



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Efeito da adição de terras raras no processo de boretação do aço AISI 1045**

**CESAR ROBERTO KIRAL SANTAELLA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo  
2020**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia da Universidade de São Paulo**

**Efeito da adição de terras raras no processo de boretação do aço AISI 1045**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

**CESAR ROBERTO KIRAL SANTAELLA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SANTAELLA, C. R. K. . ***Efeito da adição de terras raras no processo de boretação do aço AISI 1045***. 2020. 188 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SANTAELLA, CESAR ROBERTO KIRAL

Efeito da adição de terras raras no processo de boretação  
do aço AISI 1045 / CESAR ROBERTO KIRAL SANTAELLA; orientador  
Marina Fuser Pillis. -- São Paulo, 2020.  
188 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Boretação. 2. Terras-raras. 3. Difusão. I. Pillis,  
Marina Fuser, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Cesar Roberto Kiral Santaella

Título: Efeito da adição de terras raras no processo de boretação do aço AISI 1045

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Data: 16 / 06 / 2020

### Banca Examinadora

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP

Orientador(a)

Prof. Dr. Antonio Augusto Couto

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Freddy Poetsch

Instituição: TESTMAT

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Jan Vatavuk

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie Julgamento: Aprovado

*Este trabalho é dedicado ao Dipl.-Ing.  
Karlheinz Pohlmann, mestre que me  
iniciou na arte de transformação dos  
metais.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Dr<sup>a</sup>. Marina Fuser Pillis por permitir a realização deste trabalho no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Sou grato pela excelente orientação, pelo constante interesse científico e pelas valiosas contribuições, mas acima de tudo, pela imensa paciência demonstrada comigo durante toda esta jornada.

Sou grato ao Dr.-Ing. Helmut Kunst (Durferrit) pelos estimulantes diálogos sobre processos termoquímicos em geral e sobre boretação em particular. O processo mental que culminou com a realização deste trabalho certamente teve início naquelas longínquas pesquisas de processos de nitretação, em 1989...

Agradeço também ao Priv. Doz. Dr.-Ing. Thomas Hirsch, a Dipl.-Phys. Ellen Matthaei-Schulz (Leibnitz Institut – IWT) e ao Prof. Dr.-Ing. Alexandre Rocha (LdTM – UFRGS) pelo apoio na realização dos ensaios GDOES. Da mesma forma, agradeço a Dr<sup>a</sup>. Marycel Elena Barboza Cotrim do laboratório (CQMA – IPEN) por priorizar minhas análises químicas e ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes (UFABC) por realizar análises XPS apesar das limitações impostas pela pandemia.

Agradeço aos colegas e amigos do CCTM – IPEN, Olandir Vercino Correa pelo suporte constante na realização dos ensaios nos laboratórios, a Samuel Pereira Cotinho pela dedicação na realização de tantos ensaios e a Rodrigo Teixeira Bento pelas valiosas contribuições para as análises XPS.

Agradeço também aos excelentes colegas de pesquisas que compartilharam os momentos de altos e baixos que inevitavelmente advém deste processo de construção de conhecimento: Bianca Marcello, Margarida Szurkalo, Natália Lima Santana e Thiago Fernando dos Santos. Eu sempre me senti em casa no IPEN, por isso minha gratidão também a todos os professores e pesquisadores que deixei de mencionar. Foram vivências memoráveis, sentirei muita falta!

Finalizando, desejo agradecer aos meus pais, Narciso e Elza, à minha esposa Luciana e aos meus filhos Andres e Isabella o apoio constante durante todos estes anos, e especialmente na última e mais desafiadora etapa do trabalho, a redação.

*„Eines hat mich die lange Erfahrung gelehrt Unsere ganze Wissenschaft ist, mit der Realität verglichen, primitiv und naiv – und trotzdem ist sie das Wertvollste, was wir besitzen.“*

*Albert Einstein*

## RESUMO

SANTAELLA, Cesar R. K. **Efeito da adição de terras raras no processo de boretação do aço AISI 1045**. 2020. 188p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Elementos terras raras têm sido utilizados em tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação e boretação para acelerar a difusão. Nestes processos, cloretos de cério e lantânio são adicionados como reagentes, e a resultante difusão de elementos terras raras no substrato metálico modifica as fases e propriedades das camadas formadas. Para uma investigação mais abrangente do efeito dos elementos terras raras nos tratamentos termoquímicos de superfície, ítrio, lantânio, neodímio, samário e gadolínio foram adicionados aos reagentes do processo de boretação em granulados na forma de óxidos e nitratos. O tratamento termoquímico foi realizado em duas temperaturas diferentes, 840°C e 900°C e o patamar em temperatura foi fixado em 4 h. As camadas de boretos assim formadas na superfície de amostras de aço carbono AISI 1045 foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, ensaio de microdureza, difração de raios-X, espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. O potencial de boro do meio boretante, modificado pela adição de elementos terras raras, foi avaliado através da análise química da concentração de boro em fitas de ferro por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado. Os resultados mostraram que a adição de elementos terras raras aos reagentes do processo de boretação, tanto na forma de óxidos como de nitratos, promove aumento da difusão de boro, observável em profundidades de camada maiores na temperatura de processo de 900°C, e em concentração maior de boro na camada, para boretação realizada a 840°C. Nessa temperatura, foi possível constatar que a adição de nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio aos reagentes do processo de boretação não tem efeito catalisador nas reações de liberação de boro nascente para difusão no substrato de aço AISI 1045, o que sugere que os efeitos da adição de elementos terras raras sobre a difusão de boro no aço está relacionada com a formação de boretos



terras raras tridimensionais nos contornos de grão, em subestruturas tubulares através das quais os átomos de boro se difundem facilmente e atingem maiores profundidades de penetração. O tipo de boreto difere entre os elementos terras raras adicionados em razão da ampla variação de raios iônicos dos elementos investigados, e para o processo de boretação realizado a 840°C, a difusão de boro é inversamente proporcional ao raio iônico do elemento terra rara utilizado.

**Palavras-chaves: Boretação; Terras Raras; Difusão.**

## ABSTRACT

SANTAELLA, Cesar R. K. **Effect of rare earth additions in the boronizing process of AISI 1045 steel.** 188p. Dissertation submitted to the Nuclear and Energy Research Institute in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science in Materials for Nuclear Technology – IPEN-CNEN / SP. São Paulo.

Rare earth elements have been used in thermochemical treatments of carburizing, nitriding, and boronizing to enhance diffusion. At these processes, cerium and lanthanum chlorides are added as reagents, and the resulting rare earth element diffusion into the metal substrate modifies the phases and properties of the layers formed. To further investigate the effect of rare earth elements on surface thermochemical treatments, yttrium, lanthanum, neodymium, samarium, and gadolinium were added to the reagents of the powder-pack boronizing process in the form of oxides and nitrates. The thermochemical treatment was carried out at two different temperatures, 840°C and 900°C and the holding time was set as 4 h. The resulting boride layers formed on the surface of carbon steel AISI 1045 samples were characterized by means of optical microscopy, microhardness test, X-ray diffraction (XRD), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS). The boron potential of the boronizing medium, modified by the addition of rare earth elements, was evaluated by chemical analysis of the boron concentration in iron foils by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). The results showed that the addition of rare earth elements to the reagents of the boronizing process, in the form of oxides and nitrates, promotes an increase in boron diffusion, observable in higher layer depths at the process temperature of 900°C, and in higher boron concentration in the layer, for boronizing at 840°C. At this temperature, it was possible to verify that the addition of lanthanum, neodymium, samarium, and gadolinium nitrates to the reagents of the boronizing process does not have a catalytic effect on the reactions of nascent boron releasing for diffusion in the AISI 1045 steel substrate, which suggests that the effect of rare earth element addition on the diffusion of boron in a steel substrate is related to the formation of three-dimensional rare earth borides in the grain boundaries, in tubular

substructures through which boron atoms easily diffuse and reach greater depths of penetration. The type of boride varies among the rare earth elements added due to the wide variation of ionic radius of the investigated elements, and for the boronizing process carried out at 840°C, the boron diffusion is inversely proportional to the rare earth element ionic radius used.

**Keywords: Boriding; Boronizing; Rare Earth; Diffusion.**

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Representação esquemática da difusão substitucional.....	28
Figura 2 – Representação esquemática de difusão intersticial .....	28
Figura 3 – Representação esquemática da influência dos circuitos de difusão .....	33
Figura 4 – Comparação de valores de dureza obtidos por diferentes processos de endurecimento superficial .....	35
Figura 5 – Diagrama de fases Fe – B.....	37
Figura 6 – Seção transversal de um aço AISI 1045 boretado a 840°C por 4h. (a) Resina; (b) Camada de boretos; (c) Camada de difusão .....	38
Figura 7 – Corpos de prova de ferro boretados a 850°C, 1h. (a) Imagem de MEV da superfície, partículas de B <sub>4</sub> C (áreas escuras) e fase Fe <sub>2</sub> B; (b) Detalhe da fase Fe <sub>2</sub> B mostrada em (a) após a remoção do B <sub>4</sub> C.....	39
Figura 8 – Representação esquemática da nucleação da fase Fe <sub>2</sub> B.....	40
Figura 9 – Corpos de prova de ferro boretados a 850°C, 1h. (a) Imagem de MEV da fase Fe <sub>2</sub> B logo abaixo da superfície; (b) Detalhe de (a).....	41
Figura 10 – Representação esquemática de formação da camada de boretos .....	42
Figura 11 – Seção transversal de camada de FeB – Fe <sub>2</sub> B em ferro .....	44
Figura 12 – Desgaste superficial segundo ensaio Faville para diferentes materiais boretados. (a) Aço 1045, (b) Titânio e (c) Tântalo.....	52
Figura 13 – Resistência à corrosão de materiais boretados. (a) Aço 1045 e (b) Aço 18Cr-9Ni.....	53
Figura 14 – Os elementos terras raras na Tabela Periódica .....	57
Figura 15 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre .....	58
Figura 16 – Histórico de descoberta dos elementos terras raras .....	59
Figura 17 – Propriedades físico-químicas dos elementos TR .....	64

Figura 18 – Esquema descritivo do efeito blindagem.....	66
Figura 19 – Raios iônicos dos elementos TR.....	67
Figura 20 – Principais aplicações dos elementos TR. (a) Distribuição, (b) % em volume e (c) % em valores .....	68
Figura 21 – Efeitos da composição química do aço na morfologia e espessura da camada boreta. (a) Aço AISI 1018 (b) Aço AISI M2 (c) Aço AISI 316 ....	74
Figura 22 – Camada de boretos e camada difusão em aço carbono .....	75
Figura 23 – Camada de boretos e sub-camada de difusão em aço AISI H13.....	76
Figura 24 – Efeito dos elementos de liga na profundidade da camada de boretos ...	76
Figura 25 – Estruturas espaciais do boro: (a) B6 octaedro, (b) B12 cuboctaedro e (c) B12 icosaedro. ....	78
Figura 26 – Estrutura cristalográfica de alguns boretos de terras raras .....	79
Figura 27 – Estrutura cristalográfica dos boretos tipo TRB <sub>2</sub> . (a) Perspectiva, (b) Vista superior .....	80
Figura 28 – Procedimento experimental.....	81
Figura 29 – Micrografia óptica do aço AISI 1045 como recebido .....	82
Figura 30 – Esquema de montagem do tubete .....	85
Figura 31 – Retorta e tubos de quartzo com corpos de prova .....	86
Figura 32 – Descrição esquemática do procedimento experimental.....	87
Figura 33 – Esquema de preparação do embutimento dos corpos de prova .....	88
Figura 34 – Descrição do método de medição de camada de boretos .....	90
Figura 35 – Representação esquemática do ensaio de durezas Vickers.....	91
Figura 36 – Esquema descritivo da análise de fases por difração de raios X .....	93
Figura 37 – Esquema de funcionamento do GDOES.....	95
Figura 38 – Esquema de funcionamento do XPS.....	97
Figura 39 – Arranjo experimental para teste de fita.....	99
Figura 40 – Esquema de espectrômetro de emissão óptica de plasma .....	100

Figura 41 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.....	102
Figura 42 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). .....	103
Figura 43 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com 5% de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.....	104
Figura 44 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). .....	105
Figura 45 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.....	106
Figura 46 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).....	107
Figura 47 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (sem ataque); (b) Difratoograma da amostra boretada. ....	108
Figura 48 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). .....	109
Figura 49 – Comparação entre as fases formadas nos corpos de prova boretados a 900°C por 4h com adições de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	111
Figura 50 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com 2,5% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada. ....	113

Figura 51 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com 2,5% de $\text{La}_2\text{O}_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). .....	114
Figura 52 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com 2,5% $\text{Y}_2\text{O}_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada. ....	115
Figura 53 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com 2,5% de $\text{Y}_2\text{O}_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ....	116
Figura 54 – Difratoogramas comparativos para boretção 900°C, 4h com adições de $\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	118
Figura 55 – Corte transversal de camada boretada do aço AISI 1045 boretado com 5% $\text{La}_2\text{O}_3$ a 900°C por 4h (MEV) .....	119
As Figuras 56 a 58 apresentam as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras boretadas a 900°C por 4h, com adições de nitratos de neodímio, samário e gadolínio, respectivamente. Figura 56 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada.....	119
Figura 57 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada. ....	121
Figura 58 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada. ....	122
Figura 59 – Corte transversal dos corpos de prova boretados a 840°C por 4h (ataque Nital 1%); (a) $\text{La}_2\text{O}_3$ ; (b) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . ....	124
Figura 60 – Comparação da camada de difusão para os processos de boretção a 840°C por 4h com adição de (a) óxidos de lantânio e (b) nitratos de lantânio.....	126

- Figura 61 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada..... 127
- Figura 62 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 840°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ..... 128
- Figura 63 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada..... 129
- Figura 64 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ..... 130
- Figura 65 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada..... 131
- Figura 66 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ..... 132
- Figura 67 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada..... 133
- Figura 68 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ..... 134
- Figura 69 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada..... 135
- Figura 70 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a). ..... 136



Figura 71 – Difractogramas comparativos dos corpos de prova boretados a 840°C por 4h com adição de nitratos TR.....	138
Figura 72 – Concentração dos elementos B, C, O, Ferro e TR obtida por XPS em função do tempo de remoção (“sputtering”) .....	140
Figura 73 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 804°C por 4h .....	142
Figura 74 – Espectro XPS de alta resolução para os picos B 1s das amostras boretadas a 840°C, 4h .....	143
Figura 75 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	144
Figura 76 – Espectro XPS de alta resolução para os picos B 1s e La 3d das amostras boretadas a 840°C, 4h com La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	145
Figura 77 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	146
Figura 78 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Nd 3d (b).....	147
Figura 79 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	148
Figura 80 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Sm 3d (b).....	149
Figura 81 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	150
Figura 82 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Gd 3d (b) e Gd 4d (c).....	151
Figura 83 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas sem TR a 840°C obtidos por GDOES.....	153
Figura 84 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> obtidos por GDOES.....	154
Figura 85 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> obtidos por GDOES.....	154

Figura 86 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ obtidos por GDOES.....	155
Figura 87 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ obtidos por GDOES. ....	155
Figura 88 – Perfil de concentração do elemento B para os corpos de prova boretados a 840°C, obtido por GDOES.....	156
Figura 89 – Perfil de concentração do elemento C para os corpos de prova boretados a 840°C, obtido por GDOES.....	157
Figura 90 – Percentual de boro na fita boretada a 840°C, 20 minutos.....	159
Figura 91 – Percentual de boro na fita boretada a 840°C, 50 minutos.....	160
Figura 92 – Estruturas tridimensionais (a) $\text{LaB}_6$ e (b) $\text{GdB}_2$ .....	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ativação e coeficientes de difusão de B e TR no Fe .....	31
Tabela 2 – Dureza da camada de boretos formada em diferentes metais .....	36
Tabela 3 – Coeficiente de dilatação térmica dos boretos de ferro.....	43
Tabela 4 – Resumo das propriedades dos elementos TR .....	62
Tabela 5 – Energia de formação de boretos de elementos TR .....	80
Tabela 6 – Composição química do aço AISI 1045 como recebido .....	82
Tabela 7 – Elementos TR investigados e suas características .....	84
Tabela 8 – Dureza e espessura de camada para boretação a 900°C com adição de óxidos TR .....	110
Tabela 9 – Dureza e espessura de camada para boretação a 900°C com adição de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	117
Tabela 10 – Dureza e espessura de camada para boretação a 900°C com adição de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	117
Tabela 11 – Dureza e espessura de camada para boretação a 900°C com adição de Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	123
Tabela 12 – Efeito comparativo da adição de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> nas propriedades das camadas formadas nas amostras boretadas a 840°C, 4h.....	125
Tabela 13 – Efeito da adição de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> nas propriedades das camadas das amostras boretadas a 840°C, 4h.....	137
Tabela 14 – Boretos de elementos TR identificados na análise DRX .....	138
Tabela 15 – Análise química das amostras boretadas a 840°C, 4h .....	141
Tabela 16 – Profundidade de difusão de B nas amostras boretadas a 840°C, 4h. .	158

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AISI “American Iron and Steel Institute” – Instituto Americano do Ferro e Aço
- ASM “American Society for Metals” – Sociedade Americana de Metais
- ASTM “American Society for Testing and Materials” – Sociedade Americana para Testes de Materiais
- CCC Cúbica de corpo centrado
- CFC Cúbica de face centrada
- DLC “Diamond-Like-Carbon” – Carbono similar ao diamante
- DRX Difração de Raios X
- EDS “Energy dispersive spectroscopy” – Espectroscopia por dispersão de energia
- EDX “Energy-dispersive X-ray” – Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
- GDOES “Glow-discharge optical emission spectroscopy” – Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente
- HC Hexagonal compacto
- HV “Hardness Vickers” – Dureza Vickers
- HVOF “High Velocity Oxy-Fuel Flame” – Chama de oxiacetileno de alta velocidade
- ICDD “International Centre for Diffraction Data” – Centro Internacional de Dados de Difração
- IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

- IUPAC “International Union of Pure and Applied Chemistry” – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- ICP-OES “Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry” – Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado
- JCPDS “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” – Comitê Unificado de Padrões de Difração de Pós
- MEV Microscópio eletrônico de varredura
- PVD “Physical Vapor Deposition” – Deposição física de vapor
- TD “Toyota Diffusion” – Difusão Toyota
- USGS “United States Geological Survey” – Pesquisa Geológica dos Estados Unidos
- XPS “X-ray excited photoelectron spectroscopy” – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	22
2.	OBJETIVOS .....	25
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1	DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO .....	27
3.1.1	Fatores de influência na difusão .....	29
3.1.1.1	Temperatura .....	29
3.1.1.2	Energia de ativação .....	29
3.1.1.3	Meio e espécies difusivas .....	30
3.1.1.4	Circuito de difusão.....	32
3.2	DIFUSÃO MULTICOMPONENTES.....	33
3.3	BORETAÇÃO .....	34
3.3.1	Difusão de boro no ferro .....	37
3.3.2	Processos de boretação.....	45
3.3.2.1	Boretação em granulados .....	45
3.3.2.2	Boretação com pasta.....	47
3.3.2.3	Boretação em banhos de sais .....	48
3.3.2.4	Boretação a gás .....	49
3.3.2.5	Boretação a plasma .....	49
3.3.2.6	Boretação em leito fluidizado .....	50
3.3.2.7	Boretação multicomponentes.....	50
3.4	PROPRIEDADES DOS AÇOS BORETADOS .....	51
3.4.1	Tenacidade .....	51
3.4.2	Resistência ao desgaste adesivo .....	51
3.4.3	Resistência ao desgaste abrasivo.....	52
3.4.4	Resistência à corrosão em meios ácidos .....	52

3.4.5	Vantagens e desvantagens da boretação.....	53
3.5	RECENTES DESENVOLVIMENTOS DA BORETAÇÃO .....	55
3.6	OS ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	56
3.6.1	Descoberta e classificação .....	59
3.6.2	Propriedades dos elementos terras raras .....	61
3.6.3	Contração lantanídica.....	65
3.6.4	Aplicações dos elementos terras raras .....	67
3.7	ELEMENTOS TERRAS RARAS NOS PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	69
3.7.1	Cementação.....	69
3.7.2	Nitretação .....	70
3.7.3	Boretação .....	71
3.7.3.1	Efeito dos elementos de liga do aço .....	73
3.7.3.2	Boretos de elementos terras raras .....	78
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	81
4.1	MATERIAIS .....	82
4.1.1	Corpos de prova.....	82
4.1.2	Misturas boretantes .....	83
4.2	MÉTODOS.....	85
4.3	ANÁLISES REALIZADAS.....	87
4.3.1	Microscopia óptica.....	87
4.3.2	Ensaio de microdureza Vickers .....	90
4.3.3	Difração de raios X.....	92
4.3.4	Espectroscopia óptica de descarga luminescente .....	94
4.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....	96
4.3.6	Análise do potencial de boro .....	98
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	101

5.1.	INFLUÊNCIA DO ELEMENTO TR ADICIONADO .....	101
5.2.	INFLUÊNCIA DO TEOR DE ELEMENTO TR ADICIONADO .....	112
5.3.	INFLUÊNCIA DO COMPOSTO TR ADICIONADO .....	119
5.4.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA BORETAÇÃO COM TR.....	123
5.5.	INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS TR NO MEIO BORETANTE .....	158
5.6.	MECANISMO DE AÇÃO DOS ELEMENTOS TR NA BORETAÇÃO .....	160
6.	CONCLUSÕES.....	163
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165



## 1. INTRODUÇÃO

A superfície dos materiais é responsável, em muitos casos, por determinar a vida-útil de inúmeros componentes de engenharia. Dentre as propriedades solicitadas, em função dos fatores aos quais os materiais para uso industrial estão normalmente expostos, destacam-se a resistência ao desgaste, a resistência à corrosão e a resistência à oxidação [1].

Há um grande número de revestimentos utilizados para a proteção da superfície metálica que visam o melhor desempenho em serviço desses materiais. A formação de camadas de compostos superficiais, a partir da difusão de elementos químicos que reagem com os metais e suas ligas é muito utilizada na indústria. Tais camadas são obtidas a partir da difusão de carbono, nitrogênio, boro, enxofre isoladamente ou em conjunto com outros elementos metálicos e é realizada a altas temperaturas. Como resultado, a composição química da superfície do material é modificada e novas fases se formam sobre o substrato, com propriedades mecânicas e químicas diferentes da matriz. Cementação, nitretação e boretação são algumas das técnicas de modificação de superfícies que podem ser citadas [2].

A boretação, em particular, é o processo termoquímico de modificação superficial que apresenta a mais abrangente variedade de metais passíveis de endurecimento superficial, incluindo quase todos os elementos metálicos da tabela periódica, com exceção do alumínio, cobre e magnésio [2]. Nos aços, a boretação resulta em valores de dureza muito mais altos que aqueles obtidos nos processos de cementação e nitretação, devido à formação de boretos de ferro de elevada dureza. Esses boretos formam uma camada superficial compacta, quimicamente mais estável que o aço e com baixo coeficiente de atrito, trazendo assim grande contribuição ao combate dos principais mecanismos de desgaste [3].

Em aplicações críticas da indústria, como por exemplo tubos para encamisamento de poços de petróleo, o desgaste abrasivo é tão severo e os custos de substituição tão elevados que a utilização de processos de endurecimento superficial de máximo desempenho são constantemente investigados. Nesse

contexto, encontra-se a recente introdução do processo de boretação para esses tubos, com excelentes resultados de aumento de vida útil [4]. Outros exemplos, como os mancais de rolamento dos geradores de energia eólica também podem ser citados como componentes críticos, em que a substituição do processo de cementação pela boretação mostra-se vantajosa [5].

A boretação é um tratamento termoquímico relativamente pouco explorado quando comparado com os outros processos de endurecimento superficial por difusão no estado sólido, como a cementação e a nitretação. Uma das razões para isso é o fato de se utilizarem temperaturas elevadas ( $950^{\circ}\text{C}$ ) por tempos relativamente longos, de 4 a 6 horas, o que resulta em alterações significativas na microestrutura dos aços, como crescimento de grão e perda de propriedades mecânicas do material [6].

A obtenção de camadas boretadas com espessura adequada para o trabalho, em temperaturas mais baixas que não provoquem crescimento de grão, depende do aumento da eficiência do processo de difusão de boro, razão pela qual investigações de processos de boretação continuam sendo realizadas, dentre as quais podem ser citadas o uso de correntes elétricas nos processos de boretação em banhos de sais e em granulado, o uso de deformação superplástica e a adição de elementos terras raras [7].

A utilização de elementos terras raras encontra referências em diversos artigos e publicações desde a década de 1980, notadamente para os tratamentos termoquímicos de cementação e nitretação [8 – 19]. No processo de cementação a gás, por exemplo, a adição de cloreto de cério aos reagentes do processo aumentou a concentração e profundidade de penetração de carbono, em comparação com o processo convencional [16]. A adição de elementos terras raras aos reagentes da cementação demonstrou que, para o processo a vácuo, a profundidade da camada cementada é maior para adições de cloreto de lantânio que para cloreto de cério [17].

Nos tratamentos termoquímicos de nitretação, os elementos de terras raras têm sido adicionados de forma equivalente à cementação, na forma de cloretos de cério ou lantânio. Processos em banhos de sais investigados demonstraram que a adição de lantânio melhora a dureza e a espessura da camada de nitretos de ferro, quando

comparados com os processos convencionais de nitretação à base de cianatos [18]. Resultados de maiores profundidades de camada nitretada foram também reportados em outros processos, como na nitretação a plasma [19].

O processo de boretação com adição de elementos de terras raras encontra referências para adições de lantânio e neodímio [20 – 22] e a natureza intersticial e ao mesmo tempo substitucional do boro no reticulado do ferro [23 – 25] torna mais complexa a análise dos fenômenos que envolvem a difusão de boro e de elementos terras raras.

A boretação com elementos de terras raras apresenta, além disso, resultados diversos daqueles reportados nos tratamentos termoquímicos de cementação e nitretação. A adição de neodímio, por exemplo, revelou efeitos distintos relacionados com a temperatura, com redução da atividade de boro na faixa de temperaturas de 780 a 820°C e aumento para temperaturas entre 860 e 940°C [21].

## 2. OBJETIVOS

Os mecanismos propostos para os efeitos da adição de elementos de terras raras durante o processo de boretação são semelhantes àqueles propostos para os processos de cementação e nitretação, entretanto, não parecem adequados aos resultados encontrados na literatura. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo estudar os mecanismos de atuação dos elementos terras raras no processo termoquímico de boretação, através da adição de ítrio, lantânio, neodímio, samário e gadolínio na forma de óxidos e nitratos aos reagentes do processo, sugerindo um mecanismo, mais provável, para a atuação desses elementos.

O substrato escolhido foi o aço AISI 1045 (um aço de médio teor de carbono - 0,45%) devido a sua boa relação custo-benefício e extenso uso em inúmeras aplicações. Além disso, é um aço que apresenta crescimento de grão e perda de tenacidade para as temperaturas de boretação tipicamente empregadas, o que torna o estudo das camadas formadas nesse material com o processo de boretação a temperaturas mais baixas, próximas da temperatura de têmpera desse material, especialmente atraente para o desenvolvimento de futuras aplicações na indústria.

A investigação do processo de boretação com terras raras foi dividida nas seguintes etapas :

- i. Influência do elemento terra rara adicionado: foram utilizadas adições de  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  e  $Nd_2O_3$  ao processo de boretação realizado a  $900^\circ C$ ;
- ii. Influência da quantidade de elementos terra rara adicionados: foram comparados os resultados obtidos com dois teores de adição, 2,5% e 5% de  $La_2O_3$ ;
- iii. Influência da formulação de adição de elementos terras raras: foram comparados os resultados da adição  $La(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$ ,  $Sm(NO_3)_3$  e  $Gd(NO_3)_3$  ao processo de boretação realizado a  $900^\circ C$ ;
- iv. Influência da temperatura de boretação: foram comparados os resultados da boretação realizada a  $840^\circ C$  com adição de  $La(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$ ,  $Sm(NO_3)_3$  e  $Gd(NO_3)_3$ ;

- v. Influência dos elementos terras raras no meio ofertante de boro: através do “teste de fita”, foram comparados por análise química os percentuais de boro presentes em amostras de aço boretadas sem e com adição de elementos terras raras.

Como contribuições originais esta pesquisa apresenta dados sobre o efeito das adições dos elementos terras raras samário e gadolínio ao processo termoquímico de boretação, e resultados da utilização do “teste de fita” para determinar o potencial boretante do meio reagente, muito embora esta técnica seja tradicionalmente utilizada nos processos termoquímicos de cementação. Também foi sugerido um mecanismo, mais provável, para a atuação dos elementos terras raras na boretação do aço

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

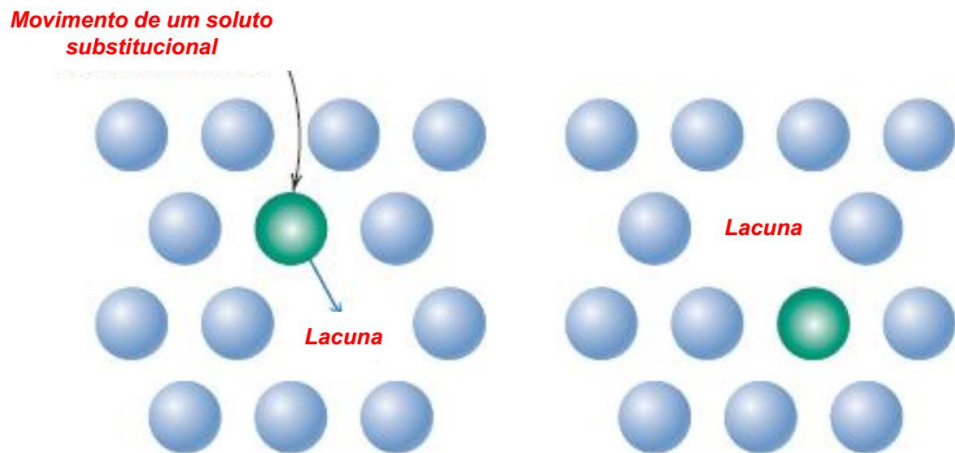
#### 3.1 DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

De uma perspectiva atômica, a difusão é tão-somente a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro do retículo cristalino ou o transporte de matéria no estado sólido por movimento atômico, induzido por agitação térmica. De fato, os átomos em materiais sólidos estão em movimento constante, mudando rapidamente as suas posições. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir um sítio adjacente vazio e (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. Essa energia é de natureza vibracional. A uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimento por difusão, em virtude das magnitudes das suas energias vibracionais [26].

Essa fração aumenta em função do aumento da temperatura. Foram propostos vários modelos diferentes para este movimento atômico; dessas possibilidades, duas são dominantes para a difusão em metais:

- (1) Mecanismo de difusão de átomos substitucional ou por lacunas, que consiste no deslocamento de um átomo de uma posição normal do reticulado para uma posição vaga ou lacuna adjacente. Este mecanismo depende da existência de lacunas e está ilustrado na Figura 1.

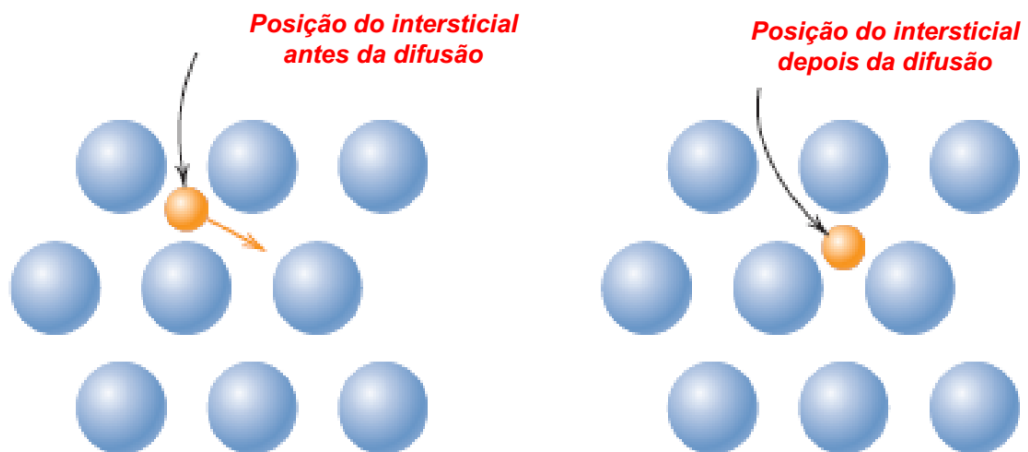
Figura 1 – Representação esquemática da difusão substitucional



Fonte: adaptação do autor da referência 26

- (2) Mecanismo de difusão intersticial: os átomos migram de uma posição intersticial para outra posição intersticial vizinha que encontra-se vazia (livre de átomos). A difusão intersticial ocorre para átomos com pequeno raio atômico que são capazes de se alojar nos espaços vazios da estrutura cristalina, sendo hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio elementos de raios atômicos suficientemente pequenos para ocupar os interstícios do reticulado do ferro. Este mecanismo de difusão está ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática de difusão intersticial



Fonte: adaptação do autor da referência 26

A difusão intersticial ocorre mais rapidamente do que a difusão substitucional devido à maior mobilidade dos átomos pequenos e à maior disponibilidade de vazios intersticiais em relação às lacunas [26].

### 3.1.1 Fatores de influência na difusão

#### 3.1.1.1 Temperatura

A taxa de difusão é diretamente proporcional à temperatura e cresce em escala logarítmica de acordo com a expressão [26]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

onde

- $D_0$  é constante, independente da temperatura ( $m^2/s$ ),
- $Q_d$  é a energia de ativação para a difusão ( $J/mol$ ,  $cal/mol$  ou  $eV/átomo$ ),
- $R$  é a constante dos gases ( $8,31 J/mol.K$ ),
- $T$  é a temperatura absoluta ( $K$ ).

#### 3.1.1.2 Energia de ativação

A energia de ativação pode ser considerada como aquela energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Quanto maior a energia de ativação, menor é a velocidade do processo e maior a sensibilidade da taxa de difusão com a temperatura [26 – 29].

A energia de ativação, nos processos de difusão em sólidos, depende das espécies difusivas, da estrutura cristalográfica e do mecanismo de difusão envolvido.



Para espécies difusivas de raios atômicos semelhantes, em que o mecanismo de difusão é substitucional, menores raios atômicos resultam em menor energia de ativação [26 – 29].

Para espécies difusivas de raios muito distintos, em que predomina o mecanismo de difusão intersticial, a energia de ativação é muito menor que a de autodifusão, ou seja, de um átomo migrar de uma posição do reticulado para outra vacante. Na difusão intersticial observa-se, também, que a energia de ativação é menor para reticulados que apresentem maiores vazios intersticiais, como é o caso por exemplo do ferro CCC, que tem espaços intersticiais maiores que o arranjo cristalográfico do ferro CFC [26 – 29].

### **3.1.1.3 Meio e espécies difusivas**

A taxa de difusão é influenciada pela interação entre as espécies difusivas e o metal base e essa influência encontra-se representada em um coeficiente calculado empiricamente denominado coeficiente de difusão.

O método mais utilizado para a determinação experimental do coeficiente de difusão parte de um perfil de concentrações observado por traçadores e é modelado matematicamente conforme Boltzmann-Matano [30]. A aplicação desse método para sistemas multicomponentes, ou seja, ternários ou de ordem superior, é substancialmente mais complicada e requer a consideração das interações cruzadas entre os perfis de concentração das espécies, o que torna o procedimento experimental complexo [31 – 34].

As forças envolvidas na interação entre a espécie difusiva e o meio variam não somente em função dos raios atômicos, mas no caso de difusão em sólidos, também com a estruturas cristalográficas do metal base, do tamanho de grão, da presença de fases e de impurezas no metal base. Valores de energia de ativação e coeficiente de difusão de B, Y, La e Ce no Fe são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Energias de ativação e coeficientes de difusão de B e TR no Fe

<b>Espécie Difusível</b>	<b>Substrato</b>	<b>Energia de Ativação <math>Q_d</math> (kJ/mol)</b>	<b>Coeficiente de Difusão <math>D_0</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Fe</b>	Fe (CFC)	284,0	$5,0 \times 10^{-5}$	[26]
<b>C</b>	Fe (CFC)	148,0	$2,3 \times 10^{-5}$	[26]
<b>B</b>	Fe (CFC)	81,5	$4,4 \times 10^{-8}$	[35] [38]
<b>B</b>	Fe <sub>2</sub> B	151,0	$1,31 \times 10^{-6}$	[35] [38]
<b>Y</b>	Fe (CFC)	102,3	$8,62 \times 10^{-12}$	[39]
<b>La</b>	Fe (CFC)	40,5	$8,5 \times 10^{-15}$	[39]
<b>Ce</b>	Fe (CFC)	51,1	$4,61 \times 10^{-13}$	[39]

Fonte: adaptação do autor das referências bibliográficas indicadas

As energias de ativação para difusão de boro apresentadas foram obtidas a partir da relação de Arrhenius para os respectivos coeficientes de difusão de boro, e os valores são assumidos como referentes à difusão do boro na fase Fe<sub>2</sub>B [0 0 1]. Os dados reunidos permitem afirmar que, mesmo com valores de energia de ativação de boro e carbono no ferro- $\gamma$  próximas, a taxa de difusão do boro nessa fase cristalográfica do ferro é muito menor que a do carbono, traduzida em coeficientes de difusão ordens de grandeza diferentes. Essa diferença de coeficientes de difusão diminui quando a estrutura cristalográfica do ferro se altera com a formação da fase Fe<sub>2</sub>B, o que aumenta a taxa de difusão do boro, sem contudo se igualar a do carbono. Por essa razão, os processos termoquímicos de boretação dos aços utilizam temperaturas mais altas que as usualmente empregadas na cementação.

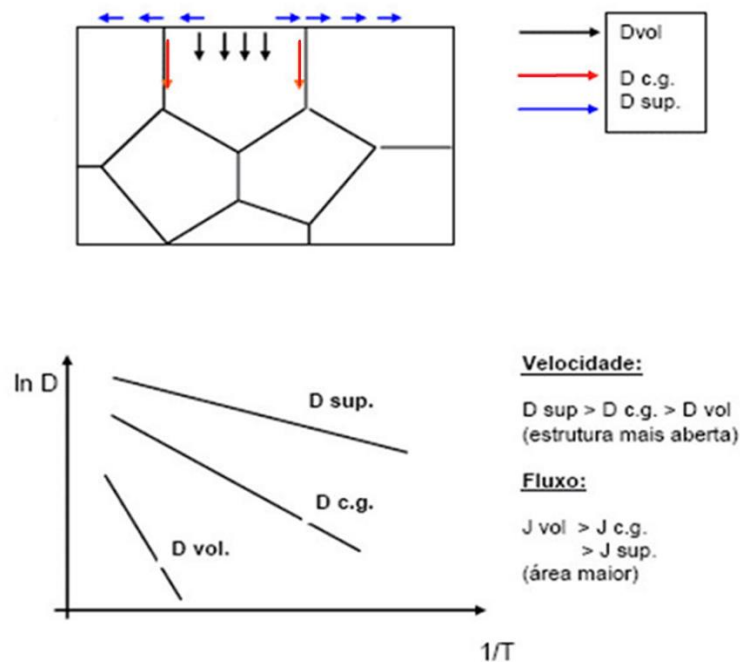
Os valores apresentados para os elementos ítrio, lantânio e cério referem-se ao processo de difusão desses elementos como impurezas no ferro (CFC) e podem ser afetados de modo significativo em razão da baixa solubilidade desses elementos no reticulado do ferro. A literatura consultada apresenta uma dispersão de valores para as energias de ativação e coeficientes de difusão desses elementos, o que sugere o seu emprego neste trabalho para uma avaliação apenas qualitativa [35 – 39]

Tendo em mente estas ressalvas, pode-se qualitativamente afirmar que, como as energias de ativação de ítrio e lantânio são relativamente próximas à do boro, a difusão desses elementos terras raras e do boro no ferro- $\gamma$  ocorre simultaneamente, porém a taxas muito diferentes, como se observa através da comparação dos coeficientes de difusão dessas espécies nessa fase cristalográfica do ferro.

#### **3.1.1.4 Circuito de difusão**

Nos sólidos cristalinos, o circuito de difusão, ou seja, o caminho pelo qual as espécies se difundem, exerce influência no coeficiente de difusão, pois a anisotropia e a presença de redes cristalinas descontínuas em contornos de grãos resulta em diferentes barreiras às forças de difusão. Assim, observa-se que a difusão superficial,  $D_{sup}$ , é maior que a difusão no contorno de grão  $D_{cg}$  que por sua vez é maior que a difusão no volume do grão,  $D_{vol}$ . A Figura 3 apresenta esquematicamente essas relações.

Figura 3 – Representação esquemática da influência dos circuitos de difusão



Fonte: adaptação do autor da referência 40

### 3.2 DIFUSÃO MULTICOMPONENTES

A solução para processos de difusão multicomponentes, ou seja, processos em que duas ou mais espécies difundem simultaneamente, tem sido extensivamente estudada [41 – 49], sendo as primeiras abordagens através de aproximações matemáticas utilizando valores médios, lineares ou quadráticos, dos coeficientes de difusão das espécies envolvidas. Esta abordagem produz resultados aceitáveis em geral para intervalos de composição química de cada espécie de até 5% [50 – 52]. Os cálculos de difusão em sistemas multicomponentes evoluíram com os avanços nas capacidades computacionais, que viabilizaram o emprego de métodos como o de elementos finitos e o de simulação de Monte Carlo [53].

A simulação matemática, contudo, depende da determinação dos coeficientes de difusão em sistemas multifásicos e multicomponentes, e estudos de difusão de

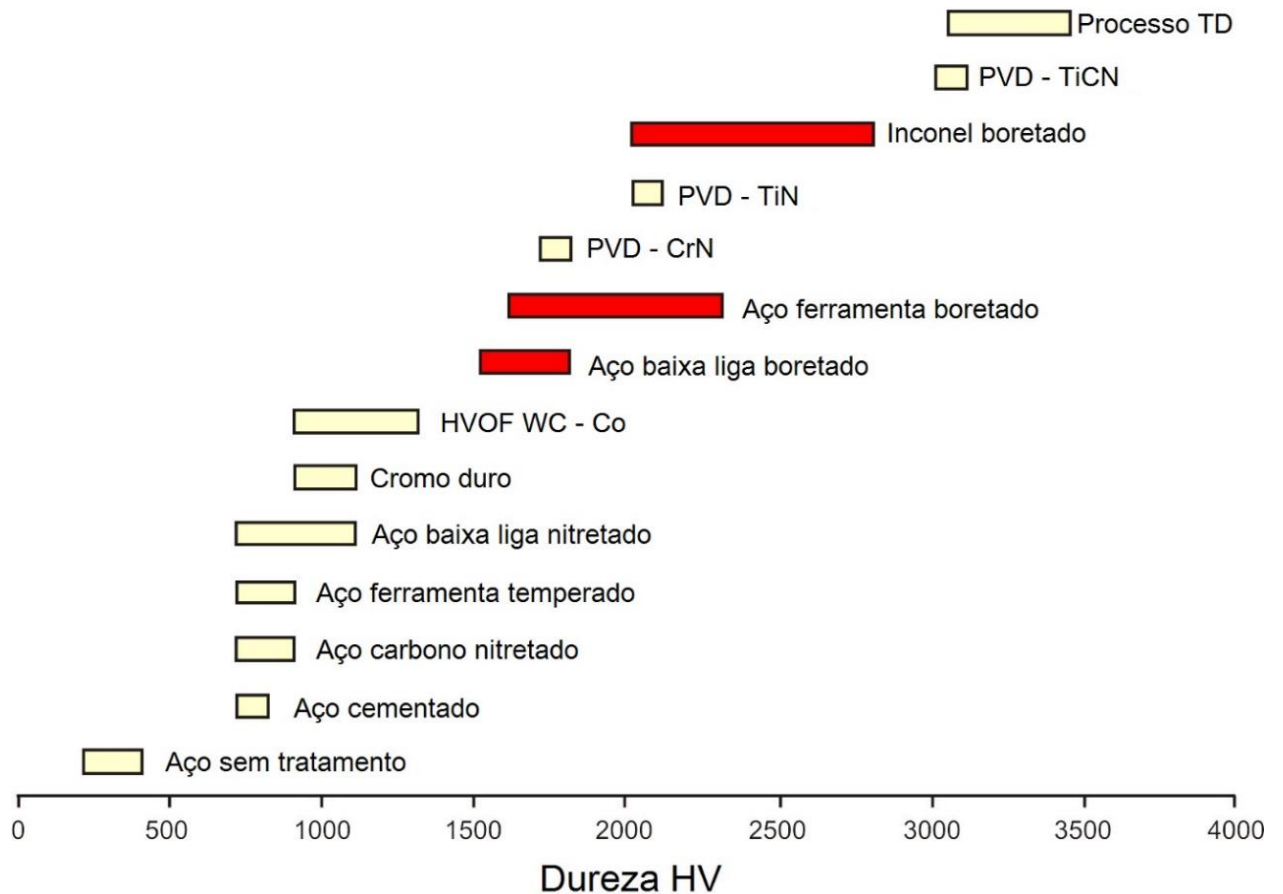
boro e elementos terras raras em ferro encontram escassas referências na literatura. Valores aproximados para os coeficientes de difusão intrínseca, obtidos através da lei de conservação de massa, são encontrados para difusão de boro e carbono no ferro [54].

### **3.3 BORETAÇÃO**

A boretação é um processo termoquímico de endurecimento superficial pelo qual átomos de boro se difundem em um metal base e formam uma camada de boretos duros na superfície. O processo de boretação pode ser aplicado em materiais ferrosos e não ferrosos e é realizado em temperaturas entre 700 e 1000°C mantidas usualmente por 2 até 8 h, e resulta na formação de uma camada de boretos na superfície com espessuras de 20 a 300  $\mu\text{m}$  [55 – 58].

A camada de boretos formada possui elevada dureza e apresenta ótima resistência ao desgaste e à corrosão, aliada a moderada resistência à oxidação em altas temperaturas. Essas propriedades dos boretos formados torna o emprego deste processo de endurecimento superficial muito atrativo, como pode ser observado na comparação apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Comparação de valores de dureza obtidos por diferentes processos de endurecimento superficial



Fonte: adaptação do autor da referência 58

A maior parte dos metais pode ser boretada, com exceção do cobre, alumínio e magnésio. Os dois últimos devido a sua baixa temperatura de fusão e o cobre por ser incapaz de formar uma fase estável de boretos [59 – 60].

O boro tem como característica um baixo limite de solubilidade na maior parte dos metais e em razão disso forma boretos metálicos tipo  $M_xB_y$ , em camadas monofásicas ou polifásicas [61]. Os boretos dos metais refratários e de transição são caracterizados por sua elevada dureza, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Dureza da camada de boretos formada em diferentes metais

<b>Metal-base</b>	<b>Boretos formados</b>	<b>Dureza da Camada (HV)</b>
<b>Fe</b>	FeB	1900 – 2100
	Fe <sub>2</sub> B	1800 – 2000
<b>Co</b>	CoB	1850
	Co <sub>2</sub> B	1500 – 1600
<b>Ni</b>	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600
	Ni <sub>2</sub> B	1500
	Ni <sub>3</sub> B	900
<b>Mo</b>	Mo <sub>2</sub> B	1660
	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2400 – 2700
<b>W</b>	W <sub>2</sub> B	2700
	WB	2700
	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700
<b>Ti</b>	TiB	2500
	TiB <sub>2</sub>	3370
<b>Nb</b>	NbB <sub>2</sub>	2600 – 3000
	NbB <sub>4</sub>	2600 – 3000
<b>Ta</b>	Ta <sub>2</sub> B	3200 – 3500
	TaB <sub>2</sub>	2500
<b>Zr</b>	ZrB <sub>2</sub>	2300 – 2600
	Zr <sub>2</sub> B	2300 – 2600
<b>Re</b>	ReB	2700 – 2900

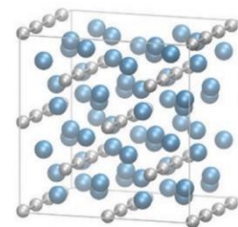
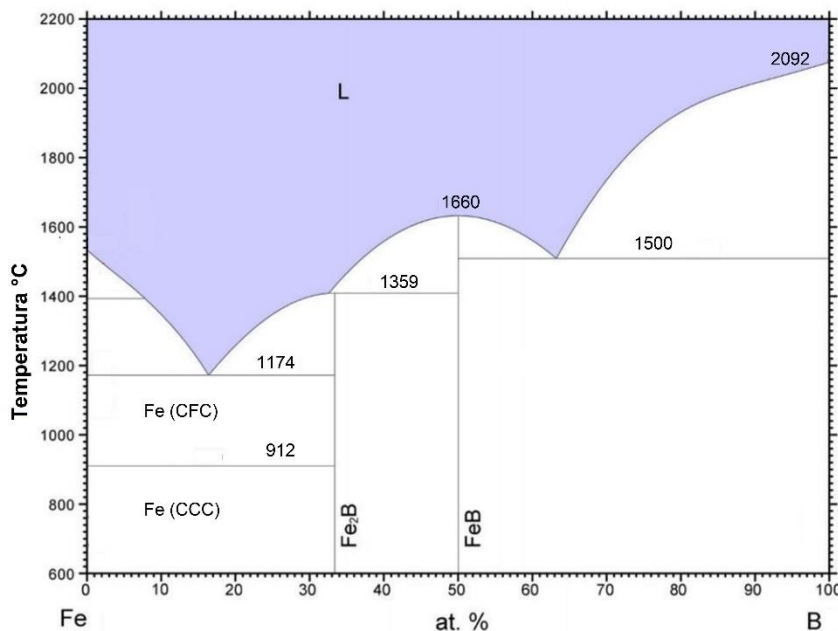
Fonte: adaptação do autor da referência 58

### 3.3.1 Difusão de boro no ferro

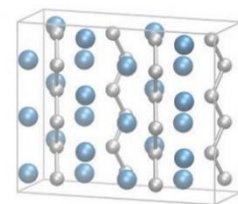
Durante o processo de boretação, átomos de boro são adsorvidos pela superfície e subsequentemente se difundem no ferro com relativa facilidade devido ao seu pequeno raio atômico (0,046 nm).

O limite de solubilidade do boro no ferro é baixo, sendo para o ferro- $\alpha$  de 0,0045%at e para o ferro- $\gamma$  de 0,019%at. Por essa razão, o boro forma boretos de ferro de diversas estequiometrias, como pode ser observado no Anexo A. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe – B é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama de fases Fe – B



tI12-Fe<sub>2</sub>B



oP8-FeB

Fonte: adaptação do autor das referências 61 – 63

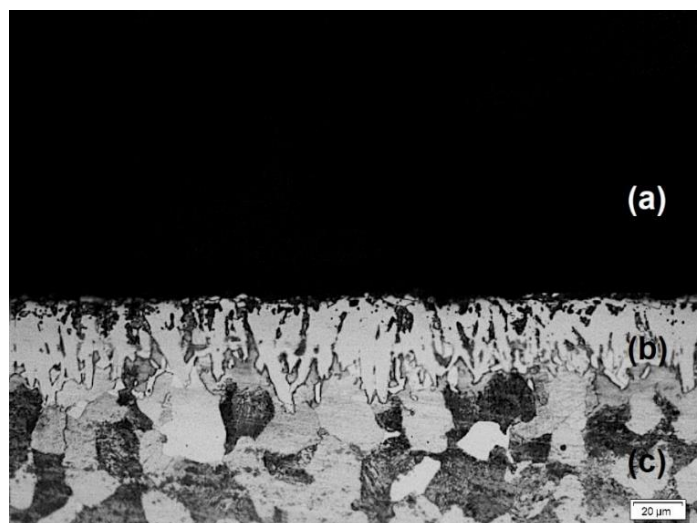


A Figura 6 apresenta juntamente com o diagrama de fases a célula unitária dos boretos mais estáveis do sistema Fe – B, o primeiro de composição Fe – B de 2 : 1 e o segundo de composição de 1 : 1. A fase  $Fe_2B$  corresponde à designação *Strukturbericht* C16, protótipo  $CuAl_2$  e tem estrutura tetragonal de corpo centrado com  $a = 0,5109$  nm;  $c = 0,4249$  nm e  $c/a = 0,832$ , 12 átomos na célula unitária, grupo espacial  $I4 / mcm$  (# 140) e símbolo de Pearson  $tI12$  [64 – 66].

A fase  $FeB$  corresponde à designação *Strukturbericht* B27, protótipo  $FeB$ , tem estrutura cristalográfica ortorrômbica com  $a = 0,551$  nm;  $b = 0,295$  nm e  $c = 0,406$  nm, 8 átomos célula unitária, grupo espacial  $Pnma$  (# 62) e símbolo de Pearson  $oP8$  [64 – 66].

A difusão do boro no ferro resulta na formação de uma camada das fases  $Fe_2B$  e  $FeB$ , que recobre toda a superfície. A camada de  $Fe_2B$  apresenta morfologia de ‘dente de serra’, como pode ser observado na Figura 6. Essa estrutura de ‘dente de serra’ é desejável em muitos casos, pois melhora a aderência mecânica na interface  $Fe_2B$  / substrato.

Figura 6 – Seção transversal de um aço AISI 1045 boretado a  $840^\circ C$  por 4h. (a) Resina; (b) Camada de boretos; (c) Camada de difusão

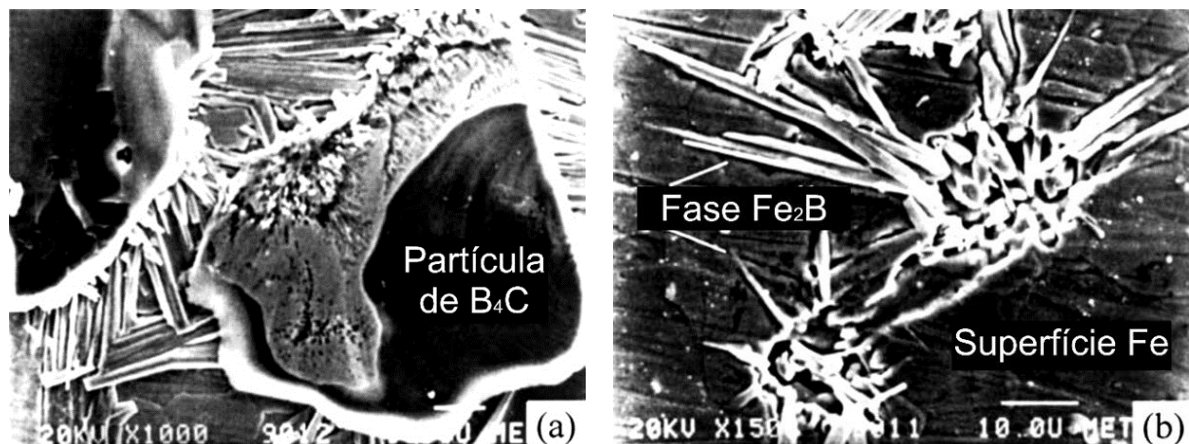


Fonte: do próprio autor

A nucleação dos primeiros sítios da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  no substrato é função da oferta de boro nascente do meio para a superfície metálica e tende a ocorrer preferencialmente em regiões energeticamente favoráveis, como macro defeitos superficiais e micro defeitos de lacunas no reticulado, e nos contornos de grãos.

O mecanismo de nucleação e crescimento da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  no ferro, a partir de um meio boretante composto de  $\text{B}_4\text{C}$  foi investigado sob condições controladas, com baixo potencial de boretação do meio, de modo a permitir observar as primeiras etapas do processo [67]. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas na superfície de corpos de prova de ferro são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Corpos de prova de ferro boretados a  $850^\circ\text{C}$ , 1h. (a) Imagem de MEV da superfície, partículas de  $\text{B}_4\text{C}$  (áreas escuras) e fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; (b) Detalhe da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  mostrada em (a) após a remoção do  $\text{B}_4\text{C}$ .



Fonte: adaptação do autor da referência 67

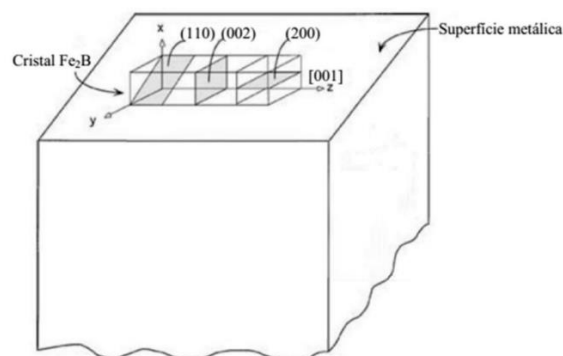
O mecanismo de difusão do boro no ferro foi descrito como iniciando com a nucleação na superfície dos primeiros sítios da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a partir do boro transferido do  $\text{B}_4\text{C}$  e seguindo com o crescimento dessa fase em direções radiais em relação às partículas de  $\text{B}_4\text{C}$ , ou seja, paralelo à superfície do ferro [67]. Esse mecanismo depende implicitamente das seguintes premissas:

- i. A fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  encontra menor resistência para crescimento na superfície, pois as tensões decorrentes do aumento de volume associado à transformação de Fe em  $\text{Fe}_2\text{B}$ , que são da ordem de 16%, são menores na superfície;
- ii. As reações de difusão ocorrem somente no estado sólido, ou seja, B ativo é fornecido somente através do contato entre a superfície do metal com as partículas de  $\text{B}_4\text{C}$ ;
- iii. A fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  cresce preferencialmente ao longo da direção cristalográfica  $[001]$ , ou seja, a direção que tem a menor distância entre átomos de boro vizinhos e, conseqüentemente, constitui o caminho mais fácil para a difusão do boro na rede tetragonal de corpo centrado da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Martini, Palombarini e Carbuicchio [67] realizaram ainda análises de fases por difração de raios X (DRX) e obtiveram para as fases iniciais do processo um mapeamento da superfície que mostrou a presença na camada de boretos de zonas ricas em cristais  $\text{Fe}_2\text{B}$  nos planos (110), (002) ou (200), assumindo orientações que podem mudar como consequência de diferenças locais na acomodação do crescimento desta fase no reticulado do metal subjacente.

A Figura 8 mostra a direção preferencial dos cristais de  $\text{Fe}_2\text{B}$  com seus eixos  $[001]$  paralelos à superfície externa e os planos principais (110), (002) e (200).

Figura 8 – Representação esquemática da nucleação da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$

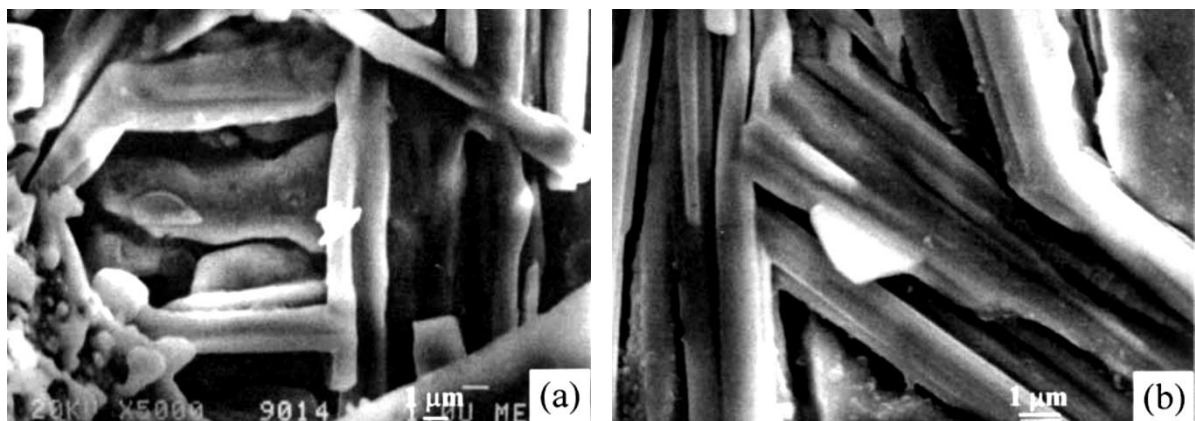


Fonte: adaptação do autor da referência 67

O crescimento de cristais de  $\text{Fe}_2\text{B}$  no interior do substrato, com a continuidade do processo de difusão do boro no ferro, foi observado pela análise de outros corpos de prova submetidos a tempos crescentes de boretação. As imagens de MEV e as análises DRX obtidas nesses corpos de prova mostraram que o crescimento da camada de boretos é caracterizado pela transição de uma região externa fina, mecanicamente inconsistente, de cristais  $\text{Fe}_2\text{B}$  que são orientados aleatoriamente ao longo da superfície ou nos planos (110) ou (200), para uma região interna, espessa e compacta de cristais orientados segundo os plano (002) [67].

Como a superfície metálica vai absorvendo mais e mais boro, vão se formando mais cristais  $\text{Fe}_2\text{B}$ , cada um crescendo ao longo de seu eixo [001] e entrando em contato com outros cristais adjacentes não paralelos, o que provoca o surgimento de tensões mecânicas [67]. O efeito desses obstáculos ao crescimento é a mudança de direção, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Corpos de prova de ferro boretados a  $850^\circ\text{C}$ , 1h. (a) Imagem de MEV da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  logo abaixo da superfície; (b) Detalhe de (a)



Fonte: adaptação do autor da referência 67

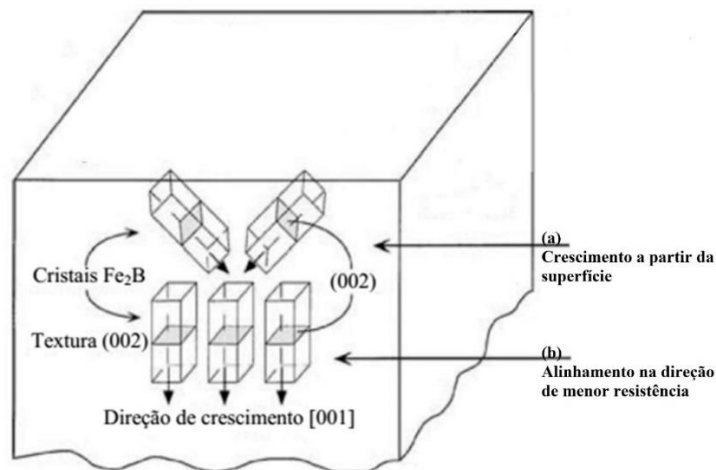
As tensões decorrentes do crescimento da camada fazem com que com um número crescente de cristais seja forçado para dentro do metal, isto é, com o seu eixo [001] de crescimento mais fácil não paralelo à superfície. O crescimento da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  em forma de agulhas em direção ao núcleo do metal é favorecido em razão da

diminuição da quantidade de boro consumida pelos cristais que crescem na superfície do metal, com isso tornando maior a disponibilidade de átomos de boro para difundir nas pontas das agulhas [67].

Durante esta etapa de crescimento da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  em agulhas que vão crescendo em diferentes direções e se afastando da superfície, o caminho de crescimento das agulhas de fases  $\text{Fe}_2\text{B}$  vai provocando o contato de umas com as outras e como consequência, um número crescente de cristais é forçado a crescer ao longo do percurso de menor resistência, ou seja, elas vão alinhando seu eixo na direção [001] [67].

Este estágio de crescimento da camada, em que todas as agulhas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  tendem a crescer perpendicularmente à superfície externa ao longo da direção [001] é esquematicamente apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática de formação da camada de boretos



Fonte: adaptação do autor da referência 67

O processo de difusão do boro no ferro e a formação de uma camada monofásica de boretos de ferro  $\text{Fe}_2\text{B}$ , conforme o mecanismo descrito até aqui, explica adequadamente a orientação cristalográfica preferencial nos planos (002) que é

observada nas análises de DRX e igualmente a morfologia em ‘dentes de serra’ que a camada de boretos apresenta no ferro.

A difusão de maior quantidade de boro, a partir de meios de elevado potencial de boretação resulta na formação da fase FeB, que é mais rica em boro, e se forma em uma região mais externa, sobre a camada de Fe<sub>2</sub>B existente.

A presença de cristais FeB com orientações predominantes distintas entre as regiões mais externas e mais internas das fases FeB formadas, com cristais FeB mais externos orientados cristalograficamente de modo não coerente com o substrato de Fe<sub>2</sub>B logo abaixo e com cristais FeB em regiões mais internas da camada, em que a fase FeB é proveniente da transformação de regiões de cristais Fe<sub>2</sub>B mais compactados, orientados segundo os mesmos planos (002) predominantes da fase Fe<sub>2</sub>B, demonstra que o crescimento da fase FeB ocorre a partir da transformação de cristais Fe<sub>2</sub>B em FeB [67].

Essa transformação de cristais Fe<sub>2</sub>B em FeB é acompanhada de alterações volumétricas que decorrem de mudanças da microestrutura, que vai de tetragonal de corpo centrado do cristal Fe<sub>2</sub>B para ortorrômbica do cristal FeB. As distorções no reticulado que essa alteração cristalográfica acarreta geram um campo de tensões entre as fases Fe<sub>2</sub>B e FeB que é indesejável do ponto de vista de resistência mecânica da camada. As tensões decorrentes da variação volumétrica entre as fases FeB e Fe<sub>2</sub>B são agravadas pela significativa diferença entre os coeficientes de dilatação térmica dessas fases, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Coeficiente de dilatação térmica dos boretos de ferro

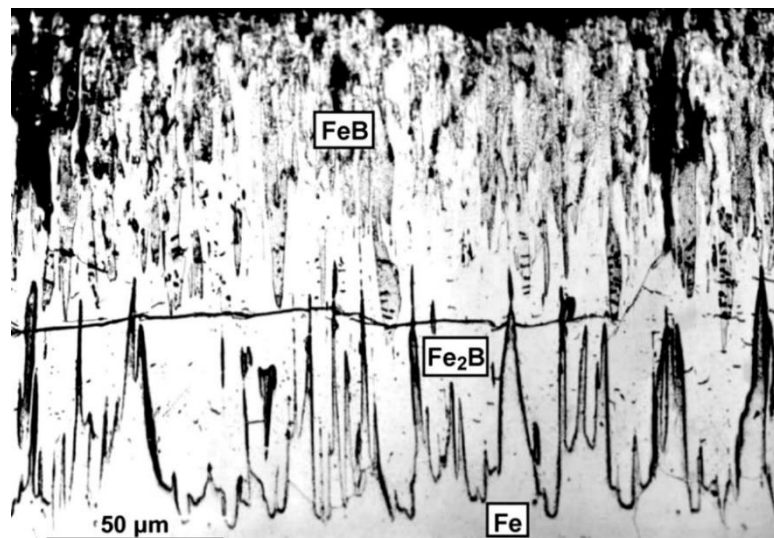
<b>Fase cristalográfica</b>	<b>Coeficiente de dilatação térmica (<math>\alpha</math>)</b>
<b>FeB</b>	$23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	$7,85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Fonte: adaptação do autor da referência 68

O efeito dessas diferenças no coeficiente de dilatação térmica se observa de modo acentuado durante a etapa de resfriamento após a boretação, tensionando adicionalmente camada até a superação do limite local de resistência e consequente nucleação de trincas no interior da camada.

A Figura 11 apresenta um exemplo deste efeito, para amostras de ferro boretadas a 850°C por 15h. O tempo de patamar de boretação relativamente longo foi escolhido de modo a exacerbar o efeito da camada bifásica FeB / Fe<sub>2</sub>B, e pode ser observada a morfologia colunar das fases sobrepostas e a propagação da trinca ao longo da interface das fases FeB e Fe<sub>2</sub>B [67].

Figura 11 – Seção transversal de camada de FeB – Fe<sub>2</sub>B em ferro



Fonte: adaptação do autor da referência 67

A formação da fase FeB é indesejável, como se conclui, e deve ser evitada com a escolha de parâmetros de processo de boretação como temperatura, tempo de tratamento e potencial de boro do meio adequados para os diferentes metais e ligas a serem tratados.

### 3.3.2 Processos de boretação

A boretação pode ser realizada através de distintos processos, sendo a seleção determinada por questões técnicas e econômicas. Os aços, por exemplo, são tipicamente boretados em granulados, pastas ou sais fundidos, métodos que requerem equipamentos relativamente simples. Os metais refratários, o titânio, o níquel e o cobalto, por outro lado, requerem equipamentos mais complexos para a boretação, como fornos à vácuo ou de atmosfera controlada com misturas específicas de gases como  $H_2$  e  $BCl_3$ , pois os ativadores presentes no granulado ou nos sais fundidos de boretação oxidam o substrato metálico, gerando porosidade e perda de propriedades da camada de boretos [7].

#### 3.3.2.1 Boretação em granulados

A boretação em granulados é o método mais difundido devido a sua simplicidade e boa relação custo-benefício. O processo consiste em envolver o metal ou liga em uma mistura de sais compostos a base de boro, um ativador e um diluente. Os compostos mais comumente utilizados são [57]:

- Fonte de boro: carbetto de boro ( $B_4C$ ), ferro-boro e boro amorfo
- Ativador:  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $(NH_4)_3BF_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaF_2$  e  $Na_2B_4O_7$
- Diluente:  $SiC$ ,  $Al_2O_3$

A mistura de sais para boretação mais comumente empregada para o tratamento de aços carbono e baixa liga é comercializada com a marca EKABOR 2 e consiste de 5% $B_4C$ , 5% $KBF_4$  e 90% $SiC$  [68 – 72].

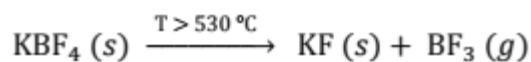
O processo parte da colocação dos metais, bem limpos, em uma caixa resistente ao calor, onde são envolvidos no granulado boretante. A caixa é selada com uma tampa e colocada no forno, para o aquecimento até a temperatura de boretação



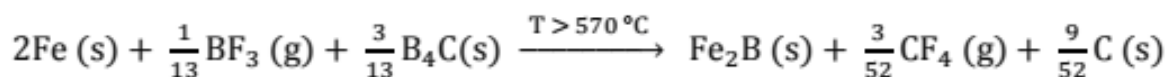
predefinida. As peças são mantidas em temperatura por um determinado período de tempo, que varia com o tipo de metal ou liga em processamento [68 – 72].

Posteriormente, a temperatura no forno é baixada até a temperatura ambiente, quando então a caixa é removida. Para evitar o efeito adverso do oxigênio sobre o boro, o processo deve ser realizado sob atmosfera de gás protetor, como Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou uma mistura desses gases. Essa atmosfera de gás protetor deve ser mantida durante todo o tempo de boretação e até que a temperatura durante o resfriamento atinja 300°C. Com isso, é possível reutilizar a mistura de pós por cerca de 5 a 6 vezes, sempre com a introdução de 20 a 50% de nova mistura ao pó [72].

A boretação se inicia com a nucleação de boretos de ferro na superfície, e com a utilização do granulado EKABOR 2, ocorre a partir da dissociação do ativador fluorborato de potássio a partir de 530°C, liberando trifluoreto de boro no estado gasoso conforme a reação [73]:

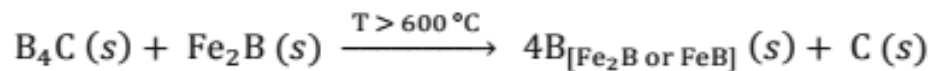


O trifluoreto de boro formado reage com o carboneto de boro na superfície do aço e libera o boro para se combinar com o ferro, formando boreto de ferro, conforme a reação [73]:



A função do ativador fluorborato de potássio (KBF<sub>4</sub>) é prejudicada pela presença de oxigênio, que forma fluoreto de oxigênio e boro (O<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>), e com isso reduz a disponibilidade do gás BF<sub>3</sub> para a reação de decomposição do B<sub>4</sub>C, reduzindo a oferta de boro para o substrato de ferro. Por essa razão, o processo de boretação em granulados é realizado sempre sob atmosfera inerte [72].

O crescimento da camada de boretos de ferro segue a partir da reação do carboneto de boro com os boretos de ferro já formados na superfície, segundo a reação [73]:



A oferta de boro na mistura boretante determina a composição da camada de boretos. Concentrações elevadas de carbeto de boro no meio boretante promovem a formação da fase FeB na superfície, que é indesejada, por isso a concentração de carbeto de boro é mantida relativamente baixa. Para tanto, o carbeto de silício é adicionado à mistura boretante e além de reduzir a atividade do boro na superfície diluindo o carbeto de boro presente, o carbeto de silício tem a função de facilitar a limpeza da superfície após o tratamento [72 – 73].

### 3.3.2.2 Boretação com pasta

A boretação em pasta é um método relativamente bem difundido para o tratamento de regiões específicas, obtendo-se o efeito de endurecimento superficial localizado. Peças de grande porte são boretadas em pasta em razão da simplicidade de aplicação e da menor sensibilidade à presença de oxigênio que as pastas de boretação apresentam devido a sua formulação [57].

As pastas de boretação consistem tipicamente de 55% de  $\text{B}_4\text{C}$ , pó com tamanho de grão de 200 a 240  $\mu\text{m}$  e 45% de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), ou alternativamente a mistura tradicional de boro EKABOR com aglutinante, como por exemplo, nitrocelulose, acetato de butilo, metilcelulose ou silicato etil-hidrolisado [74].

O processo de aplicação da pasta é bastante variado, ou seja, é possível mergulhar, pincelar ou pulverizar o material até que a camada aplicada de pasta tenha uma espessura de cerca de 1 a 2 mm. O material da pasta, quando seco, é aquecido sob a atmosfera de gás protetor. Após o tratamento, a pasta de boretação é removida através de limpeza mecânica e lavagem [74].

### 3.3.2.3 Boretação em banhos de sais

O processo de boretação em banhos de sais é realizado utilizando-se sais à base de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), que fundem com ou sem eletrólise a temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$ . O processo é adequado para boretar formas complexas, mas com a ressalva que os choques térmicos de imersão e remoção do banho podem provocar deformação e distorção [7].

A boretação em banhos de sais é usualmente um processo de custo elevado, pois o processo não permite automação e envolve a recarga frequente de sal novo para manter a viscosidade do banho líquido, que se altera com o uso e com o sal que é arrastado com as peças tratadas. O método também é ambientalmente agressivo, devido a formação de fumos que são corrosivos [7].

Os processos mais comuns são:

- Boretação em banhos de sais: o banho de sal mais comum é composto 30% bórax e 70%  $\text{B}_4\text{C}$ , sendo o controle e correção do banho realizado através da substituição de até 20% de  $\text{B}_4\text{C}$  por ferro-alumínio. Para as ligas de níquel, o banho é composto por 74% de  $\text{KBF}_4$  e 25% de  $\text{KF}$ , operando a temperaturas de até  $670^\circ\text{C}$  [75].
- Boretação eletrolítica em banhos de sais: o material a ser boretado é o cátodo e para ânodo é mergulhada uma barra de grafite no banho de sal, composto de bórax fundido a  $940^\circ\text{C}$ , e por eles passa uma corrente de 0,15 A/cm. No estado líquido, o bórax é decomposto em íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e tetraborato ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ). A reação é a seguinte [76]:



#### 3.3.2.4 Boretação a gás

O processo de boretação a gás é baseado na utilização de gases ofertantes de boro, como o diborano ( $B_2H_6$ ) ou cloreto de boro ( $BCl_3$ ). Este processo é pouco difundido na indústria porque esses gases são tóxicos e explosivos. Misturas de gases  $BCl_3-H_2$  têm sido utilizadas para reduzir a concentração de  $BCl_3$ , que causa corrosão no substrato e prejudica a adesão das camadas. Misturas de gases diluídas (1:15) de  $BCl_3-H_2$  são comumente utilizadas em temperaturas entre 700 e 900°C e pressão de cerca de 67 kPa. Além da diluição do  $BCl_3$  com  $H_2$ , o próprio  $H_2$  é diluído com  $N_2$ , na proporção de 3:1 (75% de  $N_2$  e 25% de  $H_2$ ), de forma a reduzir a dissociação de  $BCl_3$ , reduzindo a formação de  $FeB$  e  $FeCl_3$  que é altamente corrosivo [77].

#### 3.3.2.5 Boretação a plasma

A boretação a plasma é utilizada nos metais refratários devido à elevada eficiência na deposição da camada de boretos, que é maior do que a obtida nos processos convencionais de boretação em granulados. O processo é realizado a baixas temperaturas, da ordem de 600°C, que são inviáveis para outros métodos de boretação. Os tempos de processo são relativamente curtos, de modo que os consumos de energia e gás são pequenos [78].

O processo de boretação a plasma ainda não encontra emprego na indústria em razão dos mesmos problemas que envolvem o processo de boretação a gás, ou seja, a utilização de gases explosivos e corrosivos. As misturas de gases mais comuns são as de  $B_2H_6-H_2$  e  $BCl_3-H_2-Ar$ , sendo que o uso desta última tem ganho preferência em razão do melhor controle de concentração de  $BCl_3$  que a adição de  $Ar$  permite. Também reduz a tensão de descarga e aumenta a dureza da camada de boretos formada [78]

### 3.3.2.6 Boretação em leito fluidizado

O processo de boretação em leito fluidizado é uma inovação recente nos métodos de boretação. Os materiais do leito, o carboneto de silício de grão grosso e a mistura de pós boretantes permitem uma mais rápida transferência de calor e por eles circulam os gases  $N_2-H_2$  de modo a evitar a presença de  $O_2$ . A alta taxa de aquecimento e a alta taxa de fluxo tornam o processo de boretação rápido, reduzindo assim o tempo de tratamento. Devido à uniformidade de temperatura, o processo tem boa reprodutibilidade e é indicado para a produção em série de peças com boas tolerâncias e acabamento uniforme. No entanto, a principal desvantagem dessa técnica é a presença de compostos de flúor nos gases de escape, exigindo com isso absorventes (por exemplo a base de  $CaCO_3$ ) para a sua completa eliminação [79].

### 3.3.2.7 Boretação multicomponentes

O processo de boretação multicomponentes combina a difusão de boro com um ou mais elemento (s) metálico (s), incluindo alumínio, cromo, vanádio e silício, na superfície do substrato. A boretação multicomponente pode ser realizada de diversas formas, como boretação e metalização simultâneas; boretação seguida de metalização e metalização seguida de boretação [80].

A difusão de boro combinada com outros elementos apresenta diversas vantagens:

- Boroaluminização: a camada formada aumenta a resistência ao desgaste e corrosão, especialmente em ambientes úmidos;
- Borossiliconização: as fases de ferro e silício formadas na superfície da camada de boretos aumentam a resistência à corrosão e à fadiga;
- Borocromeação: camada uniforme formada tem elevada resistência ao desgaste e à oxidação;

- Borovanadização: camada dúctil com elevada dureza (3000 HV), o que reduz a tendência ao deslocamento sob cargas de impacto.

### **3.4 PROPRIEDADES DOS AÇOS BORETADOS**

Após o processo de boretação, os aços apresentam propriedades desejáveis na superfície, como por exemplo o aumento da resistência ao desgaste e da resistência à corrosão.

#### **3.4.1 Tenacidade**

A tenacidade de um aço boretado depende da morfologia e espessura da camada de boretos, e em menor escala, da composição química do metal base. A camada de boretos apresenta boa ancoragem, o que garante que, sob carga, o deslocamento ou descamação não aconteçam. Submetidas a testes de flexão, corpos de prova boretados com camada de 150-200  $\mu\text{m}$  apresentam alongamento de 4% sem trincas [56 – 58].

#### **3.4.2 Resistência ao desgaste adesivo**

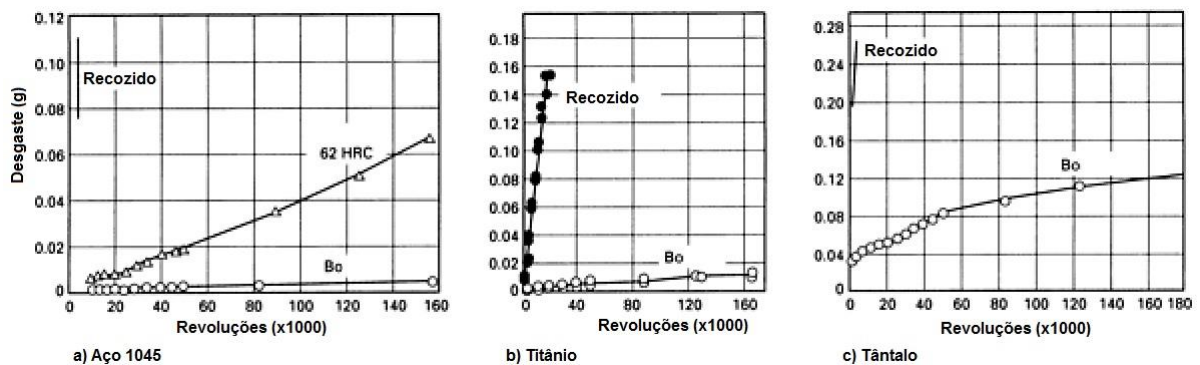
As superfícies boretadas não apresentam desgaste superficial, além de ter pouca tendência ao caldeamento a frio. Conseqüentemente, a boretação é muito empregada para o endurecimento superficial de ferramentas para trabalho a frio,

permitindo eliminar o uso de lubrificantes para processos com temperatura de trabalho limitada a 300°C [56 – 58].

### 3.4.3 Resistência ao desgaste abrasivo

A elevada dureza das camadas proporciona uma alta resistência ao desgaste. Resultados de testes de desgaste de camadas boretadas são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Desgaste superficial segundo ensaio Faville para diferentes materiais boretados. (a) Aço 1045, (b) Titânio e (c) Tântalo

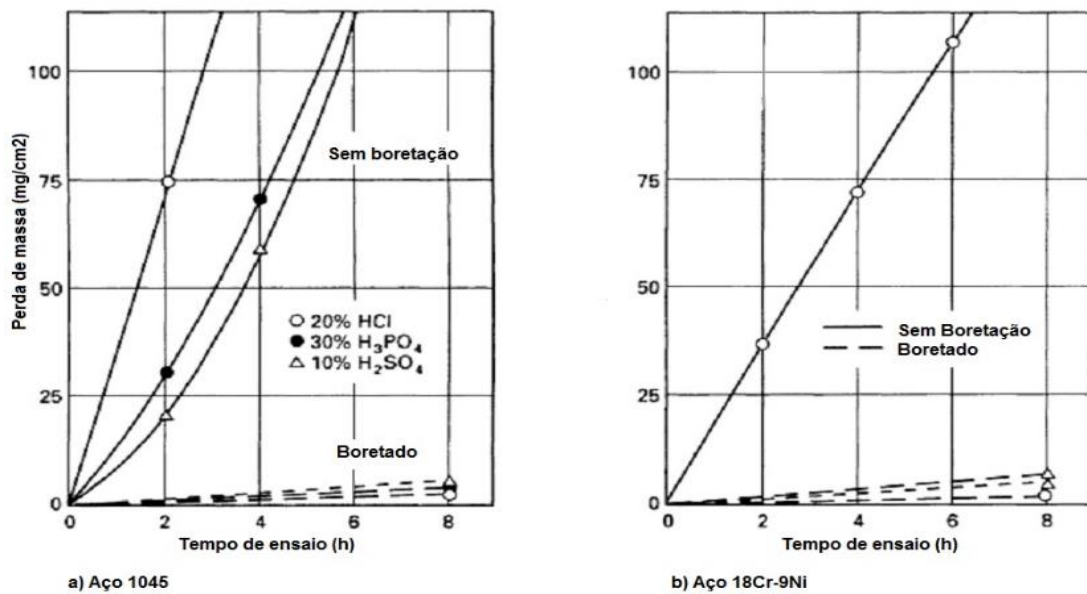


Fonte: adaptação do autor da referência 58

### 3.4.4 Resistência à corrosão em meios ácidos

A boretção aumenta a resistência à corrosão em HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de aços carbono e baixa liga, bem como no aço inoxidável austenítico sob HCl como descrito na Figura 13.

Figura 13 – Resistência à corrosão de materiais boretados. (a) Aço 1045 e (b) Aço 18Cr-9Ni



Fonte: adaptação do autor da referência 72

### 3.4.5 Vantagens e desvantagens da boretação

As vantagens da boretação são resumidamente apresentadas a seguir [56 – 58]:

- A dureza das camadas boretadas nos aços é maior do que em qualquer outro tratamento termo-químico;
- A dureza superficial dos aços boretados se mantém a elevadas temperaturas;
- A combinação de elevada dureza superficial e baixo coeficiente de atrito superficial dos aços boretados resulta em excelentes propriedades de desgaste adesivo, abrasivo, por tribo-oxidação e fadiga superficial;



- As superfícies de metais ferrosos boretados apresentam elevada resistência à erosão por ácidos diluídos e em meios alcalinos;
- As superfícies boretadas têm moderada resistência à oxidação até 850°C;
- As superfícies boretadas aumentam a resistência à corrosão em aplicações com metais fundidos;
- O processo pode ser aplicado a uma ampla variedade de metais e ligas;

As principais desvantagens da boretação são as seguintes [56 – 58]:

- O processo é realizado a temperaturas de austenitização para os aços, o que obriga muitas vezes um processo adicional de têmpera após boretação, aumentando o risco de trincas e distorções;
- O processo é pouco flexível e intensivo em mão-de-obra, sendo portanto, menos rentável do que outros tratamentos termoquímicos;
- A espessura da camada de boretos não pode ser precisamente controlada, pois depende da composição química do substrato e da oferta inicial de boro do meio;
- A boretação usualmente provoca aumento da rugosidade superficial, o que em muitas aplicações exige a remoção de parte da camada de boretos, através do polimento com diamante, processo relativamente caro. A retífica convencional não pode ser utilizada porque pode causar a fratura da camada.

### 3.5 RECENTES DESENVOLVIMENTOS DA BORETAÇÃO

Para muitos materiais, a exposição prolongada às temperaturas de boretação é indesejável. Nos aços, por exemplo, a boretação provoca a decomposição da estrutura martensítica, gerando a necessidade de realização de novo processo de têmpera. Nas ligas de níquel, promove a precipitação de fases que causam efeitos deletérios sobre a resistência à corrosão e nas ligas de titânio, a temperatura de boretação promove o crescimento de grão com conseqüente redução da resistência mecânica. A busca de maior eficiência na difusão de boro é, por conseqüente, objetivo de diversos estudos.

A pesquisa bibliográfica realizada permitiu encontrar, até o momento, variadas técnicas com foco na eficiência da difusão de boro, sendo algumas das principais apresentadas a seguir:

- Gas: a formação de um gás boretante a partir do aquecimento a 900°C dos agentes de boretação  $B_4C$  e  $KBF_4$  resultou na formação de uma camada de 20  $\mu m$  em um aço com 0,45%C tratado a temperatura de 760°C [81];
- Plasma: um plasma formado a partir dos gases Ar foi utilizado para boretar a baixa temperatura, 750°C, o aço para rolamentos DIN 100Cr6 (~AISI 52100) com uma mistura de gases boretantes composta de  $H_2$  e  $H_2BF_3$  possibilitou a obtenção de camada de boretos de 16  $\mu m$  [78];
- Fusão parcial da superfície: processos de rápido aquecimento com fusão superficial a arco voltaico ou laser são empregados para obter camadas espessas de boretos de ferro sem aquecimento e alteração das propriedades do substrato metálico [82, 83];
- Banhos de sais eletrolíticos: misturas de sais à base de borax fundido têm sido empregadas na boretação eletrolítica para a obtenção de camadas espessas de boretos em tempos relativamente curtos. Resultados têm sido reportados de camadas de 80  $\mu m$  de espessura obtidas em apenas 15 minutos de processo a 950°C, o que minimiza as alterações estruturais do substrato [84, 85];

- Adição de elementos terras raras: misturas de granulados de ferro-boro e ferro-cromo com cloreto de lantânio foram empregadas para a boretação de um aço com 0,45%C com resultados de profundidade de camada relativamente modestos, de 23  $\mu\text{m}$ , na temperatura de 650°C mantida por 6h [86].

O processo de boretação com elementos terras raras tem sido estudado com interesse devido à possibilidade de combinação das características desses elementos nas camadas superficiais formadas resultando em possíveis ganhos de propriedades mecânicas.

### 3.6 OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

A IUPAC<sup>1</sup> define a utilização do termo “terras raras” para o conjunto de elementos formado pelo escândio, ítrio e toda a série dos lantanídeos, denominação adotada em razão da semelhança das propriedades físico-químicas desses elementos entre si e também pelo fato de se encontrarem presentes na natureza quase sempre nos mesmos minérios [87].

A Figura 14 apresenta os elementos terras raras na Tabela Periódica.

---

<sup>1</sup> A IUPAC é a autoridade universalmente reconhecida em nomenclatura e terminologia química, desenvolvendo recomendações para estabelecer nomenclatura e terminologia não ambígua, uniforme e consistente na área de Química

Figura 14 – Os elementos terras raras na Tabela Periódica

A tabela periódica completa com os elementos terras raras (Lantanídeos e Actínídeos) destacados em amarelo. Os elementos destacados são: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Prométeo (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Dísproso (Dy), Hólmio (Ho), Erbio (Er), Túlio (Tm), Itárbio (Yb) e Lutécio (Lu) na linha dos Lantanídeos; e Actínio (Ac), Tório (Th), Protactínio (Pa), Urânio (U), Neptúlio (Np), Plutónio (Pu), Amérgio (Am), Cúrio (Cm), Berquélio (Bk), Califórnia (Cf), Eiseínio (Es), Fermio (Fm), Mendelevio (Md), Nobelio (No) e Lawrêncio (Lr) na linha dos Actínídeos.

Fonte: referência 88

O nome "terras raras" é decorrente da história do descobrimento desses elementos, sendo o termo "terra" a denominação comum no século XVIII para os óxidos, geralmente metálicos. O adjetivo "raro" utilizado para descrevê-los desde sua descoberta pois até então esses elementos não haviam sido identificados em nenhuma outra parte da Terra [89].

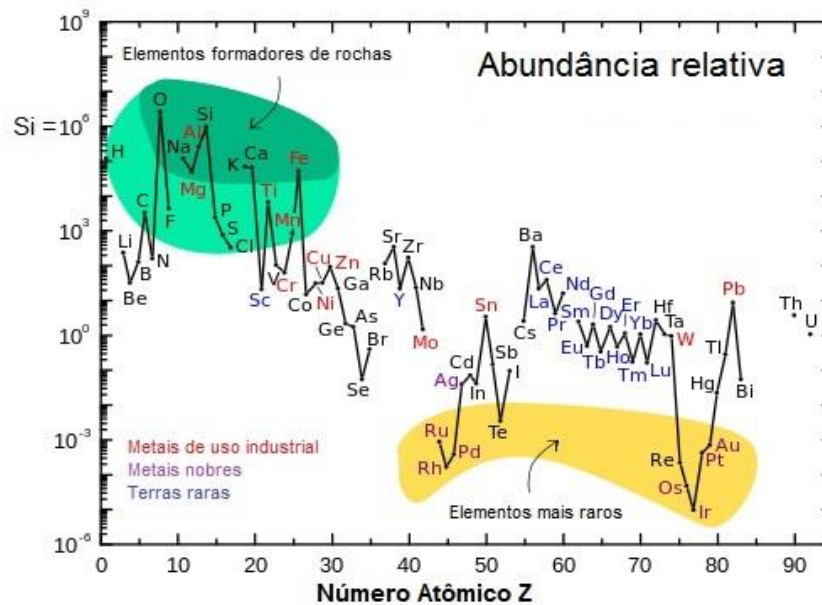
Os elementos terras raras não são escassos, embora não sejam abundantes. A escassez ou abundância relativa de elementos químicos na Terra é estimada de diferentes modos<sup>2</sup> e inexistente uma classificação definitiva. A primeira publicação organizada de abundância de elementos químicos foi realizada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), em 1889 [90].

Um levantamento bibliográfico sobre abundância relativa dos elementos químicos revela a existência de inúmeras classificações, organizadas com base em amostragens geográficas e metodologias distintas entre si. Uma análise comparativa

<sup>2</sup> As primeiras pesquisas utilizavam somente amostras coletadas na Terra. Mais tarde, passaram a ser utilizados também materiais coletados de meteoritos, pois foi constatado que há uma alta similaridade de composição elementar de um tipo especial de condritos, os chamados condritos de CI, com a composição química de toda a Terra.<sup>149</sup>

da abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre é apresentada na Figura 15, organizada em torno do elemento silício (Si) como referência [91].

Figura 15 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre



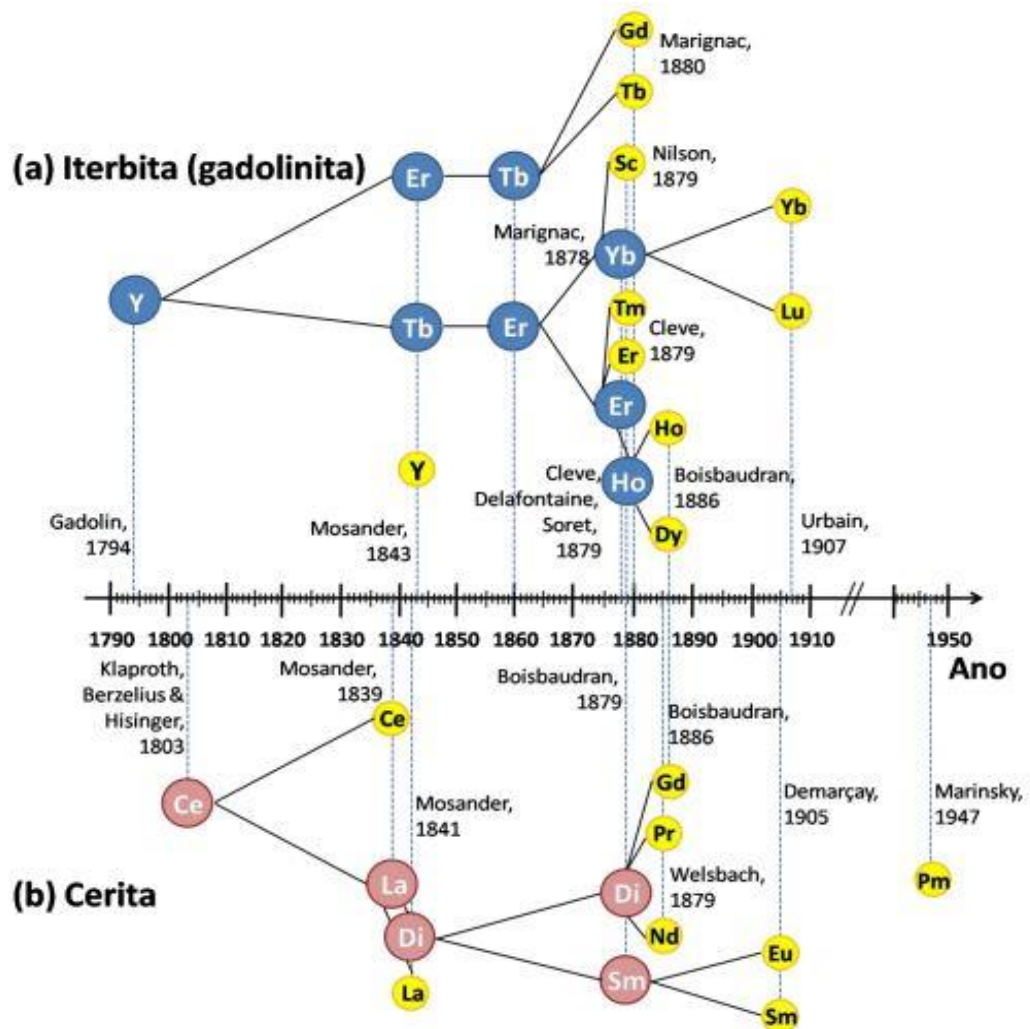
Fonte: adaptação do autor da referência 91

A relativa abundância de alguns elementos terras raras, quando comparados, por exemplo, com o ouro ou a prata, não é suficiente para uma real avaliação de sua disponibilidade. Os elementos químicos não ocorrem na natureza na forma pura ou elementar, mas quase sempre como um constituinte entre muitos outros elementos dentro de um mineral, cuja exploração nem sempre é viável. O grau de enriquecimento de um mineral com elementos terras raras, por exemplo, ou a presença no minério de elementos radioativos podem ser, em inúmeros casos, barreiras econômicas e/ou ambientais intransponíveis à mineração [90].

### 3.6.1 Descoberta e classificação

A história do descobrimento dos elementos terras raras é descrita por vários autores [89, 90], sendo os marcos principais resumidamente apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Histórico de descoberta dos elementos terras raras



Fonte: referência 89

A descoberta de todos os 17 elementos terras raras levou mais de 150 anos, sendo que o primeiro uso importante surgiu somente quase um século após a primeira descoberta, quando em fins do século XIX, Carl Auer von Welsbach, químico austríaco que investigava o espectro de luz emitido pelos elementos terras raras, criou uma aplicação para emissão de luz a partir do emprego de sais de terras raras impregnados em malhas de tecido [90].

Esses tecidos ficaram conhecidos no Brasil como camisa de lampião a gás e eram dispositivos montados para gerar luz branca brilhante quando aquecidos por uma chama. Seu emprego foi extensivo nas principais cidades da Europa e das Américas desde final do século XIX e ainda atualmente é utilizado em lanternas portáteis para acampamento.

As matérias-primas utilizadas eram as areias monazíticas das costas brasileiras, retiradas em operações de lavra sem regulamentos ambientais adequados. Inicialmente eram utilizados sais de lantânio, que mais tarde foram substituídos por óxido de tório com cerca de 1% de cério para as lâmpadas [89], elementos obtidos por meio de cristalização fracionada. Atualmente, a utilização de tório encontra restrições em vários países, em razão da radiatividade de seus subprodutos [92].

A areia monazítica brasileira é rica em cério e mesmo com a utilização para as lâmpadas restava ainda muito cério como subproduto. Em busca de um emprego para esse elemento, von Welsbach percebeu que uma liga de cério e ferro<sup>3</sup> era capaz de produzir faíscas quando atritada com ferro, e com isso introduziu uma nova aplicação. Outros usos do cério datam dessa época, como os vidros com propriedades anti-UV [90].

Os elementos terras raras, para fins de análise, podem ser agrupados de diferentes formas. O USGS toma como base o preenchimento dos orbitais 4f e separa

---

<sup>3</sup> Atualmente, essas ligas de metais com terras raras são denominadas “mischmetal” e apresentam variada composição química como 50%Ce, 45%La e balanço de Nd+Pr. O “mischmetal é muito mole para gerar boas faíscas, por isso se acrescenta Fe e Mg, em ligas com 19%Fe, 38%Ce, 22%La, 4%Nd, 4%Pr e 4%Mg<sup>154</sup>

em elementos terras raras leves (TR) leves e elementos TR pesados. De acordo com essa classificação, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio e gadolínio são elementos TR leves e térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio são elementos TR pesados [93].

Devido a suas propriedades químicas semelhantes, o escândio e o ítrio são geralmente considerados elementos TR, sendo o ítrio classificado como elemento TR pesado por compartilhar propriedades semelhantes com os outros elementos pertencentes aos elementos TR pesados.

O escândio, que não é extraído dos mesmos depósitos de outros elementos TR e o promécio, que não é encontrado na natureza, são elementos agrupados como TR apenas por formalidade. Também deve ser citada a denominação elementos terras raras médias, encontrada em algumas publicações [95, 96].

Neste trabalho, será adotada a denominação de Röhr [97] que classifica os elementos a partir da sua configuração eletrônica em dois conjuntos: o dos elementos TR “céricos” e o dos elementos TR “itéricos”.

A fronteira entre esses dois grupos é estabelecida pelas configurações eletrônicas dos subníveis “f”, nas três configurações mais estáveis: f0 (todos os subníveis “f” desocupados); f7 (metade dos subníveis “f” ocupados) e f14 (todos os subníveis “f” ocupados) [97].

### **3.6.2 Propriedades dos elementos terras raras**

Os elementos terras raras apresentam, como principal característica, uma particular configuração eletrônica, caracterizada pela ocorrência de um subnível mais externo  $6s^2$  sempre preenchido, com a órbita mais interna acomodando o (s) novo (s) elétron (s), o orbital 4f. Com exceção do Cério, Gadolínio e Lutécio (que tem como subnível energético o  $5d^1$ ), todos os outros elementos da série dos lantanídeos apresentam como subnível mais energético o 4f (variando apenas a quantidade de elétrons nesse subnível).



A valência principal e a distribuição eletrônica dos elementos terras raras é resumidamente apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo das propriedades dos elementos TR

	<b>Z</b>	<b>Elemento</b>	<b>Valência</b>	<b>Distribuição eletrônica</b>	
<b>TR Ceríticas</b>	<b>TR Leves</b>	21 Sc Escândio	3	[Ar] 3d1 4s2	
		39 Y Ítrio	3	[Kr] 4d1 5s2	
		57 La Lantânio	3	[Xe] 5d1 6s2	
		58 Ce Cério	3,4	[Xe] 4f1 5d1 6s2	
		59 Pr Praseodímio	3	[Xe] 4f3 6s2	
		60 Nd Neodímio	3	[Xe] 4f4 6s2	
		61 Pm Promécio	3	[Xe] 4f5 6s2	
	62 Sm Samário	2,3	[Xe] 4f6 6s2		
	63 Eu Európio	2,3	[Xe] 4f7 6s2		
	64 Gd Gadolínio	3	[Xe] 4f7 5d1 6s2		
	<b>TR Iteríticas</b>	<b>TR Pesadas</b>	65 Tb Tébrio	3,4	[Xe] 4f9 6s2
			66 Dy Disprósio	3	[Xe] 4f10 6s2
			67 Ho Hólmio	3	[Xe] 4f11 6s2
			68 Er Érbio	3	[Xe] 4f12 6s2
70 Yb Itérbio			2,3	[Xe] 4f14 6s2	
71 Lu Lutécio			3	[Xe] 4f14 5d1 6s2	

Fonte: adaptação do autor da referência 156

A configuração eletrônica dos elementos terras raras, com seu subnível mais externo  $6s^2$  sempre preenchido, resulta em uma “aparência externa” idêntica entre si ou seja, como os orbitais internos não influenciam muito a reatividade química, os elementos dessa série tem propriedades químicas muito semelhantes entre si. O estado de oxidação  $3+$ , por exemplo, é comum a todos os elementos terras raras, como pode ser observado na Tabela 5.

Os estados de oxidação dos elementos terras raras são muito estáveis. A configuração do íon  $La^{3+}$ , por exemplo, é idêntica a do xenon, que é altamente estável. Por isso, não é possível o estado de oxidação  $La^{4+}$ . Do mesmo modo, Gd e Lu também formam apenas íons trivalentes, pois a remoção de três elétrons resulta em uma configuração  $4f^7$  preenchida pela metade, que é estável para o íon  $Gd^{3+}$  e na configuração  $4f^{14}$ , ou seja, orbital completamente preenchido, para os íons  $Lu^{3+}$ .

Para os demais lantanídeos, os estados de oxidação  $2+$  e  $4+$  também ocorrem, como alternativa ao estado de oxidação  $3+$ , que é característico dessa família. Esses estados de oxidação  $2+$  e  $4+$  tem sua ocorrência relacionada com a possibilidade de atingir as configurações  $f^0$ ,  $f^7$  e  $f^{14}$  nesses estados intermediários de oxidação. Assim, por exemplo,  $Ce^{4+}$  e  $Eu^{2+}$  são  $4f^0$  e  $Yb^{2+}$  é  $4f^{14}$ .

As propriedades físicas, contudo, diferem significativamente entre si, pois não são influenciadas por essa configuração eletrônica comum da última camada. Os orbitais  $4f$  incompletos, em particular, conferem propriedades magnéticas extraordinárias, sendo em razão disso os elementos terras raras Nd, Sm, Gd, Dy, Er muito utilizados na fabricação de ímãs permanentes. Além disso, os estados de energia definidos de forma muito precisa de alguns elementos terras raras são utilizados eficazmente na fabricação de lasers [89].

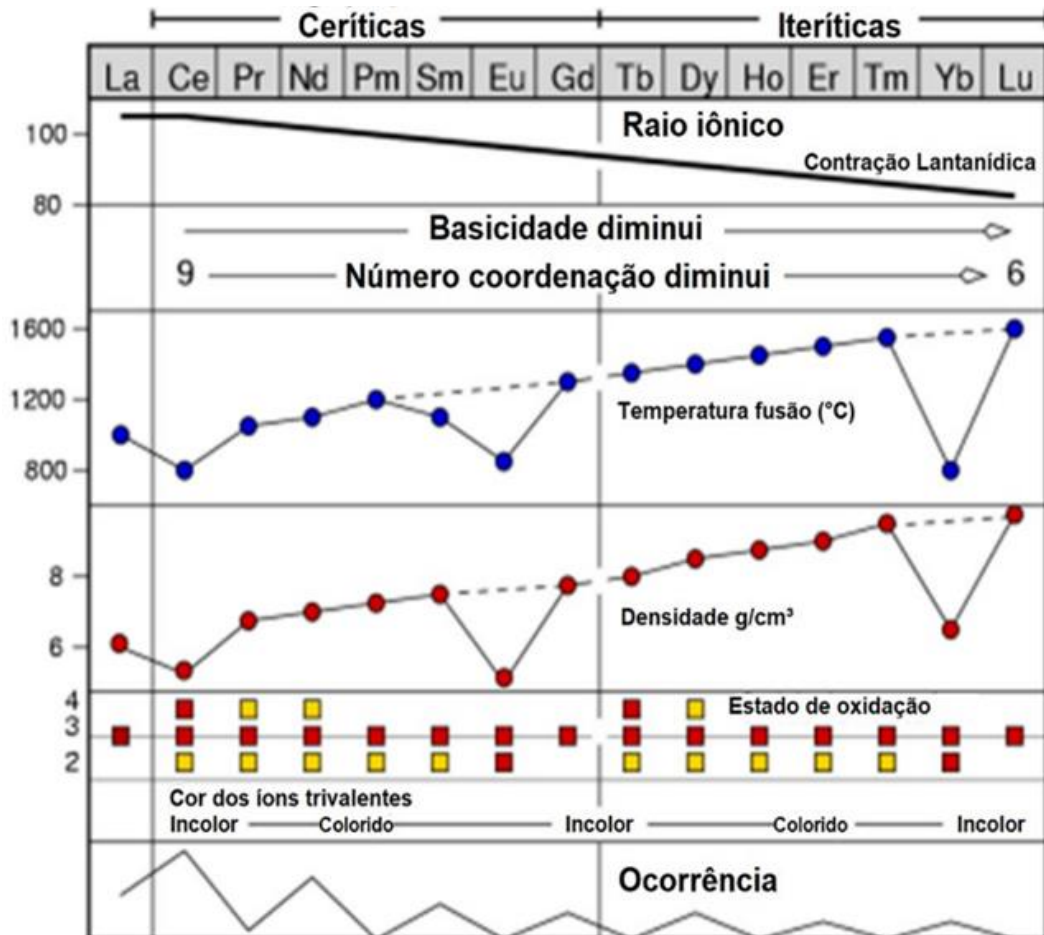
As propriedades físicas são influenciadas, ainda, pelo raio atômico, que diminui ao longo da série de lantanídeos, em um fenômeno denominado “contração lantanídica”. As principais mudanças nas propriedades físicas dos elementos TR, do La para Lu são:

- A basicidade dos íons diminui, ou seja, óxidos e hidróxidos se tornam menos básicos;

- O potencial de ionização aumenta;
- A natureza metálica diminui;
- Aumenta a eletronegatividade;
- Aumenta a tendência para formar compostos complexos.

A Figura 17 apresenta graficamente um resumo das principais propriedades físicas e químicas dos elementos terras raras.

Figura 17 – Propriedades físico-químicas dos elementos TR



Fonte: adaptação do autor da referência 97

O comportamento magnético dos elementos terras raras está relacionado com o preenchimento dos orbitais, ou seja, é determinado pelos arranjos eletrônicos individuais de cada elementos. Assim, se observarmos os elementos situados nos extremos da série dos lantanídeos, o lantânio e o lutécio, veremos que os seus íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  não contêm elétrons desemparelhados e por essa razão não mostram paramagnetismo [98, 99].

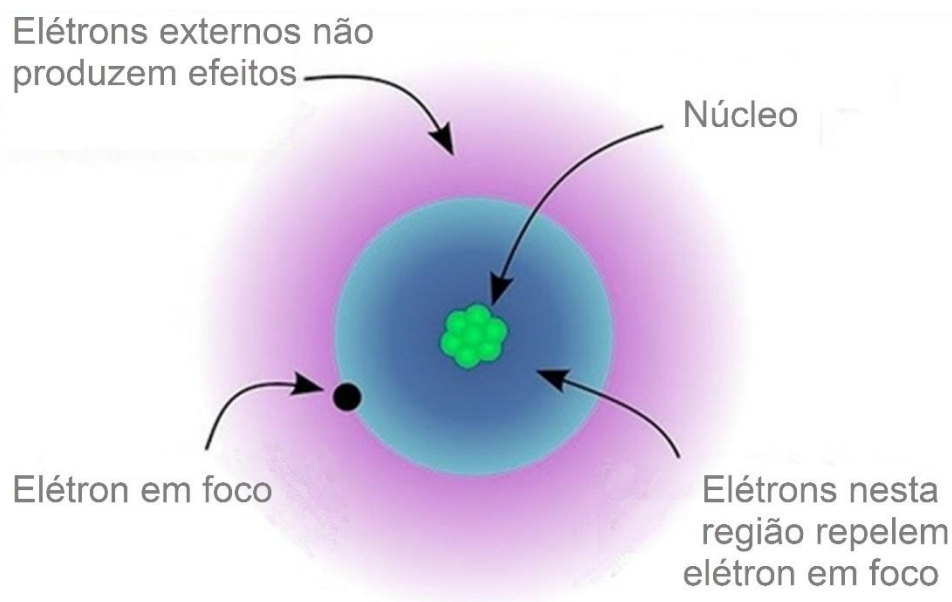
Para todos os demais íons tri-positivos da série dos lantanídeos, os elétrons 4f estão bem protegidos dos efeitos do ambiente pelos orbitais 5s e 5p sobrepostos e, por conseguinte, o campo elétrico dos ligandos que circundam o íon não restringe o movimento orbital do elétron, resultando em paramagnetismo observável para todos esses elementos, devido tanto ao spin do elétron quanto ao movimento orbital [98, 99].

### 3.6.3 Contração lantanídica

O raio iônico dos elementos terras raras se reduz gradualmente na série dos lantanídeos com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido por contração lantanídica. O termo foi cunhado pelo geoquímico norueguês Victor Goldschmidt em sua série "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente" [98] e resulta da fraca blindagem da carga nuclear (força de atração do núcleo sobre os elétrons) dos elétrons 4f, conseqüentemente os elétrons 6s são atraídos para o núcleo e o raio atômico se reduz.

No modelo atômico de Rutherford-Bohr para átomos de um único elétron, a distância média entre o elétron e o núcleo é determinada pela camada a que o elétron pertence e diminui com o aumento da carga eletrostática do núcleo, ou seja, diminui o raio atômico. Nos átomos de vários elétrons, o aumento da carga eletrostática nuclear sobre os elétrons é parcialmente compensado pelo aumento da repulsão eletrostática entre os elétrons [99]. Este efeito dos elétrons mais internos sobre os mais externos é denominado "efeito blindagem" e é esquematicamente apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Esquema descritivo do efeito blindagem



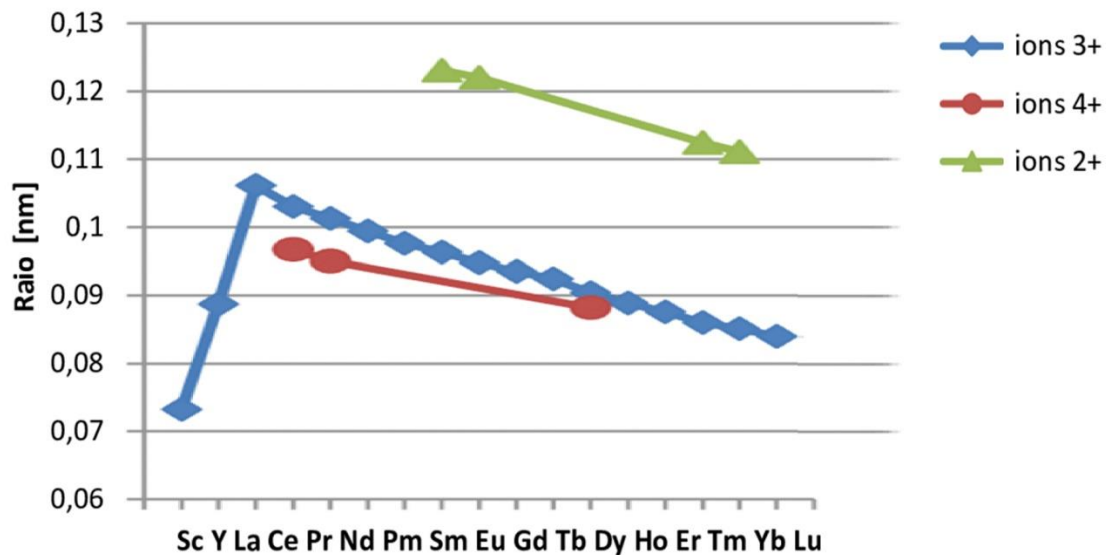
Fonte: adaptação do autor da referência 100

O “efeito blindagem” exercido pelos elétrons internos diminui com o aumento do número atômico, ou seja, na ordem  $s > p > d > f$ . Esse efeito é particularmente pouco pronunciado na série dos lantanídeos, pois a forma do orbital 4f não é muito eficaz para proteger os elétrons das camadas mais externa  $n = 5$  e  $n = 6$ . Assim, o fraco “efeito blindagem” observado na série dos lantanídeos resulta na diminuição do raio causada pelo aumento da carga nuclear, de 103 pm para o lantânio (III) para 86,1 pm para o lutécio (III) [99].

Além de um atenuado efeito de blindagem, a contração do raio dos elementos da série dos lantanídeos decorre também de efeitos relativísticos. Estimativas sugerem que fenômenos relativísticos correspondem de 9% a 23% da contração [101].

A Figura 19 apresenta graficamente a contração lantanídica para raios iônicos de distintas valências dos elementos terras raras.

Figura 19 – Raios iônicos dos elementos TR



Fonte: adaptação do autor da referência 102

### 3.6.4 Aplicações dos elementos terras raras

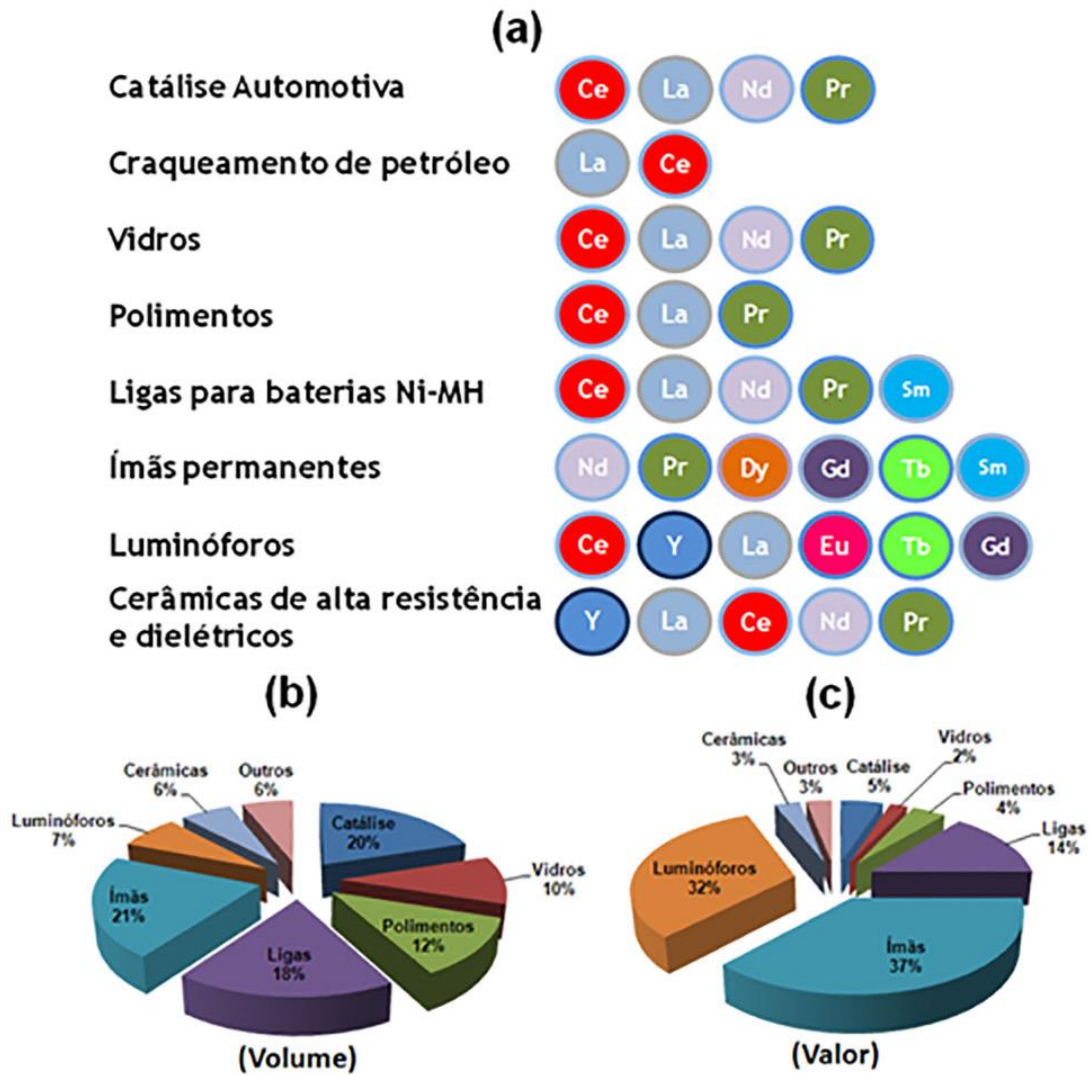
As terras raras correspondem a apenas 0,01% da produção mundial de metais, porém sua importância estratégica é grande. Os “pequenos” volumes consumidos de TR são limitantes na confecção de produtos tecnológicos como computadores, lâmpadas, celulares, no desenvolvimento de tecnologias limpas como veículos híbridos, energias eólica e solar, no craqueamento de petróleo, na comunicação, nas aplicações em defesa, entre outros [89].

As aplicações mais frequentes dos elementos terras raras e uma distribuição percentual da participação de cada mercado no consumo desses elementos é apresentada na Figura 20. Observa-se que entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de elementos terras

raras, principalmente no craqueamento do petróleo e na fabricação de catalisadores para redução de emissões de monóxido de carbono nos motores a combustão [89].

O emprego em catalisadores representa grande parte do volume consumido, mas como nesses produtos são utilizados principalmente lantânio e cério, que são relativamente baratos, a principal aplicação em termos de valores monetários envolvidos é a fabricação de ímãs.

Figura 20 – Principais aplicações dos elementos TR. (a) Distribuição, (b) % em volume e (c) % em valores



Fonte: referência 89

### 3.7 ELEMENTOS TERRAS RARAS NOS PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

A ação das terras raras é bastante documentada para aplicações em catalisadores, atuando diretamente no equilíbrio da reação de deslocamento do gás d'água, devido entre outras razões, à ação dos óxidos de terras raras sobre o oxigênio presente na atmosfera [103].

Nos tratamentos termoquímicos de difusão, a ação dos elementos terras raras encontra amplas referências na literatura para os tratamentos termoquímicos de cementação e nitretação, e comparativamente escassas publicações sobre seus efeitos na boretação. Os principais efeitos reportados são suscintamente descritos a seguir:

#### 3.7.1 Cementação

O efeito do cério sobre a profundidade de penetração de carbono no processo de cementação a gás de um aço com 0,2%C foi investigado para temperaturas de 850°C e 910°C, sob duas formas: a adição de "mischmetal" ao aço de modo a formar novas ligas com 0,024, 0,032 e 0,130%p TR e a adição de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aos hidrocarbonetos que formam a atmosfera controlada. Os resultados obtidos demonstraram que tanto na atmosfera quanto no substrato, as amostras com elementos terras raras apresentaram maior profundidade de difusão de carbono, um efeito decorrente da afinidade do cério com o oxigênio que resulta na liberação de carbono conforme as reações [104]:



Em outra investigação sobre o efeito da adição de cério ao tratamento de cementação a gás, foram reportados maiores coeficientes de transferência e difusão de carbono e a presença de cério difundido no metal-base [105].



### 3.7.2 Nitretação

O efeito da adição de lantânio aos reagentes do processo de nitretação a plasma foi estudada para o aço 17-4PH (~AISI 630) e os resultados reportados mostraram que a difusão desse elemento no substrato ocorre nas relativamente baixas temperaturas de nitretação (560°C), provocando alterações nas fases de nitretos formadas, com redução de espessura da fase de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  e aumento da zona de difusão de nitrogênio [106].

A difusão do lantânio no aço foi explicada por Cheng e Xie [107] como resultado da baixa eletronegatividade dos elementos terras raras e sua consequente difusão no reticulado do ferro no estado iônico, que tem tamanho atômico reduzido, mais próximo ao ferro.

Em outra investigação sobre a ação do lantânio no processo de nitrocarbonetação a plasma, Tang e Yan [108] encontraram fases mais ricas em nitrogênio com crescentes adições de lantânio aos reagentes do processo. Como os processos a plasma não são influenciados por efeitos de catálise, a maior difusão de nitrogênio reportada é possivelmente relacionada com modificações nas reações de superfície ou nas fases formadas na camada nitretada.

Em um estudo sobre a adição de lantânio aos sais de nitrocarbonetação em banhos de sais, Dai, Li e Hu [109] aponta como responsável pelo aumento da cinética de nitrocarbonetação o efeito de catálise de reações químicas, postulando que o lantânio poderia acelerar a taxa de decomposição do elemento químico doador de nitrogênio, o  $\text{CNO}^-$  e com isso produzir maior número de átomos ativos na interface, facilitando a etapa de transporte e acelerando a difusão.

### 3.7.3 Boretação

Vários trabalhos na literatura abordam adições de terras raras em processos de boretação. Peng et al. [110] estudaram o efeito da adição de lantânio na estrutura e propriedades da camada de boretos de um aço 0,45%C e observaram incremento na microdureza e na resistência ao desgaste da camada com a adição desse elemento TR.

Em outro estudo sobre a boretação em pasta com a adição de elementos TR, Gong e Zhang [111] também reportaram aumento da resistência ao desgaste, com a formação de uma camada composta majoritariamente de boretos  $Fe_2B$  com alguns elementos TR, como cério, lantânio e neodímio.

O efeito da adição de 5% de  $Nd_2O_3$  aos agentes de boretação em granulado foi estudado por Su et al. [112] em aço com 0,45%C, em processos realizados entre 780°C e 940°C. Os resultados apresentados indicaram que a adição de TR favorece a formação da fase  $Fe_2B$  e a taxa de difusão de boro, simultaneamente aumentando o coeficiente de difusão e diminuindo a energia de ativação de 184 para a 122 kJ/mol.

Liu et al. [113] realizaram estudos de boretação com adição de óxido de cério para um aço manganês com 0,2%C (Q345) e descreveram que a adição de 2%  $Ce_2O_3$  aumentou a espessura em 10% para o processo realizado a 920°C por 7h.

Estudos de morfologia, DRX e microsonda eletrônica (EMP) para boretação a baixas temperaturas foram realizados por Hongzhi, Chengou e Xitai [114]. Os resultados de morfologia e análise de fases reportados mostraram que a camada boretada consiste das fases  $FeB$ ,  $Fe_2B$ ,  $Fe_3(C,B)$  e  $Fe_3(Si,B)$ , sem uma zona de transição abaixo, pois os átomos de carbono e silício repelidos pelas fases  $FeB$  e  $Fe_2B$  não puderam se difundir a profundidades significativas, em razão da baixa temperatura de processo. Estes resultados para a boretação com elementos TR de aço 0,45%C foram reportados também por Zhen [115], que acrescentou que a adição de elementos TR tem um teor ótimo, não informado no resumo do trabalho.

Para temperaturas convencionais de boretação do aço com 0,45%C, Tong et al. [116] reportaram que a adição de elementos TR não especificados, no teor de 8% a 9% apresentaram os melhores resultados em termos de dureza e resistência ao desgaste na comparação com o processo convencional de boretação, realizado a 950°C por 5h. Neste estudo, a profundidade das agulhas de boretos reportadas é 2,5 vezes maior com a adição de elementos TR.

O efeito de crescimento da profundidade da camada de boretos com a adição de elementos TR foi reportado em outras publicações, sendo as causas sugeridas como relacionadas com o efeito de catálise dos elementos TR no meio boretante nas reações de superfície [117, 118]

Estudos conduzidos por Lu et al. [21] com a adição de 5% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  aos reagentes de boretação utilizados no tratamento de amostras de aço com 0,45%C apresentaram resultados distintos na espessura da camada boretada formada em função da temperatura de processo empregada. Na comparação com o processo sem elementos TR, a adição de neodímio reduziu a espessura da camada de boretos no intervalo de temperaturas entre 780 a 820°C e aumentou no intervalo de 860 a 940°C, o que foi relacionado pelos autores como decorrência do efeito da temperatura na cinética das reações químicas.

Xingdong et al. [119], empregando adições de  $\text{LaCl}_3$  aos reagentes de boretação realizada a 650°C por 6h em amostras de aço com 0,45%C reportou a formação de uma camada superficial da fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  de profundidade 23  $\mu\text{m}$  com valores de dureza comparativamente baixos, entre 1200 HV e 1700 HV.

O efeito da difusão combinada de cromo e terras raras na boretação foi investigado por cálculos termodinâmicos e análise de composição química da camada de boretos por Bing, Chengming e Yuepeng [120], que reportaram a presença de boretos de ferro, cromo e terras raras a partir da difusão em contorno de grão e substituição dos átomos de ferro.

O efeito da adição de elementos TR ao processo de boro-vanadização em granulados foi investigado por microscopia óptica, varredura e micro-sonda por Wang, Wang e Wang [124] que reportaram a obtenção de camadas mais espessas e

compactas com a adição de elementos TR, compostas principalmente pelas fases  $Fe_2B$ ,  $V_2C$  e VB.

A adição de elementos TR ao processo de boro-vanadização foi investigada por Liu, Wang e Li [125], que empregaram vários teores de FeSiRE23 (ferro-silício composto com terras raras<sup>4</sup>), usados como agentes redutores adicionados ao banho de sal típico de bórax do processo de difusão térmica (TD). Os resultados apresentados indicam que a adição de 5% de FeSiRE23 aos sais do processo de boro-vanadização acelera a taxa de crescimento da camada, com aumento de 1,98 vezes no coeficiente de difusão e redução da energia de ativação em 6945,9 J/mol a 950°C.

A adição de óxidos de elementos TR e de vanádio aos reagentes do processo de boretção em granulados foi investigada por Xia et al. [126], que reportaram redução da espessura da camada de boretos de 246µm para 207µm para amostras de aço AISI 1045 boretadas a 930°C por 4h com a adição de óxidos de lantânio e vanádio aos reagentes do processo. A dureza de 1100 HV também reportada é comparativamente mais baixa do que aquela obtida com o processo convencional de boretção. A publicação não apresenta os percentuais de adição utilizados, desse modo não se pode concluir se essa redução é resultado de adições não otimizadas de elementos TR, como apontado em inúmeras publicações [127], ou se esta redução decorre da presença do vanádio como elemento de liga no metal, que reduz a espessura da camada de boretos formada, conforme detalhado a seguir.

### 3.7.3.1 Efeito dos elementos de liga do aço

As camadas de boretos formadas no ferro puro e nos aços baixo carbono e baixa liga, como já descrito, apresentam morfologia típica de "dente de serra", em

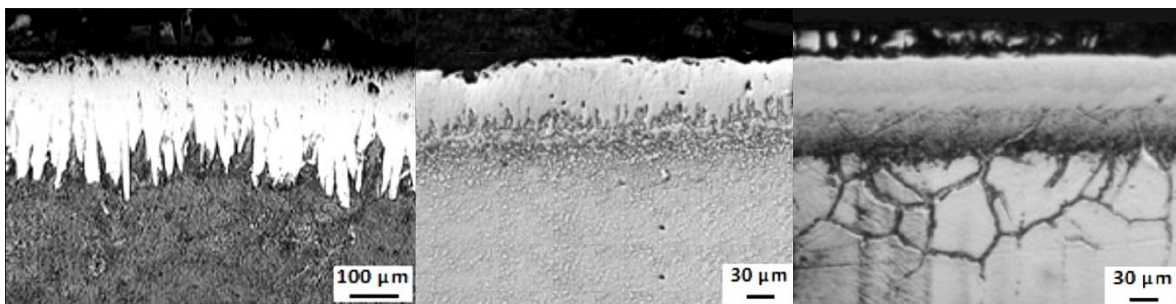
---

<sup>4</sup> Ref. 126: Composição química em peso 42-50%Si, 21-24%TR, ≤5%Ca, ≤3%Mn, ≤3%Ti, Fe balanço

decorrência da difusão preferencial do boro em determinadas orientações cristalográficas.

A presença de elementos de liga e/ou teores elevados de carbono no aço provoca diminuição significativa da espessura da camada de boretos. Além disso, a interface entre camada e substrato vai se tornando mais lisa, conforme ilustrado na Figura 21.

**Figura 21** – Efeitos da composição química do aço na morfologia e espessura da camada boretada. (a) Aço AISI 1018 (b) Aço AISI M2 (c) Aço AISI 316



Fonte: adaptação do autor da referência 128

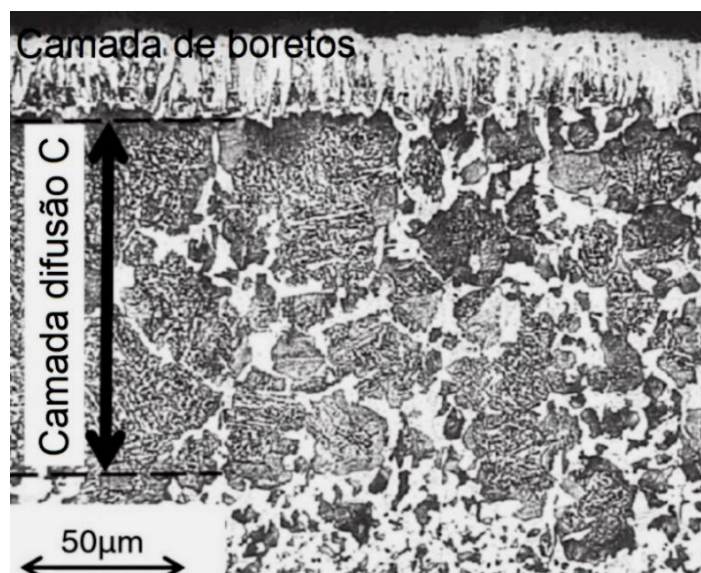
Os elementos de liga em geral reduzem a penetração de boro no substrato, exceção feita ao níquel, cobalto e manganês, que não apresentam efeito significativo. A menor penetração de boro tende a aumentar a presença de FeB na camada. Em um caso extremo, o aço inoxidável AISI 316 boretado apresenta camada de boretos quase inteiramente composta da fase FeB [128].

Carbono, silício e alumínio são insolúveis nas fases de boretos  $Fe_2B$  e FeB e por essa razão, a difusão de boro a partir da superfície vai expulsando esses elementos em direção ao núcleo, formando fases precipitadas como silicoboreto de ferro ( $FeSi_{0,4}B_{0,6}$  ou  $FeSiB_2$ ) ou carboboretos de ferro  $Fe_{23}(B,C)_6$  e  $Fe_3(B,C)$ , que se encontram abaixo e/ou entre a estrutura dos “dentes de serra” dos boretos. A concentração de carbono na base da camada resulta na formação de uma subcamada

correspondente à transformação perlítica, na transição entre a fase de boreto  $Fe_2B$  e o substrato [129].

A Figura 22 apresenta micrografia obtida em um aço 0,45%C mostrando a camada de boretos e a camada de difusão de carbono, que é uma região mais rica em perlita.

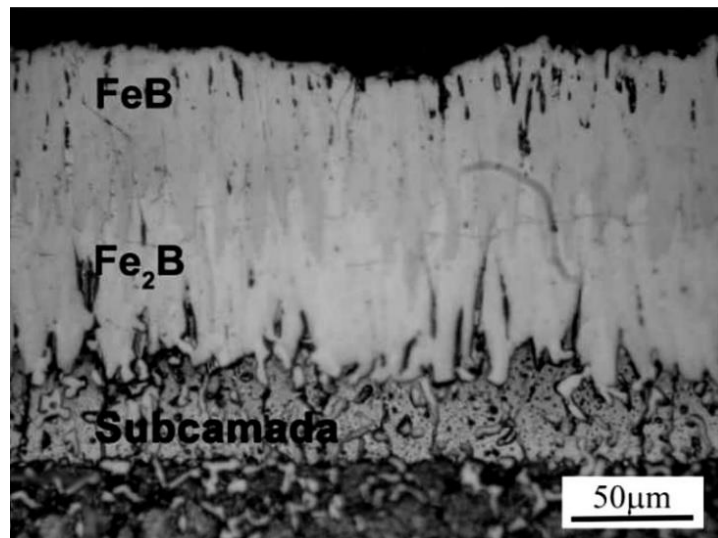
Figura 22 – Camada de boretos e camada difusão em aço carbono



Fonte: adaptação do autor da referência 130

A difusão de silício e alumínio para a base da camada de boretos, contrariamente ao carbono, tende a formar uma sub-camada de ferrita em aços com elevados teores de elementos de liga. Essa sub-camada apresenta morfologia plana, como pode ser observado no corte transversal de um corpo de prova de aço AISI H13 da Figura 23.

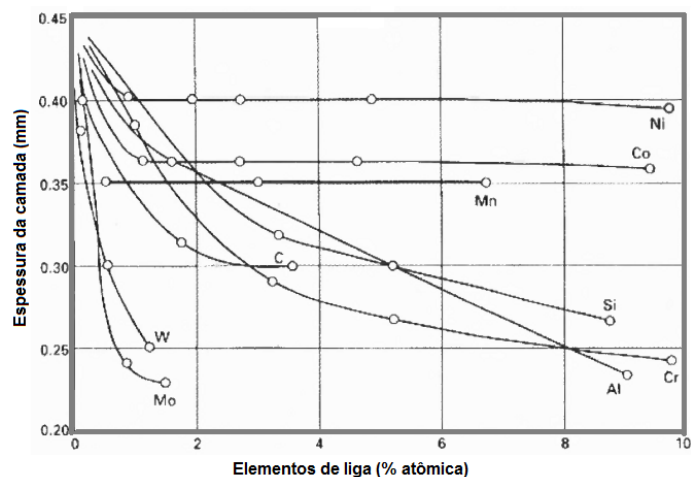
Figura 23 – Camada de boretos e sub-camada de difusão em aço AISI H13



Fonte: referência 131

Os demais elementos de liga comumente presentes nos aços têm em comum o efeito de formar fases de boretos na camada superficial e reduzir a profundidade da fase de boretos. Esse efeito dos elementos de liga na profundidade da camada de boretos pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 – Efeito dos elementos de liga na profundidade da camada de boretos



Fonte: adaptação do autor da referência 58

O níquel restringe a solubilidade dos átomos de boro no ferro porque difunde na camada de boretos e se precipita na forma de  $\text{Ni}_3\text{B}$  na interface  $\text{Fe}_2\text{B}$  / substrato, reduzindo com isso a espessura da camada de boretos, que passa a apresentar uma interface com o núcleo mais plana. A presença do níquel reduz o valor de microdureza da camada de boretos e dificulta a formação da fase  $\text{FeB}$  [132].

O cromo também atua modificando a estrutura e as propriedades da camada de boretos. A solubilidade do cromo na fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  torna possível a substituição de ferro pelo cromo nas formas de  $(\text{Fe,Cr})\text{B}$  e  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$  na superfície. A incorporação do cromo pode aumentar a microdureza da camada de boretos, e faz com que o boro se difunda ao longo dos limites dos contornos de grãos, resultando em uma diminuição da espessura da camada, que tende a apresentar uma interface mais plana com o substrato. Além disso, o cromo promove a formação de fases ricas em boro na camada de boretos, como a fase  $\text{FeB}$  [132].

A presença de manganês, tungstênio, molibdênio e vanádio no aço resulta tipicamente na redução da espessura da camada de boretos e no aplainamento da morfologia “dente de serra”.

O efeito no processo de boretação dos elementos terras raras como liga nos aços é tema de escassa literatura, de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada para este trabalho. Referências disponíveis encontram-se apenas para o efeito dos elementos terras raras como agentes de refino e purificação do aço [133 – 136].

A adição de elementos terras raras modifica também as inclusões de sulfetos que permanecem no aço após o refino, evitando o seu alongamento durante todo o processo de laminação do aço. Com isso, a forma globular das inclusões se mantém, o que resulta em aumento significativo da tenacidade do material [136 – 139]. Outra função relevante dos elementos terras raras nos aços é o aumento da resistência à corrosão [140 – 147].

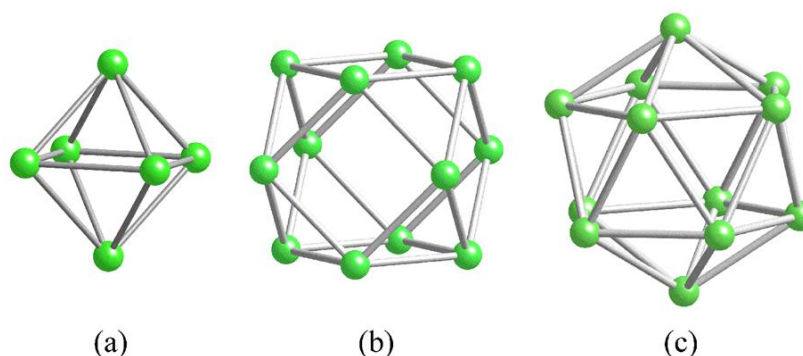


### 3.7.3.2 Boretos de elementos terras raras

Os metais em geral, e em particular, os elementos terras raras, formam numerosos complexos químicos com o boro. A estrutura cristalina e a ligação química desses boretos metálicos dependem fortemente do elemento químico e das proporções dos raios atômicos em relação ao boro. Os elementos TR, que têm comparativamente grande raio atômico, tendem a formar boretos mais ricos em boro, com relação  $B : TR \geq 2$ , algo distinto do que ocorre com os metais de transição, que formam tipicamente boretos com relação  $B : M \leq 2$ . Boretos ricos em boro formam estruturas agrupadas em “clusters”, arranjos espaciais que resultam em propriedades físicas de grande interesse científico [148 – 151].

A formação de estruturas espaciais pelo boro é semelhante ao que ocorre com o carbono, que forma diferentes estruturas como diamante, grafite e fulereno. Com um elétron a menos que o carbono, o boro se combina facilmente com os átomos dos metais em geral e especialmente com os elementos TR, com seus orbitais 4f parcialmente preenchidos. Estruturas tridimensionais típicas formadas pelo boro são apresentadas na Figura 25 [152 – 153].

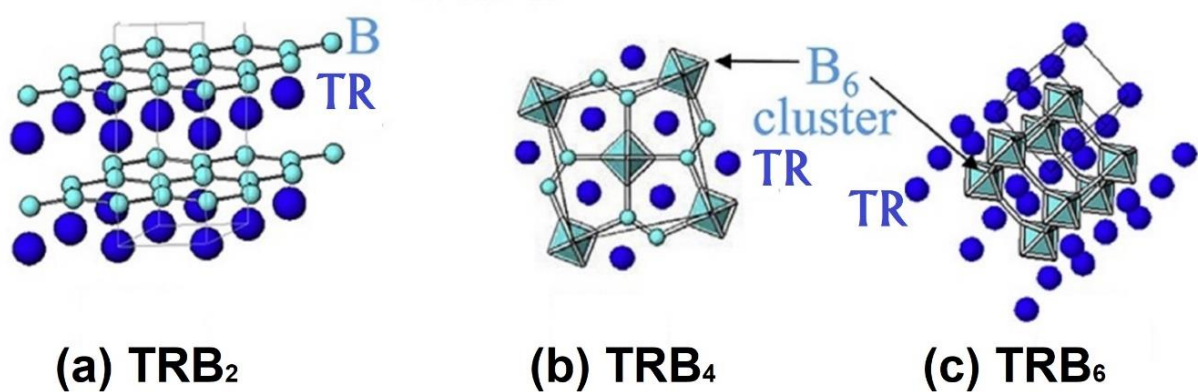
Figura 25 – Estruturas espaciais do boro: (a) B<sub>6</sub> octaedro, (b) B<sub>12</sub> cuboctaedro e (c) B<sub>12</sub> icosaedro.



Fonte: referência 152

Estas estruturas ricas em boro se originam de uma ligação covalente forte entre os átomos de boro e são caracterizadas pela localização dos átomos de elementos de transição ou terras raras nos espaços vazios da estrutura de boro, formando boretos de elevada dureza e grande estabilidade química em condições extremas de temperatura. Para ilustrar este arranjo, a Figura 26 apresenta o esquema espacial de alguns boretos de elementos terras raras [153].

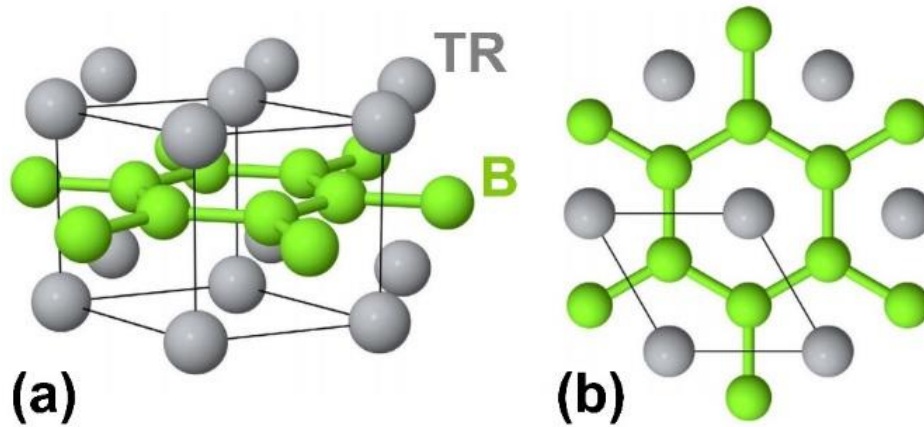
Figura 26 – Estrutura cristalográfica de alguns boretos de terras raras



Fonte: referência 153

Os boretos de elementos TR têm arranjo espacial distinto entre si à medida que a proporção de boro diminui, do "cluster" de octaedro B<sub>6</sub> (boreto TRB<sub>6</sub> - grupo espacial Pm-3m) para rede atômica B<sub>4</sub> (boreto TRB<sub>4</sub> - grupo espacial P4/m3m) e para o boreto tipo TRB<sub>2</sub>, que forma estrutura de boro em camadas, em arranjo semelhante ao grafite, entre camadas de átomos de elementos TR (grupo espacial P6/mmm). A Figura 27 apresenta esquema desse arranjo.

Figura 27 – Estrutura cristalográfica dos boretos tipo  $TRB_2$ . (a) Perspectiva, (b) Vista superior



Fonte: referência 153

Para alguns elementos TR como neodímio, samário e gadolínio, em função da energia de formação são encontrados boretos tipo  $TR_2B_5$ , com simetria monoclinica e grupo espacial  $P21/c$  [152 – 153]. A Tabela 5 apresenta as energias de formação dos elementos TR investigados neste trabalho.

Tabela 5 – Energia de formação de boretos de elementos TR

	Raio iônico (Å)		Energia de formação (eV)		
	(+3)	$TRB_2$	$TR_2B_5$	$TRB_4$	$TRB_6$
<b>La</b>	1,160			-0,567	-0,561
<b>Nd</b>	1,109		-0,516	-0,565	
<b>Sm</b>	1,079		-0,556	-0,587	
<b>Gd</b>	1,053	-0,476	-0,583	-0,595	

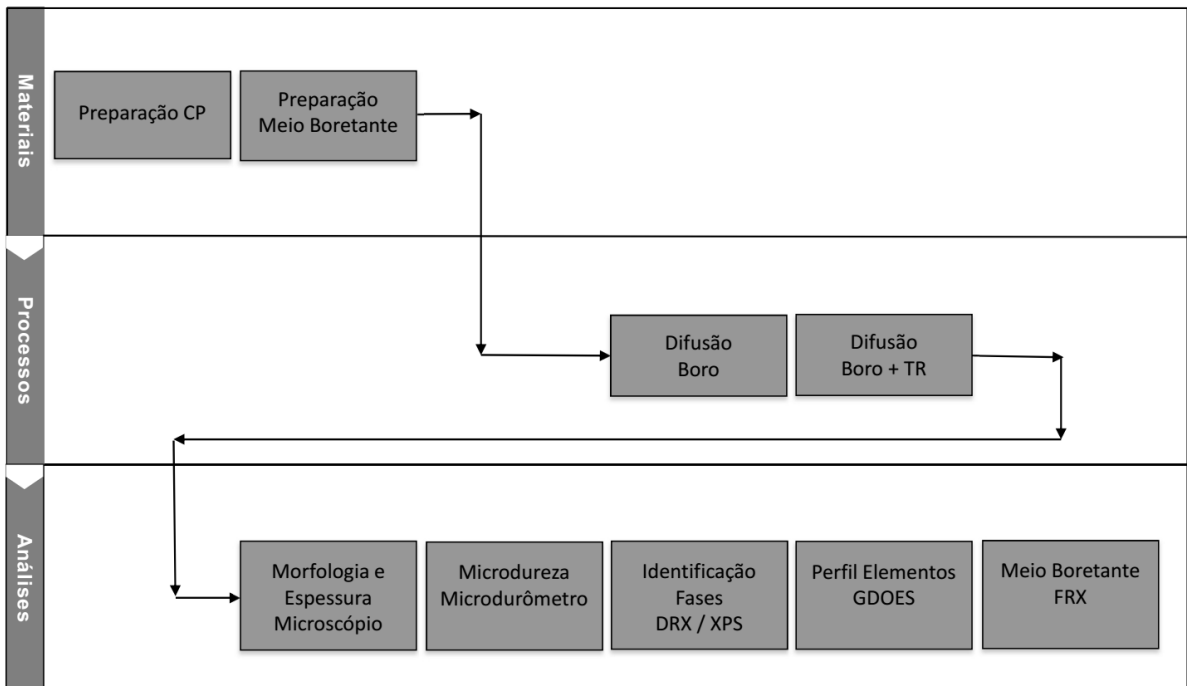
Fonte: referência 154

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, os processos e as análises empregadas para a investigação da ação dos elementos terras raras no processo de boretção. Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), autarquia federal ligada à Universidade de São Paulo e a caracterização dos resultados obtidos foi realizada no CCTM do IPEN, Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, no complexo de Laboratórios Multiusuários da UFABC e no Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien (IWT), fundação privada de pesquisas vinculada à Universidade de Bremen (Alemanha).

O procedimento experimental está apresentado de forma resumida na Figura 28.

Figura 28 – Procedimento experimental



Fonte: do próprio autor

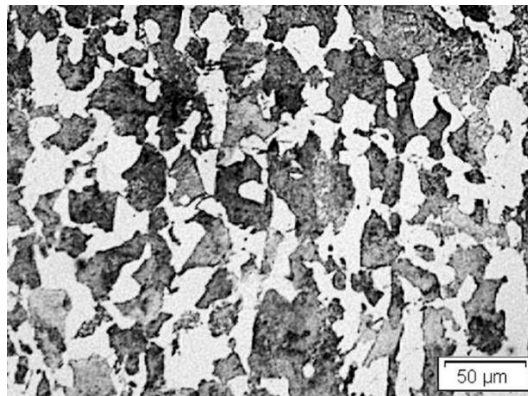
## 4.1 MATERIAIS

### 4.1.1 Corpos de prova

Para o estudo proposto neste trabalho, foi escolhido o aço AISI 1045 como substrato, por ser um material de largo emprego na indústria e que apresenta ampla literatura a respeito de suas propriedades após o processo de boretação.

A micrografia do aço AISI 1045 é apresentada na Figura 29 e constitui-se de ferrita e perlita, típicas para o estado recozido desse material. A composição química é descrita na Tabela 6 e está de acordo com a norma NBR NM 87/2000, que estabelece as composições químicas dos aços para construção mecânica [155].

Figura 29 – Micrografia óptica do aço AISI 1045 como recebido



Fonte: do próprio autor

Tabela 6 – Composição química do aço AISI 1045 como recebido

Composição Química (%peso)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Outros
<b>AISI1045</b>	0,47	0,22	0,66	0,01	0,03	0,09	0,09	0,03	0,03 Cu

Fonte: Certificado de qualidade do fabricante (Aços Villares - Sidenor)

Os corpos de prova foram preparados a partir de uma barra de aço AISI 1045 fornecida no estado normalizado, com 50 mm de diâmetro, que foi torneada para diâmetro de 15mm e faceada em discos no próprio torno para 6mm de altura. Estes discos foram, então, retificados em suas faces planas para garantir o paralelismo entre as superfícies.

Os discos assim preparados foram lixados e polidos em via úmida, sendo as faces planas desbastadas com lixas de granulometria de 220, 400 e 600 mesh e disco de SiC de 1200 mesh, para padronização do acabamento superficial das faces a serem investigadas.

Os corpos de prova foram armazenados em óleo vegetal até a sua efetiva utilização, sendo submetidos antes do início do processo térmico ao desengraxe com detergente, limpeza em ultrassom e álcool etílico, seguida de secagem com ar quente.

#### **4.1.2 Misturas boretantes**

A difusão de boro com elementos terras raras foi realizada a partir da utilização de uma mistura comercial para boretação comercializada sob o nome de EKABOR 2, e que tem composição química descrita na literatura como sendo 90% SiC, 5%B<sub>4</sub>C e 5%KBF<sub>4</sub> [56].

Para estudar o efeito da adição de elementos TR aos reagentes do processo de boretação, foram escolhidos elementos com distintos raios iônicos entre si, fornecidos conforme informação apresentada na Tabela 7, que contém dados de raios iônicos da literatura [156] e grau de pureza dos óxidos e nitratos utilizados segundo o certificado de análise química fornecido pelo fabricante.

Tabela 7 – Elementos TR investigados e suas características

<b>Elemento TR</b>	<b>Raio iônico (Å)</b>	<b>Composição</b>	<b>Grau de pureza</b>
<b>Lantânio</b>	1,160	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9%
	1,160	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99,995%
<b>Neodímio</b>	1,109	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9%
	1,109	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99,9%
<b>Samário</b>	1,079	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99,9%
<b>Gadolínio</b>	1,053	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99,9%
<b>Ítrio</b>	1,019	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%

A escolha destes elementos TR foi realizada em razão da amplitude de valores de raios iônicos, de modo a estudar uma possível relação do raio do elemento TR empregado com a difusão de boro no reticulado do ferro.

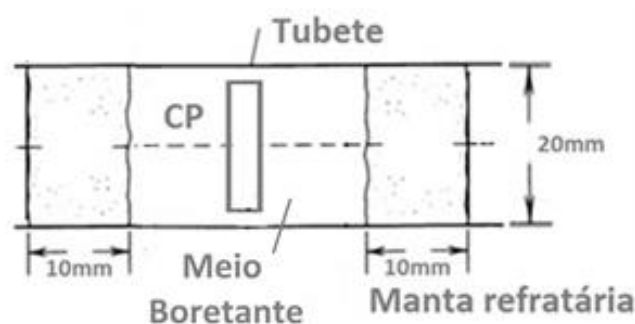
A adição de elementos TR ao granulado de boretação foi investigada para dois teores distintos, de 2,5 e 5% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou o equivalente, em átomos por cento, para todos os demais elementos TR. Esses valores foram escolhidos a partir de referências encontradas em outros estudos, como a boretação com Cr e TR realizada por Yuan, Xu e Caib [86] e a boretação com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudada por Lu et al. [21].

O granulado de boretação EKABOR 2 foi misturado com os óxidos e nitratos de terras raras em um misturador tipo “túrbula” durante 30 minutos.

## 4.2 MÉTODOS

Os corpos de prova de aço AISI 1045 foram boretados em tubos de quartzo contendo a mistura de EKABOR com terras raras, conforme esquema apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Esquema de montagem do tubete



Fonte: do próprio autor

Os tubos de quartzo de diâmetro 20 x 50 mm, foram fechados em uma das extremidades com manta refratária e preenchidos com a mistura boretante até cobrir completamente os corpos de prova, garantindo uma camada uniforme de granulado sobre as faces planas maior que 10 mm. O fechamento da outra extremidade do tubo de quartzo também foi realizado com manta refratária, aplicada com uma leve pressão.

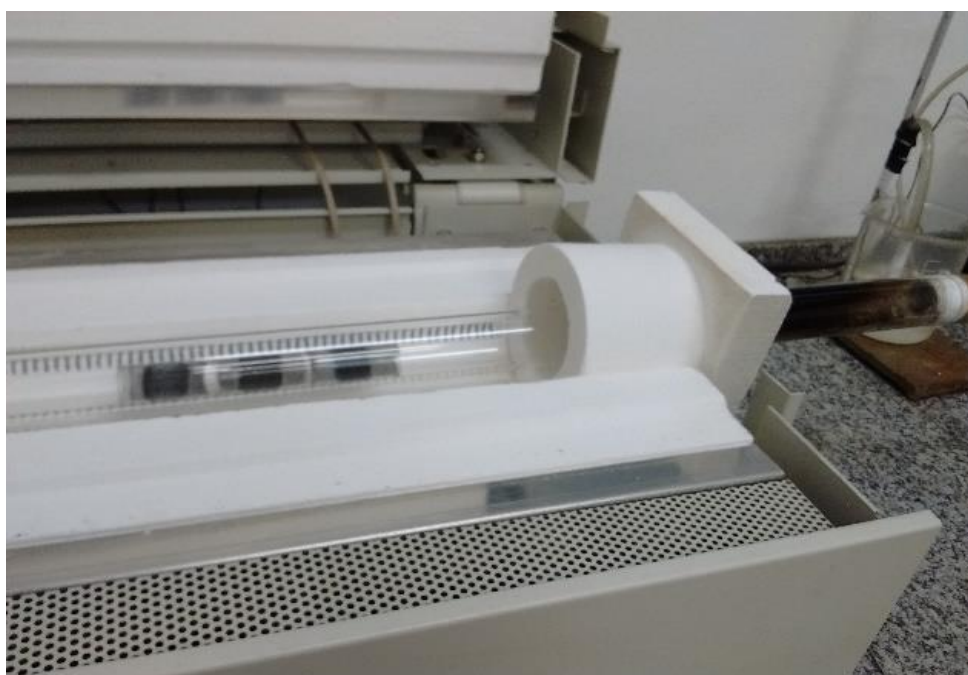
Os tubos de quartzo assim montados foram secados e pré-aquecidos em estufa ao ar mantida a 100°C, por 12 horas.

O processo de boretção se realiza em um forno de retorta de quartzo com aquecimento resistivo, em temperaturas entre 740°C e 900°C e patamar de manutenção em temperatura de 4h, sob fluxo de argônio. Após concluído o tempo de patamar em temperatura, os corpos de prova são resfriados lentamente no forno, mantendo-se o fluxo de argônio.



O conjunto dos tubos de quartzo contendo o granulado e os corpos de prova posicionados na retorta do forno é mostrado na Figura 31 que apresenta o forno aberto para melhor visualização.

Figura 31 – Retorta e tubos de quartzo com corpos de prova

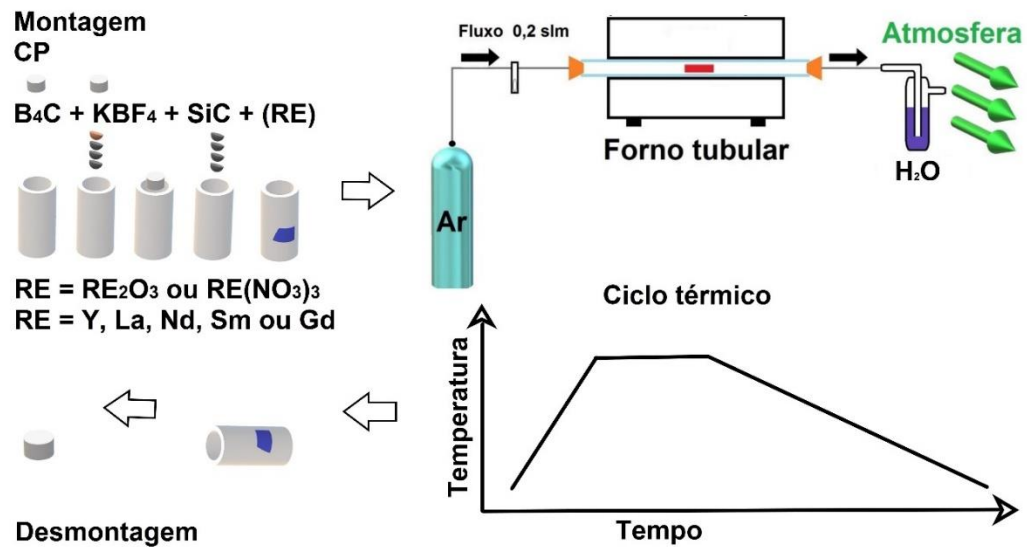


Fonte: foto do próprio autor

Quando a temperatura do forno atinge 150°C, os tubetes são retirados do forno para continuar o resfriamento ao ar. A retirada dos CP's dos tubetes somente é feita quando estes atingem a temperatura ambiente.

A Figura 32 apresenta em esquema de todo o arranjo experimental.

Figura 32 – Descrição esquemática do procedimento experimental



Fonte: do próprio autor

### 4.3 ANÁLISES REALIZADAS

Os corpos de prova boretados foram analisados em seis aspectos: microestrutura (morfologia e espessura da camada de boretos), microdureza, identificação das fases formadas, energia de ligação entre os átomos, perfil de concentração elementar na camada difundida e análise química elementar de boro.

As misturas boretantes foram analisadas quanto a sua atividade de boro, ou seja, quanto ao seu potencial em gerar boro nascente para a difusão no aço.

#### 4.3.1 Microscopia óptica

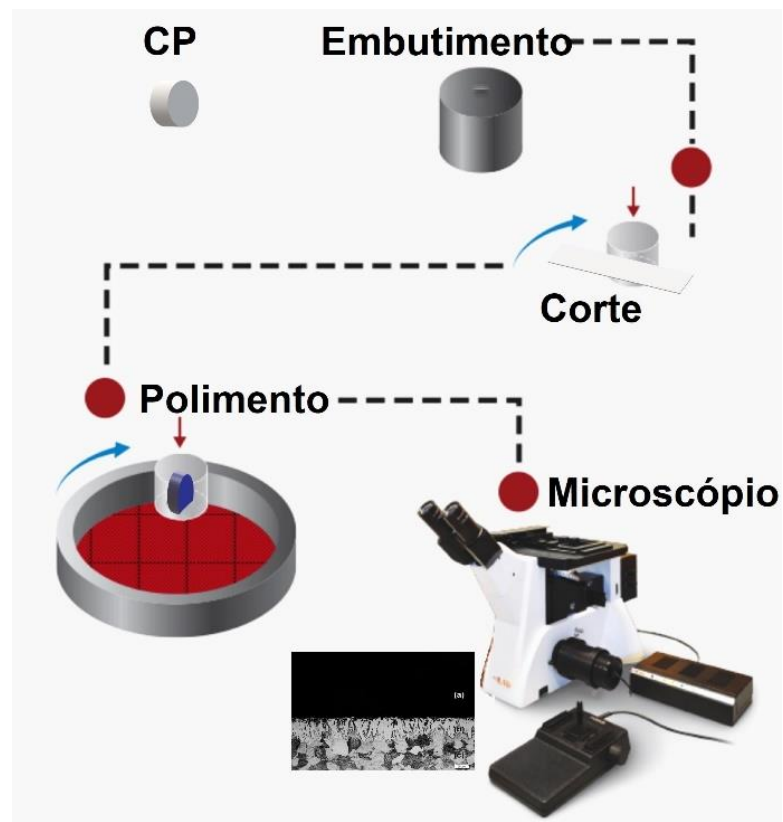
Os corpos de prova boretados foram embutidos em resina de cura a frio EpoxySet (marca Allied, EUA). A resina e o catalisador foram misturados na proporção de 100:11, de acordo com a especificação do produto, e essa mistura transferida para

um molde de silicone, resultando, após o tempo de cura, em um embutimento de 30 mm de diâmetro.

Estes embutimentos foram em seguida cortados transversalmente em um equipamento ISOMET 1000 equipado com disco adiamantado, obtendo-se discos de espessura menor, expondo as faces planas dos corpos de prova. Esta superfície exposta dos corpos de prova foi lixada e polida com lixas 220, 400 e 600 e pastas de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  para os ensaios de microdureza e metalografia.

Na Figura 33 está apresentada esquematicamente a preparação do embutimento para análise metalográfica e ensaio de microdureza.

Figura 33 – Esquema de preparação do embutimento dos corpos de prova



Fonte: do próprio autor

Concluída a etapa de polimento da seção transversal dos corpos de prova embutidos em resina, estes foram lavados com água e detergente, e enxaguados com água em abundância para eliminação completa das substâncias utilizadas no polimento. Os corpos de prova foram secados com nitrogênio.

Para a análise da microestrutura, os corpos de prova embutidos foram atacados em ácido nítrico 2% (% em volume), de modo a ressaltar os contornos de grão. Após o ataque químico, os corpos de prova foram lavados com água e álcool etílico e secados em nitrogênio.

O equipamento utilizado para a análise da microestrutura foi o microscópio óptico Olympus modelo BX51M do CCTM-IPEN, equipado com lentes oculares de 20x, 50x, 100x, 200x e 500x. As imagens das microestruturas foram tomadas por uma câmera digital (nesta pesquisa, JVC Digital modelo TK-C1480U) acoplada ao microscópio.

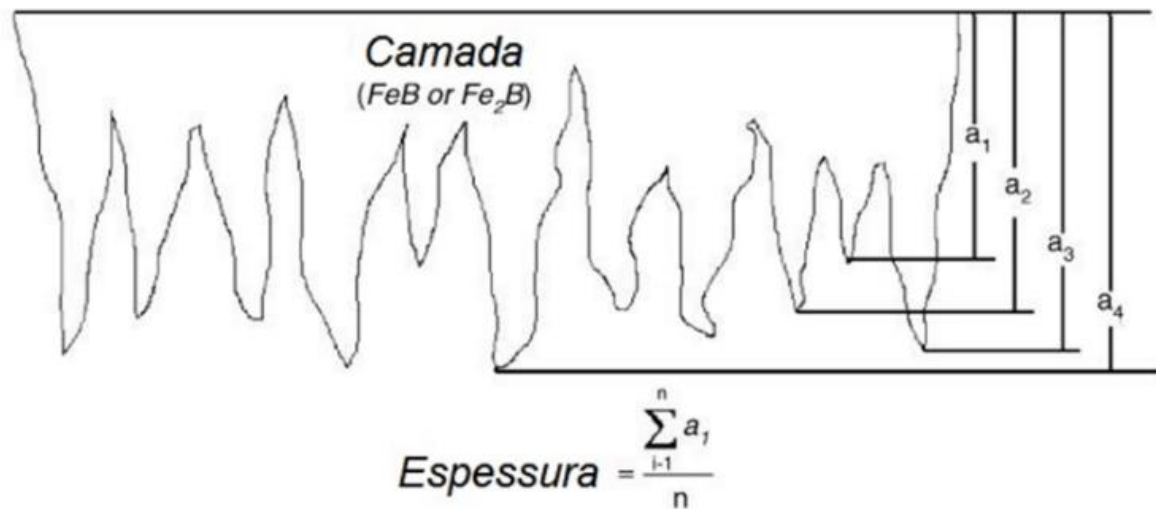
A morfologia das camadas foi observada quanto à ocorrência do contorno de dente de serra ou lisa. Microscopia diferencial de contraste (DIC) foi utilizada para melhor observação da interface das fases formadas<sup>5</sup>.

A espessura das camadas de boretos dos corpos de prova foi tomada de uma área selecionada aleatoriamente na amostra, sendo medidos 20 pontos, ou seja, 20 “picos”, de modo a definir um valor médio para a profundidade da camada de boretos formada. A Figura 34 representa esquematicamente esse método de medição, conforme modelo de Kunst e Schaber [55] que se tornou padrão para as análises de camadas boretadas.

---

<sup>5</sup> A microscopia diferencial de contraste é uma técnica de microscopia óptica que utiliza filtros polarizadores e prismas para produzir o efeito tridimensional nas imagens observadas.

Figura 34 – Descrição do método de medição de camada de boretos



Fonte: adaptação do autor da referência 55

As medições do comprimento dos dentes de serra aleatoriamente escolhidas foram utilizadas para o cálculo de valores médios, utilizando-se ferramentas de análise estatística. Para cada corpo de prova, a distribuição de espessuras de camada é mostrada em um histograma.

#### 4.3.2 Ensaio de microdureza Vickers

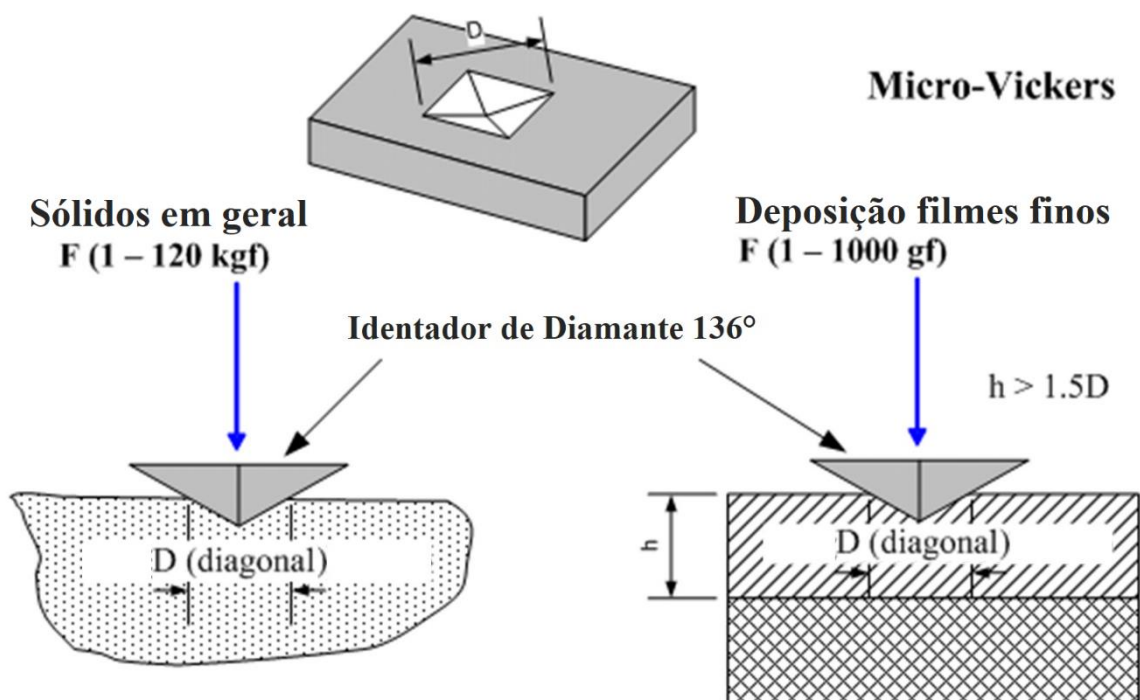
A microdureza dos corpos de prova foi determinada com a utilização de um durômetro modelo Fischerscope HM2000, com o penetrador Vickers com carga de teste de 300mN (30gf), equivalente à dureza Vickers escala HV 0,03. O tempo de aplicação da carga foi de 20 segundos. O método está em conformidade com a norma ABNT NBR ISO 6507-1:2019, que é a norma que padroniza a aplicação do ensaio de dureza Vickers.

Para a investigação das propriedades das camadas formadas nos corpos de prova boretados com terras raras foi escolhido o ensaio de durezas Vickers em razão

da possibilidade de utilização de cargas relativamente baixas, quando comparadas às utilizadas nos ensaios de dureza Rockwell e Brinnell.

O ensaio de durezas Vickers utiliza um indentador em forma de pirâmide de base quadrada cujos lados opostos se encontram no ápice em um ângulo de  $136^\circ$ , e o tamanho da diagonal da impressão é medido com o auxílio de um microscópio óptico. As cargas utilizadas variam de 1 a 1000 gf, para a medição de filmes finos e para sólidos em geral de 1 até 120 kgf. A representação esquemática do ensaio Vickers é mostrada na Figura 35.

Figura 35 – Representação esquemática do ensaio de durezas Vickers



Fonte: adaptação do autor da referência 157

O valor de dureza Vickers (HV) é calculado usando a seguinte fórmula:

$$HV = 0,1891 * F / D ^ 2$$

onde

D ... é a média das duas diagonais da impressão

F ... é a carga aplicada

A dureza em GPa é calculada da seguinte forma:

$$H = 0,1891 * 9,8 / 1000 * F / d ^ 2$$

E a tensão de escoamento pode ser aproximadamente calculada como:

$$\sigma = HV / 0,3$$

As análises de microdureza das camadas de boretos formadas foram realizadas na seção transversal dos corpos de prova, preparados conforme procedimento experimental. A distância entre as indentações foi mantida entre 2,5 a 3 vezes a largura das diagonais de modo a evitar efeitos cruzados de encruamento entre uma indentação e outra. O valor de microdureza dos corpos de prova boretados foi calculado a partir da média de 10 indentações tomadas aleatoriamente em pontos distintos da camada.

#### 4.3.3 Difração de raios X

O procedimento de análise consiste em emitir uma radiação de comprimento de onda conhecido sobre uma amostra que gira em sincronia com um detector, sendo os raios X refratados em ângulos específicos, conforme descrito pela Lei de Bragg [158]:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

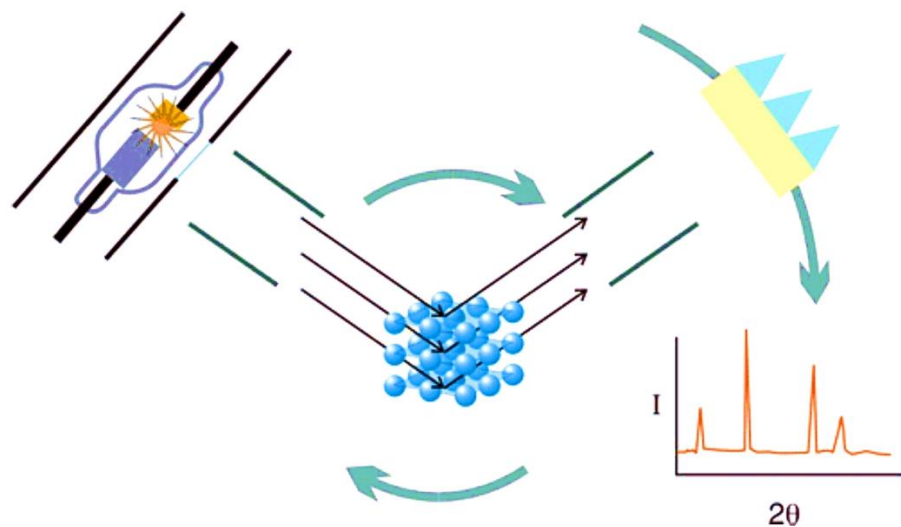
Onde:  $\lambda$  ... comprimento de onda dos elétrons

d ... espaçamento entre os planos cristalográficos

n ... número inteiro

A Figura 39 apresenta um esquema descritivo do procedimento de análise [159].

Figura 36 – Esquema descritivo da análise de fases por difração de raios X



Fonte: adaptação do autor da referência 159

A Figura 36 ilustra como a estrutura cristalina (mostrada esquematicamente como uma rede de átomos esféricos) pode ser determinada por difração de raios X. À medida que o cristal e o detector giram, os raios X difratam em ângulos específicos, e o detector revela a intensidade ( $I$ ) dos fótons de raios X, sendo os ângulos de difração onde a equação de Bragg é satisfeita marcados por picos. A altura dos picos é uma função da interação dos raios X com o cristal e a intensidade da fonte.

A caracterização das fases formadas na superfície dos corpos de prova boretados foi realizada em um difratômetro de raios X marca Rigaku modelo Multiflex



utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,54060Å e ângulo 2 $\theta$  na faixa de 20° a 90° com passo de 0,02°.

A análise dos picos de difração foi realizada a partir do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) mantido pelo ICDD (International Centre for Diffraction Data) utilizando-se o software Search Match. Este software busca a melhor concordância entre os padrões catalogados para os diferentes cristais e os picos de contagem identificados no espectro específico da amostra submetida ao difratômetro. Os padrões de correspondência da base de dados do ICDD utilizados neste trabalho são apresentados no Anexo B.

#### **4.3.4 Espectroscopia óptica de descarga luminescente**

A espectroscopia óptica de descarga luminescente, mais conhecida pela abreviação do inglês - GDOES é um método espectroscópico para análises qualitativas e quantitativas de materiais sólidos como metais, semicondutores, vidro, cerâmica e polímeros. Este método determina a composição química em massa do material em função da profundidade, partindo de 0,1  $\mu\text{m}$  até aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de profundidade.

O GDOES permite a investigação da composição elementar, bem como a espessura da camada de uma amostra. Além disso, pesos de revestimento e gradientes de concentração podem ser determinados.

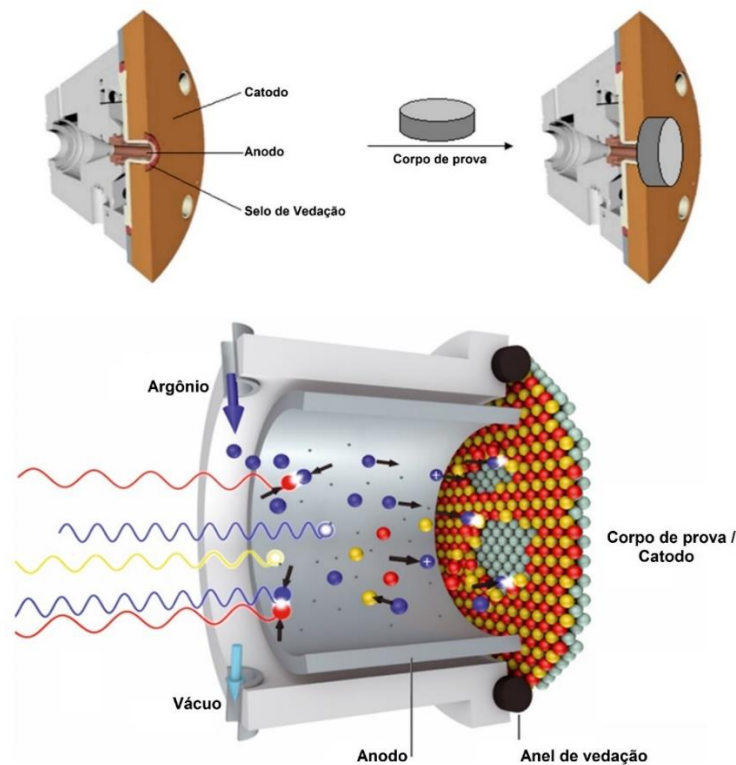
Para amostras de aço, o corpo de prova é colocado na fonte de descarga de modo a ficar em contato elétrico com o cátodo. A fonte de descarga é preenchida com gás argônio sob baixa pressão (0,5 - 10 hPa) e uma alta voltagem em corrente contínua (CC) é aplicada entre o ânodo e a amostra. Devido à tensão CC, os elétrons são liberados da superfície da amostra e acelerados em direção ao ânodo, ganhando energia cinética. Por colisões inelásticas, os elétrons transferem sua energia cinética para átomos de argônio, o que faz com que eles se dissociem em cátions de argônio

e elétrons adicionais. Este efeito em cadeia produz um aumento na densidade dos portadores de carga, fazendo com que o gás argônio deixe de ser isolante e passe a ser condutor. A mistura resultante de átomos de argônio neutros e portadores de carga (cátions de argônio e elétrons) é chamada de plasma [160].

Os cátions de argônio são acelerados em direção à superfície da amostra, porque há um alto potencial negativo. Golpeando a superfície da amostra, os cátions de argônio arrancam alguns átomos de amostra, em um processo conhecido pelo termo em inglês “sputtering”. A superfície da amostra é, por esse processo, ablacionada de maneira paralela ao plano da superfície

A Figura 37 apresenta em (a) esquema de posicionamento da amostra e em (b) detalhe do processo de “sputtering” com remoção de material.

Figura 37 – Esquema de funcionamento do GDOES



Fonte: adaptação do autor da referência 160

Neste trabalho foi utilizado um espectroscópio óptico de descarga luminescente Leco, modelo GDS-750A, com área de desbaste de 5 mm de diâmetro. O “sputtering” foi realizado com íons de argônio com 698,08 até 701,68 V e os tempos de desbaste variaram de 0,48 a 0,58 s.

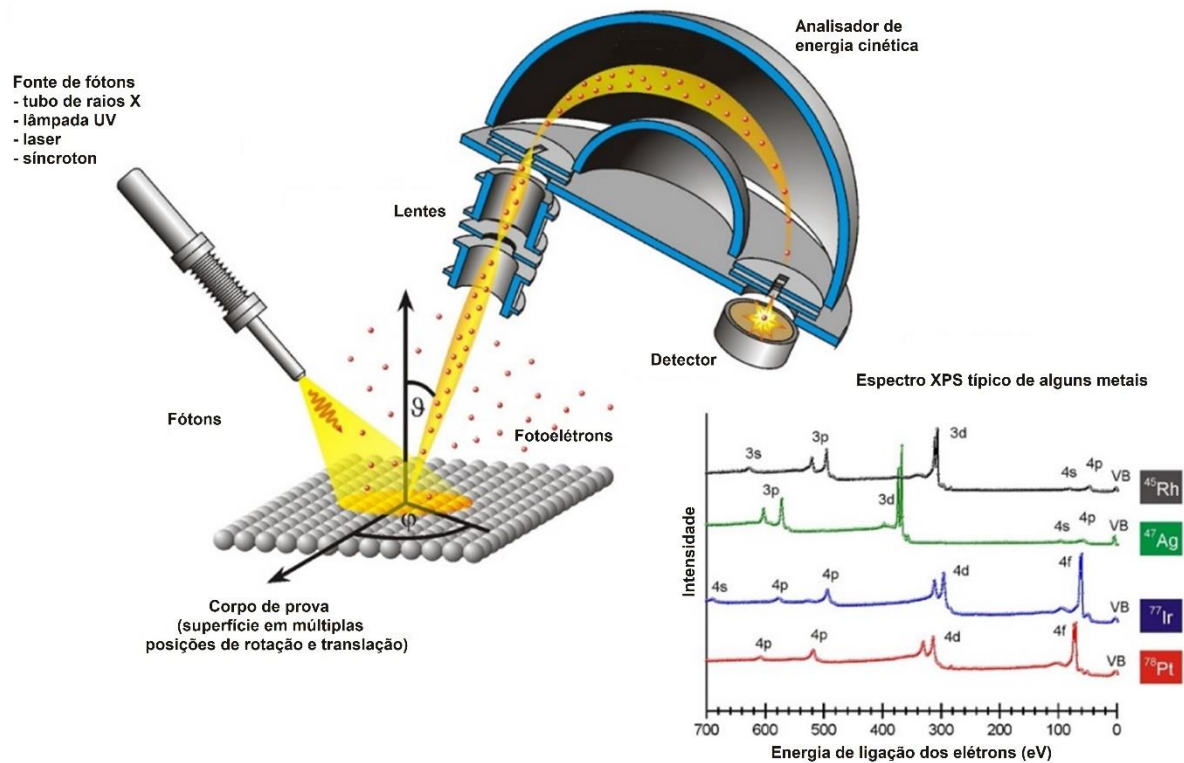
#### **4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X**

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica muito utilizada para a análise de superfícies devido à possibilidade de identificar a composição elementar, a fórmula empírica, o estado químico e o estado eletrônico dos elementos existentes em um material.

O XPS é uma técnica de análise que pode ser utilizada para analisar a superfície do material em seu estado "original" ou após o bombardeamento (“sputtering”) da superfície por um feixe direcionado de íons de argônio, para limpar parte de eventual contaminação da superfície.

Os espectros XPS são obtidos através da irradiação de um material com raios X de alumínio ou magnésio, por exemplo, enquanto medem simultaneamente a energia cinética e o número de elétrons que escapam das camadas atômicas superficiais de 1 a 10 nanômetros do material que está sendo analisado. A Figura 38 apresenta um esquema de funcionamento do XPS.

Figura 38 – Esquema de funcionamento do XPS



Fonte: adaptação do autor da referência 161

O XPS é uma técnica de análise de superfície ideal para camadas muito finas, pois os fotoelétrons se originam apenas das primeiras camadas atômicas do material da amostra. Perfis de análise mais profundos podem ser obtidos por bombardeamento com feixe de elétrons (“sputtering”) e distintamente de outras técnicas de análise por raios X como a análise por raios X de energia dispersiva (EDX), realizada rotineiramente no microscópio eletrônico de varredura (MEV), o XPS é capaz não apenas de detectar quais elementos estão presentes e em que quantidades, mas como eles estão combinados quimicamente, possibilitando determinar os estados de oxidação [161].

A amostra a ser examinada é posicionada dentro da câmara de alto vácuo do equipamento XPS usando um controle de unidade remota antes da análise. A câmara esférica de alto vácuo geralmente possui várias portas ao redor dele para

posicionamento de detectores e pistolas de íons e uma câmara de ar separada para permitir que as amostras sejam movidas para dentro e para fora da câmara.

Neste trabalho, análises por XPS foram realizadas a fim de determinar o estado químico dos elementos presentes próximo à superfície das camadas boretadas, através da utilização de um espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com resolução de 0,1 eV e tamanho de feixe eletrônico de 400  $\mu\text{m}$  em uma área de “sputtering” de 400 x 400  $\mu\text{m}$ . Dois tempos de “sputtering” foram selecionados, utilizando canhão de íons de argônio. A fonte empregada emite uma radiação monocromática de Al K $\alpha$ , com energia  $h\nu = 1486,6$  eV.

Os espectros “survey” foram coletados na faixa energética de 0-1200 eV. O ajuste dos picos foi realizado utilizando-se o software CasaXPS e os espectros foram calibrados em relação ao pico C 1s a 284,6 eV, atribuído à energia de ligação do estado 1s do carbono adventício.

#### **4.3.6 Análise do potencial de boro**

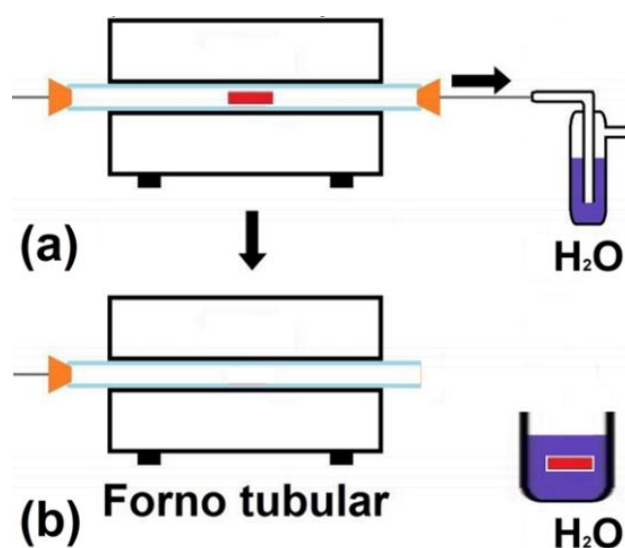
A atividade de boro do meio boretante foi investigada através do método da fita de ferro, utilizado corriqueiramente para a determinação do potencial de carbono de atmosferas cementantes [162] e que foi adaptado neste trabalho para a investigação comparativa do potencial de boro dos meios boretantes com e sem elementos terras raras.

O procedimento consiste na introdução de uma fita de aço com 0,10%C em um meio ofertante de boro e na sua manutenção por tempo suficiente até que seja atingido o equilíbrio entre o teor de boro da superfície da fita e o do meio boretante. Este tempo varia com a temperatura e, para a o processo de boretação, não encontra referências estabelecidas. O procedimento é concluído com a retirada da fita do forno e seu imediato resfriamento em água. O teor de boro resultante na fita é determinado por análise química [163].

Neste trabalho, foi utilizada uma fita de aço (0,1%C) laminada a frio para espessura de 0,1 mm e com 10 mm de largura, que foi cortada em tiras de aproximadamente 3 mm de comprimento, correspondente a cerca de 250 mg, massa adequada para a análise química desejada. As tiras foram em seguida desengraxadas com acetona e secadas com ar quente, sendo manuseadas sempre com luvas para evitar contaminação.

Para a boretação, essas tiras foram introduzidas individualmente nos tubos de quartzo contendo o meio boretante, de modo análogo ao procedimento descrito para boretação dos corpos de prova. O processo termoquímico foi realizado a 840°C por tempos de patamar em temperatura entre 20 e 50 minutos. Esquema do arranjo experimental é apresentado na Figura 39.

Figura 39 – Arranjo experimental para teste de fita

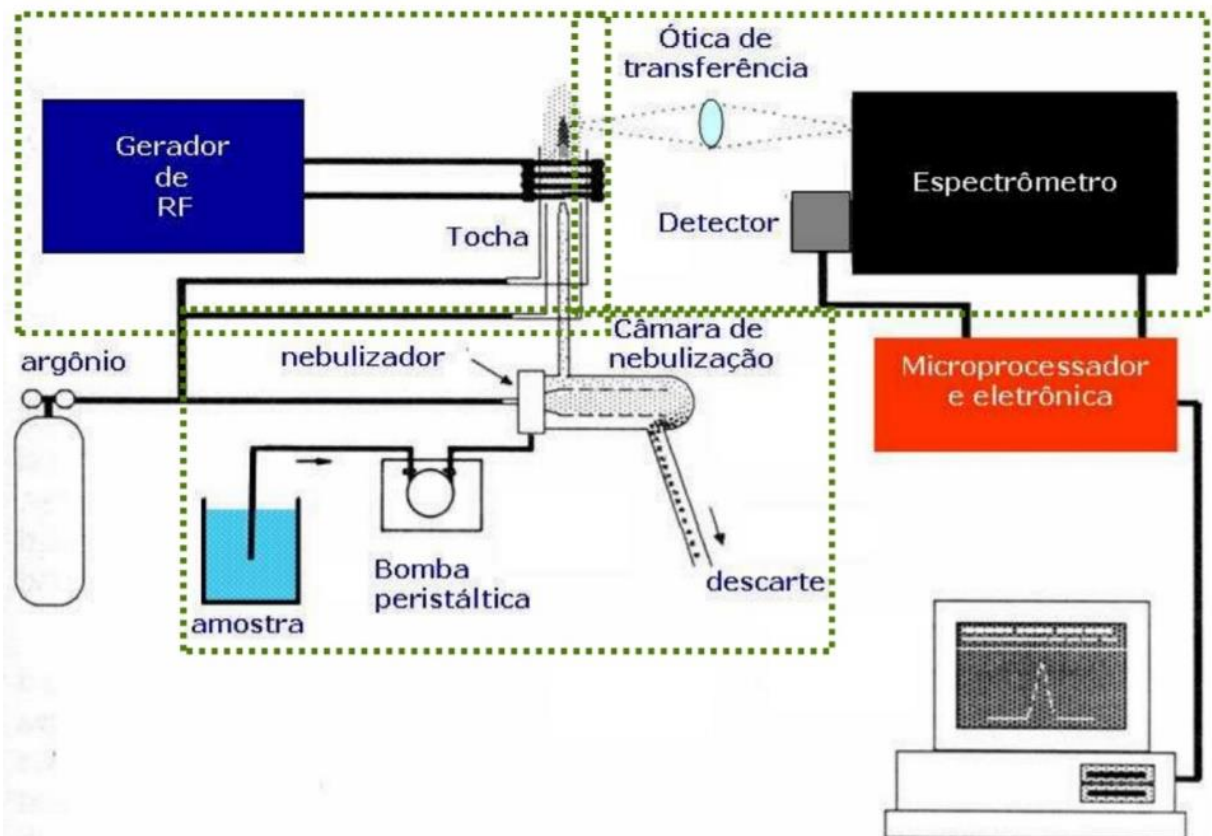


Fonte: do próprio autor

A Figura 39(a) apresenta o tubo de quartzo contendo a fita e o granulado de boretação dentro do forno e a Figura 39(b) representa o procedimento de abertura da retorta (tubo) de quartzo e a retirada do tubete contendo o meio boretante e a fita para o resfriamento em água.

A determinação do teor de boro nas fitas foi realizada através da sua dissolução em ácido para análise da solução em espectrômetro de emissão óptica de plasma de argônio acoplado indutivamente. A Figura 40 apresenta em esquema o equipamento.

Figura 40 – Esquema de espectrômetro de emissão óptica de plasma



Fonte: referência 163

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da investigação das camadas formadas nos corpos de prova boretados com elementos TR, obtidos por análise metalográfica, ensaios de microdureza e profundidade de camada, análise de fases por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e análise do perfil de composição química por espectroscopia óptica de descarga luminescente (GDOES).

A investigação do efeito da adição de elementos TR sobre o potencial de boro do granulado se baseia nos resultados de teor de boro encontrado em fitas de aço boretadas, determinado através da análise química por espectrômetro de emissão óptica de plasma.

Para atingir o objetivo deste trabalho, que consiste em estudar o mecanismo de ação dos elementos TR no processo de difusão de boro no ferro, os resultados de ensaios foram agrupados e discutidos como segue:

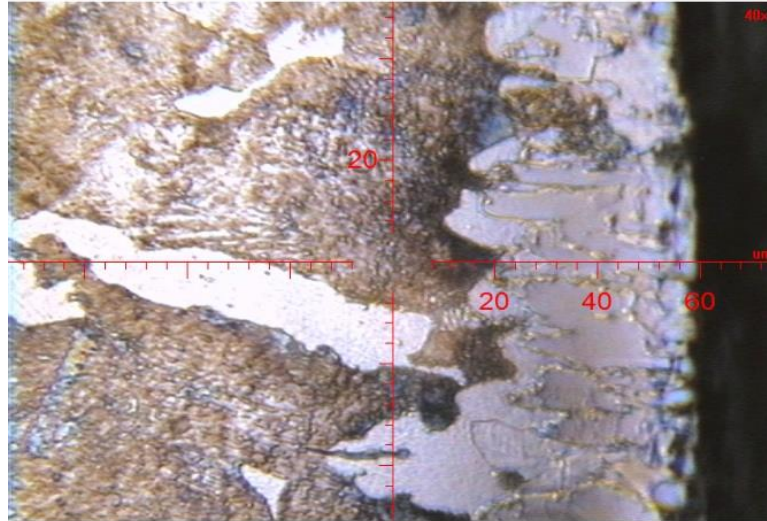
- i. Influência do elemento TR adicionado
- ii. Influência do teor TR adicionado
- iii. Influência do composto TR adicionado
- iv. Influência dos elementos TR para diferentes temperaturas
- v. Mecanismo de ação dos elementos TR na boretação

### 5.1. INFLUÊNCIA DO ELEMENTO TR ADICIONADO

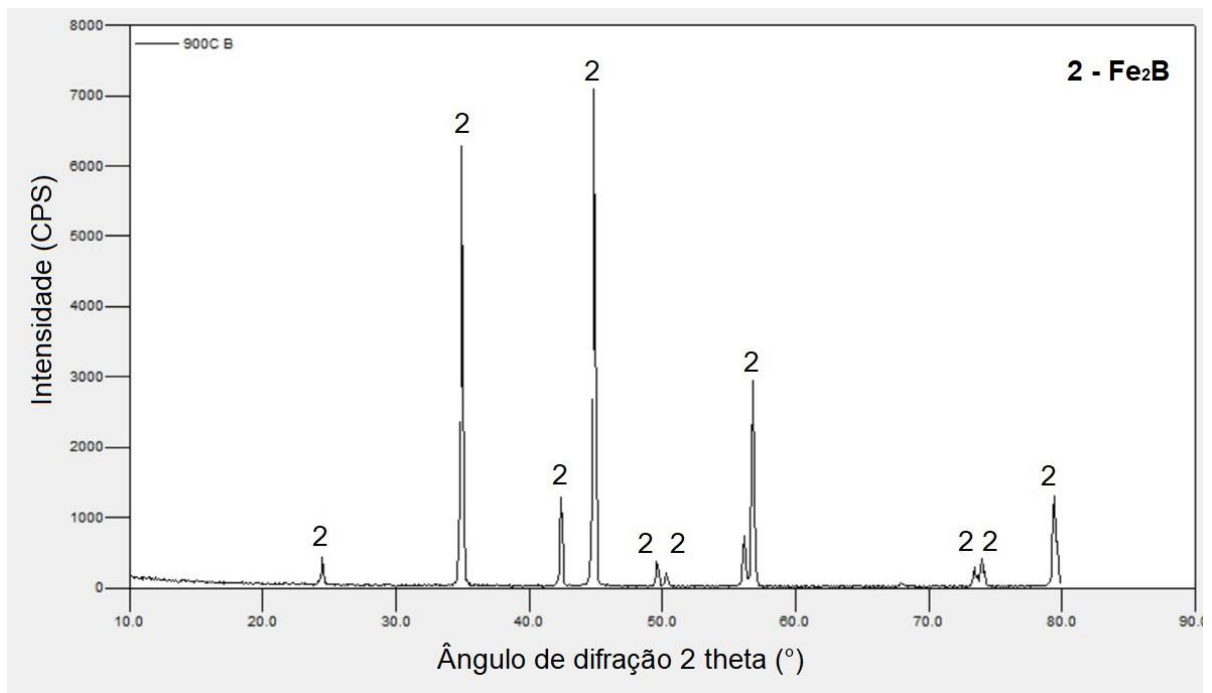
O efeito de distintos elementos TR no processo de boretação foi investigado através de análises em corpos de prova boretados a 900°C por 4 h com adições ao meio boretante de 5% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou equivalentes, em átomos por cento, de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Os resultados são apresentados nas Figuras 41 a 48.



Figura 41 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratograma da amostra boretada.



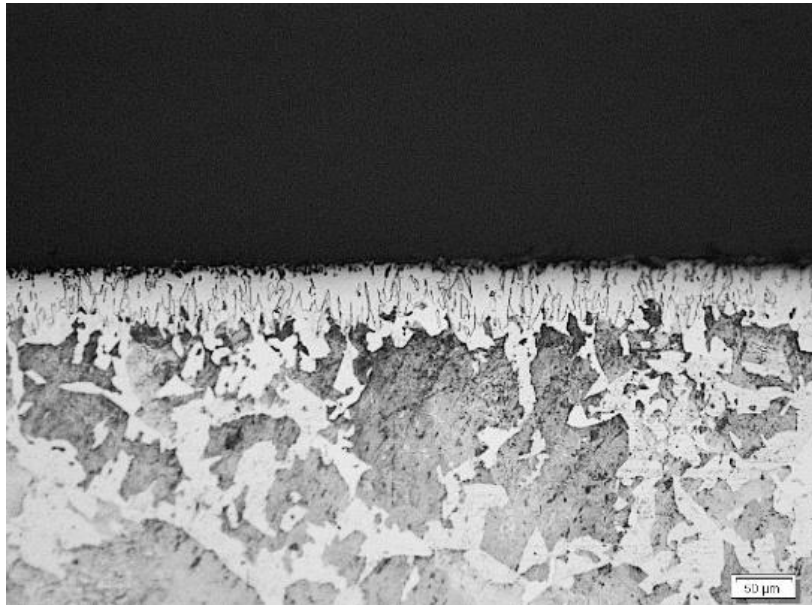
(a)



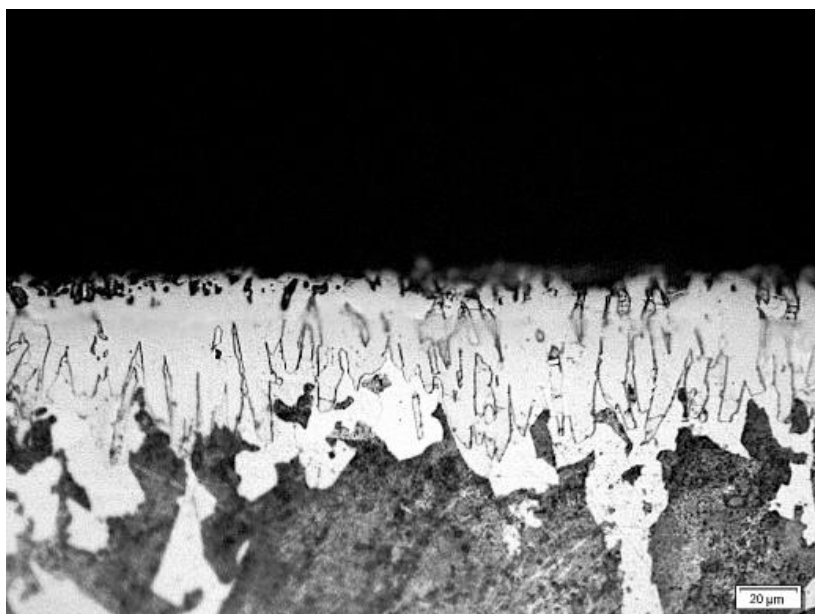
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 42 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 900°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



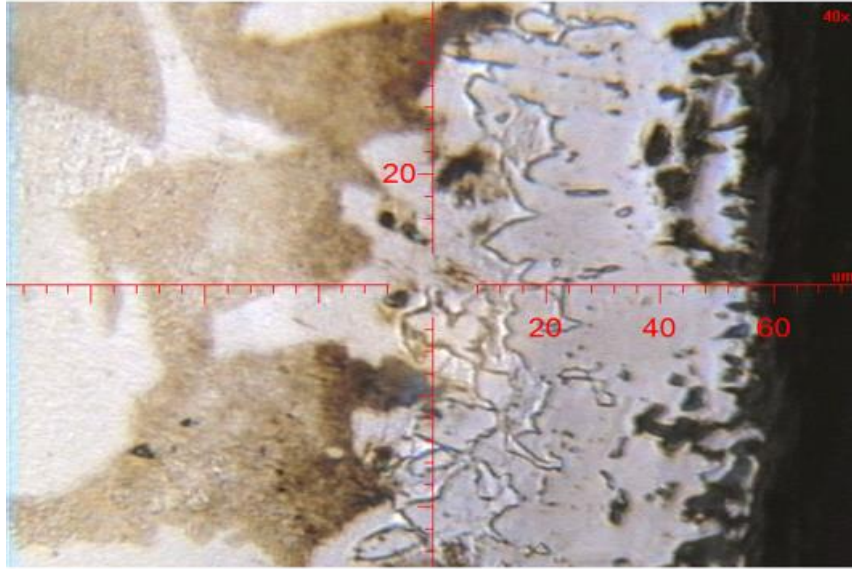
(a)



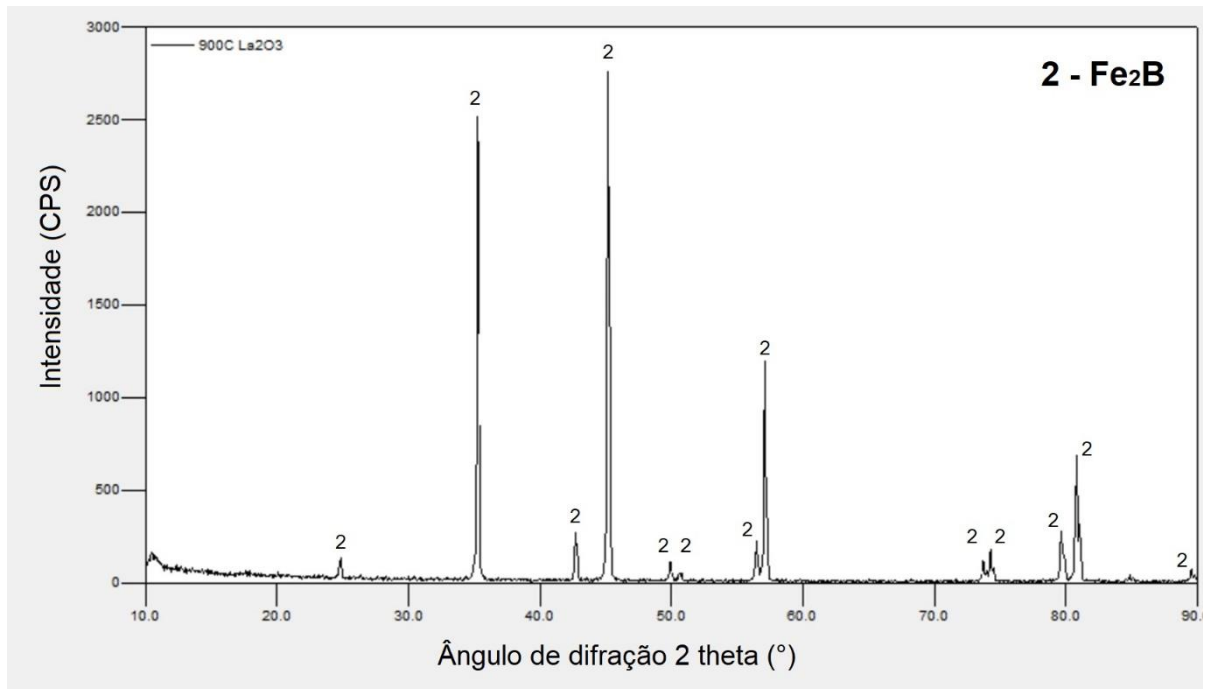
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 43 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com 5% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



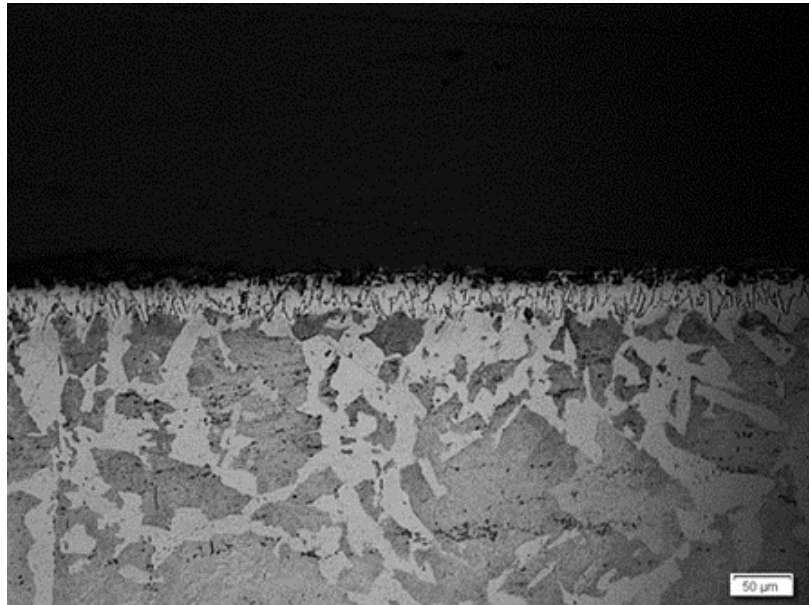
(a)



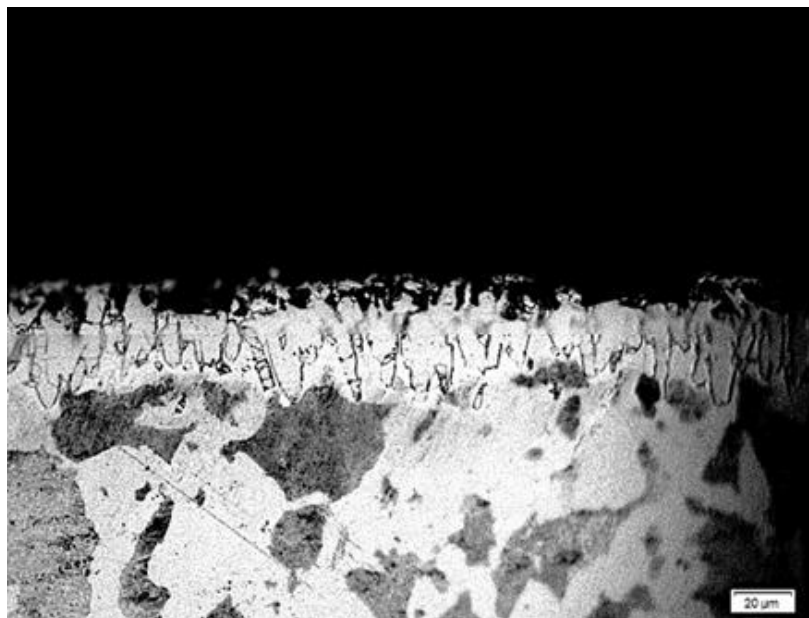
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 44 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



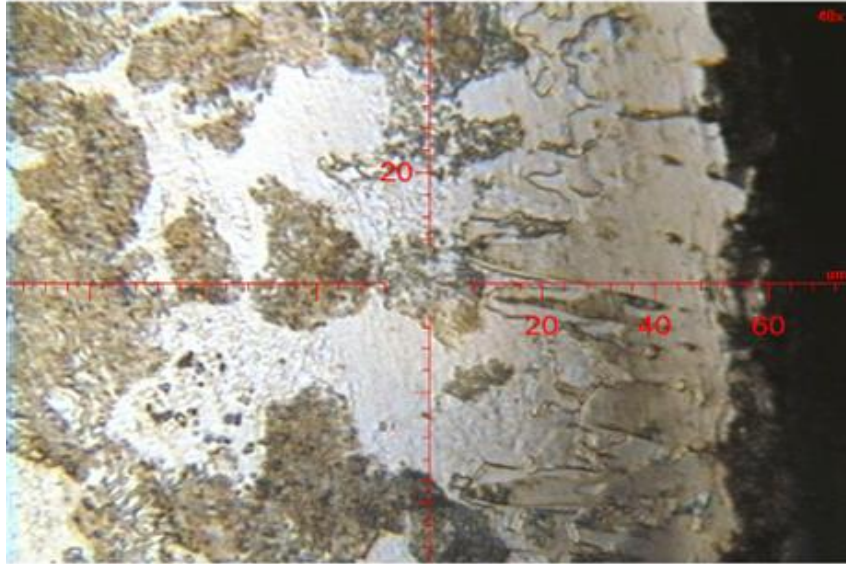
(a)



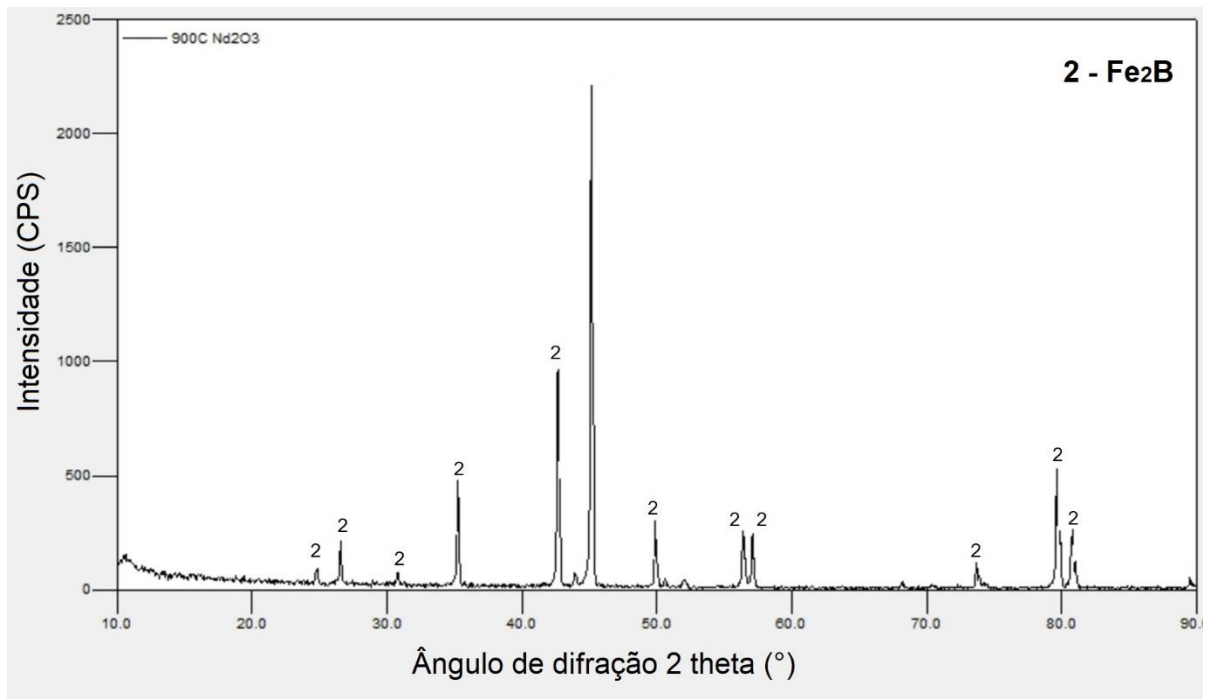
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 45 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



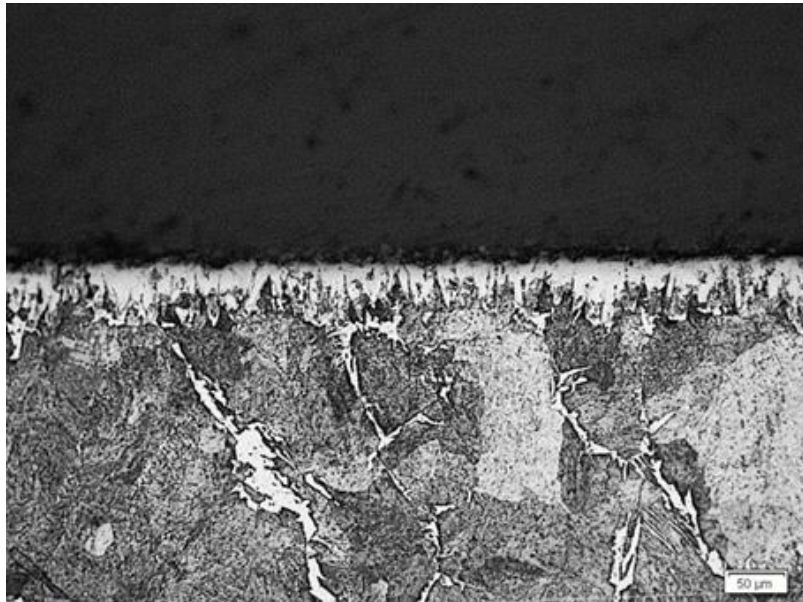
(a)



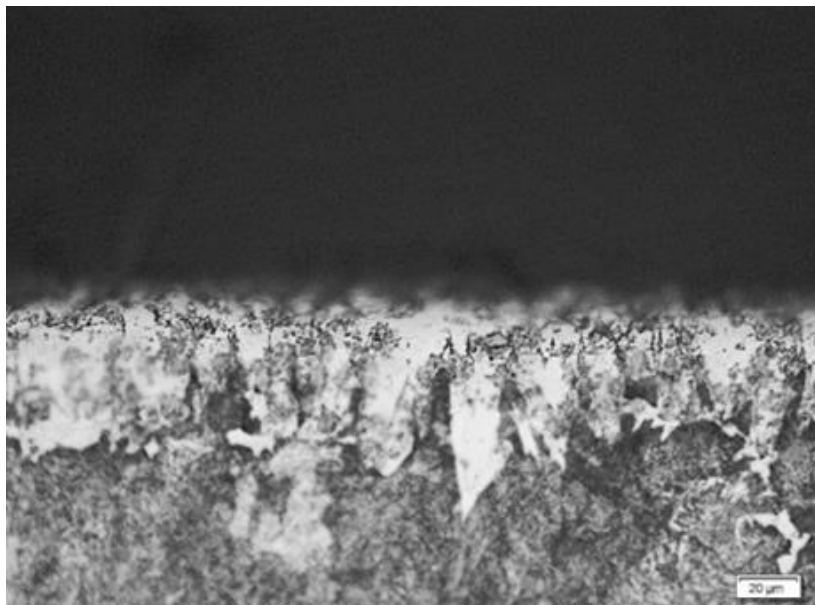
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 46 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



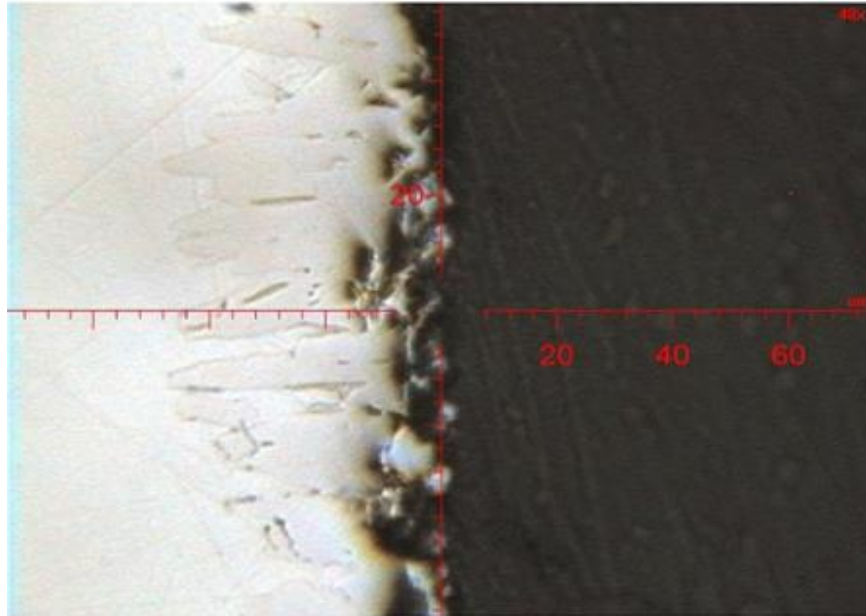
(a)



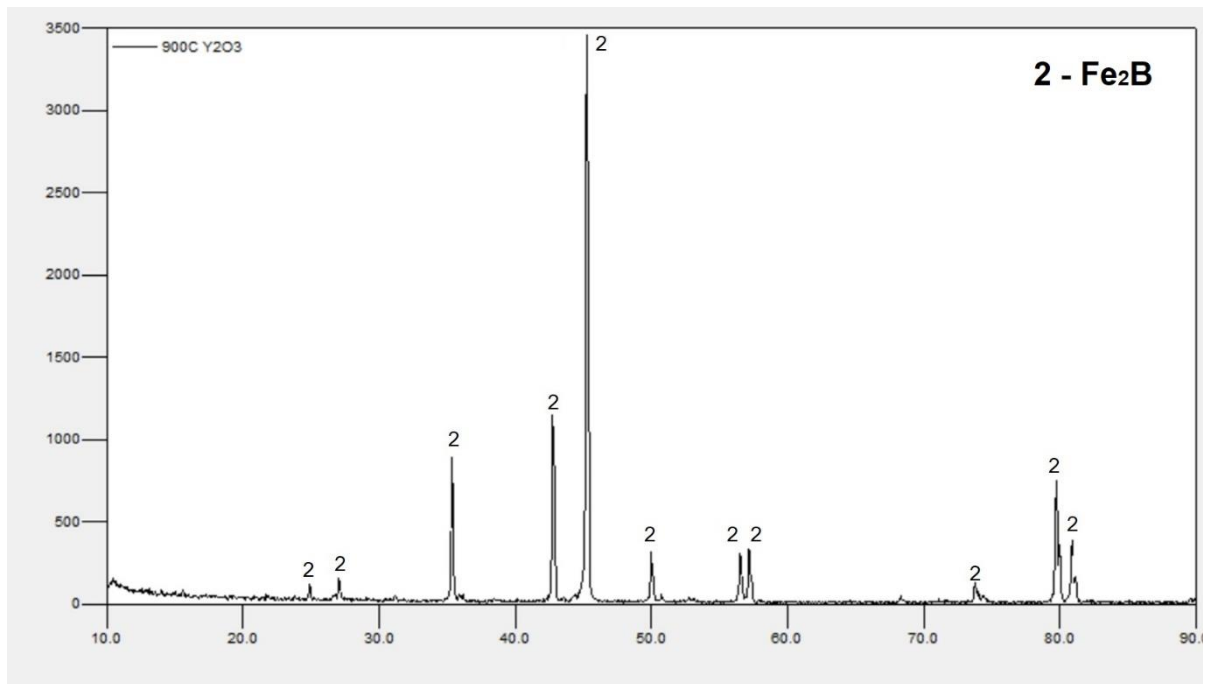
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 47 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $Y_2O_3$  a  $900^\circ C$  por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (sem ataque); (b) Difratograma da amostra boretada.



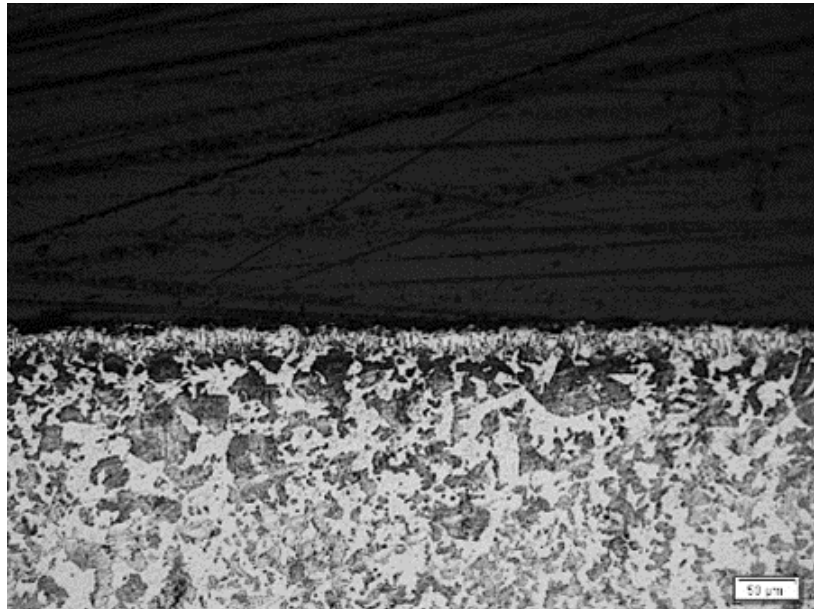
(a)



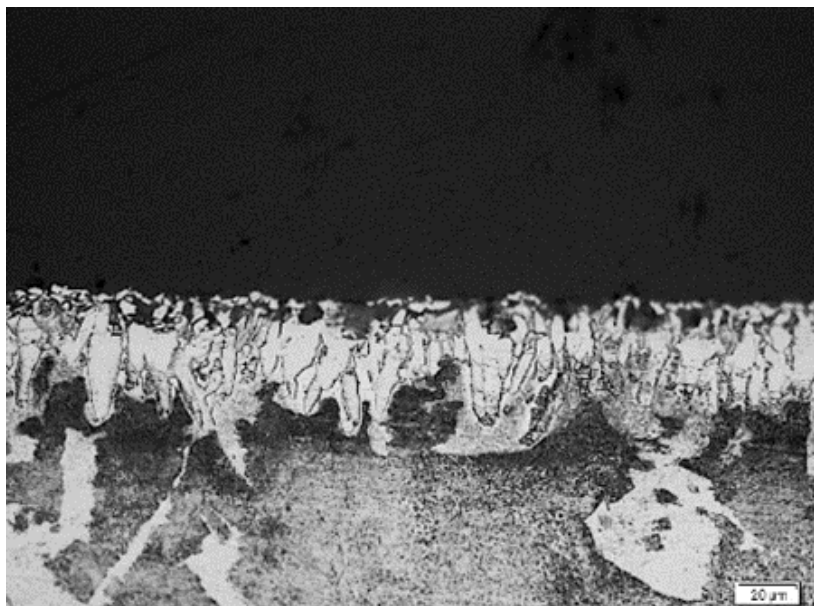
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 48 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $Y_2O_3$  a  $900^\circ C$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor



Na Tabela 8 são apresentados os valores de espessura de camada e dureza obtidos na secção transversal das amostras, segundo os métodos descritos no procedimento experimental.

Tabela 8 – Dureza e espessura de camada para boretação a 900°C com adição de óxidos TR

Processo	Raio Iônico (Å)	Dureza Vickers (kg/mm <sup>2</sup> )	Espessura (µm)
<b>B</b>	-	1802,6 ± 52,9	36,5 ± 2,3
<b>B + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,160	1711,5 ± 27,7	50,2 ± 4,4
<b>B + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,109	1730,9 ± 40,8	47,6 ± 4,1
<b>B + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,019	1795,1 ± 54,0	49,2 ± 4,6

A utilização dos óxidos de lantânio, neodímio e ítrio no processo de boretação a 900°C resultou na formação de camadas de boretos com durezas semelhantes aos valores encontrados na literatura para as fases FeB e Fe<sub>2</sub>B. Os menores valores de dureza das camadas formadas nos corpos de prova boretados com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser indicativos de menor presença da fase FeB na camada, que é mais dura e frágil, como descrito no capítulo 2.

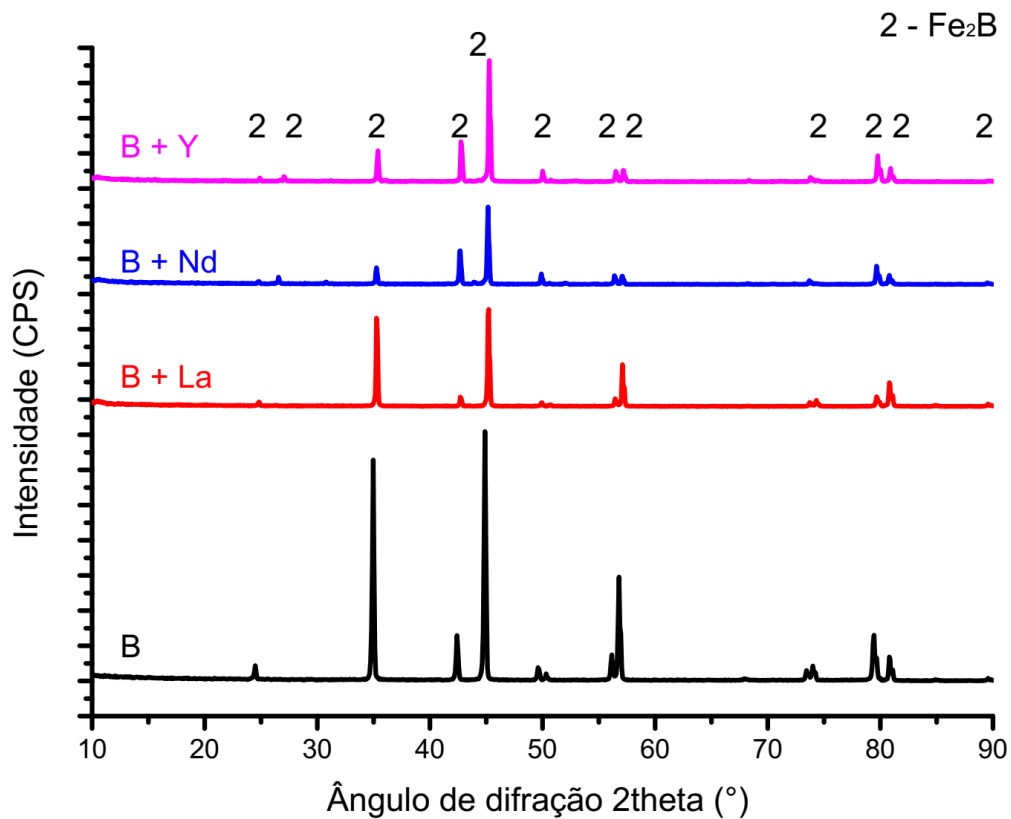
A espessura das camadas obtidas com a adição de elementos TR foi maior do que no processo de boretação convencional para todos os corpos de prova investigados, resultado que está de acordo com outras investigações da boretação com adição de lantânio [110] e neodímio [111]. A boretação com ítrio encontra referências apenas para o tratamento a 1300°C de pastilhas de carbeto de tungstênio (WC-20Co), com resultados reportados de aumento de tenacidade com a adição de óxido de ítrio [164].

As fases presentes nas camadas boretadas foi investigada através da análise dos picos de difração de raios X obtidos a partir da reflexão das ondas de raios X

incidentes no reticulado cristalino da camada, identificados através do software “Search Match”.

A Figura 49 apresenta a identificação das fases cristalográficas dos difratogramas reunidos para comparação dos resultados encontrados para os diferentes processos de boretação com TR investigados.

Figura 49 – Comparação entre as fases formadas nos corpos de prova boretados a 900°C por 4h com adições de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Fonte: do próprio autor

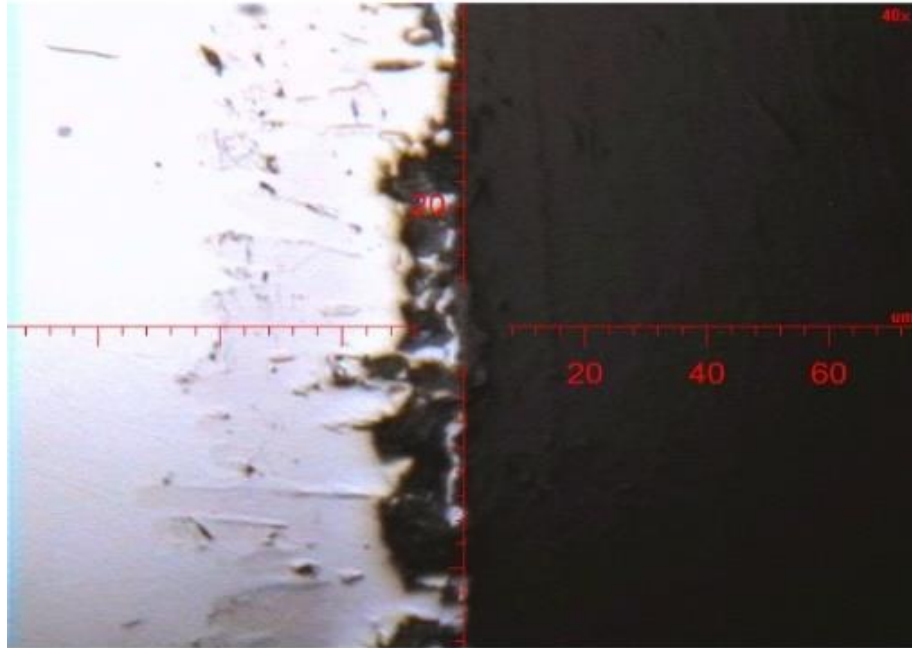
Em todos os difratogramas apresentados observa-se a presença somente da fase de boretos de ferro  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Outros boretos de ferro ou elementos TR não foram

encontrados nos difratogramas, indicando ausência completa ou presença irrelevante de outras fases.

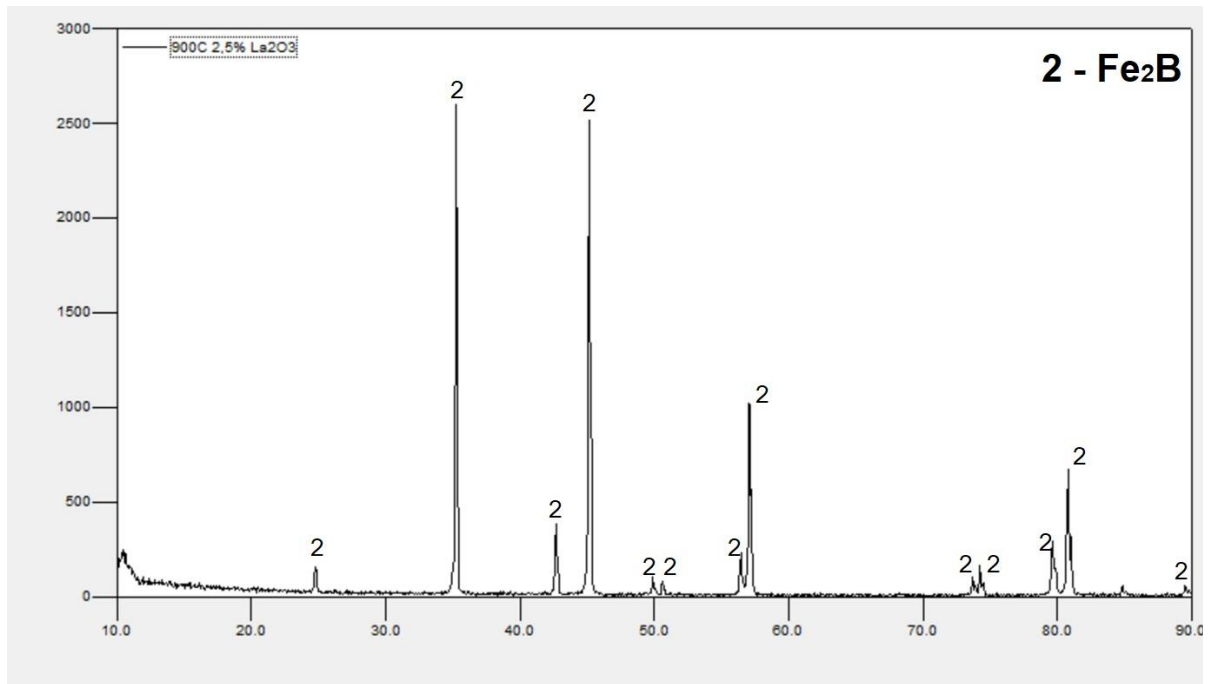
## **5.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE ELEMENTO TR ADICIONADO**

A influência da concentração de elementos TR no meio boretante foi investigada através da comparação dos resultados obtidos para adições de 2,5% e 5% de óxidos de lantânio e ítrio ao granulado de boretação. Os resultados obtidos para as amostras boretadas a 900°C por 4h nas análises de microscopia óptica e de difração de raios X são apresentados nas Figuras 50 a 53.

Figura 50 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com 2,5%  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



(a)

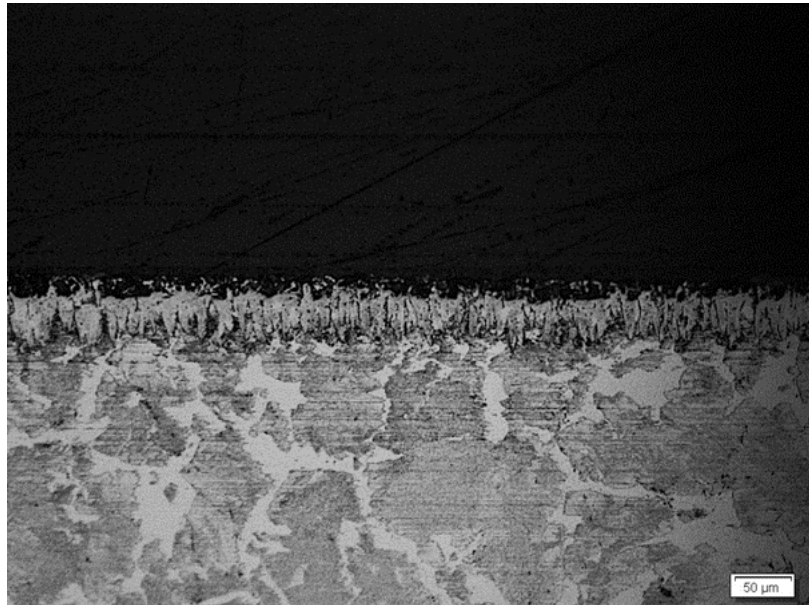


(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 51 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com 2,5% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h.

(a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



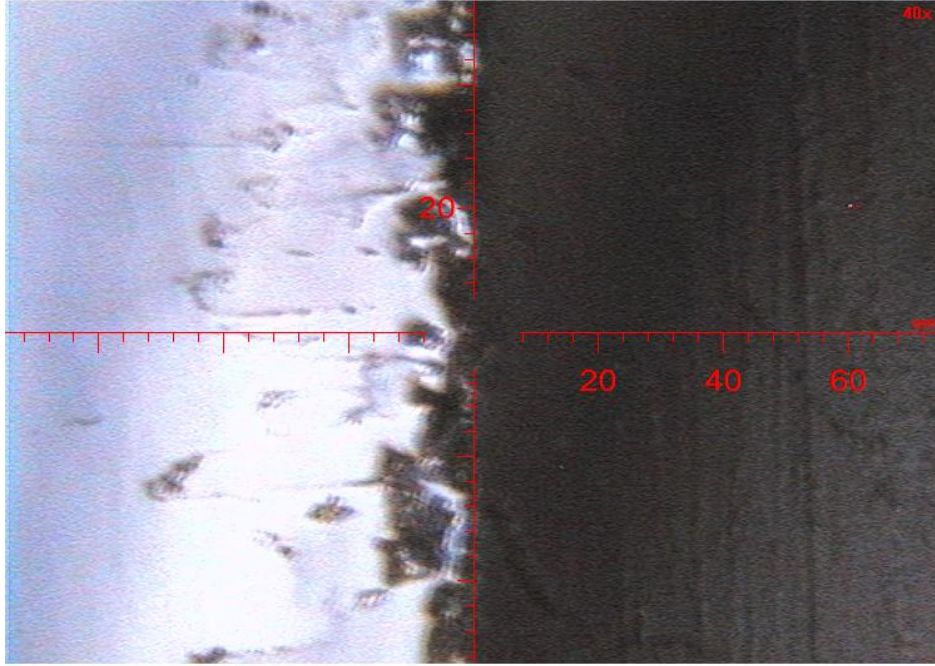
(a)



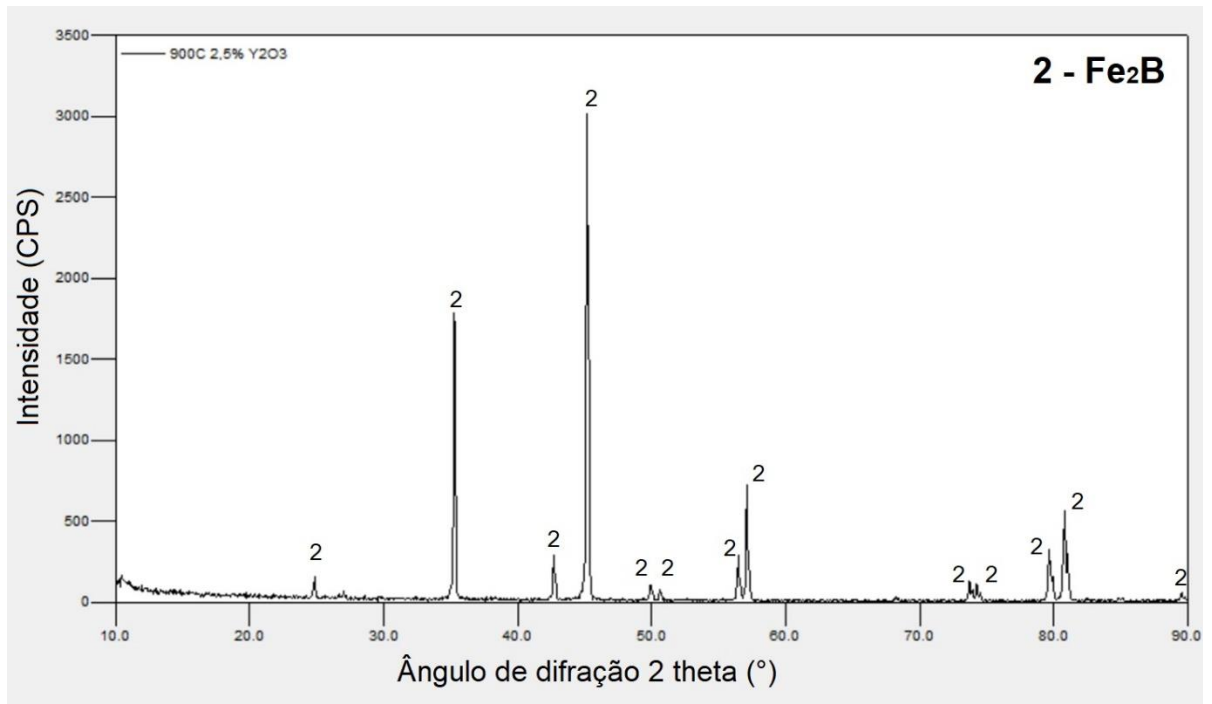
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 52 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com 2,5%  $Y_2O_3$  a 900°C por 4h. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratograma da amostra boretada.



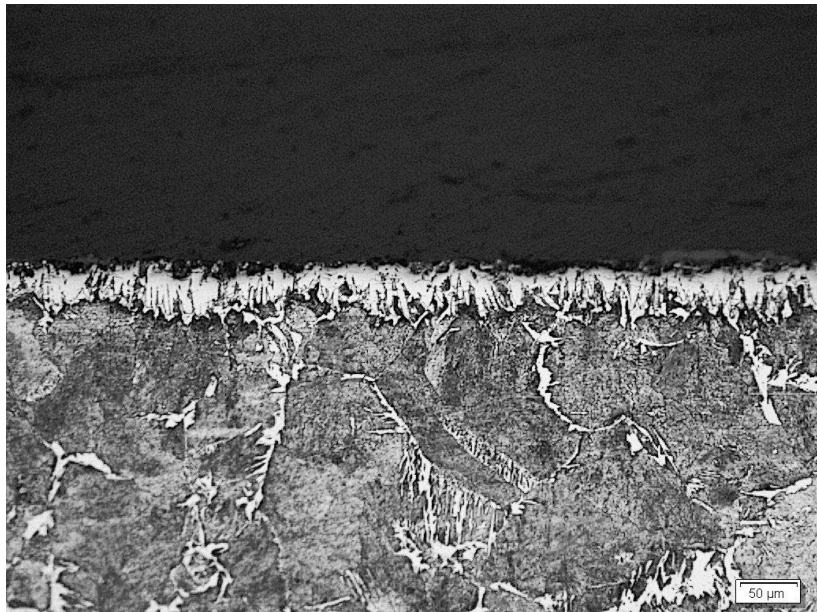
(a)



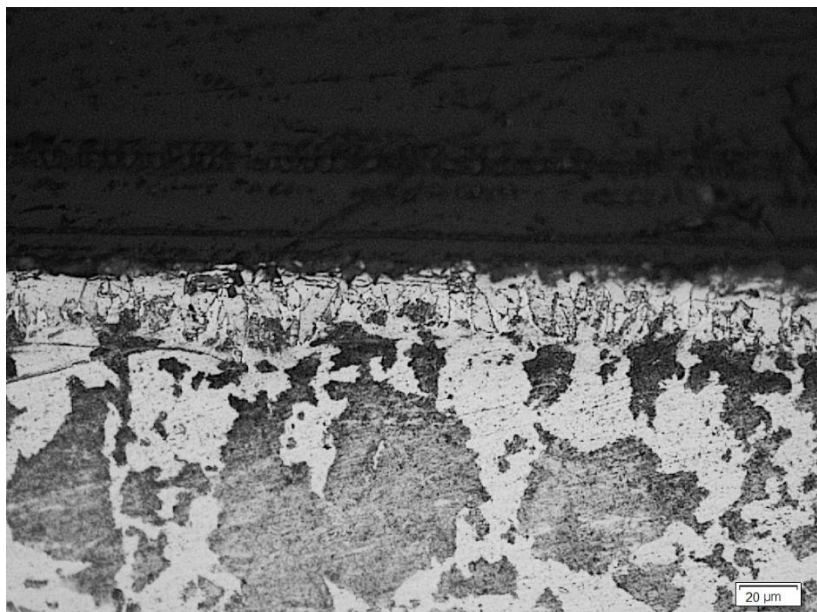
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 53 – Corpo de prova AISI 1045 boreado com 2,5% de  $Y_2O_3$  a 900°C por 4h.  
(a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

Os valores comparados de espessura de camada e dureza obtidos na secção transversal das amostras boretadas com adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , segundo os métodos descritos no procedimento experimental, são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Dureza e espessura de camada para boretção a  $900^\circ\text{C}$  com adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$

Processo	TR (at%)	Dureza Vickers ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
<b>B</b>	-	$1802,6 \pm 52,9$	$36,5 \pm 2,3$
<b>B + <math>\text{La}_2\text{O}_3</math></b>	5%	$1711,5 \pm 27,7$	$50,2 \pm 4,4$
<b>B + <math>\text{La}_2\text{O}_3</math></b>	2,5%	$1733,7 \pm 32,6$	$52,9 \pm 4,3$

Os valores de dureza das camadas boretadas com distintas adições de óxido de lantânio não apresentam diferenças significativas entre si, porém ambos são menores que o valor obtido para o processo sem TR. A morfologia das camadas de boretos mostra-se semelhante para as distintas adições de  $\text{La}_2\text{O}_3$  investigadas, sendo a profundidade igual ou maior para adição de 2,5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , razão pela qual este será o percentual escolhido para os demais ensaios.

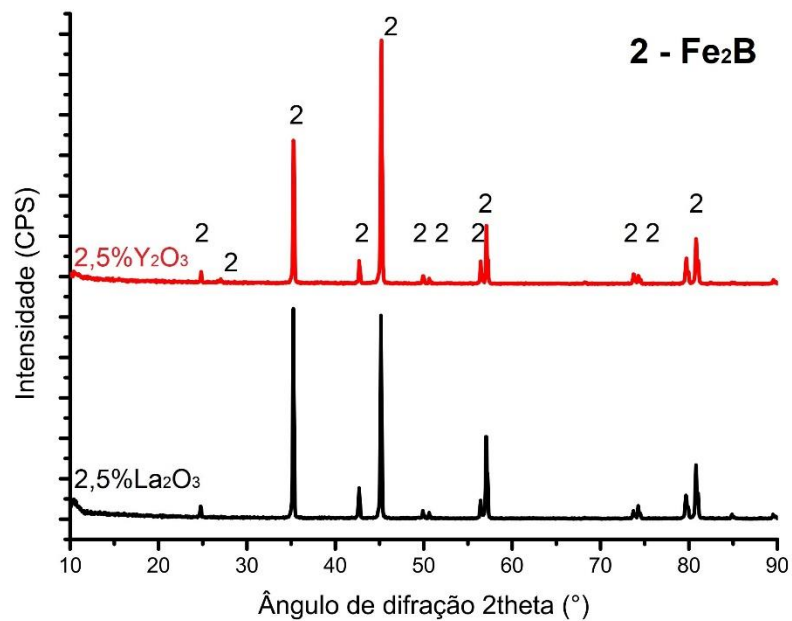
Tabela 10 – Dureza e espessura de camada para boretção a  $900^\circ\text{C}$  com adição de  $\text{Y}_2\text{O}_3$

Processo	TR (at%)	Dureza Vickers ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
<b>B</b>	-	$1802,6 \pm 52,9$	$36,5 \pm 2,3$
<b>B + <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math></b>	5%	$1795,1 \pm 54,0$	$49,2 \pm 4,6$
<b>B + <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math></b>	2,5%	$1749,1 \pm 55,7$	$48,7 \pm 4,8$



Os resultados das análises de dureza e profundidade de camada para as duas adições de  $Y_2O_3$  investigadas revelaram valores sem diferenças significativas entre si. Do mesmo modo, para os teores de óxidos de lantânio e ítrio menores, as fases de boretos identificadas são as mesmas, constituindo-se de  $Fe_2B$ . Na Figura 54 estão apresentados os resultados para 2,5% de adição de lantânio e ítrio ao processo de boretação dos corpos de prova, realizado a  $900^\circ C$  por 4h.

Figura 54 – Difratogramas comparativos para boretação  $900^\circ C$ , 4h com adições de  $La_2O_3$  e  $Y_2O_3$

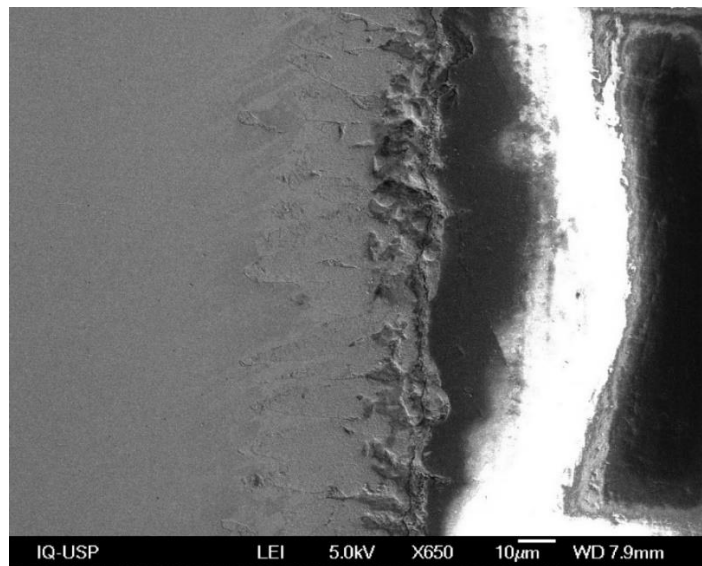


Fonte: do próprio autor

A análise morfológica das camadas de boretos revela, ainda, a presença de camadas com excessiva porosidade para as adições de óxidos de lantânio e ítrio. Essa porosidade observada parece estar associada à possível penetração de oxigênio no reticulado das fases de boretos, como pode ser observado na Figura 55, que

apresenta a camada boretada observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em corte transversal do corpo de prova tratado a 900°C, 4h com 5% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 55 – Corte transversal de camada boretada do aço AISI 1045 boretado com 5% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 900°C por 4h (MEV)



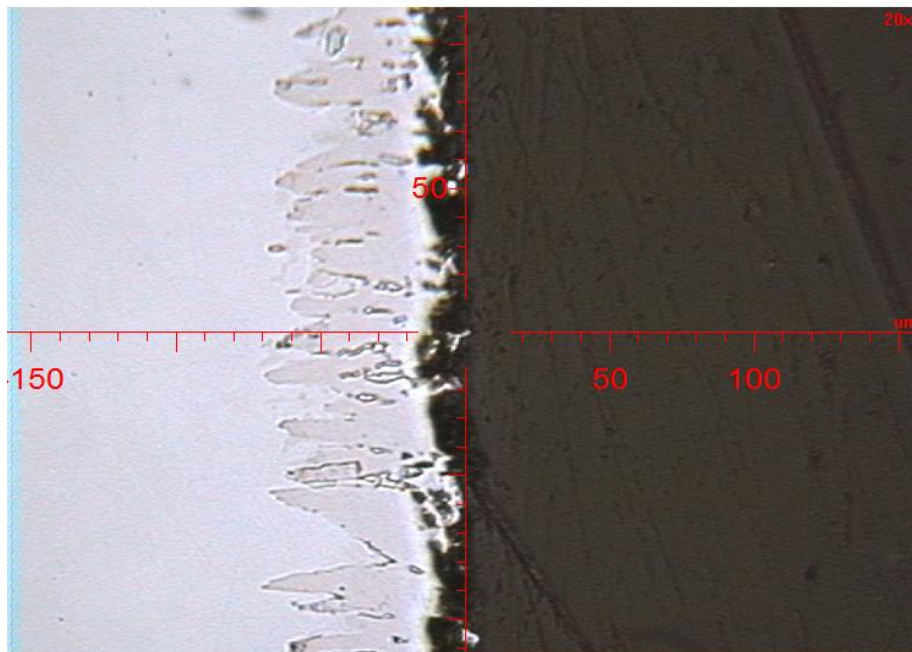
Fonte: do próprio autor

A presença de poros nas camadas boretadas com óxido de lantânio e de ítrio se observa para os dois percentuais de adições investigados de 2,5% e 5%, e por essa razão não se prosseguiu com as investigações com os óxidos de lantânio e ítrio. Optou-se então por utilizar outras formas de adição, os nitratos de terras raras.

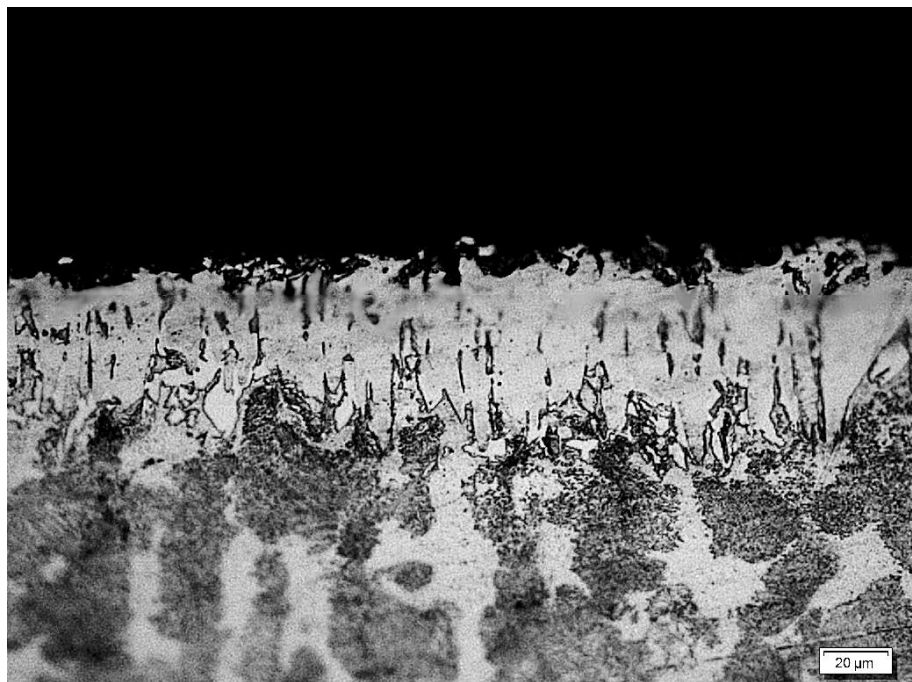
### 5.3. INFLUÊNCIA DO COMPOSTO TR ADICIONADO

As Figuras 56 a 58 apresentam as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras boretadas a 900°C por 4h, com adições de nitratos de neodímio, samário e gadolínio, respectivamente.

Figura 56 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada



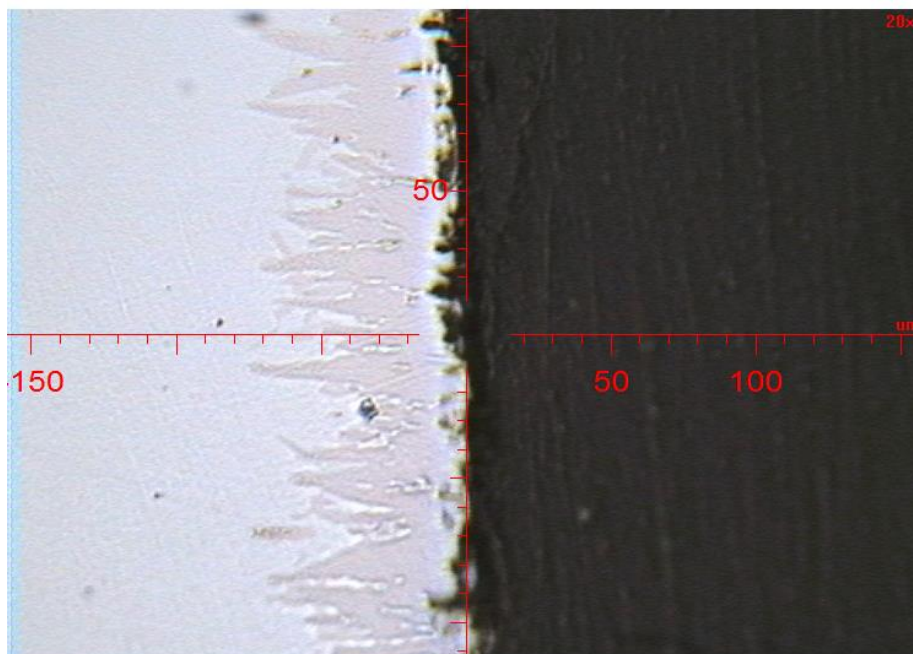
(a)



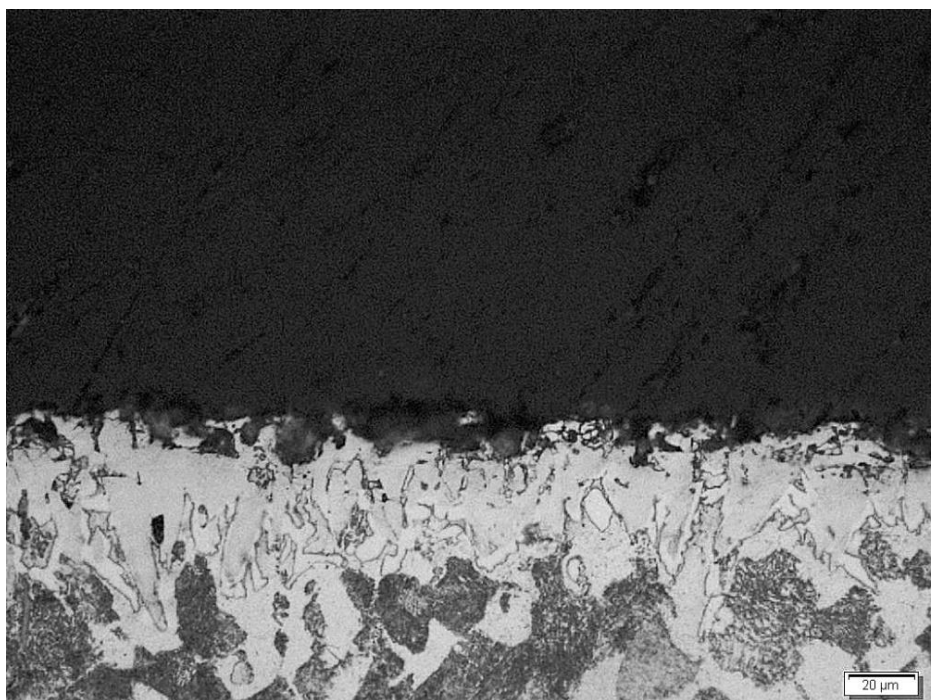
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 57 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada.



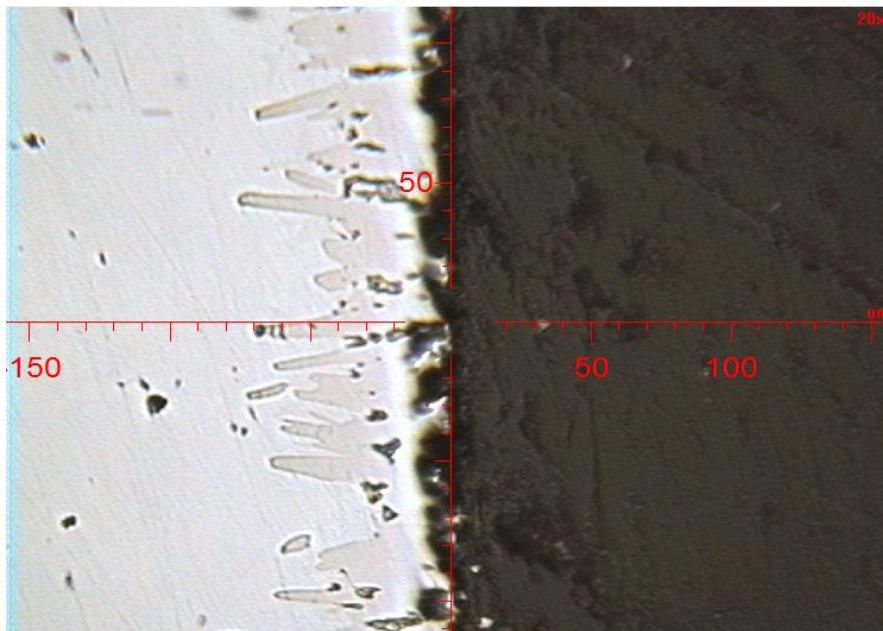
(a)



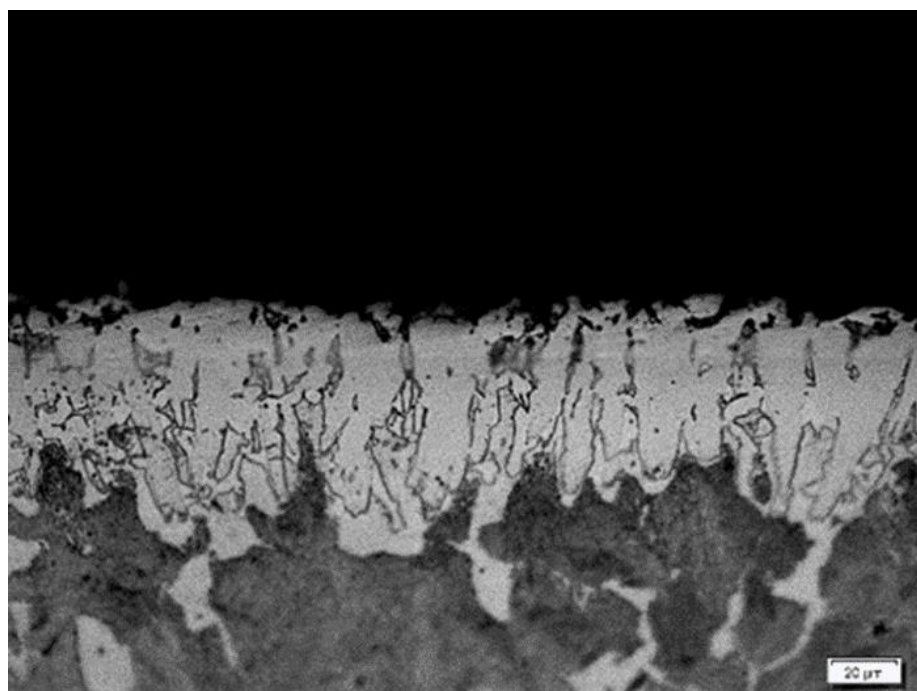
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 58 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $Gd(NO_3)_3$  a  $900^\circ C$  por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos (ataque Nital 2%); (b) Preparação para medição da espessura da camada.



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

Os resultados obtidos com adição de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  ao meio boretante utilizado para o processo de boretação dos corpos de prova a  $900^\circ\text{C}$  por 4h mostraram crescimento da espessura da fase de boretos, sendo a camada formada na boretação com a adição de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  a mais espessa. A Tabela 11 apresenta os resultados das medições de espessura e dureza.

Tabela 11 – Dureza e espessura de camada para boretação a  $900^\circ\text{C}$  com adição de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

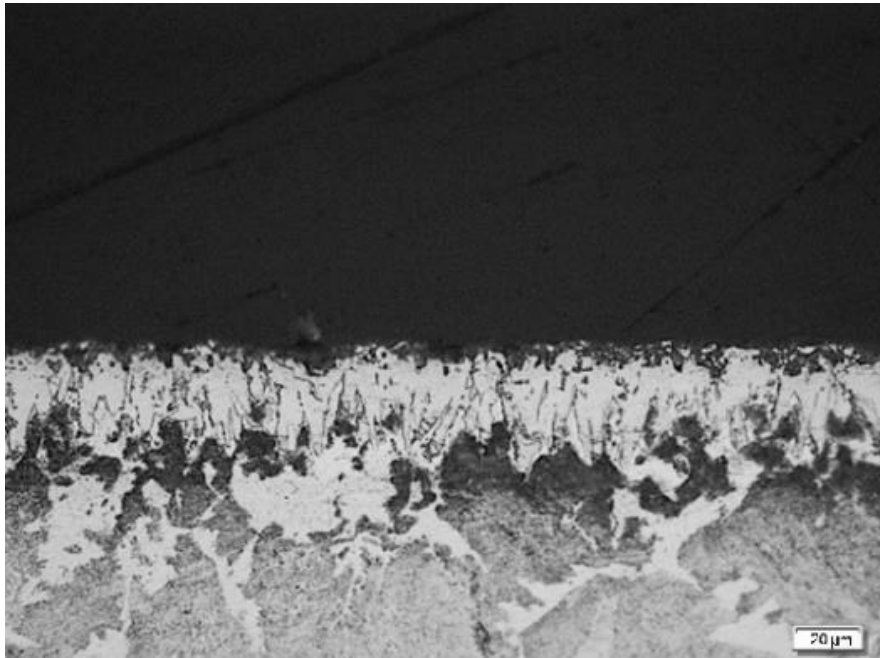
Processo	Raio Iônico (Å)	Dureza Vickers (kg/mm <sup>2</sup> )	Espessura (µm)
<b>B</b>	-	1802,6 ± 52,9	36,5 ± 2,3
<b>B + Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,109	1821,7 ± 27,1	54,1 ± 4,1
<b>B + Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,079	1847,1 ± 33,6	56,3 ± 4,4
<b>B + Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,053	1848,2 ± 31,2	64,2 ± 4,3

Especificamente, a comparação das profundidades de camada para a boretação com neodímio realizada à temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por 4h mostra que a adição na forma de nitratos resulta na formação de camada mais espessa ( $54,1\mu\text{m}$ ) do que aquela obtida com adição na forma de óxidos ( $47,6\mu\text{m}$ ). O efeito da temperatura de processo sobre a boretação com TR será investigado a seguir.

#### 5.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA BORETAÇÃO COM TR

A Figura 59 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras boretadas a  $840^\circ\text{C}$  por 4h com adições de óxidos e nitratos de lantânio.

Figura 59 – Corte transversal dos corpos de prova boretados a 840°C por 4h (ataque Nital 1%); (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

Na Tabela 12 são apresentados os valores de dureza obtidos na seção transversal das amostras.

Tabela 12 – Efeito comparativo da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  nas propriedades das camadas formadas nas amostras boretadas a  $840^\circ\text{C}$ , 4h.

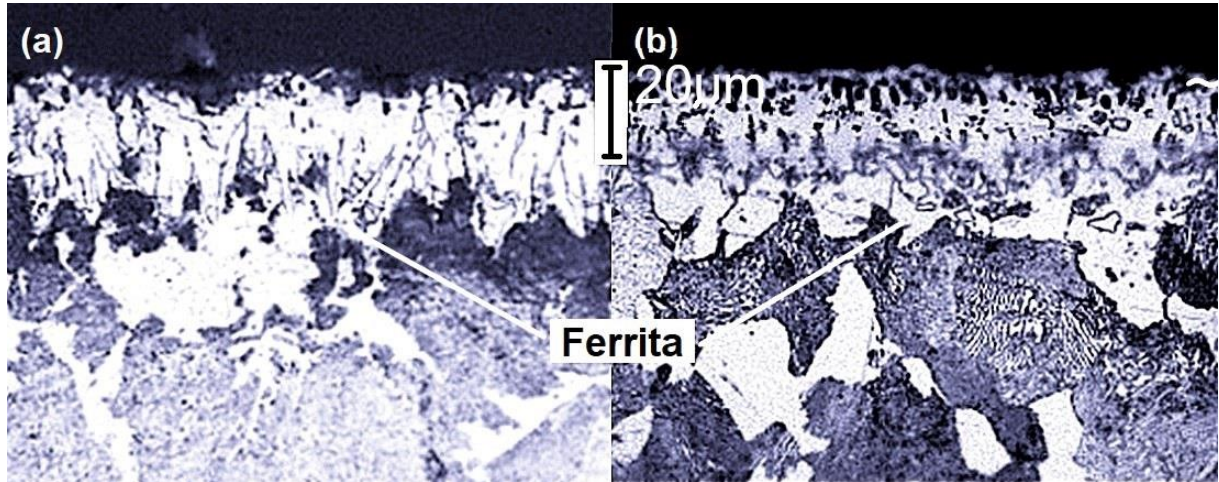
Processo	Raio iônico (Å)	Dureza Vickers (kg/mm <sup>2</sup> )	Espessura (µm)
B	-	1822,2 ± 44,7	27,4 ± 4,2
B + $\text{La}_2\text{O}_3$	1,160	1733,7 ± 32,6	34,4 ± 4,3
B + $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1,160	1790,3 ± 53,1	27,2 ± 3,4

Os resultados de medição óptica de espessura de camada nos corpos de prova boretados a  $840^\circ\text{C}$  por 4h mostraram que a profundidade da fase de boretos é maior com a adição de lantânio na forma de óxidos do que na forma de nitratos. Além disso, esta adição de nitrato de lantânio não resultou em diferenças na profundidade da camada de boretos quando comparado com o processo de boretção sem TR. Os valores de dureza, da mesma forma, são semelhantes para os processos sem TR e com adição de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , mas mais baixos para o processo com  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o que sugere diferenças na composição das fases  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{FeB}$  entre essas amostras.

A comparação da morfologia das camadas formadas com adições de óxidos e nitratos de lantânio revela diferenças significativas, com a formação de uma camada mais lisa no processo de boretção a  $840^\circ\text{C}$  com adição de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Além disso, observa-se uma presença maior da fase ferrita na base desta camada, o que pode estar relacionado com diferenças na difusão de Si e Al [129]. A Figura 60 apresenta para comparação os cortes metalográficos para as amostras boretadas com lantânio.



Figura 60 – Comparação da camada de difusão para os processos de boretação a 840°C por 4h com adição de (a) óxidos de lantânio e (b) nitratos de lantânio.

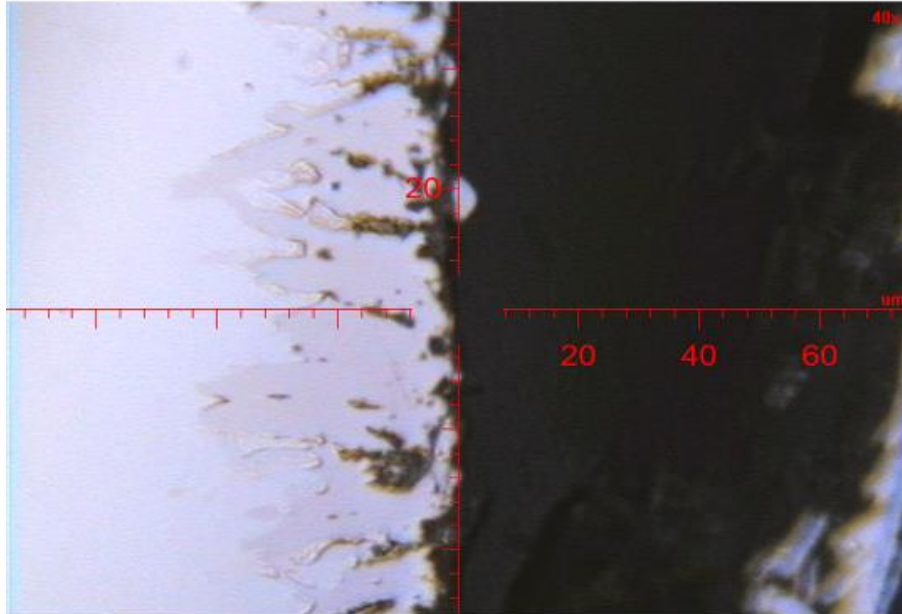


Fonte: o próprio autor

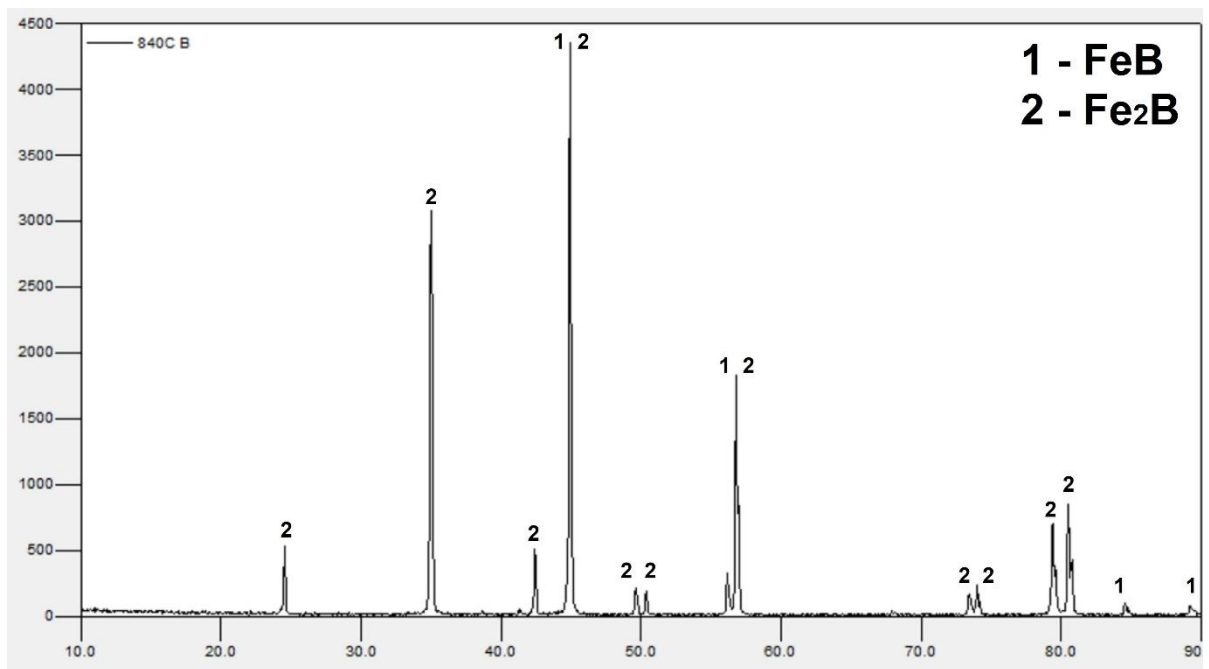
A camada de boretos e a subcamada formada no processo de boretação com adição de nitrato de lantânio será novamente abordada na discussão dos resultados da análise GDOES.

As Figuras 61 a 70 apresentam as micrografias obtidas por microscopia óptica e os espectros de difração de raios X das amostras boretadas a 840°C por 4h. As imagens se referem aos processos de boretação convencional e com adições de nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio respectivamente.

Figura 61 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado a 840°C. (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 62 – Corpo de prova AISI 1045 boretado a 840°C por 4h. (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



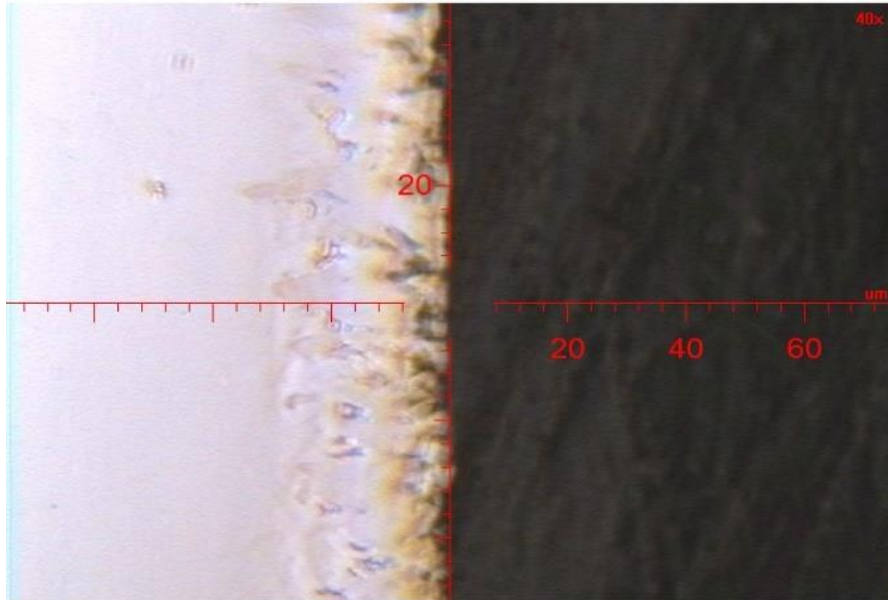
(a)



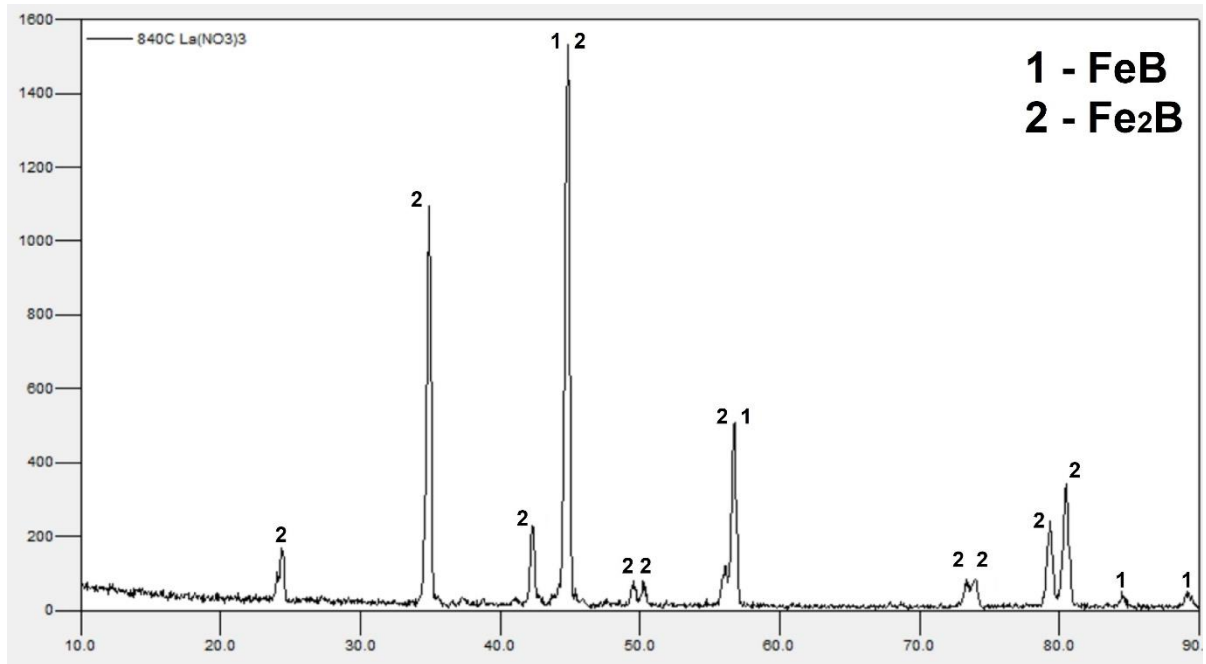
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 63 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



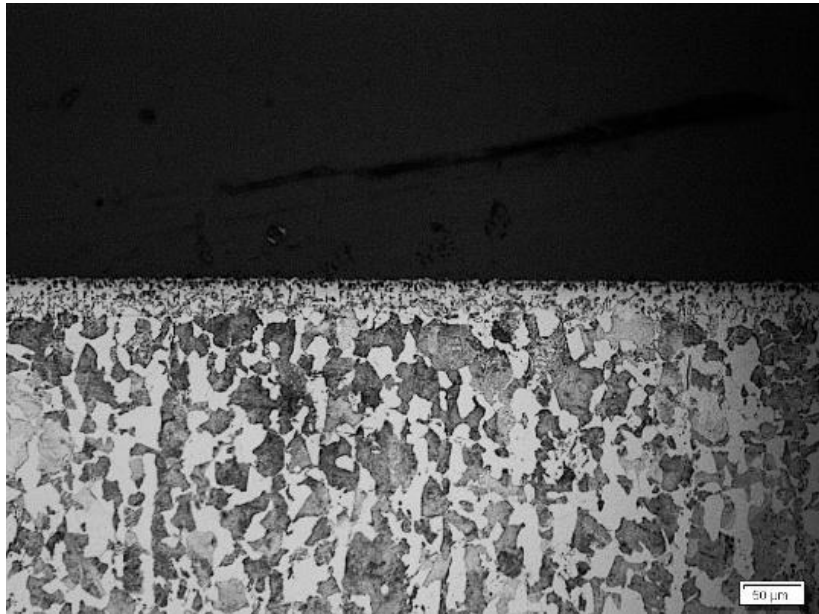
(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 64 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



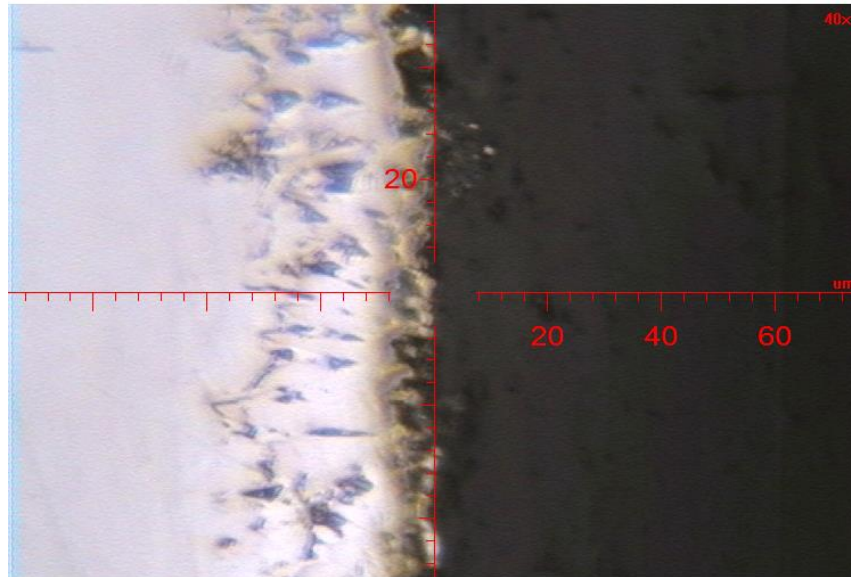
(a)



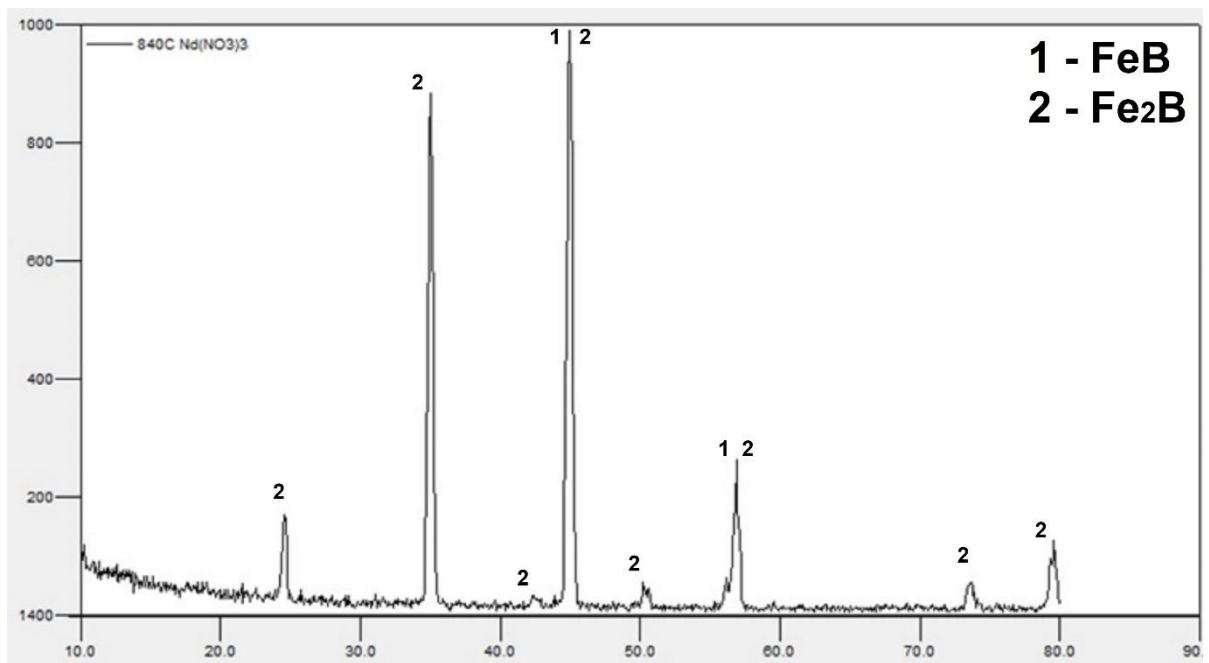
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 65 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



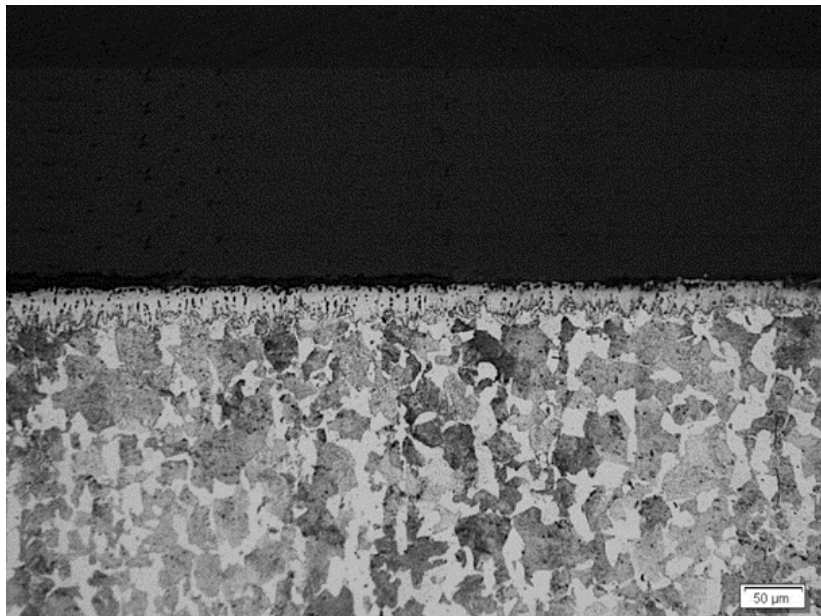
(a)



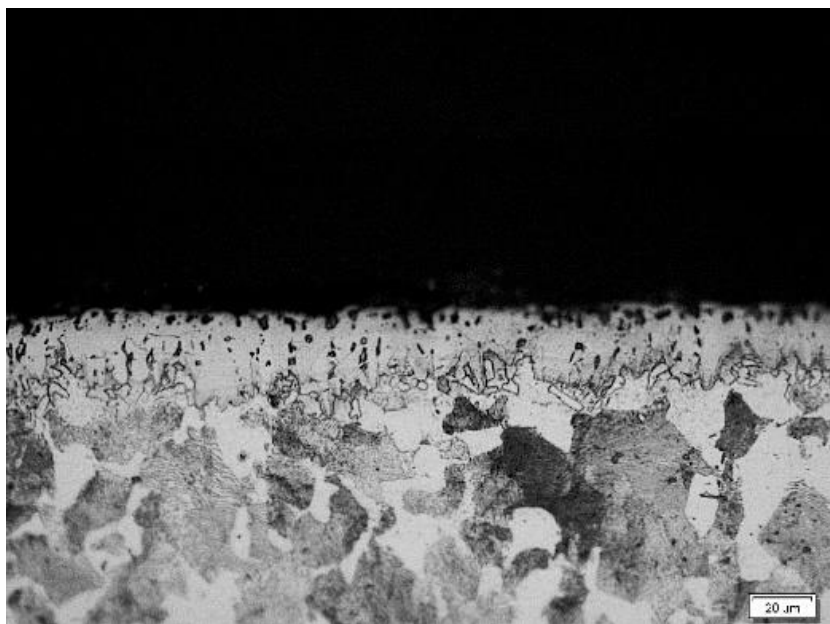
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 66 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



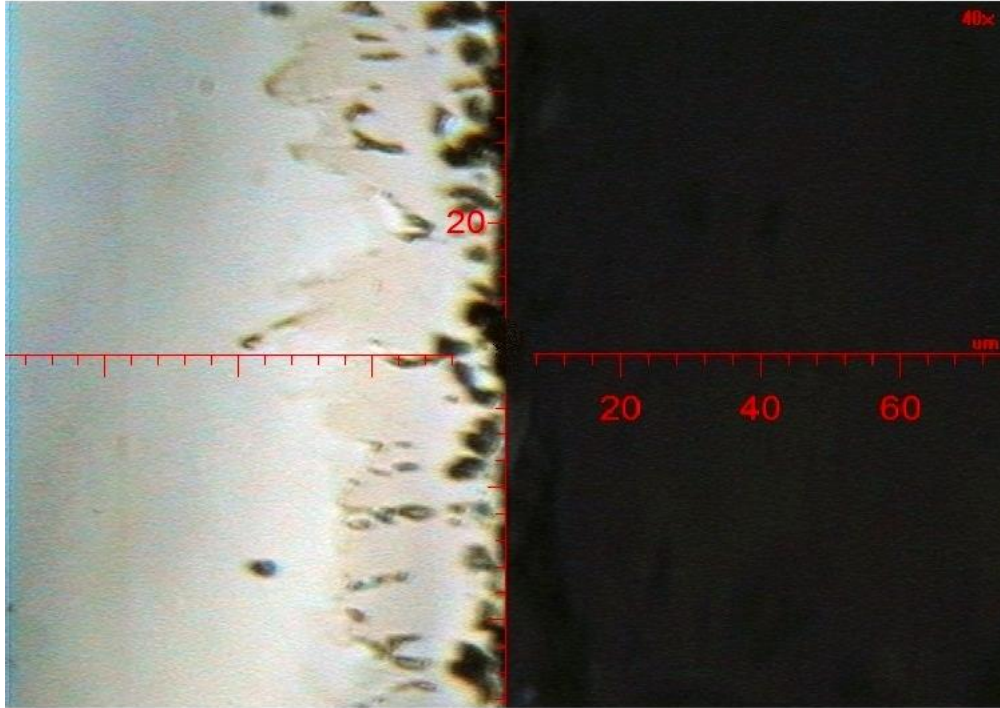
(a)



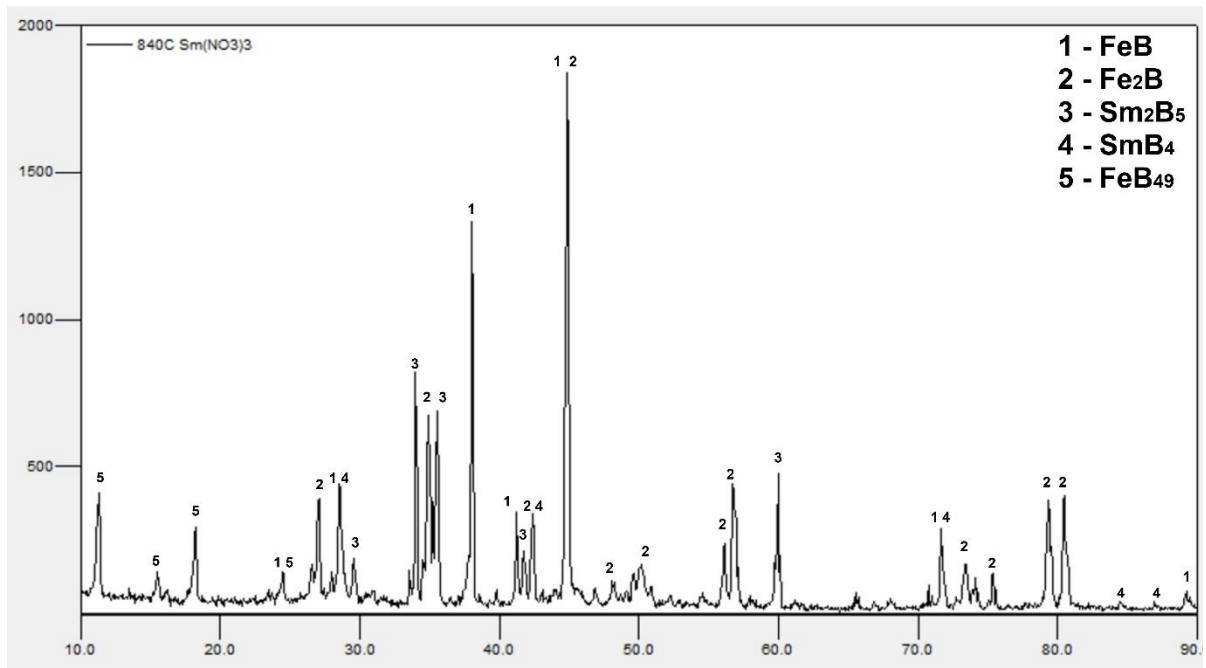
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 67 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor



Figura 68 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



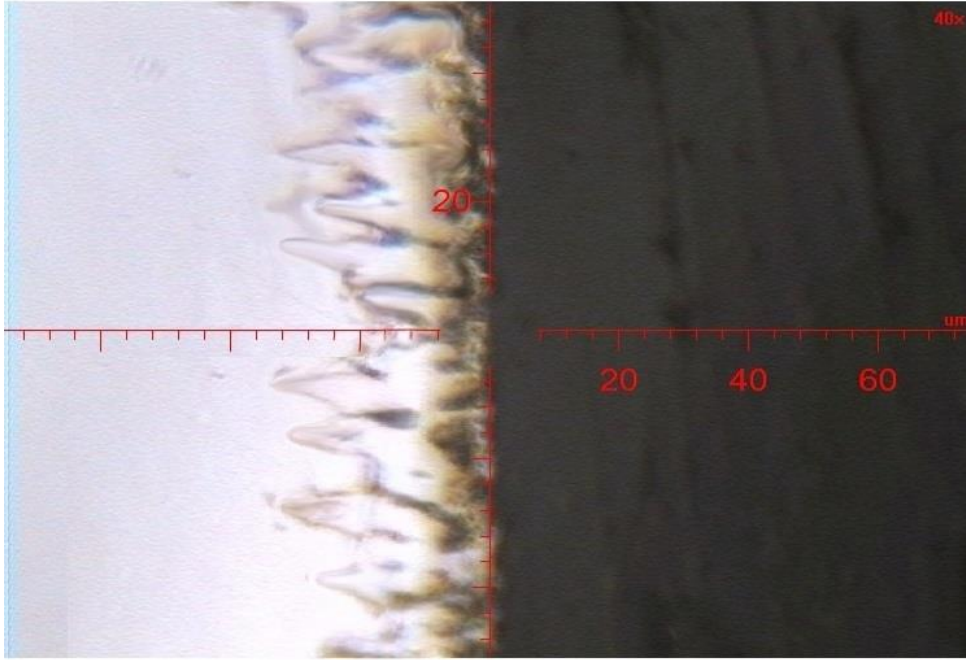
(a)



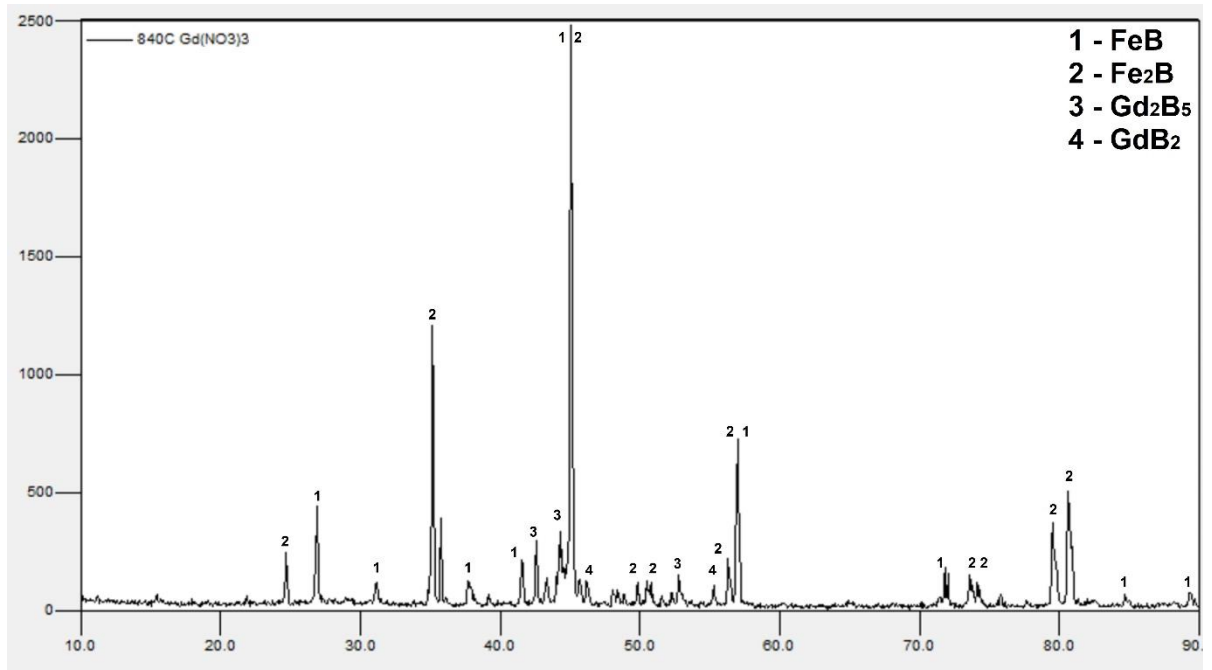
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 69 – Corpo de prova de aço AISI 1045 boretado com  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$ . (a) Corte transversal e preparação para medição da espessura da camada de boretos (ataque Nital 1%); (b) Difratoograma da amostra boretada.



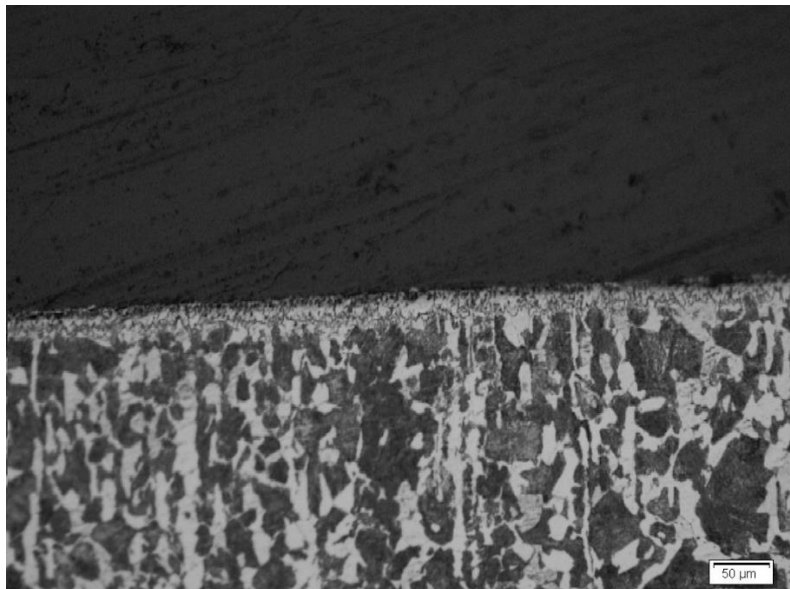
(a)



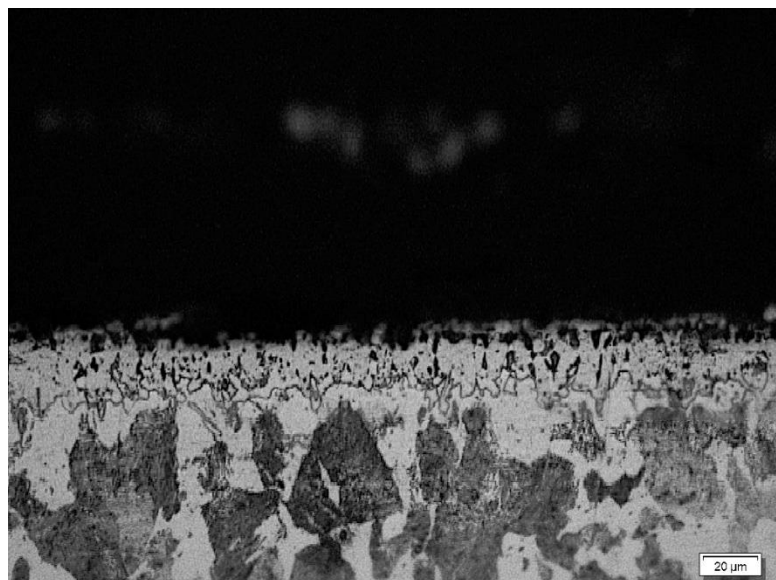
(b)

Fonte: do próprio autor

Figura 70 – Corpo de prova AISI 1045 boretado com  $Gd(NO_3)_3$  a  $840^\circ C$ . (a) Corte transversal apresentando a camada de boretos e zona de transição, ataque Nital 2%; (b) aumento em região de (a).



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

A comparação entre os resultados da adição de nitratos de TR aos reagentes do processo de boretação revelou que os valores de dureza são praticamente equivalentes, entretanto a profundidade da camada de boretos, medida por microscopia óptica, cresce com a adição de elementos TR, como pode ser observado na Tabela 13.

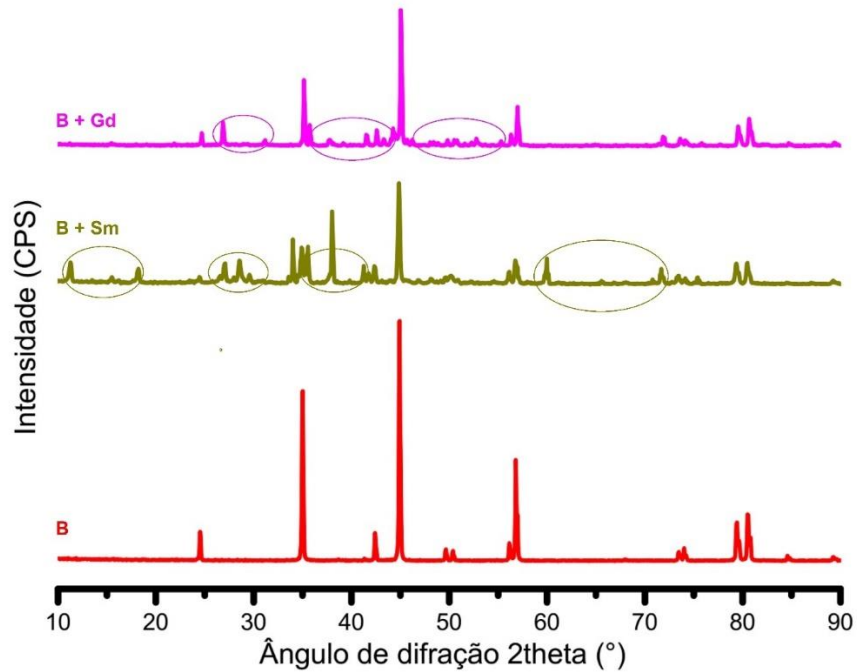
Tabela 13 – Efeito da adição de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  nas propriedades das camadas das amostras boretadas a  $840^\circ\text{C}$ , 4h.

<b>Processo</b>	<b>Raio Iônico (Å)</b>	<b>Dureza Vickers (kg/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Espessura (µm)</b>
<b>B</b>	-	1822,2 ± 44,7	27,4 ± 4,2
<b>B + La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,160	1790,3 ± 53,1	27,2 ± 3,4
<b>B + Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,109	1801,4 ± 42,7	30,8 ± 2,9
<b>B + Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,079	1799,8 ± 49,1	32,2 ± 3,5
<b>B + Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,053	1813,6 ± 50,4	33,4 ± 3,3

Os dados apresentados na Tabela 13 indicam que a utilização dos nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio no processo de boretação a  $840^\circ\text{C}$  resultou em valores médios crescentes de espessura das camadas de boretos, em ordem inversa com os raios iônicos dos elementos TR investigados, e todas essas médias são maiores que o valor obtido para o processo de boretação convencional, com exceção da camada boretada com a adição de lantânio.

Os padrões de difração de raios X das amostras boretadas a  $840^\circ\text{C}$  por 4h das amostras boretadas com nitratos de samário e gadolínio são significativamente distintos do padrão típico obtido para as fases FeB e Fe<sub>2</sub>B. como pode ser observado pela comparação das curvas agrupadas na Figura 71.

Figura 71 – Difratomogramas comparativos dos corpos de prova boretados a 840°C por 4h com adição de nitratos TR



Fonte: do próprio autor

A Tabela 14 apresenta os boretos TR identificados pelo “SearchMatch”, tabelados como “principal” ou “secundário”, de acordo com a sua frequência relativa.

Tabela 14 – Boretos de elementos TR identificados na análise DRX

Processo	Raio Iônico (Å)	Boreto TR identificado	
<b>B</b>	-		
<b>B + La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,160		
<b>B + Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,109		
<b>B + Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,079	Sm <sub>2</sub> B <sub>5</sub> <sup>(1)</sup>	SmB <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>
<b>B + Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,053	GdB <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	Gd <sub>2</sub> B <sub>5</sub> <sup>(1)</sup>

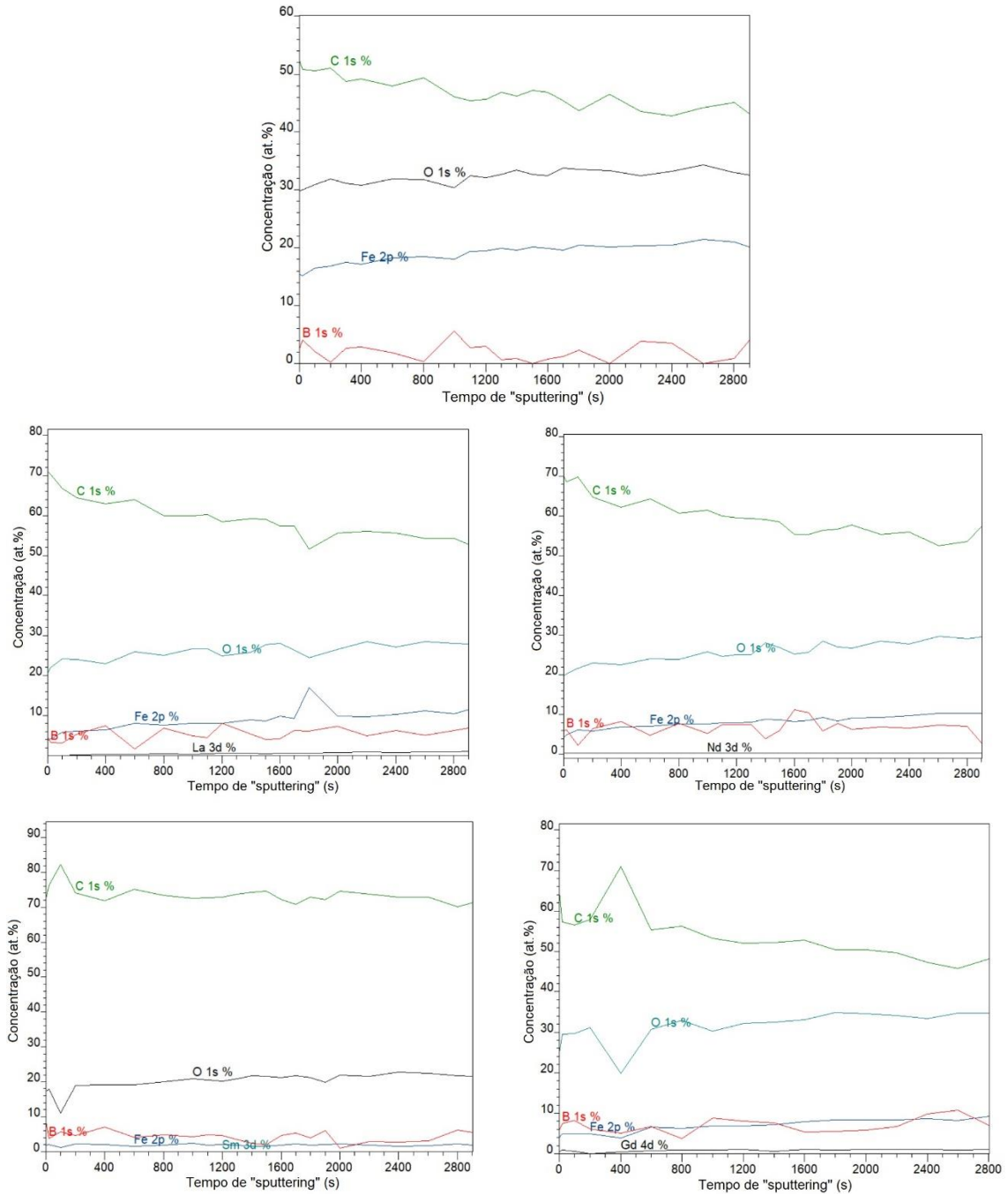
Notas: <sup>(1)</sup> “Match” principal; <sup>(2)</sup> “Match” secundário

Os resultados da análise DRX resumidos na Tabela 14 mostram que os tipos de boretos formados diferem com o elemento TR adicionado em relação direta de prevalência de boretos mais ricos em boro com o maior raio iônico do elemento TR.

A presença de boretos TR nas camadas boretadas indicada pelo DRX será investigada por outras técnicas de análise em razão da ocorrência de picos de difração de raios X comuns às fases de boretos de ferro e TR, como pode ser observado nas Figuras 67 e 69. Para tanto, as amostras analisadas por DRX foram submetidas a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

O comparação do efeito da adição de elementos TR nos extratos superficiais da camada boretada pode ser observado a partir das curvas de concentração dos elementos B, C, O, Fe e TR reunidas na Figura 72 e dos dados de concentração desses elementos na superfície da camada e imediatamente abaixo, tabelados em função do tempo de remoção (“sputtering”) na Tabela 15.

Figura 72 – Concentração dos elementos B, C, O, Ferro e TR obtida por XPS em função do tempo de remoção (“sputtering”)



Fonte: do próprio autor

Tabela 15 – Análise química das amostras boretadas a 840°C, 4h

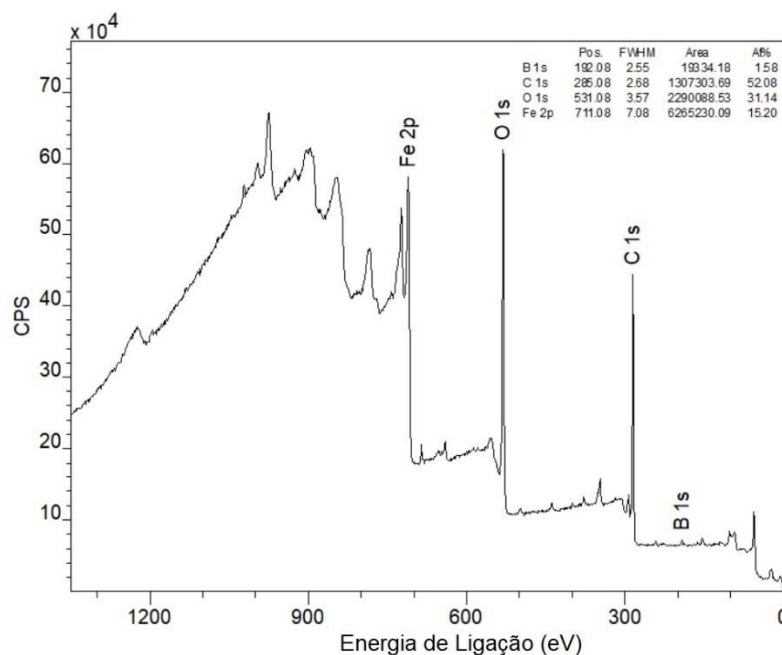
<i>Tempo de "Sputtering" (s)</i>	<i>Elemento químico (at.%)</i>				
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	
<b>Survey</b>	1,58	52,08	31,14	15,20	
<b>40,016</b>	2,48	52,13	30,11	15,28	
<b>400,317</b>	2,89	49,16	30,79	17,16	
<b>1200,65</b>	2,91	45,59	32,09	19,41	
<b>2201,03</b>	3,80	43,49	32,43	20,28	
<b>2901,25</b>	7,63	41,15	31,21	20,01	
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>La</b>
<b>Survey</b>	3,18	69,80	21,64	4,49	0,89
<b>40,016</b>	4,51	70,89	20,55	3,90	0,15
<b>400,317</b>	7,41	64,03	22,02	6,31	0,23
<b>1200,65</b>	8,06	58,35	24,94	8,01	0,64
<b>2201,03</b>	4,96	56,02	28,44	9,77	0,81
<b>2901,25</b>	6,88	52,74	27,86	11,55	0,97
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>
<b>Survey</b>	4,74	68,95	18,94	3,26	4,11
<b>40,016</b>	6,62	68,93	19,77	4,29	0,39
<b>400,317</b>	8,24	62,02	22,57	6,91	0,26
<b>1200,65</b>	7,41	59,39	25,12	7,89	0,19
<b>2201,03</b>	6,83	55,46	28,37	9,13	0,21
<b>2901,25</b>	2,79	57,45	29,23	10,27	0,26
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>Sm</b>
<b>Survey</b>	4,27	70,99	21,00	1,20	2,54
<b>40,016</b>	8,46	72,33	17,21	1,87	0,13
<b>400,317</b>	6,97	71,75	19,08	2,08	0,12
<b>1200,65</b>	4,73	72,95	20,19	2,01	0,12
<b>2201,03</b>	2,96	73,67	21,47	1,79	0,11
<b>2901,25</b>	5,41	71,29	21,41	1,81	0,08
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>Gd</b>
<b>Survey</b>	4,07	69,52	22,84	3,20	0,37
<b>40,016</b>	5,73	64,74	24,86	4,04	0,63
<b>400,317</b>	6,56	69,92	19,74	3,32	0,46
<b>1200,65</b>	7,97	51,96	32,29	6,84	0,94
<b>2201,03</b>	6,65	49,72	34,15	8,43	1,05
<b>2901,25</b>	6,94	48,11	34,74	9,22	0,99



Os resultados da análise XPS realizada para diversos tempos de “sputtering” mostram que para todas as amostras boretadas a 840°C por 4h com adições de TR são encontrados elementos TR na superfície da camada boretada. A comparação dos resultados permite observar, também, que há diferença significativa nas concentrações de carbono e ferro entre as amostras boretadas com e sem adições de TR, o que pode indicar a presença de outras fases na camada boretada, além dos boretos de ferro, como encontrado na análise DRX para as amostras boretadas com adições de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ .

O espectro XPS de ampla varredura (“survey”) está apresentado na Figura 73, e o de alta resolução do elemento Boro está apresentado na Figura 74.

Figura 73 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 804°C por 4h

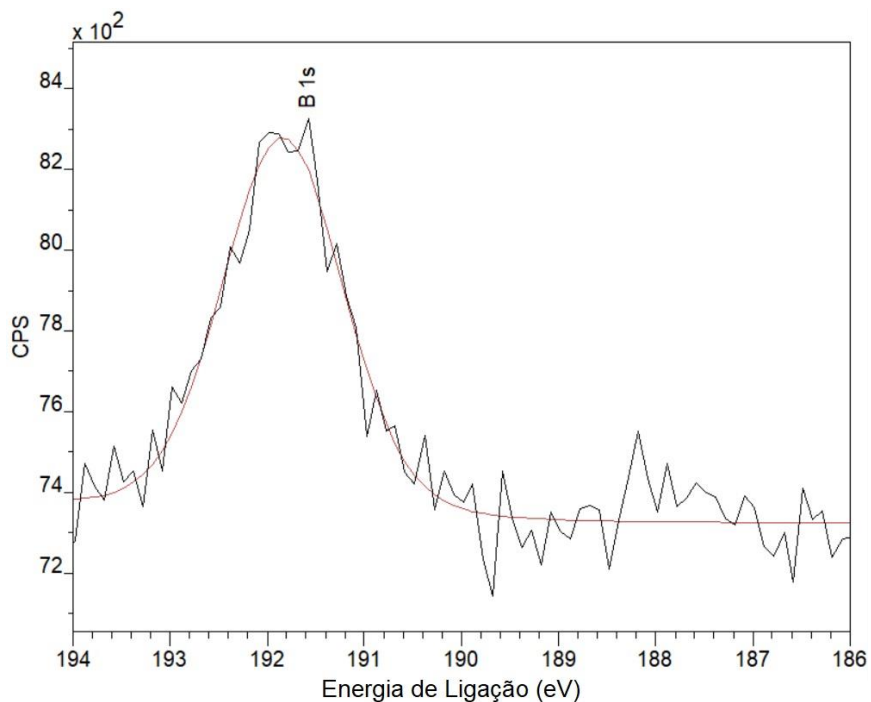


Fonte: do próprio autor

O espectro de pesquisa XPS da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova tratado a 840°C por 4h revelou a presença de picos para os elementos silício, boro, carbono, oxigênio e ferro. A presença do pico C 1s em 285,1 eV pode ser

atribuída aos resíduos do meio doador de boro e ao carbono adventício e a presença do pico de O 1s em 531,8 eV pode ser relacionada com a absorção de oxigênio do ar [165].

Figura 74 – Espectro XPS de alta resolução para os picos B 1s das amostras boretadas a 840°C, 4h

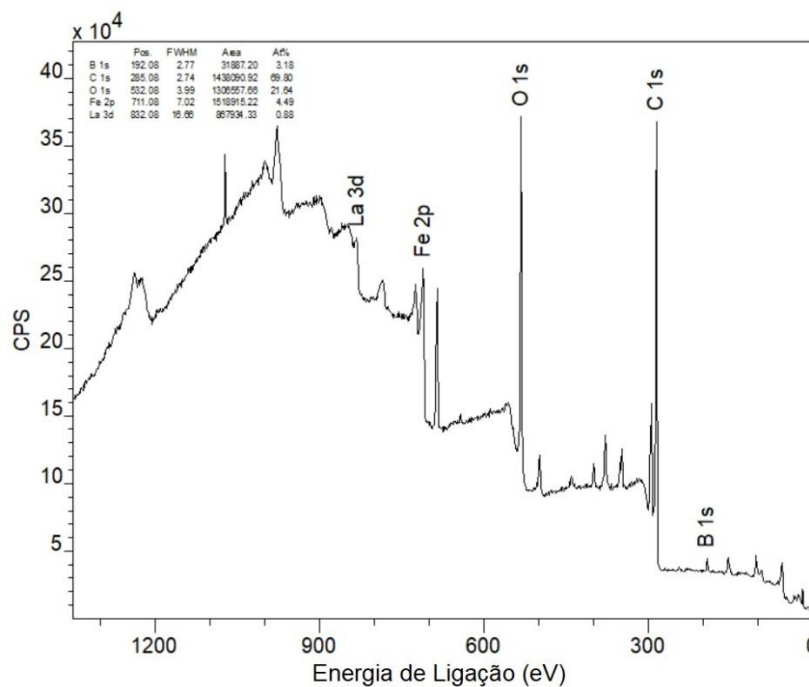


Fonte: do próprio autor

O espectro de alta resolução revelou a presença de um pico muito destacado e outro de menor intensidade, como pode ser observado na Figura 74, representativos do nível B 1s com energia de ligação de 191,8 eV, que corresponde ao íon  $B^{3+}$  e pode ser atribuída ao óxido  $B_2O_3$  e outro pico a 188,2 eV que pode estar relacionado a presença da fase de boretos  $Fe_2B$  [165].

A Figura 75 apresenta o espectro de pesquisa XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova tratado a 840°C por 4h com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .

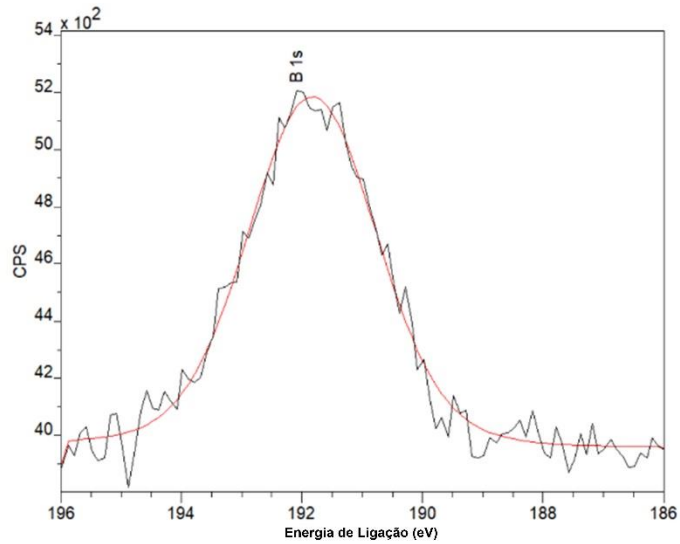
Figura 75 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$



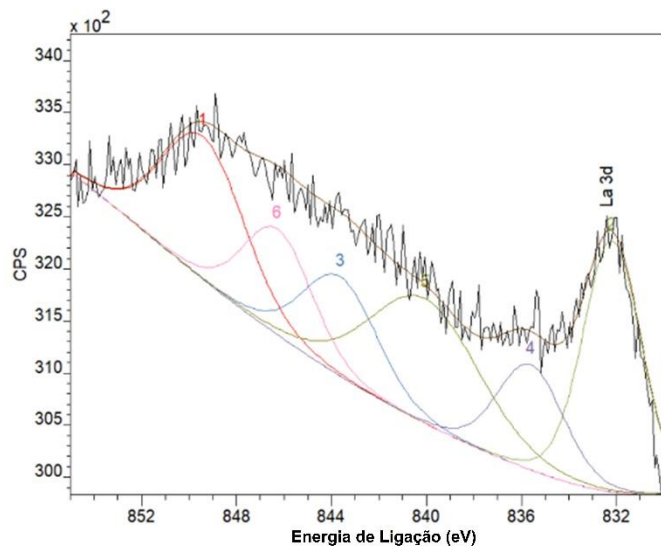
Fonte: do próprio autor

O espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova boretado com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a 840°C por 4h revelou a presença dos elementos silício, boro, carbono, oxigênio, ferro e lantânio. A presença dos picos C 1s em 285,1 eV pode ser atribuída aos resíduos do meio doador de boro e do carbono adventício, sendo a presença do pico de O 1s em 530,7 eV relacionada com a absorção de oxigênio do ar [165], conforme mencionado anteriormente. A deconvolução dos picos B 1s e La 3d são apresentadas na Figura 76.

Figura 76 – Espectro XPS de alta resolução para os picos B 1s e La 3d das amostras boretadas a 840°C, 4h com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$



(a)



(b)

Fonte: do próprio autor

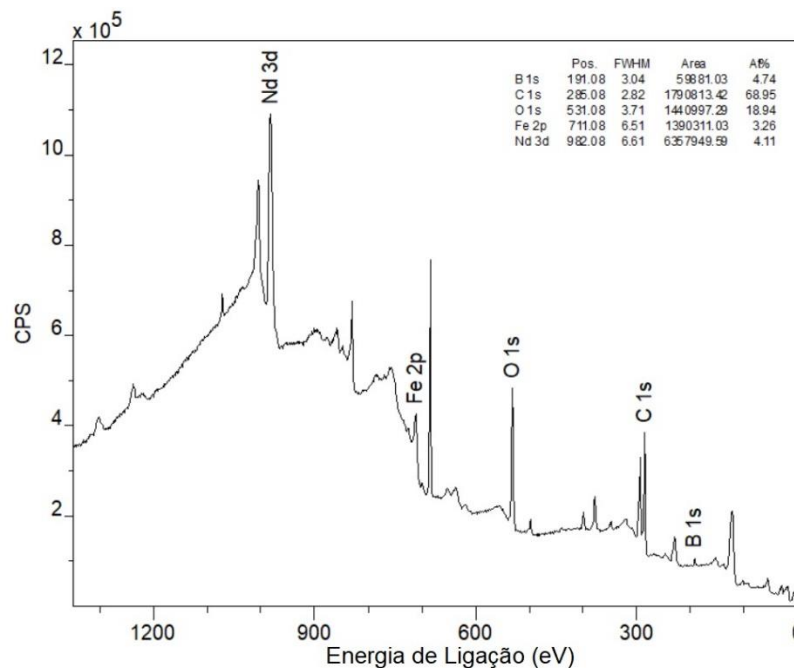
O espectro XPS de alta resolução para o boro revelou a presença de um pico muito destacado e outro de menor intensidade, como pode ser observado na Figura 76(a), representativos do nível B 1s com energia de ligação de 191,7 eV, que

corresponde ao íon  $B^{3+}$  e pode ser atribuída ao óxido  $B_2O_3$  e outro pico a 188,1 eV que pode ser relacionado com a presença dos boretos  $Fe_2B$  [165] ou  $LaB_6$  [166 – 167].

O espectro de alta resolução representativo do La 3d é apresentado na Figura 76(b), com a deconvolução da curva em diversos picos a 849,5 eV, 846,3 eV, 843,6 eV, 840,1 eV, 835,6 eV e 832,2 eV. Para os valores de energia de ligação 846,3 eV e 835,6 eV foram encontradas referências na literatura como representativos da energia de ligação do lantânio no boreto  $LaB_6$  [166], sendo os dois valores decorrentes dos orbitais atômicos com “spin-down” e “spin-up” do nível “d” do átomo de lantânio. Os demais picos estão relacionados aos óxidos de lantânio  $La_2O_3$  [167].

A Figura 77 apresenta o espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova tratado a 840°C por 4h com adições de  $Nd(NO_3)_3$ .

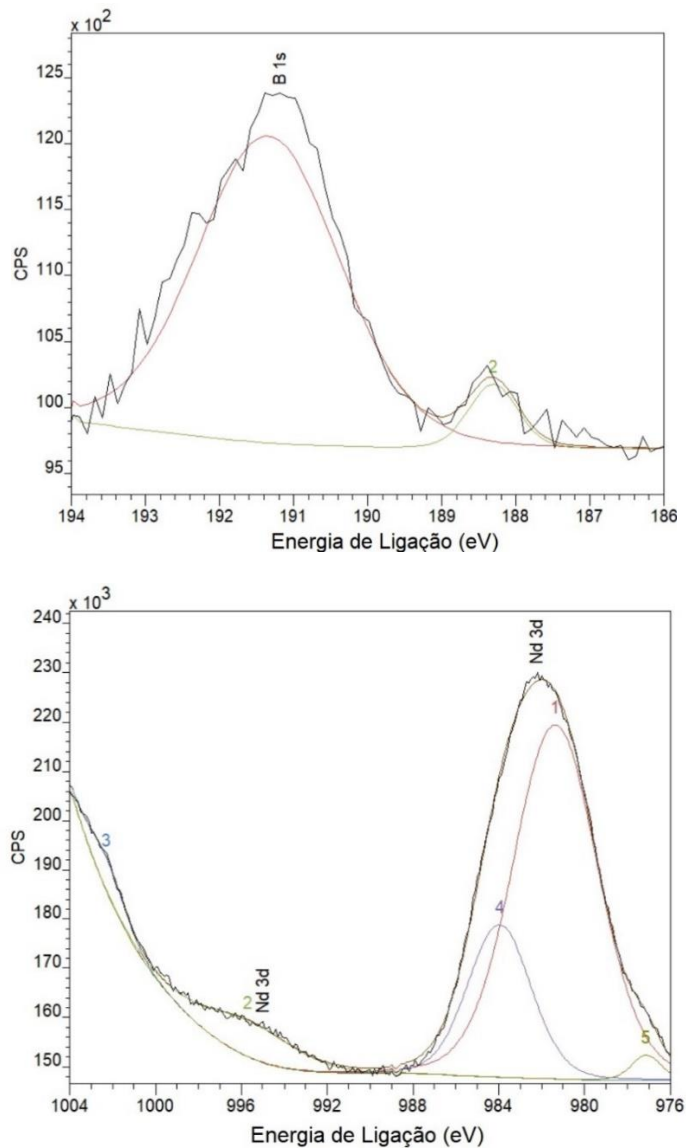
Figura 77 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com  $Nd(NO_3)_3$



Fonte: do próprio autor

O espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova boretado com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$  por 4h revelou a presença dos elementos silício, boro, carbono, oxigênio, ferro e neodímio. A presença dos picos C 1s em 285,1 eV pode ser atribuída aos resíduos do meio doador de boro e do carbono adventício, sendo a presença do pico de O 1s em 530,7 eV relacionada com a absorção de oxigênio do ar [165], conforme mencionado anteriormente. A deconvolução dos picos de alta resolução B 1s e Nd 3d são apresentados na Figura 78.

Figura 78 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Nd 3d (b).



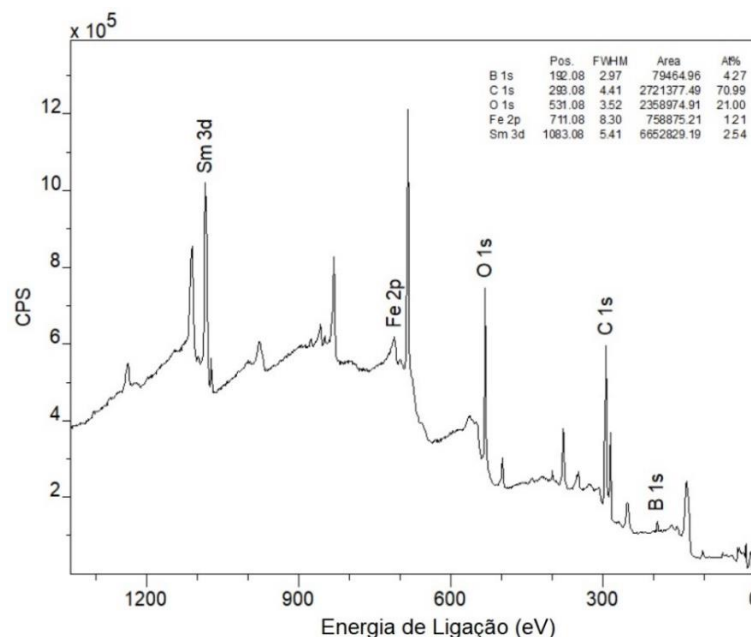
Fonte: do próprio autor

O espectro XPS de alta resolução para o boro revelou a presença de um pico muito destacado e outro de menor intensidade, como pode ser observado na Figura 78(a), representativos do nível B 1s com energia de ligação de 191,3 eV, que corresponde ao íon  $B^{3+}$  e pode ser atribuída ao óxido  $B_2O_3$  e outro pico a 188,1 eV que pode ser relacionado com a presença dos boretos  $Fe_2B$  [165] ou  $NdB_6$  [168 – 169].

O espectro de alta resolução representativo do Nd 3d é apresentado na Figura 78(b), com a deconvolução da curva em diversos picos a 977,1 eV, 981,4 eV, 984,0 eV, 995,7 eV e 1002,3 eV. Os valores de energia de ligação de 981,4 eV e 1002,3 eV encontram referências na literatura para o  $Nd^{3+}$ , e são decorrentes dos orbitais atômicos com “spin-down” e “spin-up” do nível “d” do átomo de neodímio, com energia de ligação que pode ser associada indistintamente a  $NdB_6$  ou  $Nd_2O_3$  [168]. Para os demais picos não foram encontradas referências na literatura.

A Figura 79 apresenta o espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova tratado a 840°C por 4h com  $Sm(NO_3)_3$ .

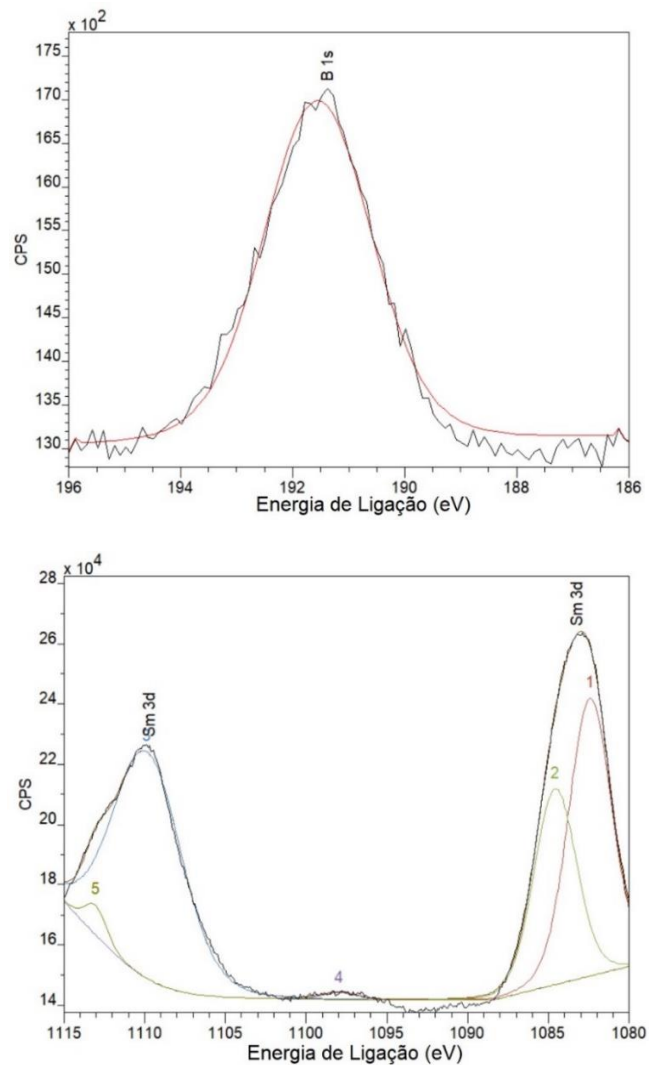
Figura 79 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com  $Sm(NO_3)_3$



Fonte: do próprio autor

O espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova boretado com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  a  $840^\circ\text{C}$  por 4h revelou a presença de picos para os elementos silício, boro, carbono, oxigênio, ferro e samário. A presença dos picos C 1s em 293,1 eV pode ser atribuída aos resíduos do meio doador de boro e ao carbono adventício, e do pico de O 1s em 531,1 eV pode ser relacionada com a absorção de oxigênio do ar [165], conforme mencionado anteriormente. Os espectros de alta resolução para os picos B 1s e Sm 3d são apresentados na Figura 80.

Figura 80 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Sm 3d (b).



Fonte: do próprio autor

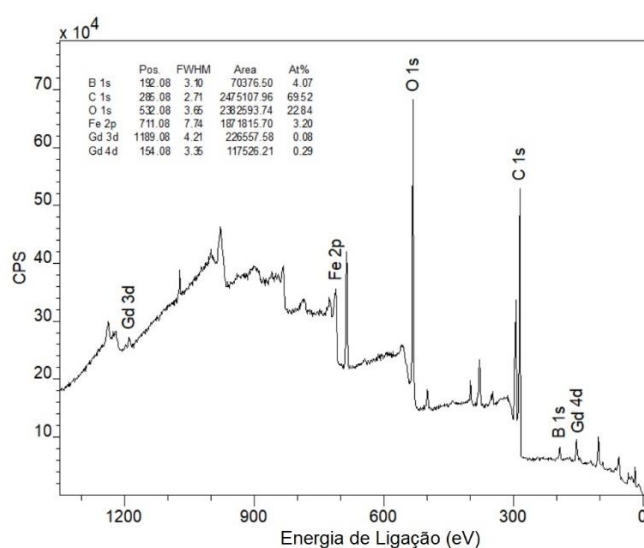


O espectro XPS de alta resolução para o boro revelou a presença de um pico muito destacado e outro de menor intensidade, como pode ser observado na Figura 80(a), representativos do nível B 1s com energia de ligação de 191,6 eV, que corresponde ao íon  $B^{3+}$  e pode ser atribuída ao óxido  $B_2O_3$ . O pico a 188,7 eV pode ser relacionado com a fase  $Fe_2B$  [165] e o pico a 187,2 eV indica a prevalência de ligações B-B [165] e pode ser relacionado com a presença de boretos de samário  $SmB_2$  e  $SmB_6$  [169, 170].

O espectro de alta resolução representativo do Sm 3d é apresentado na Figura 80(b), com a deconvolução da curva em diversos picos a 1082,4 eV, 1084,6 eV, 1097,9 eV, 1109,9 eV e 1113,0 eV. Os valores de energia de ligação de 1082,4 eV e 1109,9 eV podem ser atribuídos ao  $Sm^{3+}$ , e são decorrentes dos orbitais atômicos com “spin-down” e “spin-up” do nível “d” do átomo de samário, com energia de ligação que pode ser associada indistintamente a  $SmB_6$  ou  $Sm_2O_3$  [171]. Para os picos de 1084,6 eV, 1097,9 eV e 1113,0 eV não foram encontradas referências na literatura.

A Figura 81 apresenta o espectro XPS de ampla varredura da superfície da camada de boretos formada no corpo de prova tratado a 840°C por 4h com  $Gd(NO_3)_3$ .

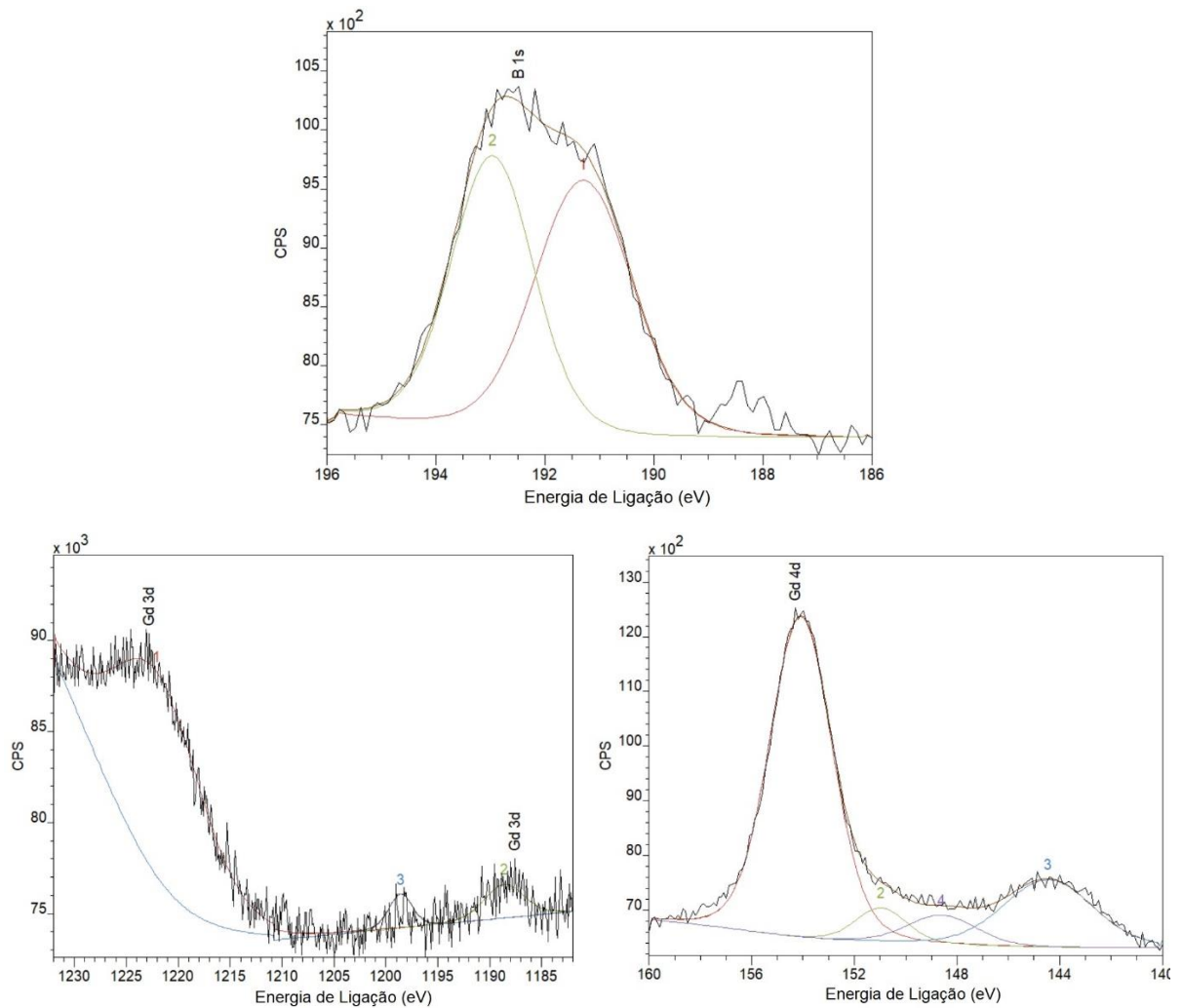
Figura 81 – Espectros XPS de ampla varredura da amostra boretada a 840°C com  $Gd(NO_3)_3$



Fonte: do próprio autor

A presença do pico de C 1s em 285,1 eV pode ser atribuída aos resíduos do meio doador de boro e o pico de O 1s em 532,1 eV decorre da absorção de oxigênio do ar [165]. Os espectros de alta resolução para os picos B 1s, Gd 3d e Gd 4d são apresentados na Figura 82.

Figura 82 – Análise de alta resolução XPS dos espectros representativos dos níveis B 1s (a) e Gd 3d (b) e Gd 4d (c).



Fonte: do próprio autor

A deconvolução dos picos representativos para o nível B 1s permite identificar três estados químicos: 188,4 eV, 191,3 eV e 193,0 eV. Os picos 193,0 eV e 191,3 eV

podem ser relacionados com a energia de ligação do B-O, em dubletos (orbitais com “spins” contrários), o pico 188,4 eV com as fases Fe<sub>2</sub>B [165] e GdB<sub>6</sub> [169], e o pico de 186,3 eV indica a presença de ligações covalentes B-B [165], o que pode ser relacionado com a presença de boretos GdB<sub>2</sub> [172 – 174].

O espectro de alta resolução representativo do Gd 3d é apresentado na Figura 81(b), com a deconvolução da curva em diversos picos a 1222,0 eV, 1198,6 eV e 1188,6 eV. Os valores de energia de ligação de 1188,6 eV e 1222,0 eV estão relacionados ao Gd<sup>3+</sup>, e são decorrentes dos orbitais atômicos com “spin-down” e “spin-up” do nível “d” do átomo de gadolínio, com energia de ligação que pode ser associada indistintamente a GdB<sub>6</sub> ou Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [173]. Para o pico de 1198,6 eV não foram encontradas referências na literatura.

A Figura 81(c) exhibe o espectro de alta resolução representativo do nível Gd 4d, com a deconvolução da curva em diversos picos a 154,1 eV, 151,0 eV, 148,6 eV e 144,4 eV. Os picos de energia de ligação de 148,6 eV e 144,4 eV estão relacionados ao Gd<sup>3+</sup> nas duas configurações com “spins” contrários Gd-4d 5/2 e Gd-4d3/2, que podem corresponder a GdB<sub>6</sub> ou Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [174]. Para os picos 154,1 eV e 151,0 eV não foram encontradas referências na literatura, mas o valor mais elevado de energia de ligação é indicativo de maior caráter iônico da ligação, o que sugere a presença de GdB<sub>2</sub> [175].

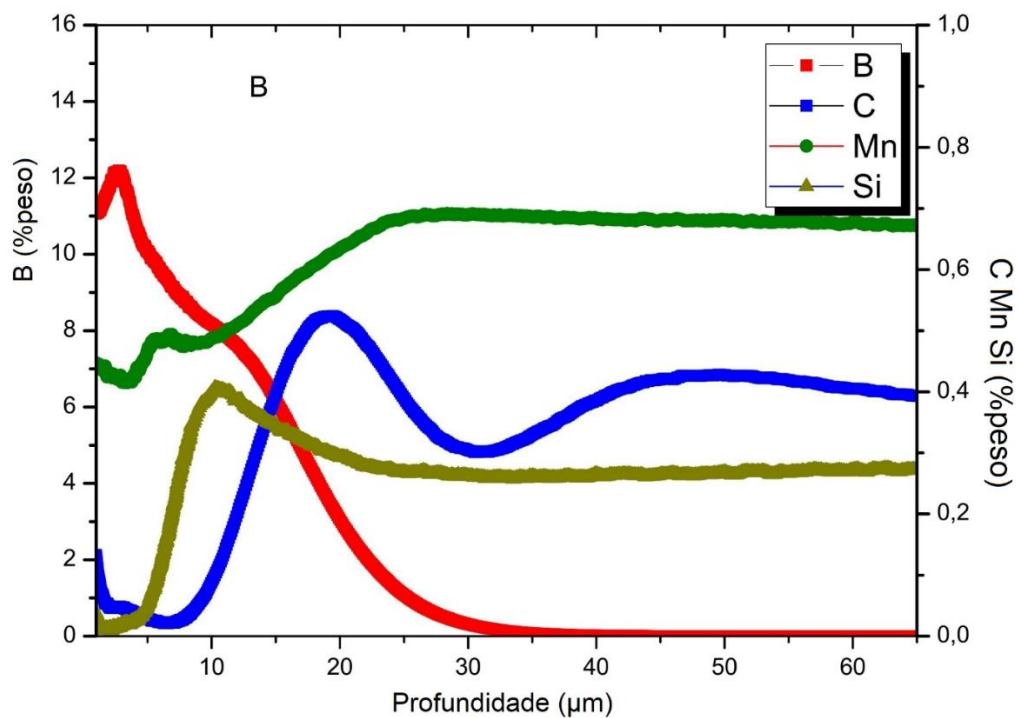
A formação de distintos boretos TR na camada superficial das amostras influencia o processo de difusão de boro, pois a formação de uma camada multifases de boretos “isola” o substrato metálico do meio boretante, como descrito no capítulo 2. O efeito da formação dessa camada multifásica será investigado através da análise química por espectroscopia óptica de descarga luminescente.

As concentrações de B, C, Mn e Si nas amostras boretadas investigadas pela análise GDOES são apresentadas nas Figuras 83 a 87. Pode-se observar que, para todas as adições de elementos TR, a curva de concentração possui três seções diferentes, correspondendo a primeira de camada dupla fase FeB (16,23% em peso) e Fe<sub>2</sub>B (8,83% em peso), a segunda de fase única de Fe<sub>2</sub>B e a terceira composta por Fe e Fe<sub>2</sub>B, uma vez que a concentração de B diminui gradualmente da superfície para

o núcleo. O pico da concentração de B abaixo da superfície está relacionado à presença de uma zona porosa na superfície de todas as amostras, como pode ser visto nas Figuras 62 a 73.

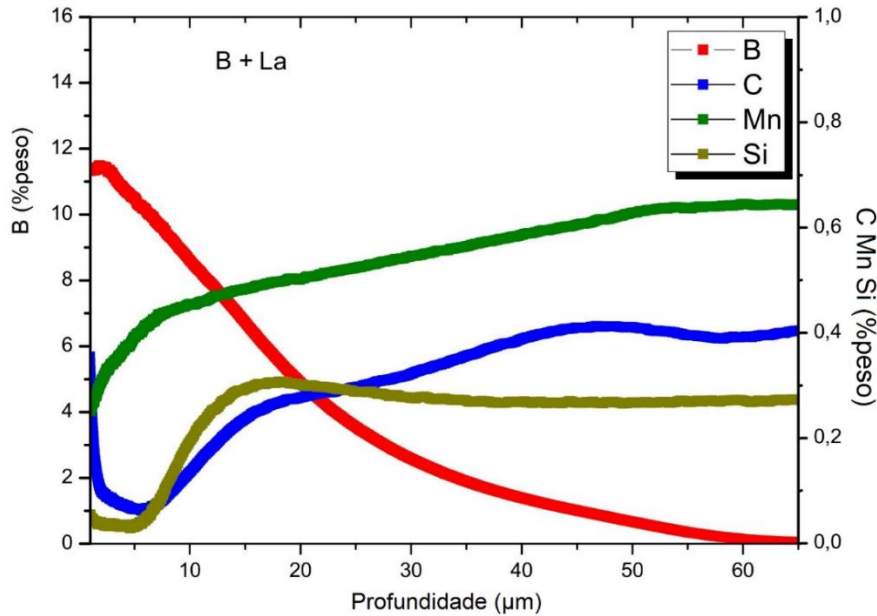
Os perfis de concentração de C, Mn e Si de todas as amostras mostram que esses elementos migram da superfície para a base da camada de boretos, devido à baixa solubilidade desses elementos na fase de boretos de ferro.

Figura 83 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas sem TR a 840°C obtidos por GDOES.



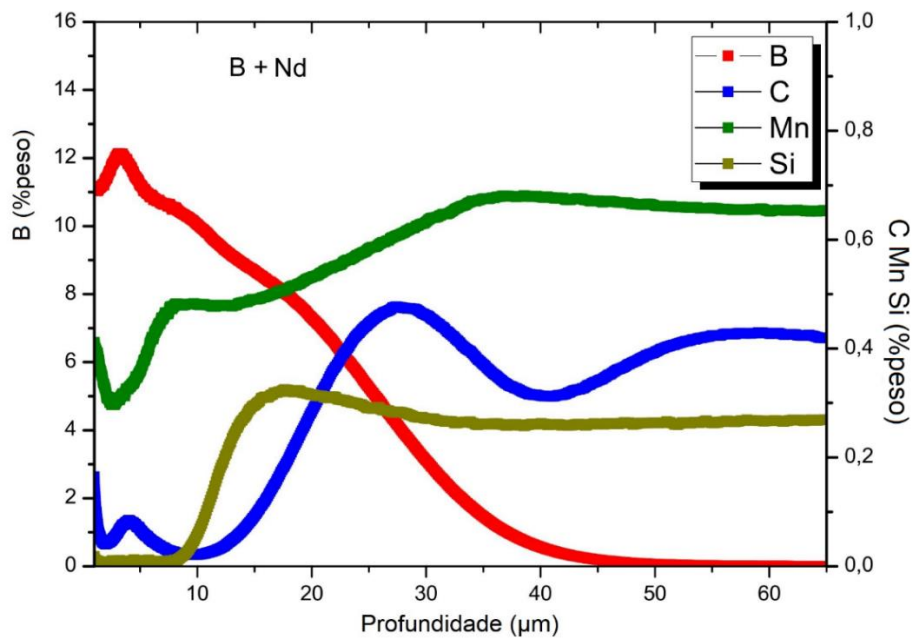
Fonte: próprio do autor

Figura 84 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  obtidos por GDOES.



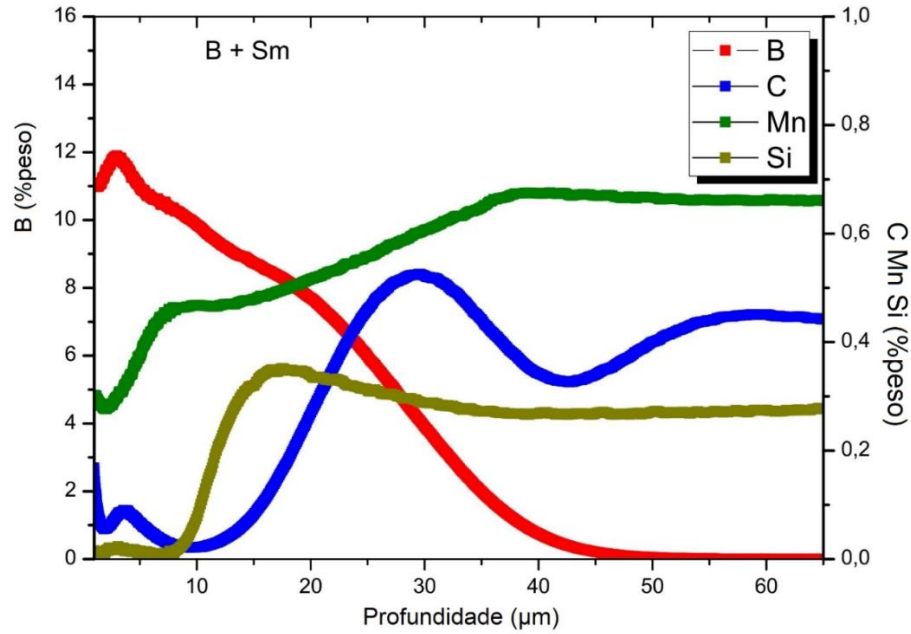
Fonte: próprio do autor

Figura 85 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  obtidos por GDOES.



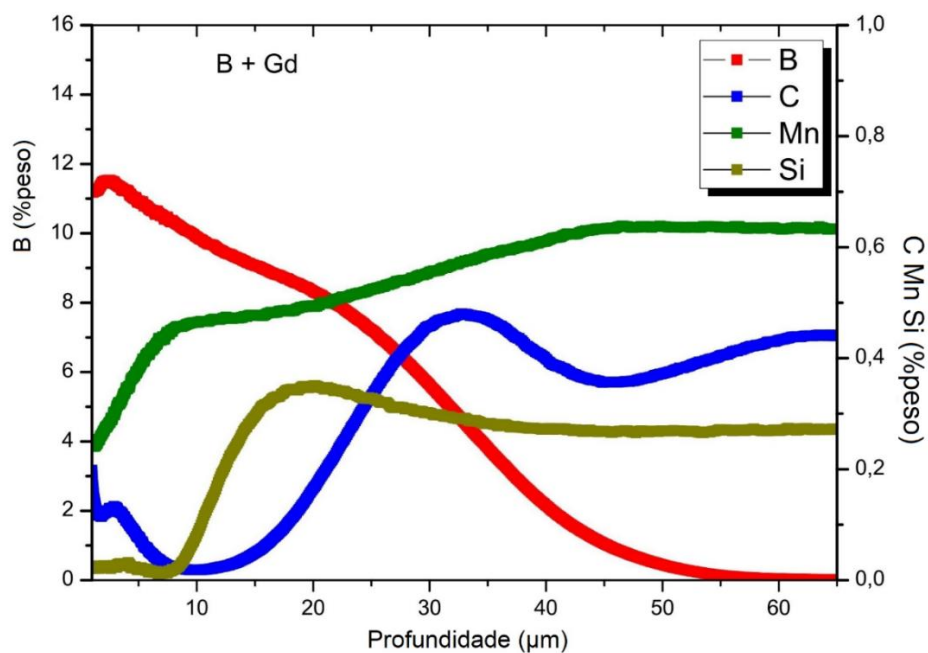
Fonte: próprio do autor

Figura 86 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  obtidos por GDOES.



Fonte: próprio do autor

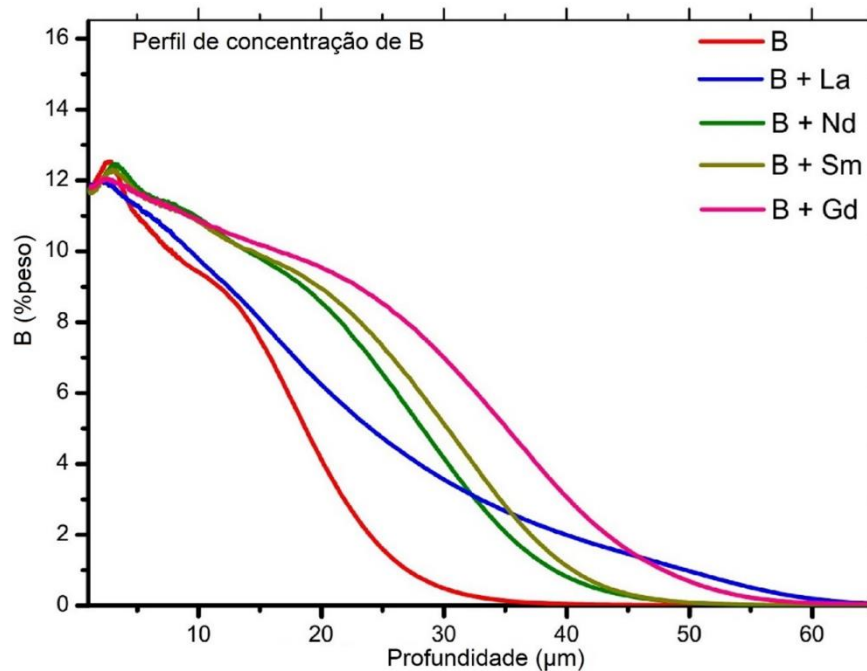
Figura 87 – Perfil de concentração elementar das amostras boretadas a 840°C com  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  obtidos por GDOES.



Fonte: próprio do autor

Os perfis de concentração de B para todas as amostras, obtidos por GDOES, são reunidos e apresentados na Figura 88. As adições dos elementos La, Nd, Sm e Gd resultaram em concentração de B maior para todas as amostras quando comparadas com o processo de boretação convencional. Observa-se, também, que o perfil de concentração de B descreve curvas similares e o teor de B aumenta com a diminuição do raio iônico do elemento TR, com exceção do La, que apresenta uma curva bem distinta daquela obtida para os demais elementos TR.

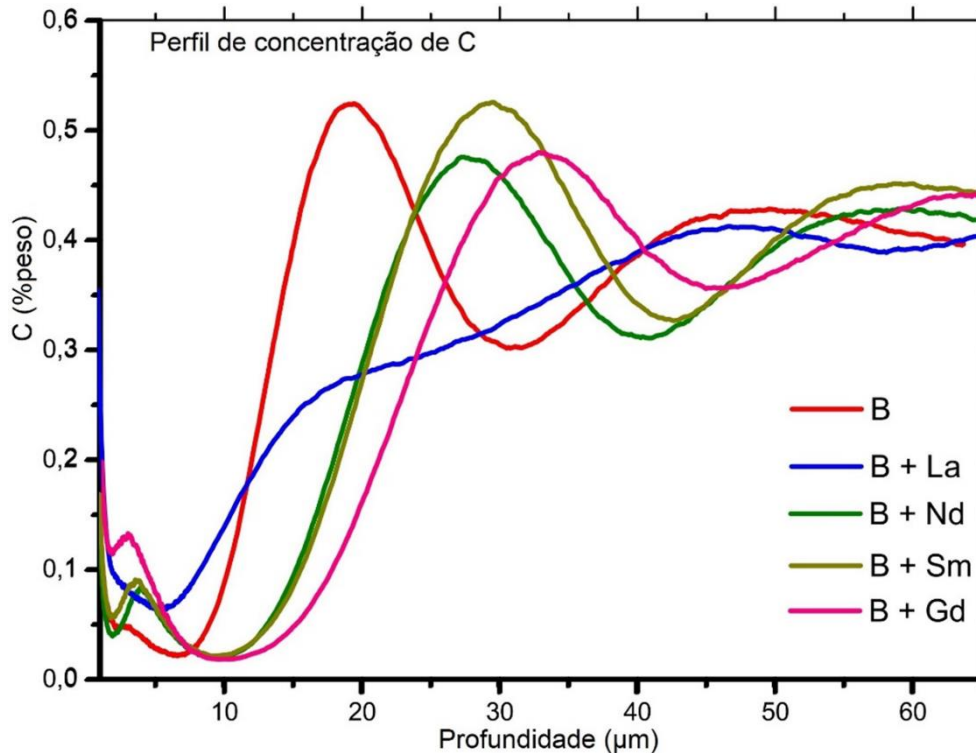
Figura 88 – Perfil de concentração do elemento B para os corpos de prova boretados a 840°C, obtido por GDOES.



Fonte: do próprio autor

A Figura 89 apresenta os perfis de concentração de C obtidos por GDOES para todas as amostras.

Figura 89 – Perfil de concentração do elemento C para os corpos de prova boretados a 840°C, obtido por GDOES.



Fonte: do próprio autor

O perfil de concentração de C para todas as amostras, como mostrado na Figura 89, apresenta uma forma ondulatória semelhante, exceto para o processo de boretação com adição de La, que mostra ondas menos pronunciadas.

Para efeito de comparação, a Tabela 16 reúne os resultados de profundidade observados através de microscopia óptica, que indicam a média de valores máximos em que é encontrada a fase de boretos, ou seja, o “topo dos dentes”, e os valores de concentração de boro de 8,8%, equivalente à fase  $Fe_2B$  e 1,0%, valor limite arbitrariamente escolhido para a difusão de boro.



Tabela 16 – Profundidade de difusão de B nas amostras boretadas a 840°C, 4h.

Processo	Raio iônico (Å)	Profundidade (µm)		
		8,8%B	1,0%B	Óptica
<b>B</b>	-	8,82	26,99	27,4 ± 4,2
<b>B + La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,160	9,67	49,99	27,2 ± 3,4
<b>B + Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,109	14,66	39,16	30,8 ± 2,9
<b>B + Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,079	14,83	40,42	32,2 ± 3,5
<b>B + Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	1,053	19,20	47,81	33,4 ± 3,3

Os dados reunidos na Tabela 16 permitem observar que a profundidade máxima de penetração de boro cresce com todas as adições de elementos TR investigadas, em razão inversamente proporcional ao raio iônico do elemento, como já observado. O comportamento da adição de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ao processo de boretção a 840°C por 4h, como mencionado, mostra característica distinta da observada para as demais adições de nitratos TR, com extremos de valores de profundidade para 8,8% e 1,0% de boro. Esse fato parece indicar que a formação de distintos boretos TR, como constatado nas análises DRX e XPS para as amostras boretadas com La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, resulta em diferenças significativas na difusão do boro.

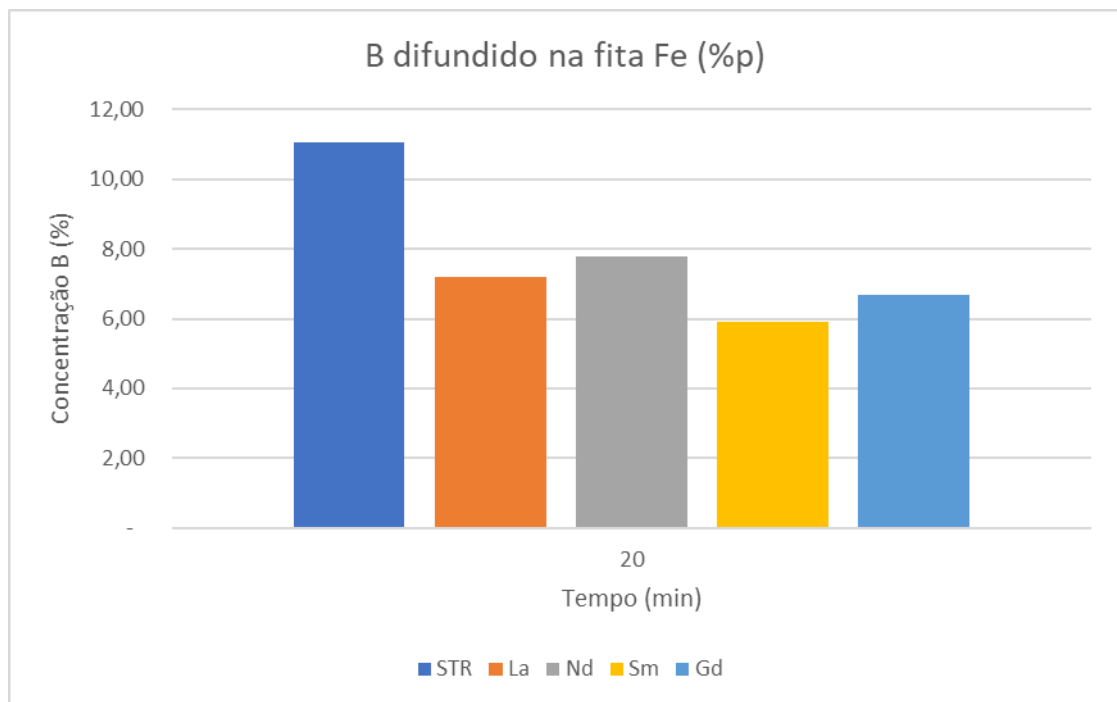
O efeito da formação de distintos boretos TR no processo de boretção fica evidenciado com estas análises. A influência da adição de nitratos TR aos reagentes do processo de boretção será investigada a seguir.

## 5.5. INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS TR NO MEIO BORETANTE

Os resultados dos testes de atividade de B no meio boretante com adições de elementos TR são apresentados nas Figura 90 e 91. Observa-se a partir dos resultados de composição química de B no aço, medidos através de espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio, que para os estágios iniciais de boretção,

até 20 minutos de tempo em patamar de temperatura de 840°C, a adição dos nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio resulta em redução da atividade de B no meio, como pode ser observado na Figura 90.

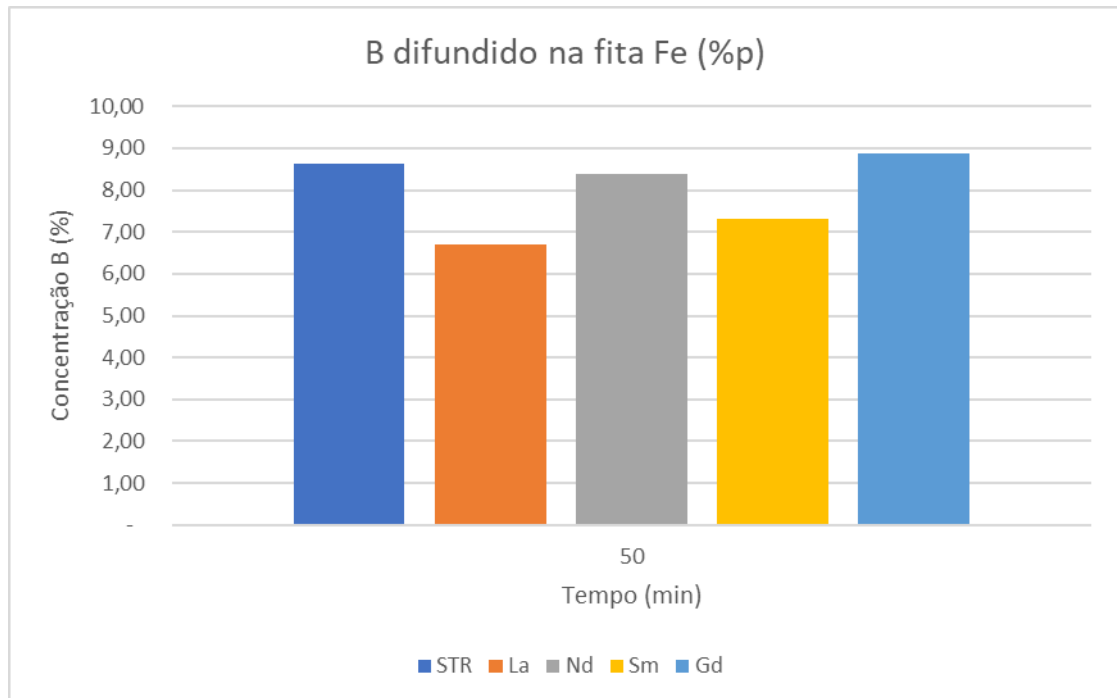
Figura 90 – Percentual de boro na fita boretada a 840°C, 20 minutos



Fonte: do próprio autor

Os resultados da análise química das fitas boretadas a 840°C por 50 minutos com adições de nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio revelaram que a concentração de boro tende a se estabilizar em um valor próximo do valor de boro na fase  $Fe_2B$ , o que demonstra efetivamente que a partir da formação dessa fase, cessam os efeitos do meio na difusão de boro na amostra de aço.

Figura 91 – Percentual de boro na fita borexada a 840°C, 50 minutos



Fonte: do próprio autor

Os resultados dos testes de composição química das fitas demonstraram que a adição de nitratos TR ao processo de boretação realizado a 840°C por 4h reduz a capacidade do meio boretante em ofertar boro nascente para o aço. A presença de maior quantidade de boro nas camadas boretadas com adição de nitratos TR, como observado pela análise GDOES, revela que essa redução no potencial do meio em ofertar boro tem efeito relativamente pequeno, limitado aos minutos iniciais do processo de difusão.

## 5.6. MECANISMO DE AÇÃO DOS ELEMENTOS TR NA BORETAÇÃO

O efeito de catálise dos elementos TR no processo termoquímico de cementação a gás foi usado por diversos autores para inferir um mecanismo

semelhante para o processo de boretação [176 – 178]. Os resultados obtidos com o teste de fita, contudo, revelaram que esse efeito não se observa para o processo de boretação com granulados realizado a 840°C. Por essa razão, é proposto um mecanismo de ação para a adição desses elementos que se baseia na presença de boretos TR na camada.

A difusão dos elementos TR no substrato de aço foi evidenciada em temperaturas relativamente baixas, através dos limites dos grãos [178] e, portanto, nas temperaturas de boretação, é possível afirmar que os elementos TR difundem no aço, simultaneamente com B. Entretanto, como existe uma diferença significativa de valores de coeficientes de difusão entre B e os elementos TR, ao se difundirem no substrato, os elementos TR encontram já formada a fase de boretos de ferro. Desse modo, a nucleação e crescimento dos boretos TR ocorre preferencialmente nos contornos de grão e interfaces entre as colunas de  $Fe_2B$  já formadas.

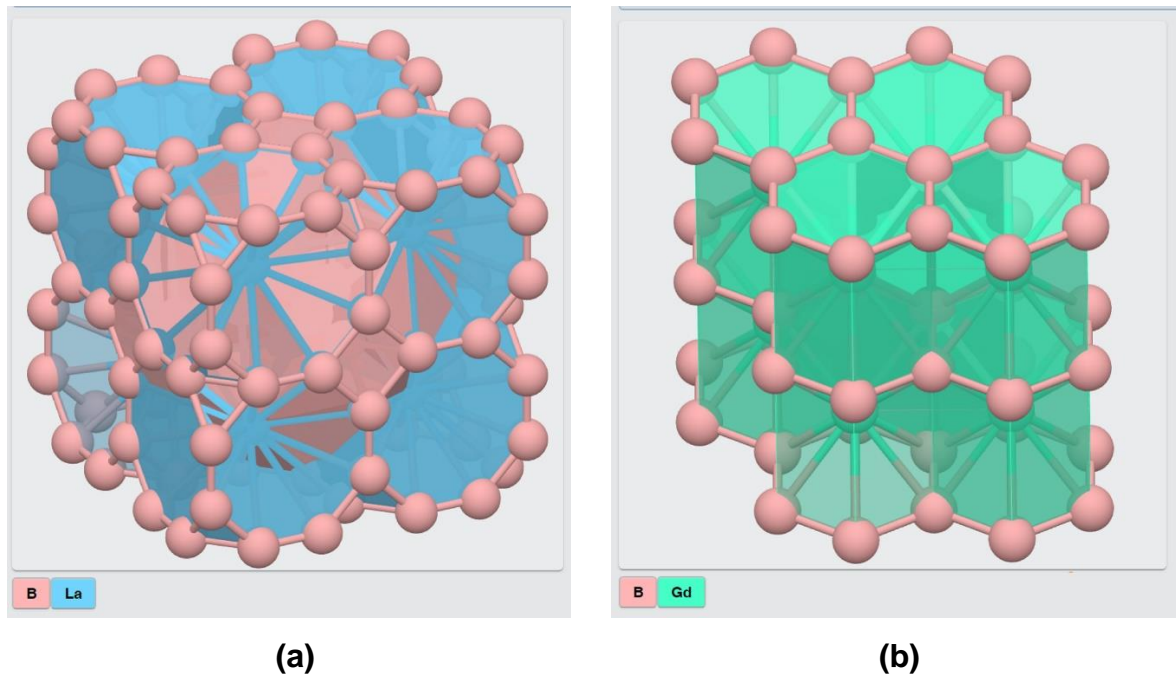
A transformação de boretos de ferro existentes na camada em boretos TR é termodinamicamente possível, como se conclui a partir da comparação entre valores de energia de formação, -0,314 eV para  $Fe_2B$  e -0,561 eV para  $LaB_6$ . A relativa facilidade de difusão dos elementos TR nos contornos de grão, contudo, permite inferir que este mecanismo é pouco relevante. Para mais informações, no Anexo A são listadas as energias de formação dos boretos de ferro e de elementos TR.

Existem vários tipos possíveis de boretos de TR, todos eles caracterizados como boretos ricos em boro, devido ao tamanho atômico dos elementos TR ser comparativamente grande em relação ao dos metais de transição. Os boretos de TR formam células unitárias grandes e complexas, que podem conter mais de 1500 átomos em estruturas extensas em forma de "tubos" [153]. Essas estruturas tridimensionais de boretos de TR apresentam distâncias interplanares maiores que as das redes de ferro ou boreto de ferro e, portanto, sua formação favorece a difusão dos átomos de B.

Os boretos formados na superfície das amostras boretadas a 840°C por 4h com nitratos TR são diferentes entre os elementos investigados, com o aumento do número atômico na série de lantanídeos La, Nd, Sm e Gd resultando em boretos menos ricos

em B, desde  $TRB_6$  até  $TRB_2$ . Os maiores incrementos na difusão de B foram observados para os processos com adição de  $Sm(NO_3)_3$ , que resultou na formação de boretos  $SmB_4$  e  $Sm_2B_5$  e  $Gd(NO_3)_3$ , com a formação de  $Gd_2B_5$  e  $GdB_2$ , que são a combinação das estruturas tridimensionais  $TRB_6$  e  $TRB_2$  como apresentadas na Figura 92.

Figura 92 – Estruturas tridimensionais (a)  $LaB_6$  e (b)  $GdB_2$



Fonte: referência 179

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a influência da adição de elementos TR aos regentes do processo de boretação foi investigada. Os resultados obtidos para as amostras em aço AISI 1045 boretadas levaram às seguintes conclusões:

i. A adição de 5% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ou o equivalente (em at%) de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ao granulado do processo de boretação resultou na formação de camadas de boretos mais espessas do que as obtidas com o tratamento convencional sem terras raras, em processo realizado a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. Os resultados de dureza superficial e da análise por difração de raios X das camadas formadas nos corpos de prova não revelaram a presença de outras fases além dos característicos boretos de ferro  $\text{FeB}$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ ;

ii. A variação dos percentuais de adição de elementos TR entre 2,5% e 5% não apresentou diferença significativa nos valores de dureza e profundidade de camada boretada, obtidos nos corpos de prova tratados a  $900^\circ\text{C}$  por 4h, entretanto a análise metalográfica comparada dos corpos de prova boretados revelou menor porosidade nas camadas com adições de 2,5% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;

iii. A adição dos nitratos TR,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  ao meio boretante utilizado para o processo de boretação dos corpos de prova a  $900^\circ\text{C}$  por 4h resultou na formação de camadas 48% (Nd), 54% (Sm) e 76% (Gd) mais espessas do que as formadas no processo de boretação sem TR;

iv. A comparação dos efeitos da forma de adição de elementos TR revelou que os nitratos TR formam camadas mais espessas e de menor porosidade que os óxidos TR, para processo de boretação realizado nas temperaturas de  $900^\circ\text{C}$  e  $840^\circ\text{C}$ ;

v. A comparação entre os resultados de difusão de B nos corpos de prova boretados a  $840^\circ\text{C}$ , 4h com adição de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  revelou que a profundidade de penetração de B cresce em ordem inversa com o raio iônico do elemento TR. As análises DRX e XPS permitiram

relacionar esse efeito com a formação de boretos TR mais ricos em B para os elementos TR de maior raio;

vi. A morfologia das camadas de boretos formadas nos corpos de prova tratados a 840°C por 4h é influenciada pelo elemento TR específico adicionado ao processo de boretação, com as interfaces entre camada de boretos e camada de difusão tendendo a se tornar mais planas para as adições de Nd, Sm e Gd, mas o oposto para adição de La;

vii. O potencial de B do meio boretante se reduz com a adição de nitratos TR ao processo de boretação realizado a 840°C por 4h.

Conclui-se, assim, que a adição de elementos TR aos reagentes do processo de boretação, na forma de óxidos ou nitratos, promove um aumento na difusão do B, observável em maiores profundidades de camada na temperatura de processo de 900°C, e em maiores concentrações de B na camada, para boretação realizada a 840°C. Nessa temperatura foi possível verificar que a adição de nitratos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio aos reagentes do processo de boretação não tem efeito catalítico sobre as reações de liberação de B nascente para difusão no substrato de aço AISI 1045, o que sugere que o efeito da adição de elementos TR na difusão de B em um substrato de aço está relacionado à formação de boretos TR tridimensionais nos contornos de grão, em subestruturas tubulares através das quais os átomos de B se difundem facilmente e alcançam maiores profundidades de penetração. O tipo de boreto varia entre os elementos TR adicionados devido à grande variação do raio iônico dos elementos investigados, e para o processo de boretação realizado a 840°C, a difusão de B é inversamente proporcional ao raio iônico do elemento TR utilizado.

As adições de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  apresentaram o efeito de aumento na difusão de B mais acentuado, superando os resultados das adições de La e Nd, que juntamente com o Ce, são os elementos TR mais frequentemente empregados nos processos termoquímicos. Este resultado sugere a possibilidade de otimização de tratamentos termoquímicos de difusão com elementos TR a partir do emprego de nitratos de Sm e Gd.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZUM GAHR, K.-H. Modelling of two-body abrasive wear. **Wear**, v.124, p.87 – 103, 1988.
- [2] MATSUDA, F.; NAKATA, K.; TOHMOTO, K. Surface Hardening of Various Metals and Alloys with Boronizing Technique. **Transactions of Joining and Welding Research Institute**, p.123 – 129, 1984.
- [3] HABIG, K.H.; FISHER, R.C. Wear behavior of boride layers on alloyed steels. **Tribology International**, v.14, p.209, 1981.
- [4] LIN, N.; ZHOU, P.; ZHOU, H.; GUO, J.; ZHANG, H.; ZOU, J.; MA, Y.; HAN, P.; TANG, B. Pack Boronizing of P110 Oil Casing Tube Steel to Combat Wear and Corrosion. **International Journal of Electrochemical Science**, v.10, p.2694 – 2706, 2015.
- [5] GRECO, A.; MISTRY, K.; SISTA, V.; ERYILMAZ, O.; ERDEMIR, A. Friction and wear behaviour of boron-based surface treatment and nano-particle. **Wear**, v.271, p.1754 – 1760, 2011.
- [6] SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W. Modern Physical Metallurgy (8.Ed.), Chapter 12 - Steel Transformations, Editores: R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Butterworth-Heinemann, p.473 – 498, 2014.
- [7] KULKA, M. Trends in Thermochemical Techniques of Boriding. In: **Current Trends in Boriding. Engineering Materials**. Springer (Cham), p.17 – 98, 2019.
- [8] WEI, Y.D.; LIU, Z.R.; WANG, C.Y. A note on coating of surface diffusion infiltration of RE on steel 20 and Armco iron by chemical process. **Acta Metallurgica Sinica**, v.19, p.197, 1983.
- [9] LIU, Z.R., ZHU, F.Y., CUI, Y.X., SH, Y.X., WANG, C.G. Microstructure of surface layer formed at low temperature and high carbon concentration carburizing with rare earth element. **Journal of Rare Earths**, v.11, p.196, 1993.
- [10] ZHU, F.Y., CAI, C.H., MENG, Q.C., YAN, M.F., LIU, Z.R. Observation and analysis of the microstructure in carburized surface layer of steel 20Cr2Ni4A treated with conventional and rare earth carburizing process. **Journal of Rare Earths**, v.14, p.154, 1996.
- [11] BELL, T., SUN, Y., LIU, Z.R., YAN, M.F. Rare earth surface engineering. **Journal Heat Treatment of Metals**, v.27, 1-8, 2000.
- [12] YAN, M.F., SUN, Y., BELL, T., LIU, Z.R., XIA, L.F. Diffusion of La in plasma RE ion nitrided surface layer and its effect on nitrogen concentration profiles and phase structures. **Acta Metallurgica Sinica**, v.36, p.487, 2000.
- [13] YAN, M.F., SUN, Y., BELL, T., LIU, Z.R., XIA, L.F. Effect of temperature and phase constitution on kinetics of diffusion. **Journal of Rare Earths**, v.20, p.330, 2002.



- [14] ZHANG, C.S.; YAN, M.F., SUN, Z. Experimental and theoretical study on interaction between lanthanum and nitrogen during plasma rare earth nitriding. **Applied Surface Science**, v.287, p.381 – 388, 2013.
- [15] WANG, X; YAN, M.; LIU, R.; ZHANG, Y. Effect of rare earth addition on microstructure and corrosion behavior of plasma nitrocarburized M50NiL steel. **Journal of Rare Earths**, v.34(11), p.1148, 2016.
- [16] YAN, M.F. Study on absorption and transport of carbon in steel during gas carburizing with rare-earth addition. **Materials Chemistry and Physics**, v.70 p.242 – 244, 2001.
- [17] DONG, M.; CUI, X.; ZHANG, Y.; JIN, G.; YUE, C.; ZHAO, X.; CAI, Z.; XU, B. Vacuum carburization of 12Cr2Ni4A low carbon alloy steel with lanthanum and cerium ion implantation. **Journal of Rare Earths**, v.35, p.1164 – 1170, 2017.
- [18] DAI, M.; LI, C.; HU, J. The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v.688, p.350 – 356, 2016.
- [19] LIU, R.L.; QIAO, Y.J.; YAN, M.F.; FU, Y.D. Effects of Rare Earth Elements on the Characteristics of Low Temperature Plasma Nitrocarburized Martensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Science & Technology**, v.28(11), p.1046 – 1052, 2012.
- [20] YANG, G. & ZHU, F. Effect of RE on Inductive Boronizing Process and Wear Resistance of Q345 Steel. **Hot Working Technology**, 2013(24), p.47, 2013.
- [21] LU, X.X.; LIANG, C.; GAO, X.X.; AN, J.; YANG, X.H. Catalysis of rare earth element Nd on boriding of AISI 1045 steel. **Iron and Steel Institute of Japan – ISIJ International**, v.51, p.799 – 804, 2011.
- [22] YAO, S. and YUAN, Q. Effect of Process Parameters and Cerium Oxide Content on Boronizing Layer of 40Cr Steel. **Hot Working Technology**, (2), p.42, 2014.
- [23] HAYASHI, Y. & SUGENO, T. Nature of boron in  $\alpha$ -iron. **Acta Metallurgica**, v.18(6), p.693 – 697, 1970.
- [24] LUCCI, A. & VENTURELLO, G. Comments on the condition of boron in  $\alpha$ -iron. **Scripta Metallurgica**, v.5, p.17 – 24, 1971.
- [25] WANG, W.; ZHANG, S.; HE, X. Diffusion of boron in alloys. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.43(4), p.1693 – 1699, 1995.
- [26] CALLISTER JR., W.D. “Fundamentals of Materials Science and Engineering - An Interactive e-Text”. Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah, 5ed., Chapter.5, 2001.
- [27] MANNING, J.R. Diffusion kinetics for atoms in crystals, London, Van Nostrand, 1968.
- [28] CRANK, J. Mathematics of diffusion, Oxford University Press, 1983.
- [29] GLICKSMANN, M. E. Diffusion in solids: Field theory, solid state principles and applications. Wiley, New York, 2000.

- [30] MEHRER, H. Diffusion in Solids – Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer, 2007.
- [31] PAUL, A. A pseudobinary approach to study interdiffusion and the Kirkendall effect in multicomponent systems. **Philosophical Magazine**, v.93, p.2297, 2013.
- [32] SOHN, Y.H. & DAYANANDA, M.A. Diffusion studies in the  $\beta$  (B2),  $\beta'$  (Bcc), and  $\gamma$  (Fcc) Fe-Ni-Al alloys at 1000°C. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33, p.3375, 2002.
- [33] GUIRALDENQ, P. Diffusion dans les métaux. **Techniques de l'Ingénieur**, v.MB1(M55), p.31 – 33, 1978.
- [34] MEDVEDEV, O. Diffusion coefficients in multicomponent mixtures. 2005
- [35] KEDDAM, M. A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process. **Applied Surface Science**, v.236, p.451 – 455, 2004.
- [36] CAMPOS, I.; RAMÍREZ, G.; FIGUEROA, U.; MARTÍNEZ, J.; MORALES, O. Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe<sub>2</sub>B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels, **Applied Surface Science**, v.253(7), p.3469 – 3475, 2007.
- [37] CAMPOS-SILVA, I; ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M.; CIMENOGLU, H.; ESCOBAR-GALINDO, R.; KEDDAM, M.; ELÍAS-ESPINOSA, M.; LÓPEZ-PERRUSQUIA, N. Diffusion model for growth of Fe<sub>2</sub>B layer in pure iron, **Surface Engineering**, v.27(3), p.189 – 195, 2011.
- [38] ABDELLAH, Z.N.; KEDDAM, M.; CHEGROUNE, R.; AZOUANI, O.; ALLAOUI, O.; ELIAS, A. Characterization and boriding kinetics of C38 carbon steel: effect of the process time. **Materiaux et Techniques Journal**, v.100(3), p.271 – 278, 2012.
- [39] WANG, H.; GAO, X.; REN, H.; CHEN, S.; YAO, Z. Diffusion coefficients of rare earth elements in fcc Fe: A first-principles study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.112, p.153 – 157, 2018.
- [40] KURZ, W.; ZAMBELLI, G.; MERCIER, J.P. Introduction to Materials Science. Elsevier, p.277, 2002.
- [41] FUJITA, H. & GOSTING, L.J. A new procedure for calculating the four diffusion coefficients of three-component systems from gouy diffusimeter data. **Journal of Physical Chemistry**, v.64, p.1256, 1960.
- [42] WHITTLE, D.P. & GREEN, A. The measurement of diffusion coefficients in ternary systems. **Scripta Metallurgica**, v.8(7), p.883 – 884, 1974.
- [43] KIRKALDY J.S., YOUNG, D.J. LANE, J.E. Diffusion profiles associated with the onsager matrix in non-equilibrium A-A\*-vacancy and A-B-vacancy solutions. **Acta Metallurgica**, v.35(6), p.1273 – 1279, 1987.
- [44] BOUCHET, R. MEVREL, R. A numerical inverse method for calculating the interdiffusion coefficients along a diffusion path in ternary systems. **Acta Materialia**, v.50, p.4887 – 4900, 2002.
- [45] ZHANG, D.; MORRAL, J.E.; BRODY, H.D. Measurements for Cu and Si diffusivities in Al-Cu-Si alloys by diffusion couples. **Materials Science and Engineering: A**, v.447, p.217 – 221, 2007.

- [46] MAUGIS, P.; HOPFE, W.D.; MORRAL, J.E.; KIRKALDY, J.S. Multiple interface velocity solutions for ternary biphasic infinite diffusion couples. **Acta Materialia**, v.45(5), p.1941 – 1954, 1997.
- [47] SANTRA, S.; PAUL, A. Estimation of intrinsic diffusion coefficients in a pseudo-binary diffusion couple. **Scripta Materialia**, v.103, p.18 – 21, 2015.
- [48] CERMAK, J.; ROTHOVA, V. Concentration dependence of ternary interdiffusion coefficients in Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al–X couples with X=Cr, Fe, Nb and Ti. **Acta Materialia**, v.51, p.4411 – 4421, 2003.
- [49] KIRKALDY, J.S. Flux-independent theory of nonlinear diffusion for Vegard's law solutions. **Materials Science and Engineering: A**, v.444, p.104 – 111, 2007.
- [50] THOMPSON, M.S.; MORRAL, J.E. The square root diffusivity. **Acta Metallurgica**, v.34(11), p.2201 – 2203, 1986.
- [51] STALKER, M.K.; MORRAL, J.E. Classification of concentration profiles in quaternary diffusion couples. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.38(3), p.439 – 447, 1990.
- [52] DAYANANDA, M.A.; SOHN, Y.H. A new analysis for the determination of ternary interdiffusion coefficients from a single diffusion couple. **Metallurgical and Materials Transactions**. v.30(3), p.535 – 543, 1999.
- [53] SERAFIN, D.; NOWAK, W.J.; WIERZBA, B. The calculation of the diffusion coefficients in ternary multiphase Ti-NiAl system. **Computational Materials Science**, v.165, p.1 – 6, 2019.
- [54] WAGNER, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. **Acta Metallurgica**, v.17, p.99, 1969.
- [55] KUNST, H., SCHAABER, O. Borieren von Eisenwerkstoffen und Titan. **Harterei-Technische Mitteilungen**, v.4, p.18 – 20, 1971.
- [56] MATUSCHKA, A.G. VON Borieren, Carl Hanser Verlag München, Brosch ISBN 3-446-12462-4, 1977.
- [57] CHATTERJEE-FISCHER, R. Boriding and diffusion metallizing, in: T.S.Sudarshan (Ed.), **Surface Modification Technologies**, p.567 – 609, 1989.
- [58] SINHA, A.K. Boriding (Boronizing). ASM Handbook Vol. 4 Heat Treatment, Ohio, EUA, p.437 – 447, 1991.
- [59] MATSUDA, F.; NAKATA, K.; TOHMOTO, K. Surface Hardening of Copper-Nickel Alloys with Boronizing, **Transactions of Japanese Welding Research Institute (JWRI)**, v.12, p.97 – 104, 1983.
- [60] MATSUDA, F.; NAKATA, K.; NISHIO, Y. Surface Hardening of Ni-base Alloys with Boronizing Technique (Materials, Metallurgy & Weldability). **Transactions of Japanese Welding Research Institute (JWRI)**, v.16(1), p.145 – 157, 1987.
- [61] MASSALSKI, T.B. Binary Iron Alloys Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, Ohio, EUA, 1990.
- [62] LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. Binary Iron Alloys Phase Diagrams. ASM International, Metals Park, Ohio, EUA, 1993.

- [63] HALLEMANS, B.; WOLLANTS, P.; ROOS, J.R. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase-diagram. **Zeitschrift für Metallkunde**, v.85(10), p.676, 1994.
- [64] KAPFENBERGER, C.; ALBERT, B.; POETTGEN, R.; HUPPERTZ, H. Structure refinements of iron borides Fe<sub>2</sub>B and FeB. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.221(5), p.477, 2006.
- [65] BUSCHOW, K.H.J.; VANENGEN, P.G.; JONGEBREUR, R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.38(1), p.1, 1983.
- [66] BIALON, A. The Iron-Boron System: Ordered Structures and Point Defects. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften in der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Alemanha, 2013.
- [67] MARTINI, C.; PALOMBARINI, G.; CARBUCICCHIO, M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. **Journal of Materials Science**, v.39(3), p.933 – 937, 2004.
- [68] BRAKMAN, C.M.; GOMMERS, A.W.J.; MITTEMEIJER, E.J. Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys; boride-layer growth kinetics, **Journal of Materials Research**, v.4, p.1354 – 1370, 1989.
- [69] ABDELLAH, Z.N.; KEDDAM, M.; CHEGROUNE, R.; BOUAROUR, B.; HADDOUR, L.; ELIAS, A. Simulation of the boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers on iron substrate by two approaches. **Matériaux et Techniques**, v.100, p.581 – 588, 2012.
- [70] ABDELLAH, Z.N.; KEDDAM, M.; ELIAS, A. Evaluation of the effective diffusion coefficient of boron in the Fe<sub>2</sub>B phase in the presence of chemical stresses. **International Journal of Materials Research**, v.104, p.260 – 265, 2013.
- [71] TÜRKMEN, I.; YALAMAÇ, E. Growth of the Fe<sub>2</sub>B layer on SAE 1020 steel employed a boron source of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> during the powder-pack boriding method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.744, p.658 – 666, 2018.
- [72] WAHL, G. Durferrit-Technical Information, Reprint from VDI-Z117, p.785 – 789, 1975.
- [73] SPENCE, T. W.; MAKHLOUF, M. M. Characterization of the Operative Mechanism in Potassium Fluoborate Activated Pack Boriding of Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, p.127 – 136, 2005.
- [74] DEARNLEY, P.A. Introduction to surface engineering. Cambridge University Press, p.85, 2018.
- [75] DEARNLEY, P. A., BELL, T. Engineering the surface with boron-based materials. **Surface Engineering**, v.1(3), p.203 – 217, 1985.
- [76] KARTAL, G.; TIMUR, S.; ERYILMAZ, O.L.; ERDEMİR, A. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.1578 – 1583, 2010.

- [77] SKUGOROVA, L.P.; SHYMKOV, V.I.; NETSCHAEV, A.I. Apparatus and technology of gas boriding. **Metal Science and Heat Treatment**, v.14(5), p. 441 – 442, 1972.
- [78] HUNGER, H.J.; LÖBIG, G. Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride. **Thin Solid Films**, v.310, p.244 –250, 1997.
- [79] ANTHYMIDIS, K.G; STERGIODIS, E.; TSIPAS, D.N. Boriding in a fluidized bed reactor, **Materials Letters**, v.51(2), p.156 – 160, 2001.
- [80] SEN, S. The characterization of vanadium boride coatings on AISI 8620 steel. **Surface and Coatings Technology**, v.190, p. 1 – 6, 2005.
- [81] YAN, P. Gaseous boronizing with solid agents. **Thin Solid Films**, v.214, p.44 – 47, 1992.
- [82] XINGLIANG, H.; HUAPING, X.; OZAYDIN, M.F.; BALZUWEIT, K.; HONG, L. Low-temperature boriding of high-carbon steel. **Surface and Coating Technology**, v.263, p.21 – 26, 2015.
- [83] MORIMOTO, J.; OZAKI, T.; KUBOHORI, T.; MORIMOTO, S.; ABE, N.; TSUKAMOTO, M. Some properties of boronized layers on steels with direct diode laser. **Vacuum**, v.83, p.185 – 189, 2009.
- [84] SISTA, V.; KAHVECIOGLU, O.; KARTAL, G.; ZENG, Q.Z.; KIM, J.H.; ERYILMAZ, O.L.; ERDEMIR, A. Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600. **Surface and Coating Technology**, v.215, p.452 – 459, 2013.
- [85] FEI, X.; XUEMEI, Y.; JIAN, C.; LI, S. A study on an energy-saving and high-efficient pack boriding technology for tool and die steels. **Physics Procedia**, v.50, p.76 – 81, 2013.
- [86] YUAN, X.; XU, B.; CAIB, Y. Study on Cr-Rare earth-Boronizing of the steel 45 at low temperature. **Physics Procedia**, v.50, p.82 – 87, 2013.
- [87] CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005. Norfolk, UK: RSC Publishing/IUPAC, p.51, 2005.
- [88] Tabela periódica dos elementos. Conselho Regional de Química. Disponível em <[https://www.crq4.org.br/quimicaviva\\_terrasraras](https://www.crq4.org.br/quimicaviva_terrasraras)>. Acesso em 18/11/2018.
- [89] SOUSA FILHO, P.C. & SERRA, O.A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v.37(4), p.753 – 760, 2014. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422014000400029&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000400029&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 11/09/2016.
- [90] ZEPF, V. Rare Earth Elements, Springer Theses, DOI: 10.1007/978-3-642-35458-8\_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [91] USGS. The Rare-Earth Elements – Critical Resources for High Technology. U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02, p.4, 2002. Disponível em <<https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>>. Acesso em 11/09/2016.
- [92] Radioactivity in Lantern Mantles. Radioatividade em Mantas de Lampiões. Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency. Disponível em

- <[https://web.archive.org/web/20100913154015/http://www.arpansa.gov.au/radiationprotection/factsheets/is\\_lantern.cfm](https://web.archive.org/web/20100913154015/http://www.arpansa.gov.au/radiationprotection/factsheets/is_lantern.cfm)>. Acesso em 29/09/2019
- [93] USGS The Rare Earth Elements — Vital to Modern Technologies and Lifestyles. U.S. Geological Survey Fact Sheet 3078, p.4, 2014. Disponível em <<https://pubs.usgs.gov/fs/2014/3078/pdf/fs2014-3078.pdf>>. Acesso em 9/06/2017.
- [94] USGS Rare Earths. U.S. Geological Survey Minerals Year Book — Rare Earths. Disponível em <[https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/mcs-2014-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2014-raree.pdf)>. Acesso em 01/02/2017.
- [95] Situation and Policies of China's Rare Earth Industry. The Information Office of the State Council of China. Disponível em <[http://english.gov.cn/archive/white\\_paper/2014/08/23/content\\_281474983043156.htm](http://english.gov.cn/archive/white_paper/2014/08/23/content_281474983043156.htm)>. Acesso em 01/10/2016.
- [96] GAGNON, G.; ROUSSEAU, G.; CAMUS, Y.; GAGNÉ, J. Preliminary Economic Assessment Ashram Rare Earth Deposit for Commerce Resources Corporation. Technical Report NI 43-101. Disponível em [https://www.commerceresources.com/assets/docs/reports/2015-01-07\\_GG-PEA-Report.pdf](https://www.commerceresources.com/assets/docs/reports/2015-01-07_GG-PEA-Report.pdf). Acesso em 20/03/2017.
- [97] RÖHR, C. Chemie der Metalle, Kapitel 7.1. Seltenen Erden. Disponível em <[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle\\_7\\_1.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_7_1.html)>. Acesso em 11/11/2018.
- [98] GOLDSCHMIDT, V.M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. **Journal of the Chemical Society**, v.140, p.655 – 673, 1937.
- [99] DOUGLAS, B.E. The Lanthanide Contraction. *Journal of Chemical Education*, v.31(11), p.598, 1954. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/ed031p598>>. Acesso em 20/03/2017.
- [100] Electron Shielding. The LibreTexts libraries of University of California. Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Book%3A\\_Introductory\\_Chemistry\\_\(CK12\)/06%3A\\_The\\_Periodic\\_Table/6.17%3A\\_Electron\\_Shielding](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK12)/06%3A_The_Periodic_Table/6.17%3A_Electron_Shielding)>. Acesso em 17/10/2019.
- [101] PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. *Annual Review of Physical Chemistry*, v.63:45-64, p.53, 2012. Disponível em <https://portal.uni-freiburg.de/plattner/dateien/seminarreactivity/releff2> Acesso em 11/11/2018.
- [102] GRONEK, S.; ŁĘCZYCK, K. Rare earth elements and their importance for economy and safety. **Journal of Aviation Advances & Maintenance**, v.40, p.129 – 172, 2017.
- [103] YUSHENG, S.; QI, Z.; LEI, L; YINGYING, Z.; CHONGQI, C.; YUANHUI, Z.; XINGYI, L. Rare earth oxide modified CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the water–gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.8929 – 8936, 2009.
- [104] YUAN, Z.-X.; YU, Z.-S.; TAN, P; SONG, S.-H. Effect of rare earths on the carburization of steel. **Materials Science and Engineering**, v.A267, p.162 – 166, 1999.

- [105] YAN, M.F., PAN, W., BELL, T., LIU, Z.R. The effect of rare earth catalyst on carburizing kinetics in a sealed quench furnace with endothermic atmosphere. **Applied Surface Science**, v.173, p.91, 2001.
- [106] YAN, M.F.; LIU, R.L. Martensitic stainless steel modified by plasma nitrocarburizing at conventional temperature with and without rare earths addition. **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.345 – 349, 2010
- [107] CHENG, X.H.; XIE, C.Y. Effect of rare earth elements on the erosion resistance of nitrided 40Cr steel. **Wear**, v.254, p.415 – 420, 2003.
- [108] TANG L.; YAN. M. Microstructure and mechanical properties of surface layers of 30CrMnSiA steel plasma nitrocarburized with rare earth addition. **Journal of Rare Earths**, v.30(12), p.1281, 2012.
- [109] DAI, M.; LI, C.; HU, J. The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v.688, p.350 – 356, 2016.
- [110] PENG, Z.H., YANG, Z.B., WANG, S.W.; GUO, Y.W. Effect of rare earth on structure and properties of boronizing layer. **Heat Treatment of Metals(China)**, 29(7), pp.31-34, 2004.
- [111] GONG, Y.Z.; ZHANG, L.D. Research on Self-protective Rare Earth-Boronizing Pasty Agent [J]. **Electronics Process Technology**, 4, 2001.
- [112] SU, Z.G., YANG, Y.L., TIAN, X., LU, Y., SUN, S.J. and AN, J. Effect of rare earth element on boronization kinetics [J]. **Journal of Jilin University** (Engineering and Technology Edition), 1, 2010.
- [113] LIU, J., CHEN, Z., YANG, G., XU, Y., TAN, H.; CHI, K. Effect of rare earth on boronizing layer and catalysis process for Q345 steel. **Surface Technology**, 41(1), p.86, 2012.
- [114] HONGZHI, C., CHENGOU, L.; XITAI, S. Morphological and Microstructural Characteristics of Low Temperature boronized Layer [J]. **Heat Treatment of Metals**, 2, 1996.
- [115] ZHEN, S.Z.S. Study of Low Temperature Boronizing of Rare Earth. **Journal of Dalian Railway Institute**, 4, 1997.
- [116] TONG, X.Y., LI, F.H., LI, C.Y.; FAN, Z.G. Catalysis Effects of Rare Earth Elements on Powder Boriding of 45 Steel [J]. **Heat Treatment of Metals**, 4, 2007.
- [117] HUANG, X., CUI, X., OUYANG, D., WU, Z.; QIU, M. Study on Solid-boronizing Process with Rare Earth Elements Catalysis for 45 Steel. **Hot Working Technology**, (10), p.58, 2013.
- [118] HUA-WEI, D.U. Research of the Rare-Earth Element Infiltration Catalytic Action on the 45 Steel in the Solid Boronizing. **Mechanical Engineer**, 3, 2009.
- [119] XINGDONG, Y.; BIN, X.; YUCHENG, C. Study on Cr-Rare Earth Boronizing of the steel 45 at low temperature. **Physics Procedia**, v.50, p.82 – 87, 2013.
- [120] BING, X., CHENGMING, F.; YUEPENG, S. Experiment and Study on Improving the Abrasive Wear Resistance of Steel by RE Chrome Boronizing [J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 3, 1998.

- [121] BING, X., CHENGMING, F.; YUEPENG, S. Study on Pack RE-chrome-boronizing [J]. **Transactions of Metal Heat Treatment** 1, 2000.
- [122] XU, B., WANG, S.H., LU, Y.P., CUI, J.; LI, M.S. Effect of Micro-addition Rare Earth and Chrome on Friction and wear Behavior of boronized layer. In **Key Engineering Materials**, v.297, p. 1401-1405. Trans Tech Publications Ltd., 2005.
- [123] GUO, R., XU, B.; GAO, C. Study on RE-chrome-boronizing Agent at Low Temperature. **Hot Working Technology**, 10, 2010.
- [124] WANG, G.Y., WANG, X.M.; WANG, D.H. Study on Diffusion Layers by Solid Powder Boronizing and Borovanadizing Process of 20 Steel [J]. **Heat Treatment of Metals**, 6, 2006.
- [125] LUI, X.J.; WANG, H.C.; LI, Y.Y. Effects of rare earths in borax salt bath immersion vanadium carbide coating process on steel substrate. **Surface and Coatings Technology**, v.202(19), p.4788 – 4792, 2008.
- [126] XIA, Y-Q; LIU, W-M.; YU, L-G.; HAN, N.; XUE, Q-J. Investigation on the tribological properties of boron and lanthanum permeated mild steel. **Materials Science and Engineering**, v.A354, p.17 – 23, 2003.
- [127] ZHANG, H.X., ZHAO, Y.M.; SHI, Z.F. Application of rare earth elements in surface modification of metals [J]. **Heat Treatment of Metals**, 3, 2011.
- [128] CAMPOS-SILVA, I.; ORTÍZ-DOMÍNGUEZ, M.; MARTÍNEZ TRINIDAD, J.; LÓPEZ-PERRUSQUIA, N.; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, E.; RAMÍREZ-SANDOVAL, G.; ESCOBAR-GALINDO, R. Properties and Characterization of Hard Coatings obtained by Boriding: An Overview. **Defect and Diffusion Forum Online**: 2010-04-13. ISSN: 1662-9507, v.297 – 301, p.1284 – 1289, 2010.
- [129] GOEURIOT, P.; FILLIT, R.; THEVENOT, F. The influence of alloying element additions on the boriding of steels. **Materials Science and Engineering**, v.55, p.9 – 19, 1982.
- [130] ANDRIJANA, M.; DRAGOMIR, K.; RADOJKA, M. An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels. **Tehnički vjesnik**, v.19(1), p.27 – 31, 2012.
- [131] HECK, S.C. Influência da boretação com pó na resistência ao desgaste, corrosão e oxidação dos aços AISI 1060 e AISI H13. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. doi:10.11606/D.88.2010.tde-06012011-091204. Acessado em 14.09.2019.
- [132] CARBUCICCHIO, M.; PALOMBARINI, G. Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v.6, p.1147 – 1149, 1987.
- [133] WAUDBY, P.E. Rare earth additions to steel. **International Metallurgical Review**, v.23, p.74 – 98, 1978.
- [134] WILSON, W.G.; KAY, D.A.R.; VAHED, A. Use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of the rare earth elements in steel. **Journal of Metallurgy**, v.26, p.14 – 23, 1974.



- [135] WANG, L.-M.; LIN, Q.; JI, J.; LAND, D. New study concerning development of application of rare earth metals in steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.408, p.384 – 386, 2006.
- [136] WANG, L.-M.; LIN, Q.; YUE, L.-J.; LIU, L.; GUO, F.; WANG, F.-M. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.451, p.534 – 537, 2008.
- [137] LUYCKX, L.; BELL, J.R.; MCLEAN, A.; KORCHYNSKY, M. Sulfide shape control in high strength low alloy steels. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.3341 – 3350, 1970.
- [138] SHI, L.Q.; CHEN, J.Z.; NORTHWOOD, D.O. Inclusion control in a 16Mn steel using a combined rare earth and calcium treatment. **Journal of Materials Engineering**, v.13, p.273 – 279, 1991.
- [139] ALAN, D. & KAY, R. High temperature thermodynamics and applications of rare earth oxides and sulphides in ferrous metallurgy. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v.10, p.307 – 323, 1992.
- [140] GARRISON JR., W.M.; MALONEY, J.L. Lanthanum additions and the toughness of ultra-high strength steels and the determination of appropriated lanthanum additions. **Materials Science and Engineering**, v.A403, p.299 – 310, 2005.
- [141] LI, C.L.; WANG, Y.S.; CHEN, J.J.; LIU, C.J.; JIANG, M.F. Effects of rare earth on structure and mechanical properties of clean BNbRE steel. **Journal of Rare Earths**, v.23, p.470 – 473, 2005.
- [142] LIU, H.-L.; LIU, C.-J.; JIANG, M.-F. Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel. **Materials & Design**, v.33, p.306 – 312, 2012.
- [143] LIU, C.; REVILLA, R.I.; LIU, Z.; ZHANG, D.; LI, X.; TERRY, H. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel. **Corrosion Science**, v.129, p.82 – 90, 2017.
- [144] PILLIS, M.F.; ARAÚJO, E.G. de; RAMANATHAN, L.V. Effect of rare earth oxide additions on oxidation behavior of AISI 304L stainless steel. **Materials Research**, v.9(4), p.375 – 379, 2006. Disponível em <https://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392006000400006>. Acessado em 11.08.2018.
- [145] PENG, Y.; HUGHES, A.E.; DEACON, G.B.; JUNK, P.C.; HINTON, B.R.W.; FORSYTH, M.; MARDEL, J.I.; SOMERS, A.E. A study of rare-earth 3-(4-methylbenzoyl)-propanoate compounds as corrosion inhibitors for AS1020 mild steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v.145, 2018, p.199 – 211, 2018.
- [146] SOMERS, A.E.; HINTON, B.R.W.; DICKASON, C.B.; DEACON, G.B.; JUNK, P.C.; FORSYTH, M. New, environmentally friendly, rare earth carboxylate corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, v.139, p.430 – 437, 2018.
- [147] ZHU, Y.; ZHUANG, J.; YU, Y.; ZENG, X. Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel. **Journal of Rare Earths**, v. 31(7), p.734 – 740, 2013.
- [148] HALET, J.F.; SAILLARD, J.V. *Molecular Clusters, A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

- [149] MORI, T. Higher borides, in: K.A. Gschneidner Jr., J.-C. Bunzli, V. Pecharsky (Editores). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths**, v.38, Amsterdam, Holanda, p.105 – 173, 2008.
- [150] ETOURNEAU, J. Critical survey of rare-earth borides: occurrence, crystal chemistry and physical properties. **Journal of the Less-Common Metals**, v.110, p.267 – 281, 1985.
- [151] ETOURNEAU, J.; MERCURIO, J.P; BERRADA, A.; HAGENMULLER, P.; GEORGES, R.; BOUREZG, R.; GIANDUZZO, J.C. The magnetic and electrical properties of some rare earth tetraborides. **Journal of the Less-Common Metals**, v.67(2), p.531 – 539, 1979.
- [152] ALLING, B.; HÖGBERG, H.; ARMIENTO, R.; ROSÉN, J.; HULTMAN, L. A theoretical investigation of mixing thermodynamics, age-hardening potential, and electronic structure of ternary  $M_{11-x}M_2x_B2$  alloys with A1B2 type structure. **Scientific Reports** **5**, 9888, 2015.
- [153] MORI, T. Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: Boron cluster and layered compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v.275, p.70 – 82, 2019.
- [154] JAIN, A.; ONG, S.P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W.D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G.; PERSSON, K.A. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials**, 1(1), 2013
- [155] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aços Carbono e Ligados para Construção Mecânica - Designação e Composição Química**, NBR NM 87/2000. Rio de Janeiro, 2000.
- [156] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, 32(5), p.751 – 767, 1976.
- [157] Materials Engineering. Hardness test methods – Vickers. Disponível em <[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=hardness\\_test\\_methods](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=hardness_test_methods)>. Acessado em 02.03.2019.
- [158] The Principles of X-ray Diffraction. International Union of Crystallography. Disponível em <http://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text/principles> Acessado em 07.02.2017.
- [159] X-ray Diffraction Techniques. Production and measurement of X-Rays. University of Cambridge. Disponível em <<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/production.php>> Acesso em 07.02.2017.
- [160] GDOES Theory. How does GDOES work? Spectruma Analytik. Disponível em <<https://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html>>. Acessado em 07.02.2017.
- [161] Ultraviolet & X-Ray Photoemission Spectroscopy (UPS & XPS). University of Vienna, Faculty of Physics, Materials Research Methods. Disponível em <<https://epm.univie.ac.at/research/low-dimensional-quantum-solids/methods/>>. Acessado em 03.05.2019.

- [162] KARABELCHTCHIKOVA, O. Fundamentals of Mass Transfer in Gas Carburizing. A Dissertation Submitted to the Faculty of the WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE In partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering, p.9, 2007.
- [163] Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). Apontamentos de aula sobre ICP-OES, Francisco José Krug. Disponível em <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4312246/mod\\_resource/content/2/Aula%20-%20ICP%20OES.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4312246/mod_resource/content/2/Aula%20-%20ICP%20OES.pdf)>. Acessado em 20.09.2019.
- [164] SHOURONG, L., HAO, J., CHU, L., SONG, J. Dynamic XRD Phase Analysis of Rare Earth-Boronization for WC-Co Cemented Carbides. **Journal of The Chinese Rare Earth Society**, 2002.
- [165] LUI, S.; BIAN, X.; LIU, J.; WANG, J.; YU, M.; YANG, Y.; FAN, R. A new preparation method of Fe<sub>2</sub>B: Generating rodlike/scale-like Fe<sub>2</sub>B by dealloying Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> atomized particle. **Intermetallics**, v.94, p.186 – 191, 2018.
- [166] LIHONG, B.; WEI, W.; TEGUS, O. A new route for the synthesis of submicron-sized LaB<sub>6</sub>. **Materials Characterization**, v.97, p.69 – 73, 2014.
- [167] SUNDING, M.F.; HADIDI, K.; DIPLAS, S.; LØVVIK, O.M.; NORBY, T.E.; GUNNÆS, A.E. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.184(7), 2011.
- [168] JAYARAMAIAH, J.R.; JAYANTH, V.; SHAMANTH, R.; NAGABHUSHANA, K.R.; MARAPPA, B.; TATUMI, SONIA H. Impact of Na<sub>2</sub>-EDTA and urea on structure and optical properties of pure neodymium oxide. **Vacuum**, v.177, 2020
- [169] PATIL, S.; ADHIKARY, G.; BALAKRISHNAN, G.; MAITI, K. Unusual line shape of B 1s core level spectra in rare earth hexaborides. **Solid State Communications**, v.151, p.326 – 328, 2011.
- [170] IVANOVSKII, A.L. Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials. **Progress in Materials Science**, v.57(1), p.184 – 228, 2012.
- [171] SAKTHIVEL, P.; ASAITHAMBI, S.; KARUPPAIAH, M.; SHEIKFARIED, S.; YUVAKKUMAR, R.; RAV, G. Different rare earth (Sm, La, Nd) doped magnetron sputtered CdO thin films for optoelectronic applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.30, p.9999 – 10012, 2019.
- [172] HAN, W.; WANG, Z.; LI, Q.; LIU, H.; FAN, Q.; DONG, Y.; KUANG, Q.; ZHAO, Y. Autoclave growth, magnetic, and optical properties of GdB<sub>6</sub> nanowires. **Journal of Solid State Chemistry**, v.256, p.53 – 59, 2017.
- [173] BRUNCKOVA, H.; KOLEV, H.; ROCHA, L.A.; NASSAR, E.J.; MOSCARDINI, S.B.; MEDVECKY, L. XPS characterization and luminescent properties of GdNbO<sub>4</sub> and GdT<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v.504, p.358, 2020.
- [174] VENKATA PRASAD, C. SIVA PRATAP REDDY, M. RAJAGOPAL REDDY, V.; PARK, C. Effect of annealing on chemical, structural and electrical properties of Au/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN heterostructure with a high-k rare-earth oxide interlayer. **Applied Surface Science**, v.427(B), p.670 – 677, 2018.

- [175] CARENCO, S., PORTEHAULT, D., BOISSIERE, C., MEZAILLES, N.; SANCHEZ, C. Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives. **Chemical reviews**, 113(10), p.7981 – 8065, 2013.
- [176] HE, R.; JIANG, H.; WU, F.; ZHI, K.; WANG, N.; ZHOU, C.; LIU, Q. Effect of doping rare earth oxide on performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction. **Journal of Rare Earths**, v.32(4), p.298, 2014.
- [177] YAN, M.F. Study on absorption and transport of carbon in steel during gas carburizing with rare-earth addition. **Materials Chemistry and Physics**, v.70 p.242 – 244, 2001.
- [178] WU, Y.; YAN, M. Effects of lanthanum and cerium on low temperature plasma nitrocarburizing of nanocrystallized 3J33 steel. **Journal of Rare Earths**, v.29(4), p.383, 2011.
- [179] Dados cristalográficos dos boretos de elementos terras raras. **Materials Project**. Disponível em <<http://www.materialsproject.org>>. Acessado em 27.07.2019

## **ANEXOS**

ANEXO A – ENERGIA DE FORMAÇÃO DOS BORETOS

ANEXO B – DIFRATOGRAMAS

## ANEXO A – ENERGIA DE FORMAÇÃO DOS BORETOS

Formula	Grupo espacial	Energia de formação (eV)	Volume	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>FeB</b>	I4 <sub>1</sub> /amd	-0,378	64.28	6.888
<b>FeB</b>	Pnma	-0,374	63.748	6.945
<b>FeB</b>	Cmcm	-0,373	32.11	6.894
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	I4/mcm	-0,314	54.315	7.49
<b>Fe<sub>3</sub>B</b>	Pnma	-0,217	157.141	7.538
<b>Fe<sub>3</sub>B</b>	I4	-0,206	156.327	7.578
<b>Fe<sub>2</sub>B<sub>7</sub></b>	Pbam	-0.19	520.876	4.779
<b>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub></b>	Fm3m	-0.174	298.401	7.509
<b>FeB<sub>4</sub></b>	Pnnm	-0.171	71.847	4.58
<b>FeB<sub>2</sub></b>	P6/mmm	-0.05	21.817	5.896
<b>Fe<sub>3</sub>B</b>	P6 <sub>3</sub> 22	0.029	84.524	7.007
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	P4/mmm	0.07	30.605	6.646

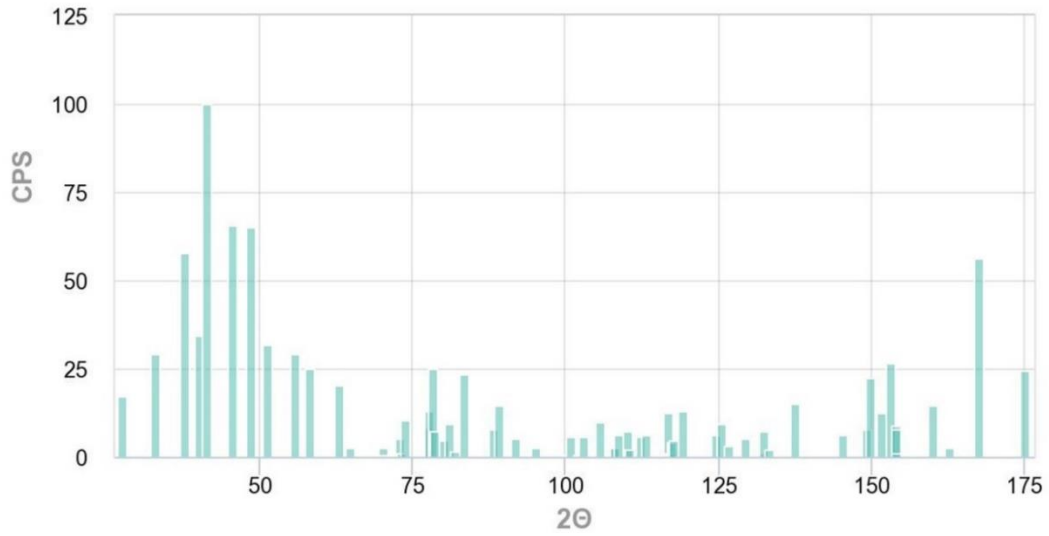
Fonte: referência 179

Formula	Grupo espacial	Energia de formação (eV)	Volume	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>GdB<sub>4</sub></b>	P4/mbm	- 0,592	206.001	6.465
<b>YB<sub>4</sub></b>	P4/mbm	- 0,591	203.728	4.308
<b>SmB<sub>4</sub></b>	P4/mbm	- 0,587	210.797	6.100
<b>Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub></b>	P21/c	- 0,579	358.079	6.836
<b>LaB<sub>4</sub></b>	P4/mbm	- 0,567	223.547	5.412
<b>NdB<sub>4</sub></b>	P4/mbm	- 0,565	215.864	5.769
<b>YB<sub>2</sub></b>	P6/mmm	- 0,565	36.378	5.045
<b>LaB<sub>6</sub></b>	Pm3m	- 0,561	71.726	4.718
<b>Sm<sub>2</sub>B<sub>5</sub></b>	P21/c	- 0,556	369.285	6.381
<b>Nd<sub>2</sub>B<sub>5</sub></b>	C2/c	- 0,516	382.696	5.945
<b>NdB<sub>6</sub></b>	Pm3m	- 0,476	70.737	4.909
<b>GdB<sub>2</sub></b>	P6/mmm	- 0,472	37.261	7.971
<b>SmB<sub>6</sub></b>	Pm3m	- 0,456	69.919	5.112
<b>GdB<sub>6</sub></b>	Pm3m	- 0,456	69.441	5.311
<b>YB<sub>6</sub></b>	Pm3m	- 0,400	69.027	3.699
<b>SmB<sub>2</sub></b>	P6/mmm	- 0,392	38.805	7.359
<b>NdB<sub>4</sub></b>	C2/m	0,230	61.147	5.091
<b>NdB<sub>4</sub></b>	Immm	0,558	67.456	4.615

Fonte: referência 179

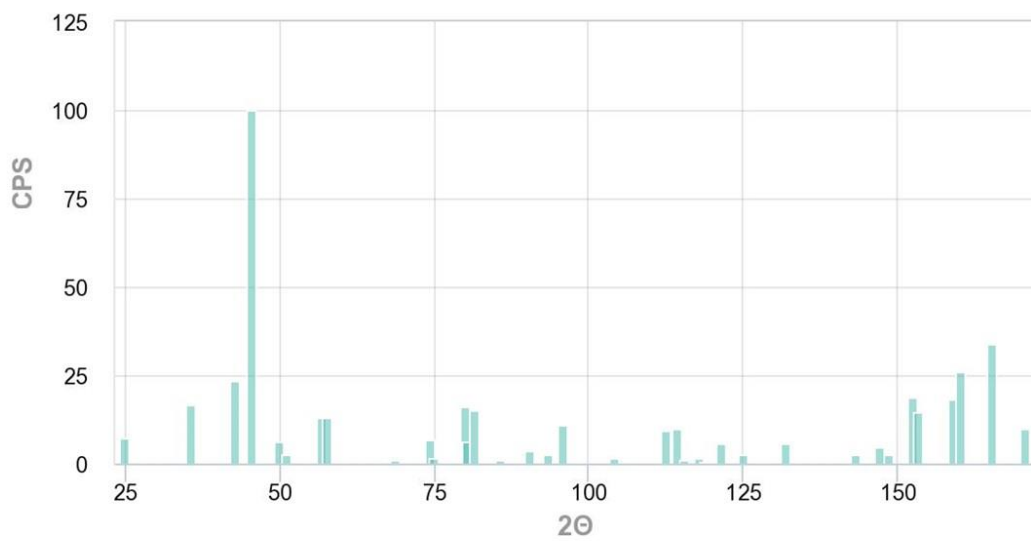
## ANEXO B – DIFRATOGRAMAS

FeB



Fonte: referência 179

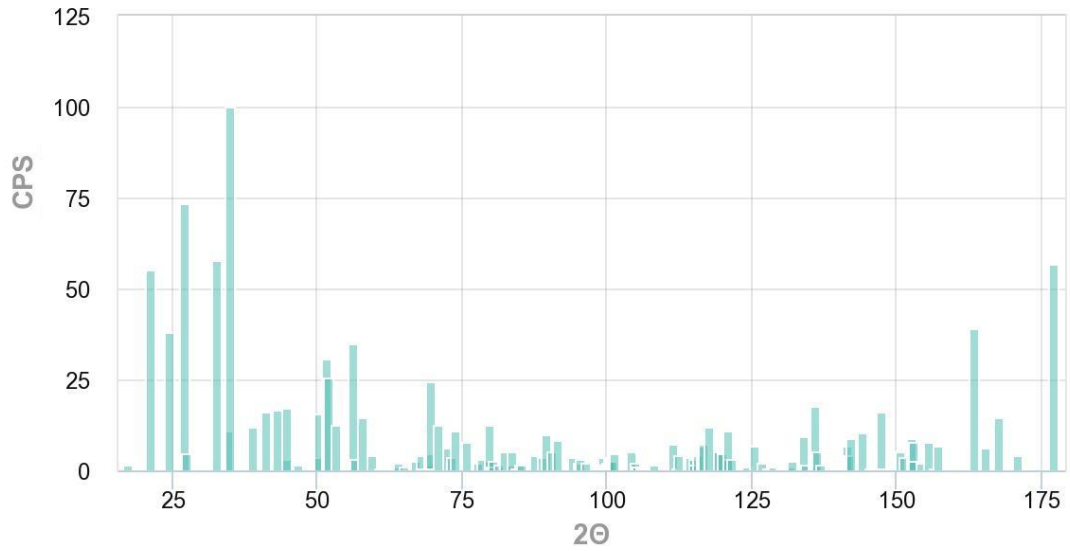
Fe<sub>2</sub>B



Fonte: referência 179

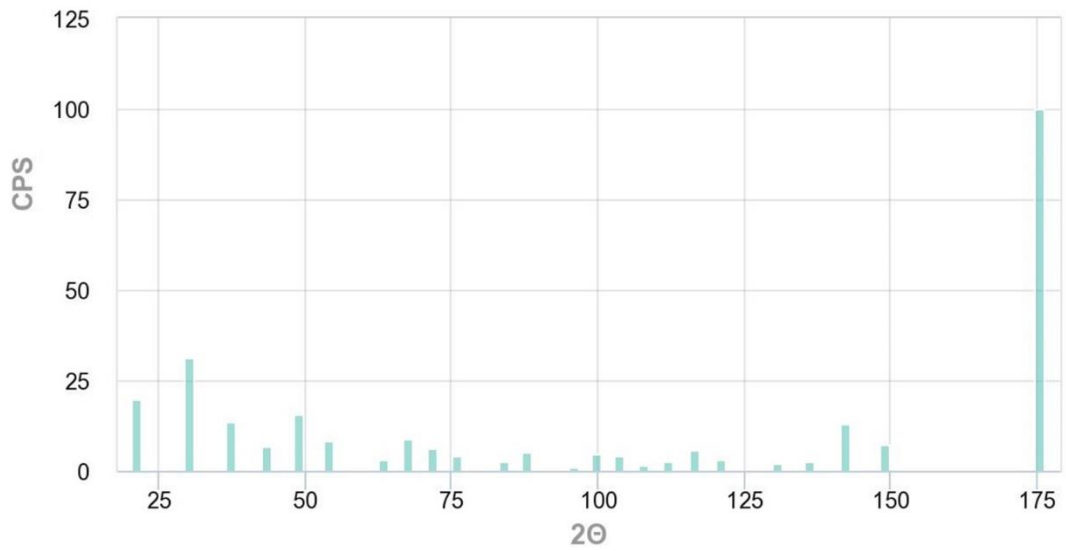


LaB<sub>4</sub>



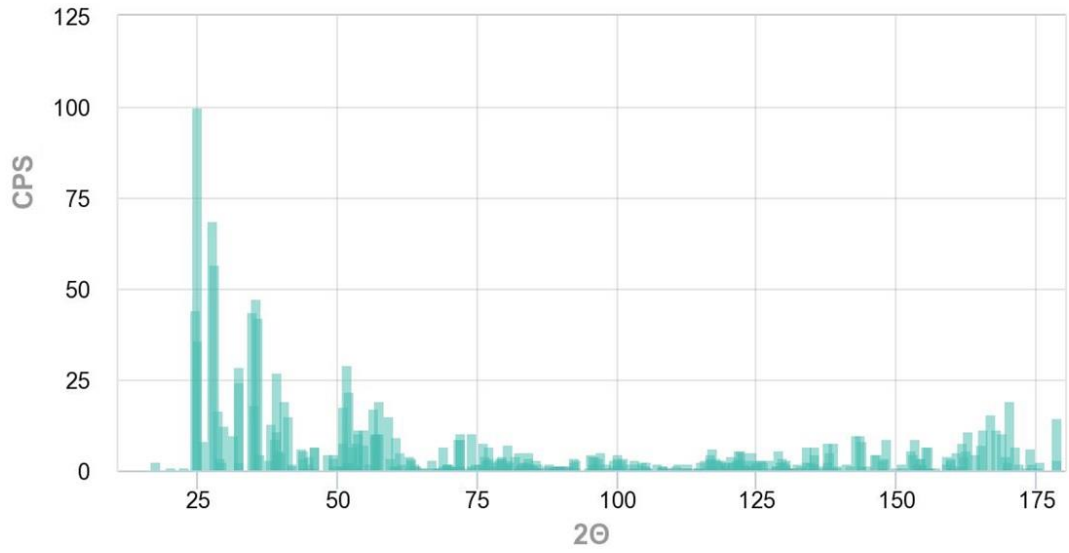
Fonte: referência 179

LaB<sub>6</sub>



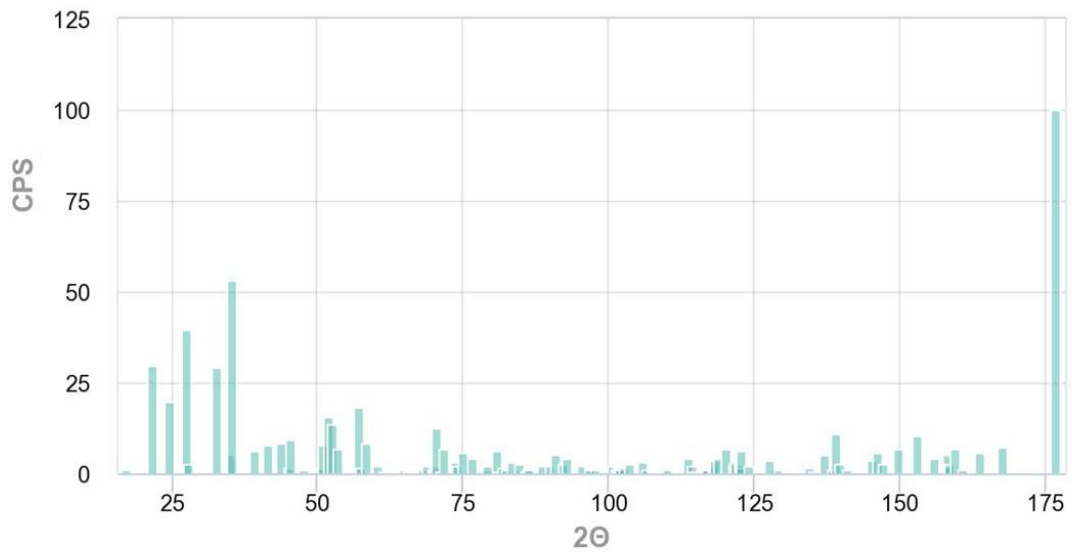
Fonte: referência 179

$\text{Nd}_2\text{B}_5$



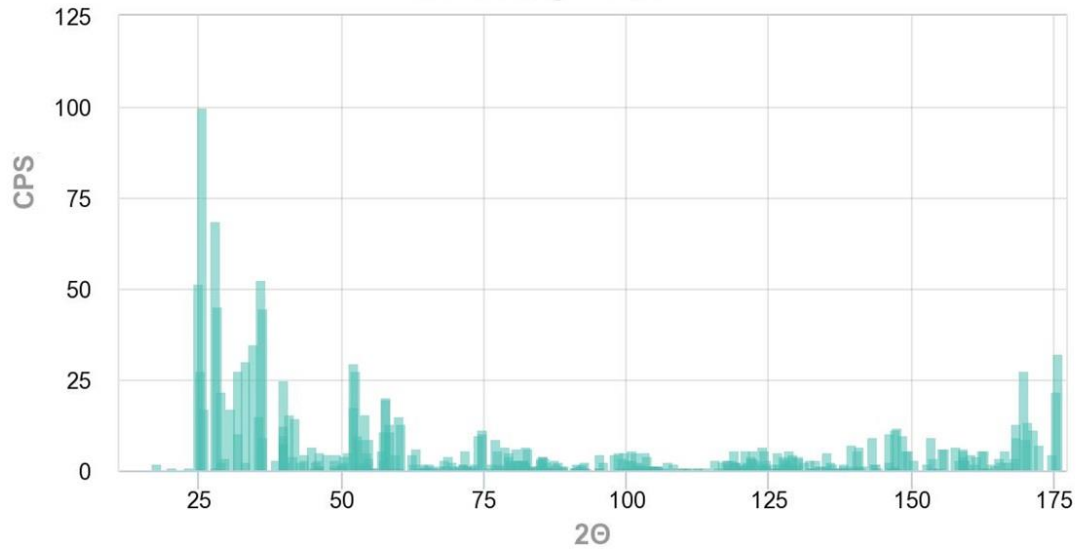
Fonte: referência 179

$\text{NdB}_4$



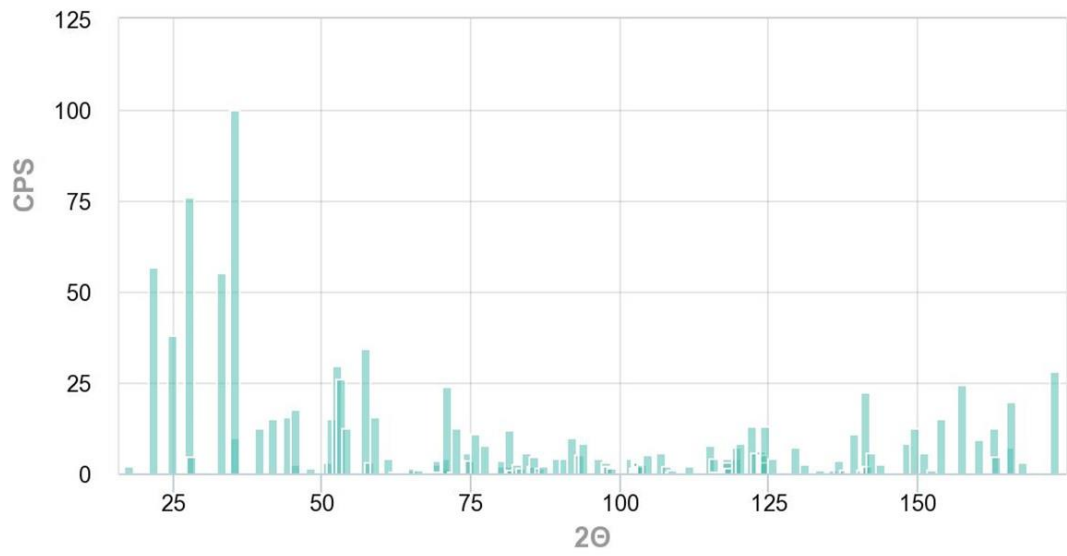
Fonte: referência 179

Sm<sub>2</sub>B<sub>5</sub>



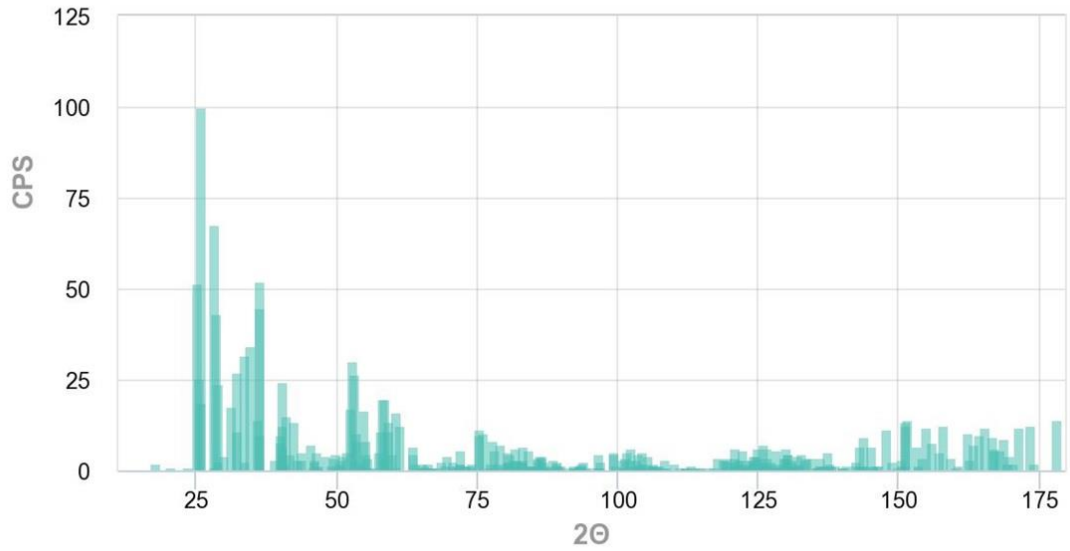
Fonte: referência 179

SmB<sub>4</sub>



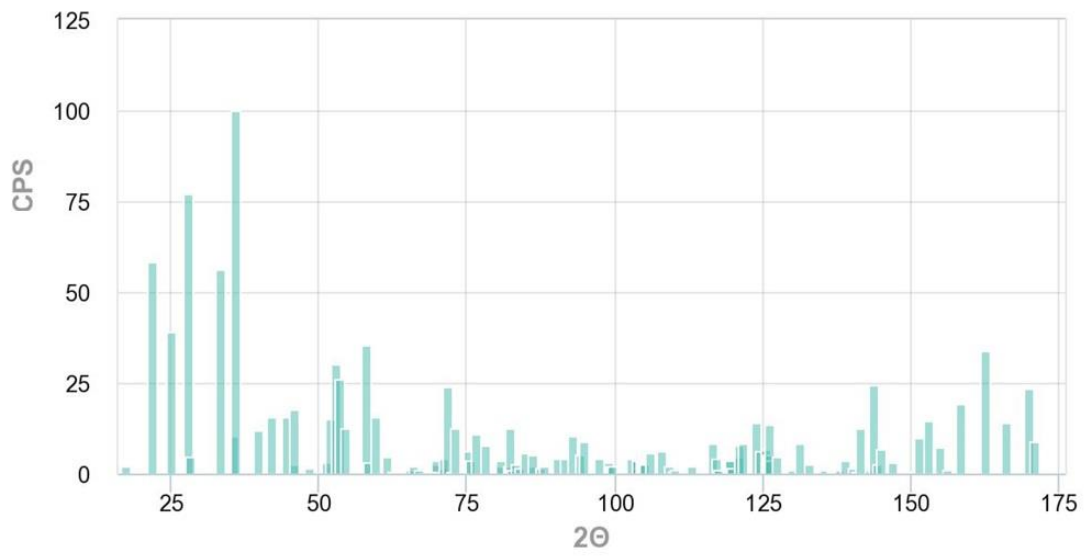
Fonte: referência 179

Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub>

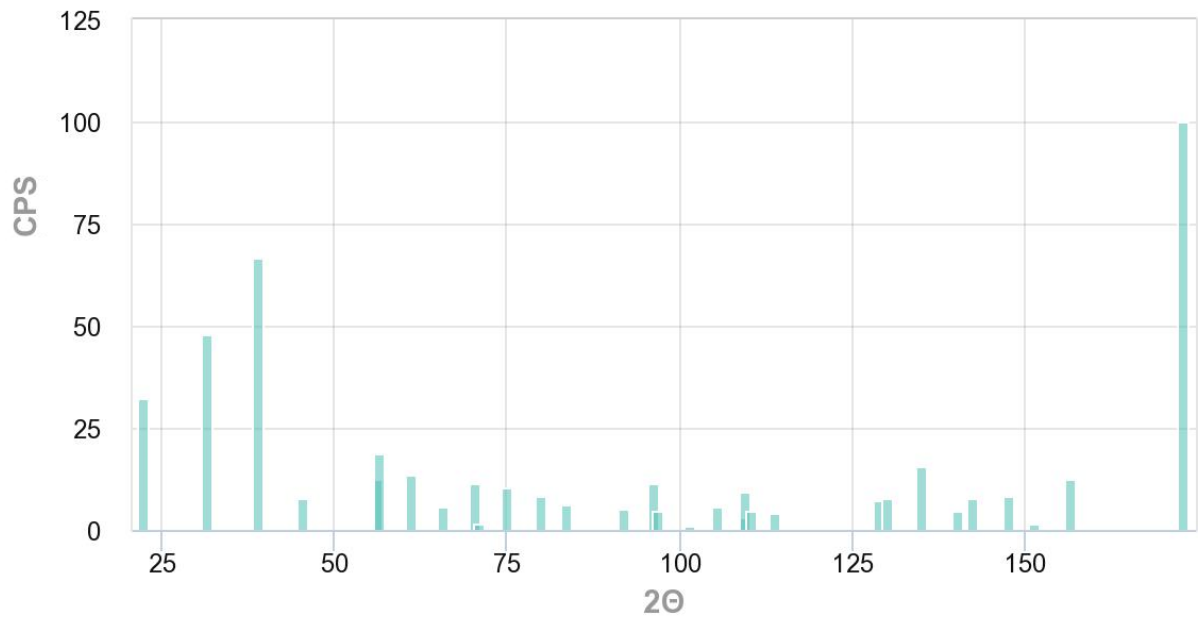


Fonte: referência 179

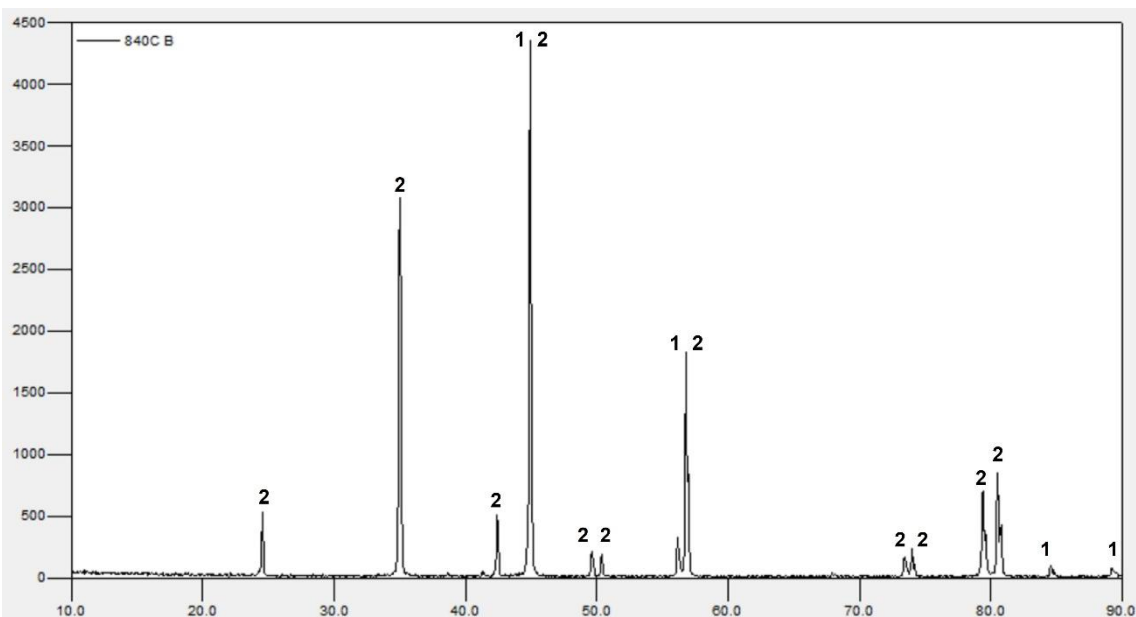
GdB<sub>4</sub>



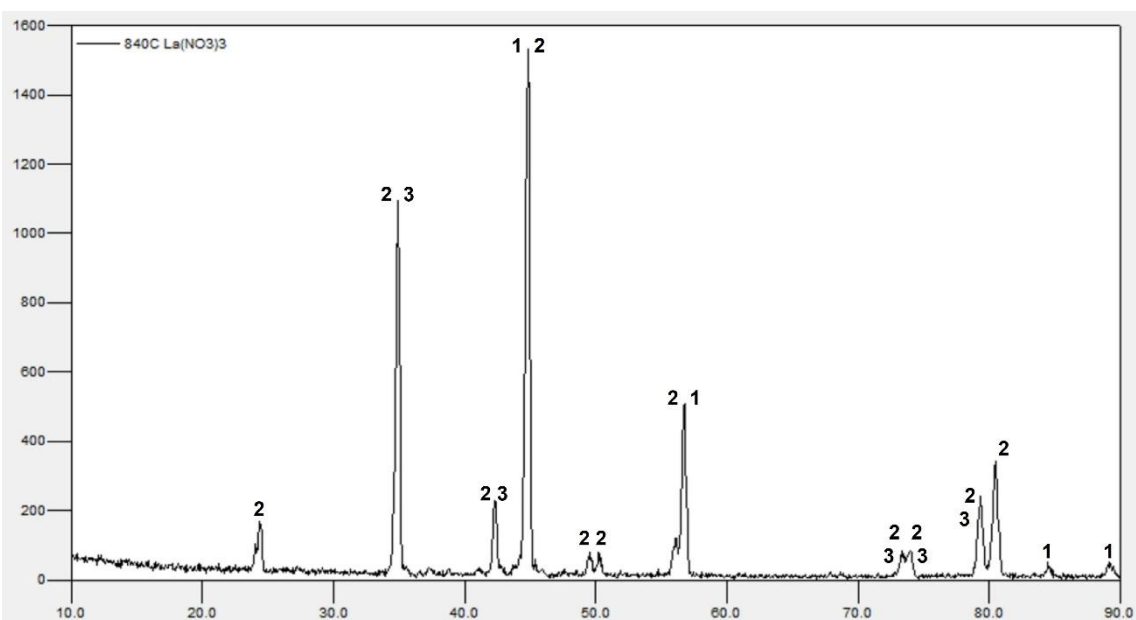
Fonte: referência 179

GdB<sub>2</sub>

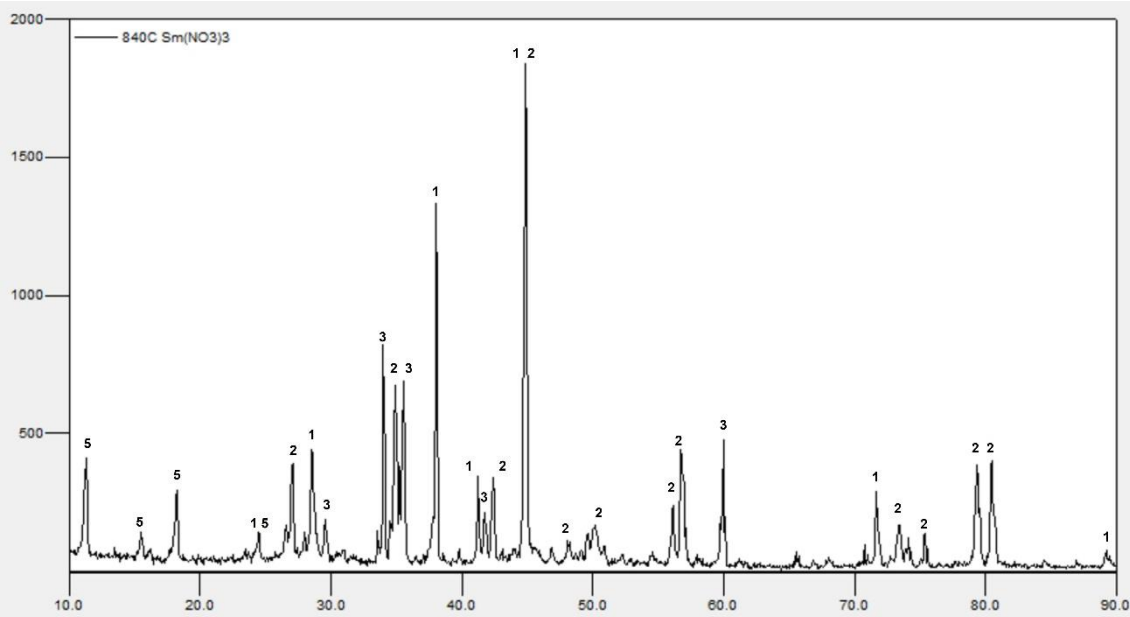
Fonte: referência 179



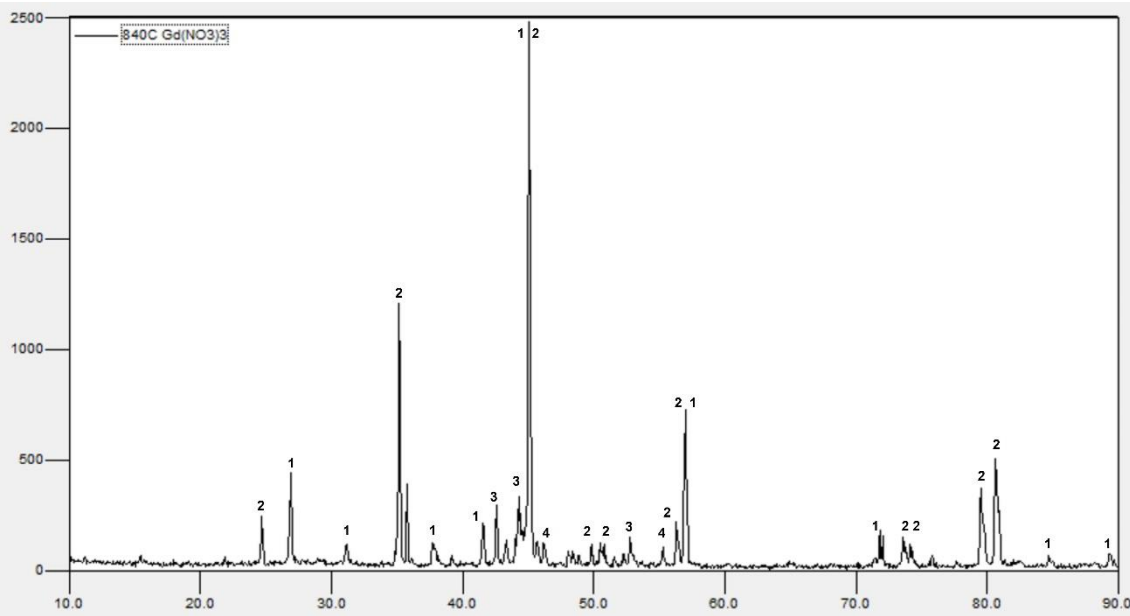
840°C STR	2-Fe2B	1-FeB			
	89-1993	75-1065			
Valor de Mérito	46%	15%			
Total Picos	17	32			
Correlacionados	17	27			
Novos Picos	17	27			
Não correlatos	0	0			



840°C La(NO3)3	2-Fe2B	3-LaB4	1-FeB	4-LaB6	
	39-1314	24-1015	75-1065	73-1669	
Valor de Mérito	49%	23%	18%	15%	
Total Picos	10	22	32	13	
Correlacionados	10	20	24	9	
Novos Picos	10	20	24	9	
Não correlatos	0	0	0	0	



840°C Sm(NO3)3	3-Sm2B5	2-Fe2B	1-FeB	4-SmB4	5-FeB49
	29-1114	39-1314	76-92	79-61	39-418
Valor de Mérito	29%	25%	25%	24%	23%
Total Picos	60	10	32	56	123
Correlacionados	60	10	32	56	123
Novos Picos	60	10	32	56	123
Não correlatos	0	0	0	0	0



840°C Gd(NO3)3	2-Fe2B	4-GdB2	3-Gd2B5	3-GdB4	1-FeB
	75-1062	24-1084	24-1084	24-1084	65-2599
Valor de Mérito	42%	30%	25%	25%	23%
Total Picos	18	32	22	22	33
Correlacionados	18	32	22	22	33
Novos Picos	18	32	22	22	33
Não correlatos	0	0	0	0	0

---

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax 011 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

---

---

---