologia da bainita de placas para granular indicar uma possível redução nas propriedades mecânicas, Hausmann e colaboradores reportaram que não há perdas substanciais de tenacidade quando ocorre a mudança da bainita em placas para granular em aços bainíticos ligados com nióbio [7]. Quanto a austenita retida presente, seu efeito ainda é ambíguo. Trabalhos de Leiro [18] e Vuorinen [107] não indicaram uma correlação direta entre o teor da mesma com o desempenho ao desgaste, o que foi também observado no atual trabalho. De acordo com alguns autores, o efeito TRIP

promovido pela austenita têm papel importante no aumento da resistência ao desgaste [56,108].

No tratamento Q&P, as amostras da composição 2 - Nb apresentaram os melhores desempenhos ao desgaste. As amostras da composição 1 - REF tiveram os piores desempenhos, apesar de apresentarem níveis de durezas semelhantes. Tais amostras contêm os maiores teores de austenita retida, porém com baixos níveis de carbono, e conseqüentemente, menor estabilidade da mesma, o que torna possível sua transformação por deformação em martensita frágil, que pode deteriorar o desempenho em desgaste e assim aumentar as taxas de remoção de material [98]. Outra possibilidade para a maior resistência ao desgaste dos aços ligados com nióbio consiste no aumento de tenacidade por refino de grão. Estudos em aços de baixa liga com nióbio indicam uma redução linear de material removido com a diminuição do tamanho de grão em material de microestrutura similar [109,110]. Diversos estudos reportam a influência do nióbio no aumento de tenacidade em aços bainíticos de baixo carbono promovido por um menor tamanho de grão austenítico [7,37,83]. A adição conjunta de molibdênio e nióbio apresentou desempenho inferior em comparação com a adição apenas com nióbio.

A Tabela 8 mostra as taxas de desgaste calculadas pela Equação de Archard para a maior distância de deslizamento, para todas as condições de tratamento térmico. Os melhores desempenhos ao desgaste foram os das amostras com a composição 2 - Nb, sendo que a amostra submetida ao tratamento Q&P por 10 minutos apresentou o melhor resultado.

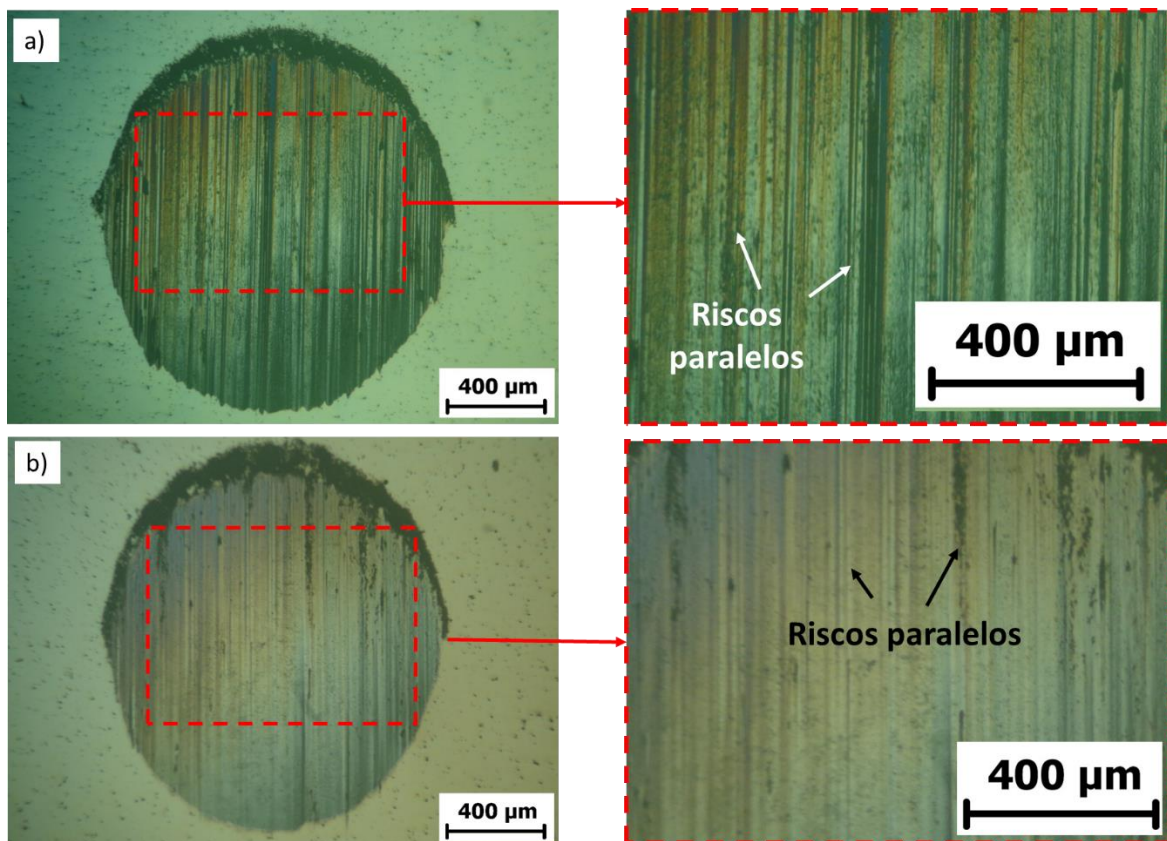
Tabela 8 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros em todas as condições de tratamento térmico.

Tratamento	Taxa de Desgaste		Taxa de Desgaste	
	(mm ² /N)	Tratamento	(mm ² /N)	Tratamento
REF Austêmpera 1h	1,16 x10 ⁻⁸	REF Q&P 10 min	1,37 x10 ⁻⁸	
REF Austêmpera 3h	1,19 x10 ⁻⁸	REF Q&P 60 min	1,33 x10 ⁻⁸	
Nb Austêmpera 1h	9,33 x10 ⁻⁹	Nb Q&P 10 min	8,31 x10 ⁻⁹	
Nb Austêmpera 3h	1,07 x10 ⁻⁸	Nb Q&P 60 min	9,97 x10 ⁻⁹	
NbMo Austêmpera 1h	1,72 x10 ⁻⁸	NbMo Q&P 10 min	1,22 x10 ⁻⁸	
NbMo Austêmpera 3h	1,38 x10 ⁻⁸	NbMo Q&P 60 min	1,20 x10 ⁻⁸	

Fonte: Autor.

Com relação aos mecanismos de desgaste, o comportamento foi semelhante para todas as composições e condições de tratamento. São apresentados na Figura 58 dois exemplos representativos dos interiores das calotas de desgaste. O mecanismo detectado é a abrasão por dois corpos, caracterizada pela presença de ranhuras e riscos paralelos, que possivelmente tem origem de partículas oxidadas do próprio material que se destacam e aderem à esfera [48]. Uma quantidade inferior de riscos foi observada nos aços submetidos ao tratamento de têmpera com partição, fato que pode ser justificado pela maior dureza apresentada neste tratamento. Nestes casos, no início do processo de desgaste ocorre a transição do desgaste puramente adesivo para a abrasão por dois corpos.

Figura 58 - Detalhe dos interiores das calotas de desgaste mostrando os riscos característicos da abrasão a dois corpos e as camadas de transferência de metal. A) 2 - Nb austêmpera 3h e B) 1 - REF Q & P 60 min.

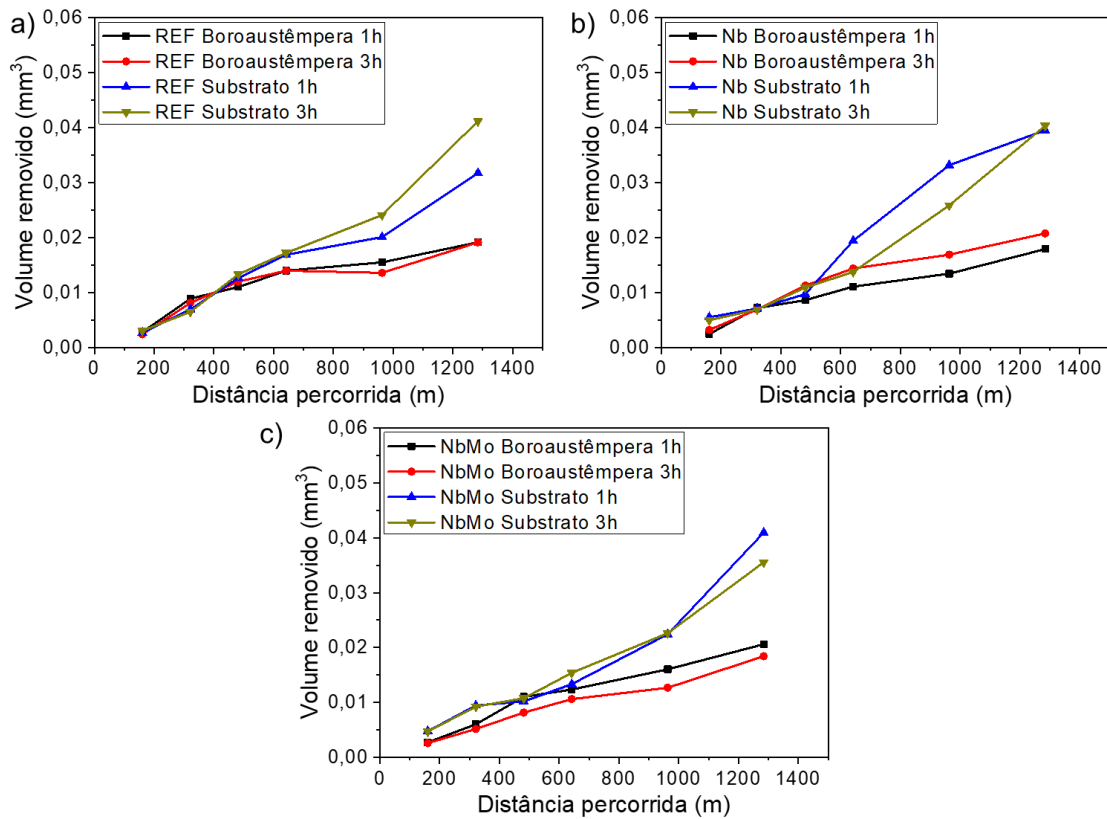


Fonte: Autor.

5.6.2 Boroaustêmpera

Ensaio de desgaste microadesivos foram realizados em todas as condições de boroaustêmpera e os resultados são mostrados na Figura 59 na forma de gráfico de volume removido por distância de deslizamento e na Tabela 9 constam as taxas de desgaste obtidas para a maior distância de deslizamento.

Figura 59 - Gráficos de volume removido por distância percorrida obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as amostras submetidas ao tratamento de Boroaustêmpera. a) 1 - REF, b) 2 - Nb e c) 3 - NbMo.



Fonte: Autor.

Tabela 9 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros para as amostras submetidas aos tratamentos de boroaustêmpera.

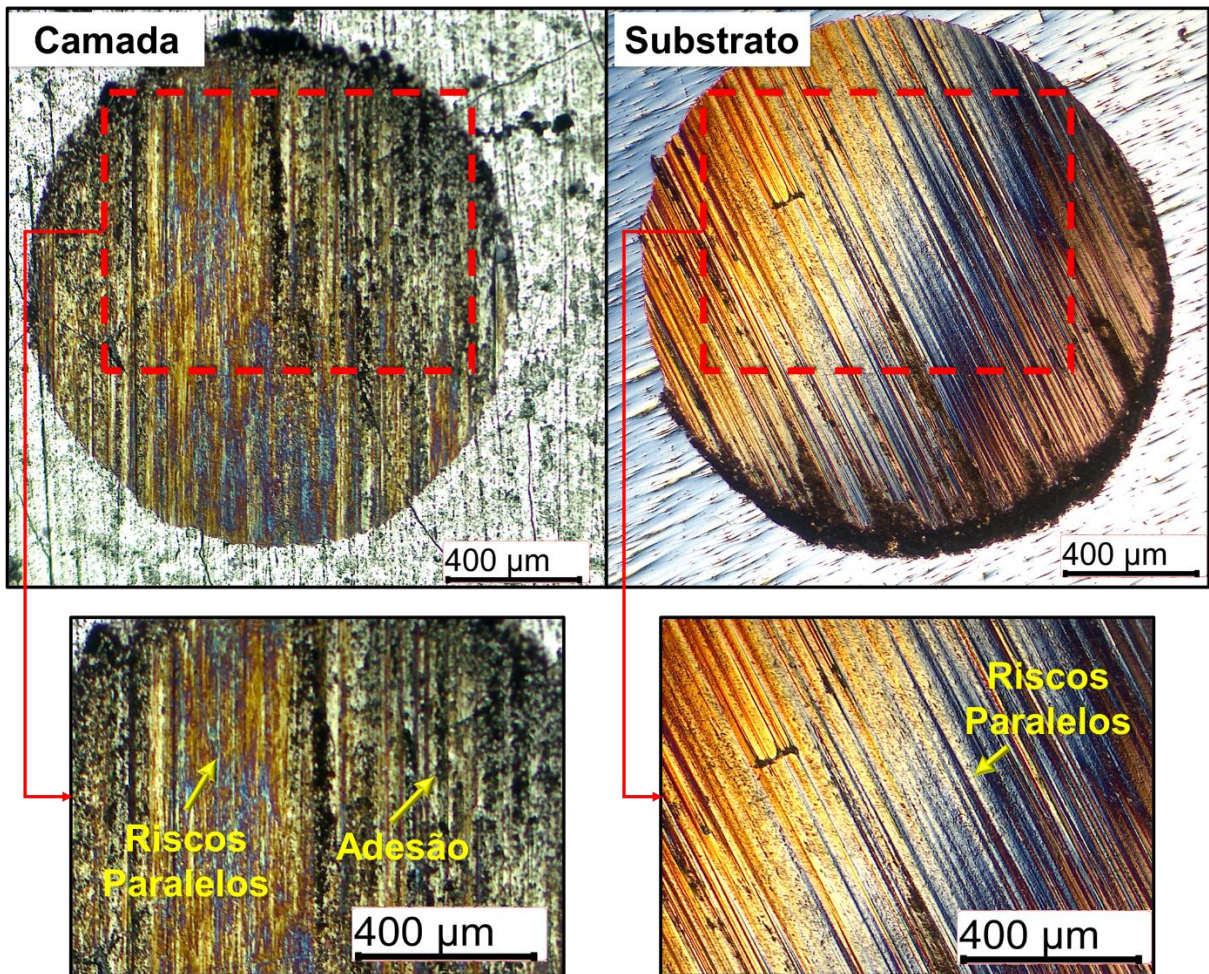
Tratamento	Taxa de desgaste (mm²/N)
1 - REF 1h	5,28 x10 ⁻⁹
1 - REF 3h	5,28 x10 ⁻⁹
1 - REF 1h Substrato	9,76 x10 ⁻⁹
1 - REF 3h Substrato	1,14 x10 ⁻⁸
2 - Nb 1h	4,94 x10 ⁻⁹
2 - Nb 3h	5,73 x10 ⁻⁹
2 - Nb 1h Substrato	1,02 x10 ⁻⁸
2 - Nb 3h Substrato	1,11 x10 ⁻⁸
3 - NbMo 1h	5,68 x10 ⁻⁹
3 - NbMo 3h	5,08 x10 ⁻⁹
3 - NbMo 1h Substrato	1,13 x10 ⁻⁸
3 - NbMo 3h Substrato	9,80 x10 ⁻⁹

Fonte: Autor.

Nas amostras da composição 1 - REF, a camada promoveu um aumento na resistência ao desgaste em comparação ao substrato de 65% e 115% para os tempos de 1 e 3 horas, respectivamente. Para as amostras da composição 2 - Nb, o aumento foi de 106% para 1 hora e 93% para 3 horas. Para as amostras 3 - NbMo, a camada teve resistência 98% e 92% superior para 1 e 3h, respectivamente. Estes resultados são decorrentes da elevada diferença de dureza das camadas e dos substratos. As camadas apresentaram desempenho semelhante para as diferentes composições químicas, devido ao fato de serem constituídas apenas pela fase Fe₂B, conforme mostrado nas análises de difração de raios-x e por apresentarem durezas muito próximas.

Com relação aos mecanismos de desgaste, o comportamento foi similar em todas as composições e condições de tratamento. A Figura 60 mostra os interiores da calota representativa de desgaste do substrato e da camada para a amostra 3 - NbMo boroaustemperada por 3h.

Figura 60 - Interiores das calotas de desgaste para a amostra 3 - NbMo boroaustemperada por 3h submetida ao ensaio de desgaste microadesivo com distância de deslizamento de 1240 m.



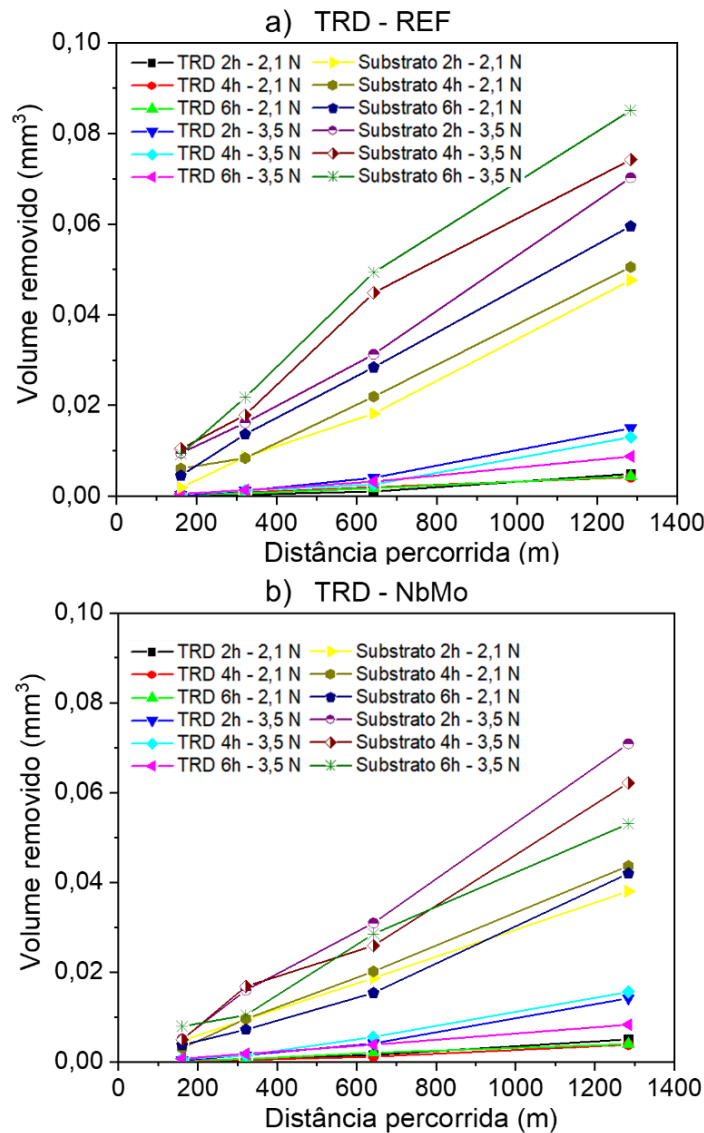
Fonte: Autor.

A presença de riscos paralelos caracteriza a abrasão por dois corpos. Desgaste por adesão também foi identificado, entretanto, apenas nas calotas das camadas. A presença deste mecanismo justifica os menores valores de volume removido na região boretada, uma vez que é uma forma de desgaste muito menos agressiva que a abrasão por dois corpos [46], único mecanismo presente nos substratos.

5.6.3 Deposição termorreativa

Os resultados dos ensaios de desgaste microadesivos para todas as condições de tratamentos termoquímicos e para os respectivos substratos, com o uso de duas cargas, estão apresentados na Figura 61

Figura 61 - Gráficos de volume removido por distância percorrida obtidos no ensaio de desgaste microadesivo para as amostras submetidas ao tratamento de TRD. a) 1 - REF e b) 3 - NbMo.



Fonte: Autor.

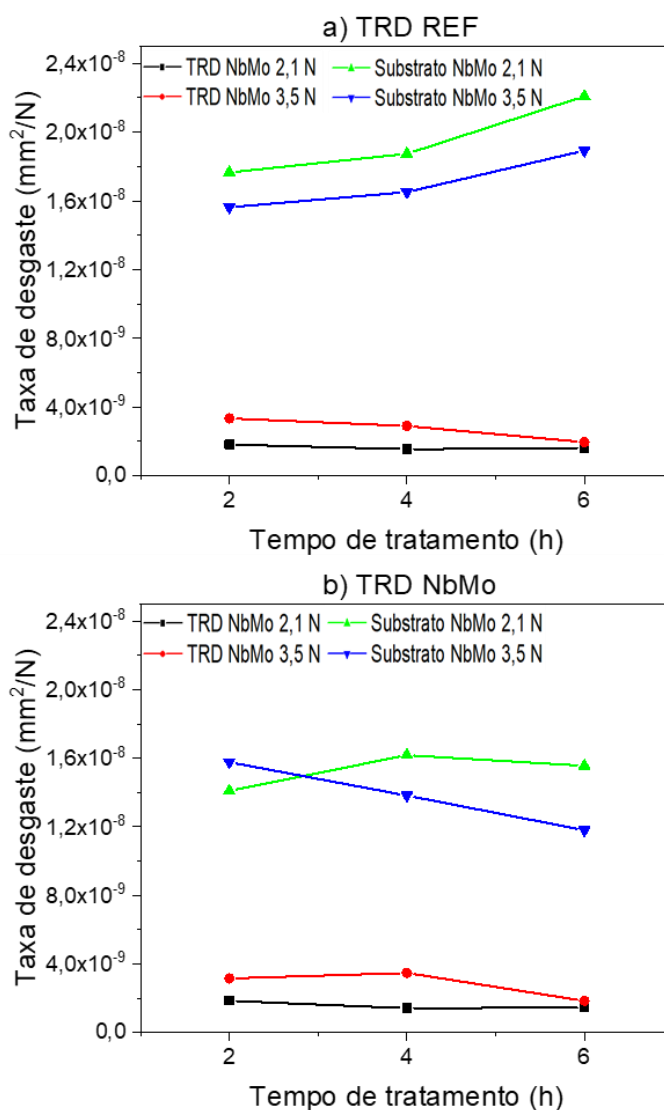
Verifica-se a grande efetividade do tratamento TRD na resistência ao desgaste, com a obtenção de camadas de durezas elevadas, sendo que no caso da composição 1 - REF o desgaste nas camadas foi cerca de 8X inferior ao do substrato, e para a composição 3 - NbMo cerca de 6,4 vezes menor.

O aumento da carga utilizada no ensaio foi possível observar o melhor desempenho das camadas com o tratamento de 6 horas. Nesse caso foram menores os volumes removidos, em consequência da maior espessura, comportamento semelhante ao encontrado por Soltani *et al.* [104]. É possível notar que a melhoria na resistência ao desgaste no tratamento TRD foi muito maior do que no tratamento de

boro-austêmpora, apesar das menores espessuras de camadas, fato este decorrente das maiores durezas obtidas.

Na Figura 62 apresenta-se as taxas de desgaste obtidas usando-se a Eq. 5 ($K = V/S.N$) para cada tratamento na condição de máxima distância de deslizamento (1280 metros).

Figura 62 - Taxas de desgaste obtidas para a distância de deslizamento de 1280 metros.



Fonte: Autor.

As taxas de desgaste nas camadas foram muito inferiores às apresentadas pelos substratos para ambas composições químicas. Quanto à carga de ensaio, nas camadas, o aumento da carga promoveu um aumento das taxas de desgaste em todas as condições de tratamento. Já nos substratos, o comportamento foi contrário,

pois com o aumento da carga as taxas de desgaste foram menores, com exceção das amostras 3 - NbMo tratadas por 2h. Lim et al estudaram a influência da carga na taxa de desgaste e verificaram uma diminuição de até duas ordens de grandeza nas taxas com o aumento das cargas aplicadas. Com carga crescente, uma camada dura de martensita superficial era formada devido às elevadas temperaturas na área de contato do par de desgaste, com seu posterior resfriamento. Outro fator seria um possível aumento de oxidação localizada, isolando o contato direto metal-metal, apesar da maior pressão aplicada [111].

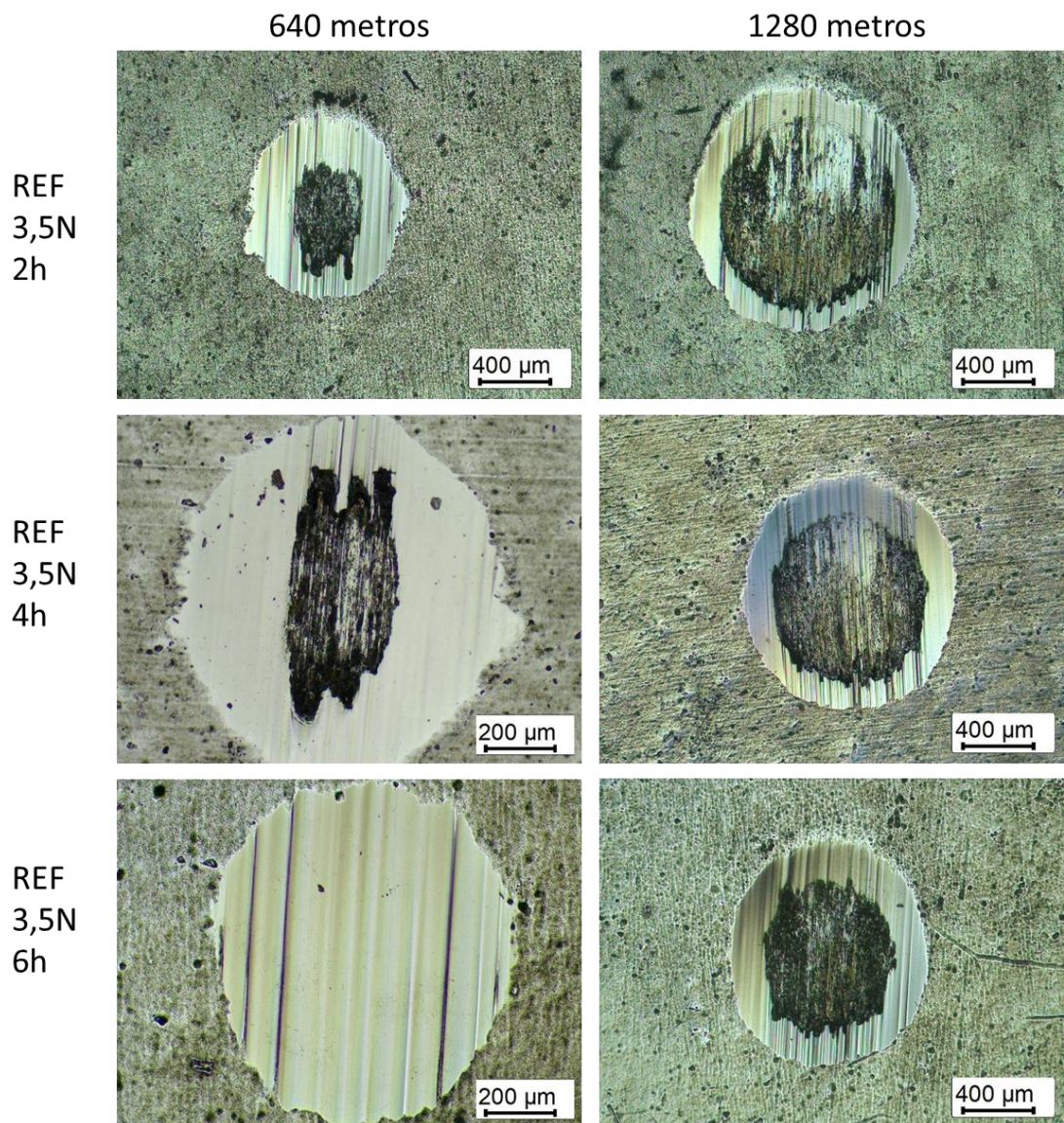
Na Tabela 10 são apresentadas as profundidades (h) de calota para cada distância de deslizamento, calculadas usando-se a Eq.4 ($h \approx (V/\pi.R)^{1/2}$). Verifica-se que a partir da distância de deslizamento de 640m ocorreu a perfuração de algumas das camadas de menores espessuras, mesmo no caso dos ensaios com cargas menores. Já no caso das maiores distâncias de deslizamento ocorreu a perfuração em todos os casos. Isto pode ser visualizado claramente na Figura 63 e na Figura 64 pelos círculos concêntricos na parte central das calotas rompidas. Isto explica o porquê da queda na taxa de desgaste, ocorrida para os tempos de tratamento de 6 horas, verificada no caso da Figura 62 no caso das cargas maiores utilizadas.

Tabela 10 - Profundidades (h) das calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivos para os aços submetidos ao tratamento de TRD. Os valores com asterisco são aqueles onde houve perfuração na camada.

Amostra	Tempo de tratamento (horas)	Carga aplicada (N)	Espessura da camada (μm)	h 640 m (μm)	h 1280 m (μm)
1 - REF	2h	2,1	4,1 \pm 0,7	5,0*	11,1*
1 - REF	4h	2,1	6,9 \pm 0,4	7,0	10,2*
1 - REF	6h	2,1	8,8 \pm 0,3	6,6	10,4*
1 - REF	2h	3,5	4,1 \pm 0,7	10,0*	19,3*
1 - REF	4h	3,5	6,9 \pm 0,4	8,0*	18,0*
1 - REF	6h	3,5	8,8 \pm 0,3	8,9	14,8*
3 - NbMo	2h	2,1	4,5 \pm 0,4	6,2*	11,2*
3 - NbMo	4h	2,1	7,0 \pm 0,4	5,4	9,8*
3 - NbMo	6h	2,1	9,2 \pm 0,6	7,1	9,9*
3 - NbMo	2h	3,5	4,5 \pm 0,4	10,1*	18,8*
3 - NbMo	4h	3,5	7,0 \pm 0,4	11,8*	19,7*
3 - NbMo	6h	3,5	9,2 \pm 0,6	9,0	14,4*

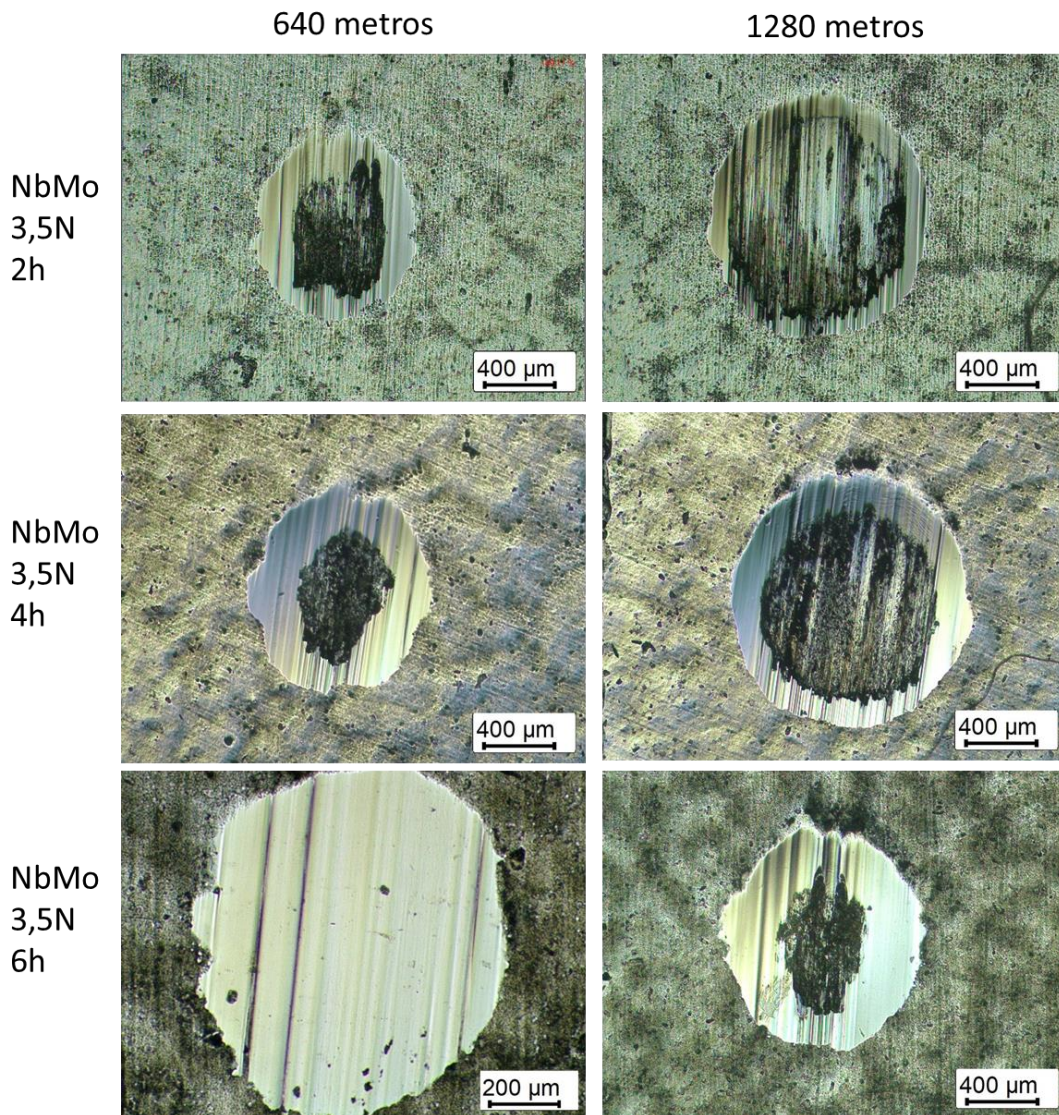
Fonte: Autor.

Figura 63 - Calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivo com carga de 3,5N para as amostras da composição 1 - REF.



Fonte: Autor.

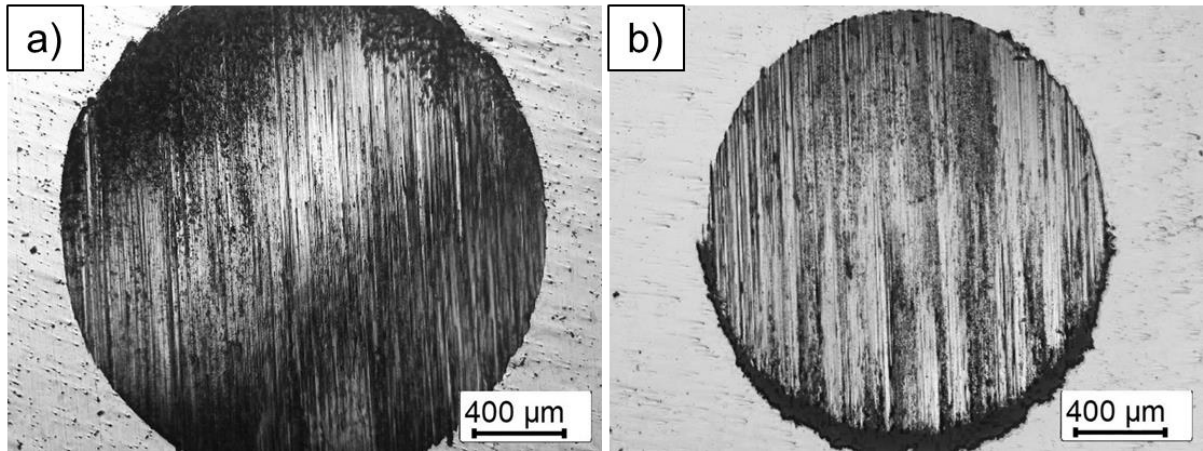
Figura 64 - Calotas obtidas no ensaio de desgaste microadesivo com carga de 3,5N para a as amostras da composição 3 – NbMo.



Fonte: Autor.

Analisando-se os interiores das calotas apresentados na Figura 63 e na Figura 64, pode-se identificar o mecanismo de desgaste ocorrido. A presença de riscos paralelos caracteriza a abrasão por dois corpos, provocada provavelmente por partículas de óxidos formadas com o decorrer do ensaio e que aderiram à esfera [48]. Na Figura 65 apresenta-se as calotas de desgaste produzidas nos substratos das amostras submetidas ao tratamento TRD durante 6 horas, para a distância de deslizamento de 1280 metros e carga de 3,5 N. Verifica-se o mecanismo de abrasão a dois corpos, com seus riscos característicos.

Figura 65 - Interiores das calotas de desgaste para a distância de 1280 metros e carga de 3,5 N: a) Substrato 1 - REF 6h e b) Substrato 3 - NbMo 6h.



Fonte: Autor.

6. CONCLUSÕES

Foram produzidos três aços com composições químicas adequadas à obtenção das microestruturas que os qualificam como aços avançados de alta resistência de terceira geração:

- A adição de nióbio aumentou a resistência ao desgaste para ambas condições de tratamento, decorrente provavelmente da maior proporção de bainita granular e a uma melhora da tenacidade promovida pelo refino de grão austenítico.
- A adição conjunta de nióbio e molibdênio melhorou o desempenho ao desgaste apenas no caso da liga submetida ao tratamento Q&P, tendo sido inferior ao da liga apenas com Nb.
- Os tratamentos termoquímicos de boretação e deposição termorreativa produziram camadas de boretos e carbonetos uniformes e com durezas cerca de 4 vezes e 6 vezes superiores às do substrato, respectivamente.
- Os resfriamentos diretos, a partir das temperaturas de tratamento, permitiram uma simplificação do mesmo, com os consequentes ganhos econômicos;
- As camadas obtidas nos tratamentos de boretação e TRD apresentaram resistências ao desgaste microadesivo muito superiores as dos substratos, em consequência do grande aumento de dureza superficial obtido. O tratamento TRD, resultou num aumento de 8 vezes quando comparado ao substrato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Third Generation of AHSS: Microstructure Design Concepts. In: *Microstructure and Texture in Steels*. London: Springer London, 2009. p. 185–205.
- [2] DEMERI, M. Y. **Advanced High Strength Steel**. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [3] MOOR, E. DE; SPEER, J. G. Bainitic and quenching and partitioning steels. In: *Automotive Steels*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 289–316.
- [4] CABALLERO, F. G. et al. **Very strong low temperature bainite**. *Materials Science and Technology*, v. 18, n. 3, p. 279–284, 19 Mar. 2002.
- [5] CABALLERO, F. G.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Very strong bainite**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, n. 3–4, p. 251–257, Jun. 2004.
- [6] GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. G. Advanced High Strength Bainitic Steels. In: *Comprehensive Materials Processing*. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 165–190.
- [7] HAUSMANN, K. et al. **The influence of Nb on transformation behavior and mechanical properties of TRIP-assisted bainitic–ferritic sheet steels**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 588, p. 142–150, Dec. 2013.
- [8] SPEER, J. et al. **Carbon partitioning into austenite after martensite transformation**. *Acta Materialia*, v. 51, n. 9, p. 2611–2622, May 2003.
- [9] WANG, X. D. et al. **Novel ultrahigh-strength nanolath martensitic steel by quenching–partitioning–tempering process**. *Journal of Materials Research*, v. 24, n. 1, p. 260–267, 31 Jan. 2009.
- [10] HSU, T. Y.; XU, Z. Y. **Design of Structure, Composition and Heat Treatment Process for High Strength Steel**. *Materials Science Forum*, v. 561–565, p. 2283–2286, Oct. 2007.
- [11] BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels: Theory and Practice**. [s.l.] CRC Press, 2019.
- [12] SHARMA, S.; SANGAL, S.; MONDAL, K. **Wear Behavior of Newly Developed Bainitic Wheel Steels**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, n. 2, p. 999–1010, 2 Feb. 2015.
- [13] SHAH, M.; BAKSHI, S. DAS. **Three-body abrasive wear of carbide-free bainite, martensite and bainite-martensite structure of similar hardness**. *Wear*, v. 402–

403, p. 207–215, May 2018.

[14] ZHANG, P. et al. **Wear property of low-temperature bainite in the surface layer of a carburized low carbon steel.** *Wear*, v. 271, n. 5–6, p. 697–704, Jun. 2011.

[15] NATORI, M. et al. **Effects of fine particle peening on fatigue strength of TRIP-aided bainitic ferrite steel.** *Journal of the Society of Materials Science Japan*, v. 64, n. 8, p. 620–627, 2015.

[16] WANG, C. et al. **Comparison of three-body impact abrasive wear behaviors for quenching–partitioning–tempering and quenching–tempering 20Si2Ni3 steels.** *Wear*, v. 362–363, p. 121–128, Sep. 2016.

[17] LU, J. et al. **Study of microstructure, mechanical properties and impact-abrasive wear behavior of medium-carbon steel treated by quenching and partitioning (Q&P) process.** *Wear*, v. 414–415, p. 21–30, Nov. 2018.

[18] LEIRO, A. et al. **Tribological behaviour of carbide-free bainitic steel under dry rolling/sliding conditions.** *Wear*, v. 273, n. 1, p. 2–8, Nov. 2011.

[19] BAKSHI, S. DAS et al. **Dry rolling/sliding wear of nanostructured bainite.** *Wear*, v. 316, n. 1–2, p. 70–78, 2014.

[20] GOLA, A. M.; GHADAMGAHI, M.; OOI, S. W. **Microstructure evolution of carbide-free bainitic steels under abrasive wear conditions.** *Wear*, v. 376–377, p. 975–982, Apr. 2017.

[21] FABIJANIC, D. et al. **The Nitrocarburising Response of Low Temperature Bainite Steel.** *Metals*, v. 7, n. 7, p. 234, 26 Jun. 2017.

[22] SUGIMOTO, K. ICHI; HOJO, T.; MIZUNO, Y. **Effects of Fine Particle Peening Conditions on the Rotational Bending Fatigue Strength of a Vacuum-Carburized Transformation-Induced Plasticity-Aided Martensitic Steel.** *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2018.

[23] SINHA, A. K. Boriding (Boronizing). In: *ASM Handbook, Volume 4: Heat Treating*. [s.l.] ASM International, 1991. p. 437–447.

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

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

[26] MARIANI, F. E. et al. **Wear and corrosion resistance of Nb-V carbide layers produced in vermicular cast iron using TRD treatments.** *Surface and Coatings Technology*, 2020.

- [27] ZHAO, J.; JIANG, Z. **Thermomechanical processing of advanced high strength steels**. Progress in Materials Science, v. 94, p. 174–242, May 2018.
- [28] HU, B. et al. **Recent progress in medium-Mn steels made with new designing strategies, a review** Journal of Materials Science and Technology, 2017.
- [29] MATLOCK, D. et al. **Recent developments in advanced high strength sheet steels for automotive applications: an overview**. Jestech, v. 15, n. 1, p. 1–12, 2012.
- [30] SUGIMOTO, K.; HOJO, T.; KOBAYASHI, J. **Critical assessment 29: TRIP-aided bainitic ferrite steels**. Materials Science and Technology, v. 33, n. 17, p. 2005–2009, 22 Nov. 2017.
- [31] GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. G. Advanced High Strength Bainitic Steels. In: Comprehensive Materials Processing. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 165–190.
- [32] RETZL, P.; ZAMBERGER, S.; KOZESCHNIK, E. **Computational analysis of austenite film thickness and C-redistribution in carbide-free bainite**. Materials Research Express, v. 8, n. 7, p. 076502, 1 Jul. 2021.
- [33] CABALLERO, F. G.; GARCIA-MATEO, C. Phase transformations in advanced bainitic steels. In: Phase Transformations in Steels. [s.l.: s.n.].
- [34] CABALLERO, F. G. et al. **Design of Advanced Bainitic Steels by Optimisation of TTT Diagrams and T₀ Curves**. ISIJ International, v. 46, n. 10, p. 1479–1488, 2006.
- [35] LEIRO, A. et al. **Wear of nano-structured carbide-free bainitic steels under dry rolling-sliding conditions**. Wear, v. 298–299, n. 1, p. 42–47, 2013.
- [36] JACQUES, P. J. Phase transformations in transformation induced plasticity (TRIP)-assisted multiphase steels. In: Phase Transformations in Steels. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 213–246.
- [37] HOU, R. et al. **Effects of Nb Addition on Transformation Kinetics and Microstructure Properties in Low-Carbon Bainitic Steels**. Metallography, Microstructure, and Analysis, v. 6, n. 2, p. 158–163, 7 Apr. 2017.
- [38] HU, H. et al. **The effects of Nb and Mo addition on transformation and properties in low carbon bainitic steels**. Materials & Design, v. 84, p. 95–99, Nov. 2015.
- [39] WANG, L.; SPEER, J. G. **Quenching and Partitioning Steel Heat Treatment**. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2013.
- [40] SPEER, J. G. Phase transformations in quenched and partitioned steels. In: Phase Transformations in Steels. [s.l.] Elsevier, 2012. v. 2p. 247–270.

- [41] HUANG, X. et al. **Effect of a quenching–long partitioning treatment on the microstructure and mechanical properties of a 0.2C% bainitic steel.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 222, p. 181–187, Aug. 2015.
- [42] GAO, G. et al. **Tempering Behavior of Ductile 1700 MPa Mn–Si–Cr–C Steel Treated by Quenching and Partitioning Process Incorporating Bainite Formation.** *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 2, p. 199–204, Feb. 2015.
- [43] ZHONG, N. et al. **Microstructural Evolution of a Medium Carbon Advanced High Strength Steel Heat-Treated by Quenching-Partitioning Process.** *steel research international*, v. 86, n. 3, p. 252–256, Mar. 2015.
- [44] STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology.** [s.l.] Elsevier, 2014.
- [45] YUST, C. S. **Tribology and wear.** *International Metals Reviews*, v. 30, n. 1, p. 141–154, 29 Jan. 1985.
- [46] GAHR, K.-H. ZUM. **Microstructure and Wear of Materials.** 1. ed. [s.l.] Elsevier, 1987.
- [47] GATES, J. D. **Two-body and three-body abrasion: A critical discussion.** *Wear*, v. 214, n. 1, p. 139–146, Jan. 1998.
- [48] BUDINSKI, K. G. **Friction, Wear, and Erosion Atlas.** [s.l.] CRC Press, 2013.
- [49] HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition.** [s.l.: s.n.].
- [50] BAYER, R. J. **Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded.** [s.l.: s.n.].
- [51] HURRICKS, P. L. **Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear resistance of steels. A review.** *Wear*, v. 26, n. 3, p. 285–304, Dec. 1973.
- [52] LIN, Y. .; WANG, S. .; CHEN, T. . **A study on the wear behavior of hardened medium carbon steel.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 120, n. 1–3, p. 126–132, Jan. 2002.
- [53] YANG, J. et al. **Sliding wear resistance and worn surface microstructure of nanostructured bainitic steel.** *Wear*, v. 282–283, p. 81–84, Apr. 2012.
- [54] WANG, T. S. et al. **Sliding friction surface microstructure and wear resistance of 9SiCr steel with low-temperature austempering treatment.** *Surface and Coatings Technology*, 2008.

- [55] BAKSHI, S. DAS; SHIPWAY, P. H.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Three-body abrasive wear of fine pearlite, nanostructured bainite and martensite**. *Wear*, v. 308, n. 1–2, p. 46–53, Nov. 2013.
- [56] CHANG, L. C. **The rolling/sliding wear performance of high silicon carbide-free bainitic steels**. *Wear*, v. 258, n. 5–6, p. 730–743, Feb. 2005.
- [57] LEIRO, A. **Microstructure Analysis of Wear and Fatigue in Austempered High-Si Steels**. 2014. 138 f. Luleå University of Technology. 2014.
- [58] LAI, J. PING et al. **Two-body abrasion resistance of high carbon steel treated by quenching-partitioning-tempering process**. *Wear*, 2019.
- [59] CASTELETTI, L. C.; LOMBARDI, A. N.; TOTTEN, G. E. Boriding. In: *Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013. p. 249–255.
- [60] MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. **Thermochemical Surface Engineering of Steels**. [s.l.] Elsevier, 2015.
- [61] DAVIS, J. **Surface Hardening of Steels : Understanding the Basics**. ASM International, 2002.
- [62] CAMPOS-SILVA, I. et al. **Kinetics and Boron Diffusion in the FeB/Fe₂B Layers Formed at the Surface of Borided High-Alloy Steel**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 21, n. 8, p. 1714–1723, 20 Aug. 2012.
- [63] MARIANI, F. E. et al. **Austempering and Boro-Austempering Treatments in Gray Cast Iron**. *Materials Performance and Characterization*, p. 20150038, 18 Aug. 2017.
- [64] MARIANI, F. E.; TAKEYA, G. S.; CASTELETTI, L. C. **Boroaustempering treatment on alloyed ductile irons**. *Proceedings of the 28th ASM heat treating society Conference*. **Anais...**Detroit, Michigan, USA: ASM International, 2015
- [65] ARAI, T. Thermo-Reactive Deposition and Diffusion Process. In: *Encyclopedia of Tribology*. [s.l.: s.n.].
- [66] ARAI, T. The thermo-reactive deposition and diffusion process for coating steels to improve wear resistance. In: *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. [s.l.: s.n.].
- [67] 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, Oct. 2008.
- [68] SEN, U. **Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack**

method on AISI 1040 steel. Thin Solid Films, 2005.

[69] SUSTARSIC, B. et al. **Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites.** Vacuum. *Anais...*2003

[70] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION - 3 ed.** [s.l: s.n.].

[71] SANTAJUANA et al. **Quantitative Assessment of the Time to End Bainitic Transformation.** Metals, v. 9, n. 9, p. 925, 23 Aug. 2019.

[72] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction, 3rd edition.** Prentice Hall, 2001.

[73] HANZAKI, A. Z.; HODGSON, P. D.; YUE, S. **The Influence of Bainite on Retained Austenite Characteristics in Si-Mn TRIP Steels.** ISIJ International, v. 35, n. 1, p. 79–85, 1995.

[74] ASTM E92-17. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials.** West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

[75] PETERSEN, D. et al. **Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test.** Journal of Testing and Evaluation, v. 25, n. 2, p. 250, 1997.

[76] RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. **A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems.** Surface and Coatings Technology, v. 79, n. 1–3, p. 231–239, Feb. 1996.

[77] GEE, M. G. et al. **Progress towards standardisation of ball cratering.** Wear, v. 255, n. 1–6, p. 1–13, 2003.

[78] SUGIMOTO, K. et al. **Formability of C-Si-Mn-Al-Nb-Mo Ultra High-strength TRIP-aided Sheet Steels.** ISIJ International, v. 47, n. 9, p. 1357–1362, 2007.

[79] MILITZER, M.; FAZELI, F.; JIA, T. **Effect of Niobium and Molybdenum on Phase Transformations in Advanced Low-Carbon Steels.** (H. Mohrbacher, Ed.) Proceedings of the First International Symposium on Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels. *Anais...*Taipei, Taiwan: CBMM, IMOA and TMS, 2014

[80] FIELDING, L. C. D. **The Bainite Controversy.** Materials Science and Technology, v. 29, n. 4, p. 383–399, 12 Apr. 2013.

[81] KOVACS, B. V. **On the Terminology and Structure of ADI.** Ninety-Eighth Annual Meeting of the American Foundrymen's Society. *Anais...*1994

[82] CABALLERO, F. G.; GARCIA-MATEO, C. **Phase transformations in advanced bainitic steels.** Phase Transformations in Steels, v. 2, p. 271–294, 2012.

- [83] SUGIMOTO, K.-I. et al. **Formability of Nb bearing ultra high-strength TRIP-aided sheet steels**. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 177, n. 1–3, p. 390–395, Jul. 2006.
- [84] LUO, Q.; KITCHEN, M.; ABUBAKRI, S. **Effect of austempering time on the microstructure and carbon partitioning of ultrahigh strength steel 56nicrmov7**. *Metals*, 2017.
- [85] HU, H. et al. **Effect of mo content on microstructure and property of low-carbon bainitic steels**. *Metals*, 2016.
- [86] GAO, G. et al. **Enhanced ductility and toughness in an ultrahigh-strength Mn-Si-Cr-C steel: The great potential of ultrafine filmy retained austenite**. *Acta Materialia*, 2014.
- [87] SOMANI, M. C. et al. **On Various Aspects of Decomposition of Austenite in a High-Silicon Steel During Quenching and Partitioning**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 45, n. 3, p. 1247–1257, 17 Mar. 2014.
- [88] NAVARRO-LÓPEZ, A. et al. **Characterization of bainitic/martensitic structures formed in isothermal treatments below the M_s temperature**. *Materials Characterization*, v. 128, p. 248–256, Jun. 2017.
- [89] EDMONDS, D. V. et al. **Quenching and partitioning martensite—A novel steel heat treatment**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 438–440, p. 25–34, Nov. 2006.
- [90] MARIANI, F. E. et al. **Boro-Austempering Treatment of Ductile Cast Irons**. *Materials Research*, v. 21, n. 5, 16 Jul. 2018.
- [91] LIANG, X. J.; HUA, M. J.; DEARDO, A. J. **The Mechanism of Martensite-Austenite Microconstituents Formation during Thermomechanical Controlling Processing in Low Carbon Bainitic Steel**. *Materials Science Forum*, v. 783–786, p. 704–712, May 2014.
- [92] 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, p. 667–675, Nov. 2014.
- [93] PAUL, A. et al. **Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids**. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [94] SEN, U. **Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique**. *Materials Chemistry and Physics*, 2004.

- [95] BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3rd. ed. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, 2006.
- [96] ZHOU, Y. et al. **Effect of austempering treatment on the microstructure and mechanical properties of 0.4C–1.5Si-1.5Mn TRIP-aided bainitic ferrite steel**. Materials Science and Engineering A, 2021.
- [97] SPEER, J. G. et al. **Nb-microalloying in next-generation flat-rolled steels: An overview**. Materials Science Forum. **Anais...**2017
- [98] DONG, H. Y. et al. **A comparative study on the three-body abrasive wear performance of Q&P processing and low-temperature bainitic transformation for a medium-carbon dual-phase steel**. Wear, v. 402–403, p. 21–29, May 2018.
- [99] IPEK, M. et al. **Investigation of Boronizing Kinetics of AISI 51100 Steel**. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 21, n. 5, p. 733–738, 25 May 2012.
- [100] MATUSCHKA, A. G. **Boronizing**. 1. ed. London: Heyden and Son, 1980.
- [101] CARBUCICCHIO, M.; PALOMBARINI, G. **Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings**. Journal of Materials Science Letters, 1987.
- [102] 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, Oct. 2015.
- [103] TRIANI et al. **Improvement of the Tribological Characteristics of AISI 8620, 8640 and 52100 Steels through Thermo-Reactive Treatments**. Lubricants, v. 7, n. 8, p. 63, 26 Jul. 2019.
- [104] SOLTANI, R. et al. **Evaluation of niobium carbide coatings produced on AISI L2 steel via thermo-reactive diffusion technique**. Vacuum, 2017.
- [105] SEN, S.; SEN, U. **Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel**. Wear, v. 264, n. 3–4, p. 219–225, 2008.
- [106] DEVANATHAN, R.; CLAYTON, P. **Rolling-sliding wear behavior of three bainitic steels**. Wear, v. 151, n. 2, p. 255–267, 1991.
- [107] VUORINEN, E. et al. **Wear Characteristic of Surface Hardened Ausferritic Si-Steel**. Journal of Iron and Steel Research, International, v. 14, n. 5, p. 245–248, Sep. 2007.
- [108] HU, F.; WU, K. M.; HODGSON, P. D. **Effect of retained austenite on wear resistance of nanostructured dual phase steels**. Materials Science and Technology, v. 32, n. 1, p. 40–48, 2 Jan. 2016.

- [109] SUNDSTRÖM, A.; RENDÓN, J.; OLSSON, M. **Wear behaviour of some low alloyed steels under combined impact/abrasion contact conditions.** *Wear*, v. 250, n. 1–12, p. 744–754, Oct. 2001.
- [110] ITMAN FILHO, A. et al. **Influence of Niobium and Molybdenum on Mechanical Strength and Wear Resistance of Microalloyed Steels.** *Materials Research*, v. 20, n. 4, p. 1029–1034, 5 Jun. 2017.
- [111] LIM, S. C.; ASHBY, M. F.; BRUNTON, J. H. **Wear-rate transitions and their relationship to wear mechanisms.** *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 6, p. 1343–1348, Jun. 1987.

Anexo

Produção científica no período do doutorado

- **Artigos completos publicados em periódicos**

1. DE OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA; TRIANI, RAFAEL MAGALHÃES ; FILHO, ANDRÉ ITMAN ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE E. ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS . **Production of Niobium Carbide Layers on High-Strength Bainitic Steels by Thermochemical Treatment of Thermoreactive Diffusion Followed by Austempering.** steel research international, v. 93, p. 2100352, 2021.
2. DE OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA; MARIANI, FÁBIO EDSON ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS ; ITMAN FILHO, ANDRÉ ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE EDWARD . **Boro-Austempering Treatment of High-Strength Bainitic Steels.** JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, v. 29, p. 1, 2020.
3. MARIANI, FÁBIO EDSON ; RÊGO, GALTIERE CORRÊA ; Bonella, Pedro Gabriel ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE EDWARD ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS . **Wear Resistance of Niobium Carbide Layers Produced on Gray Cast Iron by Thermoreactive Treatments.** JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, v. 29, p. 1, 2020.
4. DE OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA; AURELIANO, RICARDO TADEU JUNIOR ; CASTELETTI, LUIZ CARLOS ; FILHO, ANDRÉ ITMAN ; NETO, AMADEU LOMBARDI ; TOTTEN, GEORGE EDWARD . **Effect of Low-Temperature Austempering and Quenching and Partitioning Treatments on Adhesive Wear Resistance of High-Silicon Multiphase Steels.** JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, v. 29, p. 1, 2020.
5. AVILA, BRENO MENDES RABELO ; ITMAN FILHO, ANDRÉ ; ALTOÉ, JOÃO ALBERTO FIORESI ; MAZINI, JAQUELINE POLEZI ; OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA DE . **Cold Deformation and Hardness on Superaustenitic Stainless Steel: Evaluation Methods.** MATERIALS RESEARCH, v. 23, p. 1-5, 2020.
6. TRIANI, R. M. ; MARIANI, F. E. ; GOMES, L. F. A. ; OLIVEIRA, P. G. B. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . **Improvement of the Tribological**

Characteristics of AISI 8620, 8640 and 52100 Steels through Thermo-Reactive Treatments. LUBRICANTS, v. 7, p. 63, 2019.

7. ITMAN FILHO, ANDRÉ ; SILVA, ROSANA VILARIM DA ; OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA DE ; MARTINS, JOÃO BATISTA RIBEIRO ; BOSE FILHO, WALDEK WLADIMIR ; STRANGWOOD, MARTIN . **Influence of Niobium and Molybdenum on Mechanical Strength and Wear Resistance of Microalloyed Steels.** Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 20, p. 1029-1034, 2017.

- **Artigos completos em anais de conferências**

1. OLIVEIRA, P. G. B. ; AURELIANO, R. T. J. ; CASTELETTI, L. C. ; ITMAN FILHO, ANDRÉ ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . **Adhesive Wear Resistance of Low Temperature Austempered and Quenched and Partitioned Niobium Alloyed Steels**, 2019, Detroit, Michigan, USA. Heat Treat 2019: Proceedings of the 30th ASM Heat Treating Society Conference, 2019. p. 193-199.

2. OLIVEIRA, P. G. B. ; MARIANI, F. E. ; CASTELETTI, L. C. ; ITMAN FILHO, A. ; LOMBARDI NETO, A. ; TOTTEN, G. E. . **Boro-Austempering Treatment of High Strength Bainitic Steels**, 2019, Detroit, Michigan, USA. Heat Treat 2019: Proceedings of the 30th ASM Heat Treating Society Conference, 2019. p. 207-213.

3. TRIANI, R. M. ; MARIANI, F. E. ; OLIVEIRA, P. G. B. ; PICONE, C. A. ; CASTELETTI, L. C. . **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS BORETADAS NO AÇO AISI 15B30**, 2018, Foz do Iguaçu. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

4. ITMAN FILHO, ANDRÉ ; SILVA, ROSANA VILARIM DA ; OLIVEIRA, PEDRO GABRIEL BONELLA DE . **Efeito da têmpera na região intercrítica de um aço microligado com nióbio após forjamento**, 2018, São Paulo. ABM Proceedings. São Paulo : Editora Blucher, 2018. p. 1186.

5. OLIVEIRA, P. G. B. ; AURELIANO, R. T. J. ; MARIANI, F. E. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . **Boriding of AISI 440B Stainless Steel and Coating Characterization**, 2017, Columbus, Ohio. Proceedings of the 29th ASM Heat Treating Society Conference, 2017.

Resumos publicados em anais de conferências

1. AURELIANO, R. T. J. ; OLIVEIRA, P. G. B. ; TRIANI, R. M. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . **Effect of austempering and quenching & partitioning treatments in a CuMnNb ductile cast iron**, 2019, Detroit, Michigan, USA. Heat Treat 2019: Proceedings of the 30th ASM Heat Treating Society Conference, 2019.
2. MARIANI, F. E. ; OLIVEIRA, P. G. B. ; REGO, G. C. ; TOTTEN, G. E. ; CASTELETTI, L. C. . **Wear resistance of niobium carbide layers produced on gray cast iron by thermo-reactive treatments**, 2019, Detroit, Michigan, USA. Heat Treat 2019: Proceedings of the 30th ASM Heat Treating Society Conference, 2019.