

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CAROLINA SOARES

CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE CARBONETO DE NÍOBIO E VANÁDIO  
PRODUZIDAS POR TRATAMENTOS TERMORREATIVOS DE DIFUSÃO EM FERROS  
FUNDIDOS NODULARES

São Carlos

2016



CAROLINA SOARES

CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE CARBONETO DE NIÓBIO E VANÁDIO  
PRODUZIDAS POR TRATAMENTOS TERMORREATIVOS DE DIFUSÃO EM FERROS  
FUNDIDOS NODULARES

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

São Carlos  
2016

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

S676c Soares, Carolina  
Caracterização de camadas de carboneto de nióbio e vanádio produzidas por tratamentos termoreativos de difusão em ferros fundidos nodulares. / Carolina Soares; orientador Luiz Carlos Casteletti; coorientador Fábio Edson Mariani. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Ferro fundido nodular. 2. Tratamento termorreativo de difusão. 3. Carboneto de nióbio. 4. Carboneto de vanádio. 5. Desgaste adesivo. 6. Polarização potenciodinâmica. I. Título.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Marcia e Donizeti pelo apoio, confiança e amparo durante todos os momentos da minha vida.

Ao Raul pelo companheirismo, dedicação e incentivo, que me fizeram persistir nos meus objetivos.

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Casteletti pela oportunidade e confiança, cuja orientação me mostrou os rumos para a produção de um trabalho de qualidade e me proporcionou crescimento científico e pessoal.

Aos colegas de laboratório Fábio Mariani, Gustavo Takeya, Ricardo, Galtiere e Aline pelos ensinamentos, companheirismo e ajuda.

Aos amigos da graduação Ana Victória, Katherine, José Eduardo, Fábio, Gustavo, Alexandre, João Mateus e Felipe pelos bons momentos e apoio.



## RESUMO

SOARES, C. Caracterização de camadas de carboneto de nióbio e vanádio produzidas por tratamentos termorreativos de difusão em ferros fundidos nodulares. 2016. 74 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Ferros fundidos nodulares são materiais com boas relações de propriedades mecânicas e custo de produção. Eles apresentam densidade menor do que os aços, o que torna a substituição de componentes veiculares vantajosa. Embora sejam susceptíveis ao desgaste e corrosão, a resistência a essas formas de degradação pode ser aumentada por meio de tratamentos superficiais. Um deles é o tratamento termorreativo de difusão (TRD), no qual camadas de carbonetos são produzidas na superfície do material. No presente trabalho, quatro composições de ferros fundidos nodulares foram utilizadas: uma sem adição de elementos de liga; ligada com cobre (Cu); cobre e níquel (Cu-Ni); cobre, níquel e molibdênio (Cu-Ni-Mo). Amostras desses materiais foram tratados em banho de sal (composto por borato de sódio, alumínio, ferro-nióbio e/ou ferro-vanádio) a 1000 °C durante 2 horas. Foram produzidas camadas de carbonetos de nióbio (NbC), vanádio (VC) e carboneto ternário de nióbio e vanádio (NbVC<sub>2</sub>), cuja caracterização foi realizada por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e microdureza Vickers. Os resultados de microdureza das camadas bem como sua espessura foram tratados estatisticamente utilizando análise de variância de dois fatores. Para verificar a adesão das camadas aos substratos ensaios qualitativos Daimler-Benz Rockwell-C (definido pela norma VDI-3198) e indentações Vickers na interface foram realizados. A eficiência das camadas no aumento da resistência ao desgaste e à corrosão foi demonstrada por meio de ensaios de desgaste adesivo e corrosão por polarização potenciodinâmica.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular. TRD. Carboneto de nióbio. Carboneto de vanádio. Desgaste adesivo. Polarização potenciodinâmica





## ABSTRACT

SOARES, C. **Characterization of Niobium and Vanadium Carbide Layers Produced by Thermoreactive Diffusion Treatments on Nodular Cast Iron.** 2016. 74 p. Monograph – Department of Materials Engineering, School of Engineering of São Carlos – University of São Paulo, São Carlos, 2016.

Ductile cast irons are materials that shows high ratio between mechanical properties and production costs. These cast irons have lower density than steels, making it a good replacement in vehicle components. Despite these cast irons showing natural susceptibility to wear and corrosion, its strength can be improved by superficial treatments such as thermoreactive diffusion process (TRD), which consists of production of carbides layers on material's surface. In the present study, four compositions of ductile cast iron were used: alloyed with copper (Cu), alloyed with copper and nickel (Cu-Ni), alloyed with copper, nickel and molybdenum (Cu-Ni-Mo) and absent of alloy elements. Samples of those materials were treated in salt bath (a composite of sodium borate, aluminum, ferroniobium and/or iron-vanadium) at 1000 °C for 2 hours. This resulted in layers of niobium carbide (NbC), vanadium carbide (VC) and ternary carbide of niobium and vanadium (NbVC<sub>2</sub>). Characterization of this layers was obtained by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive X-ray and microhardness. The microhardness and the thickness results were statistically analyzed by the two factors variance analysis method. Layers adhesion to substrates were verified by Daimler-Benz Rockwell-C qualitative tests (as stated in standard VDI-3198) and by Vickers indentations on the interface. The efficiency of the layered surface in increasing wear and corrosion resistance was demonstrated by submitting it to micro-abrasive wear tests and potentiodynamic polarization corrosion tests

Keywords: Ductile cast iron. TRD. Niobium carbide. Vanadium carbide. Adhesive wear. Potentiodynamic polarization.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagramas de fases para o sistema Fe-C (em linhas sólidas) e sistema Fe-C-Si (em linhas pontilhadas) para um teor de Si de 2,5%, em massa. ....	17
Figura 2 - Faixa percentual de carbono e silício em ferros fundidos e aços. ....	18
Figura 3 - Matriz ferrítica-perlítica, ataque Nital 4%. ....	19
Figura 4 - Comparação entre o ruído de engrenagens durante testes de veículos. ....	20
Figura 5 - Relação entre as energias livres de formação dos elementos adicionados ao banho de bórax e os tipos de camada formadas em substrato de aço de alto carbono a 1273 K.....	23
Figura 6 - Relação entre temperatura do banho de bórax e percentual de carbono com adição de a) Cr, b) Fe-V e c) Fe-Nb. ....	24
Figura 7 - Espessura da camada de carboneto de nióbio em função do percentual de ferro-nióbio adicionado ao banho (temperatura de 1273 K). ....	24
Figura 8 - Difração de raios-X para camadas de carboneto de nióbio em substrato de aço AISI 1045.....	25
Figura 9- Microscopia óptica e análise por EDX em linha da seção transversal da camada de carboneto de vanádio em substrato de aço AISI H13, produzida por meio de TRD a 1000°C por 3h.....	26
Figura 10 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida para um aço AISI D2 em diferentes condições. ....	27
Figura 11-Taxa de desgaste versus dureza de superfícies com diferentes tratamentos. ....	28
Figura 12 - Deformação plástica e soldagem resultantes do contato entre as superfícies reais de dois corpos. ....	29
Figura 13 - Representação esquemática da formação de um filme de transferência adesivo..	29
Figura 14 - Transferência adesiva de titânio em um aço (100 X).....	30
Figura 15 - Corrosão eletroquímica em metais.....	32
Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica hipotética para um sistema que apresenta passivação. ....	33
Figura 17 - Esquema dos procedimentos realizados no trabalho.....	36
Figura 18 - Padrões definidos pela norma VDI-3198 para caracterizar a adesão da camada ao substrato. ....	39

Figura 19 - Representação esquemática do equipamento utilizado no ensaio de desgaste das amostras.....	40
Figura 20 - a.1 e a.2) ferro fundido nodular bruto de fundição e após o tratamento TRD, b.1 e b.2) ferro fundido nodular ligado com cobre bruto de fundição e após o tratamento TRD, c.1) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel bruto de fundição e após o tratamento TRD, d.1e d.2) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio bruto de fundição e após o tratamento TRD.....	42
Figura 21 - Dureza Brinell média em função do tipo de material após o tratamento TRD.....	43
Figura 22 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 16Nb nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio.....	44
Figura 23 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 16V nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio.....	45
Figura 24 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 8Nb-8V nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio.....	46
Figura 25 - a) Espessura média das camadas produzidas em função do elemento formador de carbonetos adicionado, b) Espessura média das camadas produzidas em função do tipo de substrato.....	47
Figura 26 - EDX para o tratamento 16-Nb em substrato de ferro fundido ligado com cobre e níquel.....	48
Figura 27 - EDX para tratamento 16-V em substrato de ferro fundido ligado com cobre e níquel.....	49
Figura 28 - EDX para tratamento 8Nb-8V em substrato de ferro fundido ligado com cobre e níquel.....	49
Figura 29 - Difratoograma das camadas produzidas a partir do tratamento 16Nb.....	50
Figura 30 - Difratoograma das camadas produzidas a partir do tratamento 16V.....	51
Figura 31 - Difratoograma das camadas produzidas a partir do tratamento 8Nb-8V.....	51
Figura 32 - Mapeamento químico por EDX da camada produzida a partir do tratamento 8Nb-8V. a) BSE da região analisada, b) Mapeamento do carbono, em cinza, c) Mapeamento por	

EDX do nióbio (em azul) e vanádio (vermelho), cores intermediárias (amarelo a verde) representam a mistura dos elementos.....	52
Figura 33 - Dureza Vickers média das camadas em função do tipo de substrato.....	53
Figura 34 - Perfil de microdureza Vickers para os substratos: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. ....	54
Figura 35 - Teste de indentação Vickers nas amostras tratadas.....	55
Figura 36- Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de nióbio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. As setas amarelas indicam trincas, enquanto as setas vermelhas indicam regiões de destacamento da camada.....	56
Figura 37 - Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de vanádio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. ....	57
Figura 38 - Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de nióbio-vanádio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. As setas amarelas indicam trincas, enquanto as setas vermelhas indicam regiões de destacamento da camada.....	58
Figura 39 - Interior da calota de desgaste, amostra de ferro fundido sem tratamento. a) SE, b) BSE. ....	59
Figura 40 - Interior da calota de desgaste, amostra de ferro fundido, tratamento 16Nb. a) SE, b) BSE. ....	59
Figura 41 - Interior da calota de desgaste, amostra de ferro fundido, tratamento 16V. a) SE, b) BSE. ....	60
Figura 42 - Interior da calota de desgaste, amostra de ferro fundido, tratamento 8Nb-8V. a) SE, b) BSE.....	60
Figura 43 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 16Nb. ....	61
Figura 44 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 16V. ....	62
Figura 45 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 8Nb-8V.....	62

Figura 46 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos de ferro fundido nodular: a) sem elementos de liga, b) ligado com cobre, c) ligado com cobre e níquel e d) ligado com cobre, níquel e molibdênio. ....63

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Ferros Fundidos.....	17
2.1.1 Ferros fundidos nodulares.....	18
2.2 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD) .....	22
2.3 Desgaste .....	27
2.4 Corrosão .....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Métodos.....	35
3.2.1 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD).....	36
3.2.2 Caracterização.....	37
3.2.3 Adesão da camada .....	38
3.2.4 Ensaios de desgaste microadesivo .....	39
3.2.5 Corrosão.....	40
4 RESULTADOS .....	41
4.1 Caracterização .....	41
4.2 Adesão da camada.....	54
4.2.1 Ensaio de adesão Vickers .....	54
4.2.2 Ensaio de adesão Rockwell C - VDI 3198 .....	55
4.3 Desgaste .....	58
4.3.1 Ensaio de desgaste microadesivo com esfera fixa.....	58
4.4 Corrosão .....	63
5 CONCLUSÕES .....	65
REFERÊNCIAS .....	67







## 1 INTRODUÇÃO

Ferros fundidos nodulares apresentam propriedades como boas usinabilidade, tenacidade, ductilidade, amortecimento de vibrações, resistência mecânica e à fadiga. Também possuem menores ponto de fusão, custo de produção (tanto do material quanto de sua manufatura) e densidade, quando comparado aos aços carbono.<sup>1-3</sup> Portanto, a substituição de componentes de aço por ferro fundido nodular nas indústrias automobilística, de defesa, agrícola, equipamentos pesados e ferroviária se torna uma opção vantajosa.<sup>4,5</sup> Entretanto, os ferros fundidos nodulares possuem uso limitado em ambientes que requerem resistência ao desgaste ou à corrosão.<sup>2</sup> Assim o custo de manutenção é aumentado, há redução de produtividade, contaminação, gastos de energia e em alguns casos pode provocar acidentes.<sup>6</sup> Uma maneira de aumentar a resistência ao desgaste nos ferros fundidos sem interferir em sua tenacidade é pela produção de camadas de elevada dureza, que podem ser formadas pela deposição física ou química de vapor (PVD e CVD, respectivamente), tratamento termorreativo de difusão (TRD), entre outros.<sup>1</sup>

O tratamento TRD, também conhecido como *Toyota Diffusion (TD)*, tem como objetivo formar camadas de carbonetos, nitretos ou carbonitretos; compactas, resistentes ao desgaste, corrosão e à oxidação. Essas camadas podem ser utilizadas em aplicações similares as produzidas por CVD ou PVD, com a vantagem de utilizar equipamentos simples e baratos. Por apresentar menor custo, o tratamento termorreativo de difusão não se limita à partes com alto valor agregado, como moldes para forjamento e fundição sob pressão ou elementos para máquinas de alta performance, mas também pode ser utilizado em pequenos componentes.<sup>7-9</sup> Em conjunto com a simplicidade do processo, a possibilidade de endurecer o substrato a partir da temperatura do tratamento, faz do TRD uma técnica bastante atrativa, uma vez que a temperatura do banho é próxima da temperatura de austenitização dos aços e ferros fundidos, permitindo a têmpera ou austêmpera subsequente ao tratamento.<sup>9</sup> Outra vantagem em relação ao PVD e CVD é a flexibilidade do processo (por conta da facilidade de troca do tipo de carboneto ou nitreto formado) além de não necessitar de vácuo ou atmosfera protetiva.<sup>8</sup>

No presente trabalho, com o objetivo de melhorar as características tribológicas e de corrosão de ferros fundidos nodulares de diferentes composições, foram produzidas camadas por meio do tratamento TRD com adição de ferro-nióbio e ferro-vanádio em ferros fundidos de diferentes composições: sem elementos de liga; ligados com cobre (Cu); cobre e níquel (Cu-Ni); cobre, níquel e molibdênio (Cu-Ni-Mo).



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ferros Fundidos

Ferros fundidos são ligas ferrosas de carbono (2 a 4%, em massa) e silício (1 a 3%, em massa).<sup>1,7</sup> O diagrama de equilíbrio de uma liga ferro-carbono-silício, para 2,5% de Si, em conjunto com o diagrama de equilíbrio do ferro-carbono é apresentado na Figura 1. Embora existam variações nas temperaturas de equilíbrio e teor de carbono no ponto eutético, as seções binárias dos diagramas são análogas para teores de silício menores do que 3%, e assim a solidificação é semelhante em ambos.<sup>10</sup>

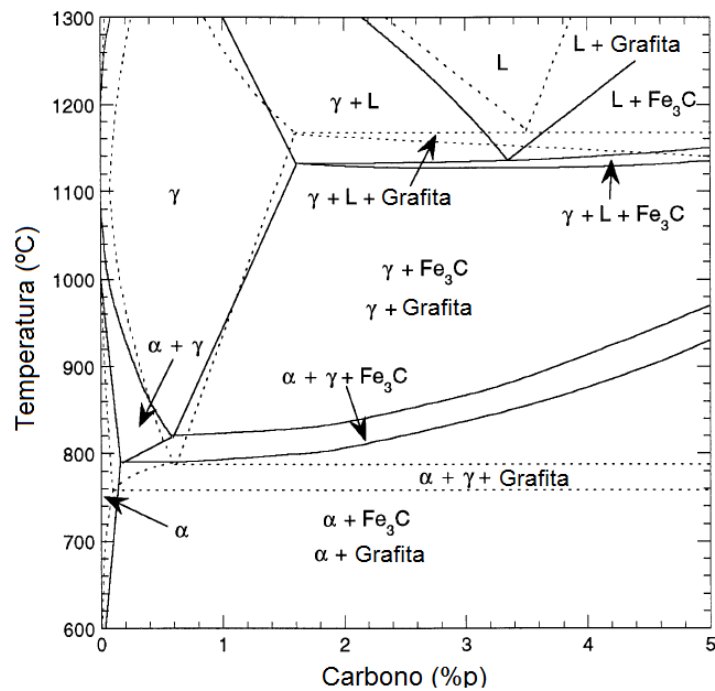


Figura 1 - Diagramas de fases para o sistema Fe-C (em linhas sólidas) e sistema Fe-C-Si (em linhas pontilhadas) para um teor de Si de 2,5%, em massa.<sup>11</sup>

A forma como o carbono se encontra nos ferros fundidos, cementita ou grafita, é função dos elementos presentes na liga e da taxa de resfriamento da mesma. Adição de silício e outro elementos grafitizantes é fundamental para a obtenção de ferros fundidos com grafita dispersa na matriz. Esse elemento acelera a decomposição da cementita em ferrita e carbono, que se aglomera formando a grafita.<sup>1,10</sup> Para simplificar a correlação entre os elementos presentes e a microestrutura formada utiliza-se o conceito de carbono equivalente (CE), no qual além do carbono (%C), são contabilizados os teores de outros elementos, como silício (%Si) e fósforo (%P), segundo a Equação (1).<sup>8,9</sup>

$$CE = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3} \quad (1)$$

A presença de grafita ou cementita, assim como a morfologia dessa fase, afetam as propriedades dos ferros fundidos, que podem ser classificados em: brancos, maleáveis, cinzentos, nodulares e vermiculares.<sup>7</sup> A Figura 2 indica a correlação entre o percentual de carbono e silício com o tipo de ferro fundido produzido. Além disso, as propriedades desses materiais são afetadas pela microestrutura da matriz.

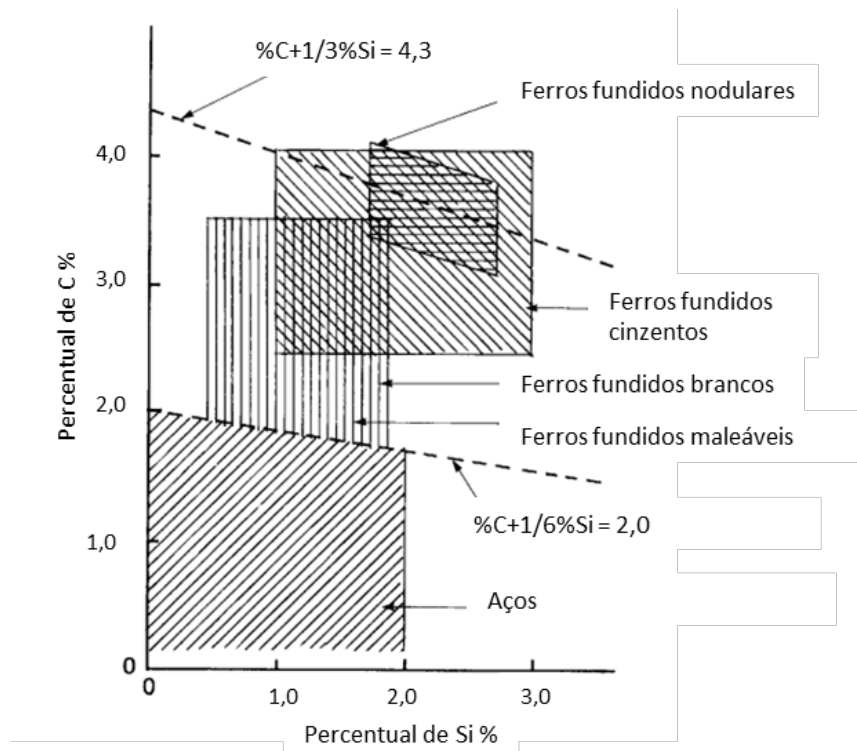


Figura 2 - Faixa percentual de carbono e silício em ferros fundidos e aços.<sup>7</sup>

### 2.1.1 Ferros fundidos nodulares

Os ferros fundidos nodulares apresentam em sua microestrutura grafita na forma de nódulos, cuja formação decorre da adição de elementos como magnésio (0,04 a 0,06%, em massa) e/ou cério na liga metálica.<sup>1,9,10</sup> A tensão máxima, ductilidade e tenacidade desses ferros fundidos são superiores as dos cinzentos e apresentam vantagens em relação aos ferros fundidos maleáveis, como a possibilidade de produzir seções mais finas.<sup>9</sup> Por apresentar baixo custo, boa usinabilidade e boas propriedades mecânicas, os ferros fundidos nodulares tem vasta aplicação estrutural.<sup>1</sup> As propriedades desses materiais são influenciadas por suas matrizes, que podem

ser: ferrítica, perlítica, ferrítica-perlítica, austenítica, martensítica ou ausferrítica, dependendo dos elementos de liga que são adicionados.<sup>7</sup>

Matrizes ferríticas apresentam boa ductilidade, resistência a tração, tenacidade e alta permeabilidade magnética. As matrizes perlíticas são menos dúcteis (uma vez que apresentam cementita), no entanto, tem maior resistência ao desgaste e melhor usinabilidade quando comparadas às matrizes predominantemente ferríticas ou aços com propriedades mecânicas semelhantes.<sup>12</sup> A presença de nódulos de grafita envoltos por ferrita compõem as microestruturas ferríticas-perlíticas, como mostrado na Figura 3, essas estruturas também são chamadas de “olho de boi”.<sup>13,14</sup> Suas propriedades são intermediárias às das matrizes predominantemente ferríticas ou perlíticas.<sup>15</sup> Ferros fundidos nodulares perlíticos podem ser submetidos a têmpera, normalização e austêmpera. Esses tratamentos em conjunto com adição de elementos de liga podem modificar a matriz e assim suas propriedades.<sup>14</sup>

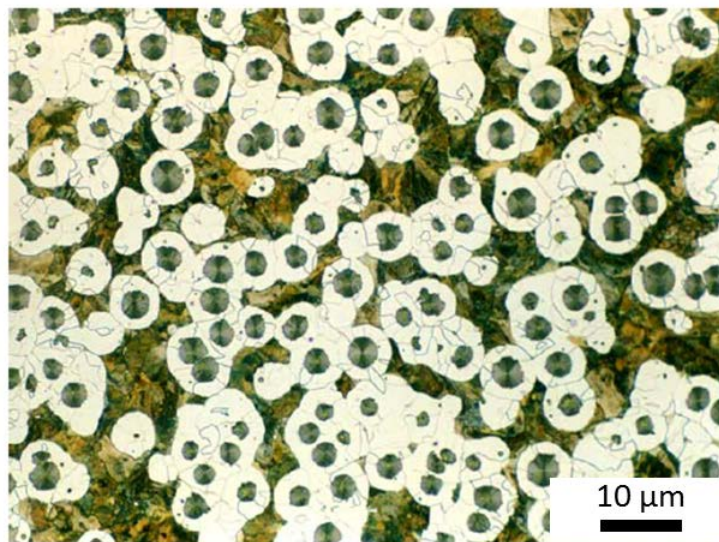


Figura 3 - Matriz ferrítica-perlítica, ataque Nital 4%.<sup>16</sup>

#### 2.1.1.1 Ferros fundidos nodulares austêmperados

Ferros fundidos nodulares austemperados (*Austempered Ductile Iron - ADI*), apresentam resistências à tração superiores aos ferros fundidos nodulares com matrizes perlíticas ou ferríticas. Além disso, esses ferros fundidos apresentam elevada ductilidade, resistência à fadiga, tenacidade, baixo custo de produção, boa usinabilidade e maior capacidade de amortecimento de vibrações e de ruídos em relação ao aço, como indicado na Figura 4.<sup>17,18</sup>

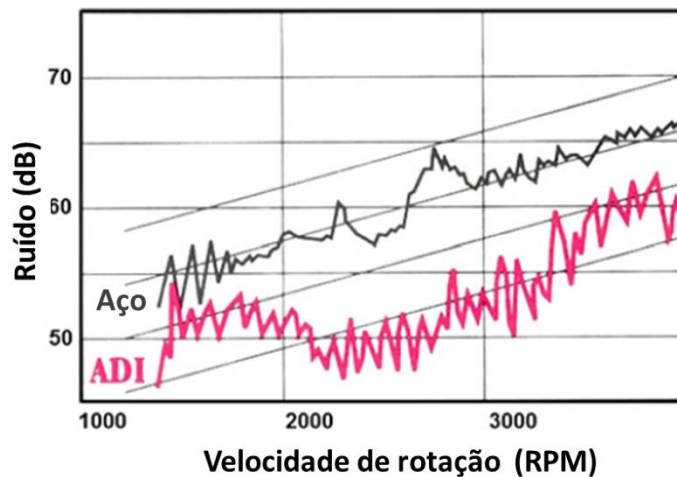


Figura 4 - Comparação entre o ruído de engrenagens durante testes de veículos.<sup>18</sup>

Os ADIs são produzidos a partir da austêmpera de ferros fundidos nodulares, em geral perlíticos. Por esses apresentarem maior facilidade de dissolução do carbono na austenita durante o tratamento térmico.<sup>17</sup> A austêmpera consiste no aquecimento do ferro fundido até sua completa austenitização (acima de 870 °C), sendo em seguida resfriado rapidamente a uma temperatura abaixo da transformação perlítica e acima do início da transformação martensítica, na faixa de 260 e 400 °C.<sup>4</sup> O material é mantido nessa temperatura de 1 a 4 horas e por fim é resfriado até a temperatura ambiente.<sup>19</sup> Esse tratamento apresenta vantagens em relação a têmpera, tais como menor empenamento e trincamento, uma vez que a transformação da microestrutura é isotérmica.<sup>18</sup>

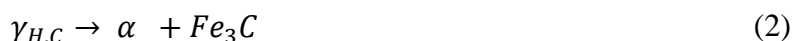
A formação da ausferrita ocorre pela nucleação da ferrita acicular nos contornos dos grãos austeníticos, ocasionando a segregação do carbono para a austenita adjacente, segundo a Reação 1. A ferrita cresce até que ocorra a saturação de carbono da austenita, resultando em uma microestrutura de ferrita acicular envolta por austenita rica em carbono (acima de 1%), que é estável a temperatura ambiente.<sup>17,20,21</sup> A austêmpera também pode ser realizada em aços, nesse caso obtém-se uma microestrutura bainítica, que difere da microestrutura ausferrítica por conter carbonetos no interior dos grãos e/ou entre as placas de ferrita.



Tempos prolongados de austêmpera decompõe a austenita em ferrita e cementita (Reação 2), formando a bainita, sendo que essa etapa deve ser evitada uma vez que os carbonetos podem fragilizar o material.<sup>22</sup> O intervalo de tempo entre o fim Reação 1 e início da Reação 2 é



denominado de janela de processo, e nele obtém-se a melhor combinação entre ductilidade e resistência a tração.<sup>4</sup>



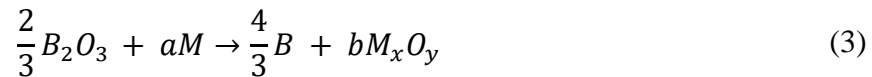
A formação de ferrita acicular ao invés de bainita se deve às altas concentrações de carbono e silício nos ferros fundidos, que não permitem a nucleação de carbonetos nos estágios iniciais da reação. O carbono atua controlando o crescimento da ferrita e também estabilizando a austenita, enquanto o silício retarda o segundo estágio da reação, suprimindo a formação de carbonetos.<sup>17,19,20</sup> A ausferrita apresenta maior tenacidade quando comparada a bainita. Quanto mais homogênea a distribuição das agulhas de ferrita, maior será sua tenacidade.<sup>23,24</sup>

Elementos como cobre, níquel, molibdênio e manganês são adicionados para melhorar a austemperabilidade dos ferros fundidos nodulares, pois retardam a transformação perlítica, aumentando a janela de processamento, e além disso, devem retardar a transformação da austenita em martensita durante o resfriamento.<sup>4,19,25</sup> O cobre não afeta a difusão do carbono na austenita e suprime a formação de carbonetos, beneficiando a formação de ferrita acicular ao invés de bainita. O níquel também retarda a formação da bainita na segunda transformação de fase que ocorre durante a austêmpera, e além disso diminui a temperatura de transformação, resultando em uma microestrutura com ferrita grosseira. Entretanto, por desacelerar a transformação da austenita, quando presente em excesso, pode levar a formação de martensita nos contornos de grão austeníticos durante o resfriamento.<sup>26</sup>

O cobre, níquel, molibdênio e manganês podem ser adicionados individualmente ao material ou combinados, dependendo da espessura da peça a ser austemperada. Quanto maior essa espessura, maior a probabilidade de austêmpera parcial caso se adicione apenas cobre e/ou níquel. A adição isolada de molibdênio ou manganês possibilitam a completa austêmpera desses ferros fundidos. Entretanto, molibdênio e manganês em altas concentrações (maior do que 0,3% para o Mn e 0,2% para o Mo) podem ser segregados nos contornos de grãos, formando carbonetos e poros, prejudicando propriedades como a tenacidade a fratura, ductilidade e resistência à tração. Assim, a adição de elementos como cobre e níquel são importantes para diminuir o teor desses elementos.<sup>17,20,22,25</sup>

### 2.3 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)

No TRD utiliza-se borato de sódio fundido (bórax) em conjunto com elementos formadores de carbonetos (EFC) ou nitretos (EFN), podendo ser nióbio, vanádio, titânio, cromo, tântalo molibdênio ou tungstênio, adicionados na forma de pós: ligas ferrosas ou óxidos.<sup>27</sup> Para que se formem camadas de carbonetos é necessário um teor mínimo de 0,3% de carbono na matriz do substrato, a presença de um agente redutor adicionado ao banho (como alumínio ou B<sub>4</sub>C), bem como a adição de elementos com energia livres de formação de carbonetos inferiores às energias livres de formação de óxidos. Assim, a reação 3 não é termodinamicamente favorável, e portanto, não ocorre oxidação do metal (M) adicionado, que fica livre para reagir com o carbono do substrato.<sup>28-31</sup> No entanto, por estar imerso em bórax, muitas vezes o material pode apresentar também uma camada de boretos. Isso acontece para elementos como titânio, tântalo e manganês, que possuem além de baixas energias livres para formação de carbonetos, energias para formação de óxidos menores do que a do óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>28,29,32</sup> Apresenta-se na Figura 5 a relação entre os tipos de camadas formadas (carbonetos, boretos ou ambas) e as energias livres de formação de carbonetos e óxidos.



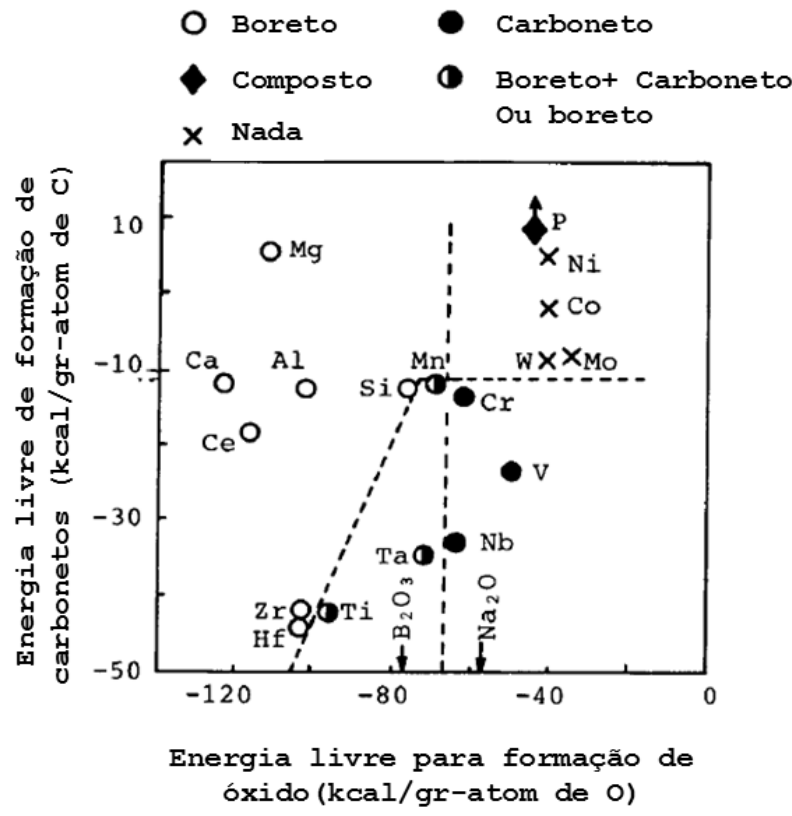


Figura 5 - Relação entre as energias livres de formação dos elementos adicionados ao banho de bórax e os tipos de camada formadas em substrato de aço de alto carbono a 1273 K.<sup>29</sup>

Os processos baseados na difusão, em geral, produzem camadas que crescem da superfície em direção ao interior do material pela adição de elementos ao substrato. Já o TRD, embora seja baseado na difusão utiliza elementos do substrato para promover a formação de camadas a partir da superfície do mesmo, com crescimento em direção ao seu exterior. Essas camadas são formadas pela reação do carbono difundido do substrato com os EFC dissolvidos no banho, e com isso ocorre o crescimento de uma zona colunar, densa, fortemente orientada, pouco espessa e ligada metalurgicamente à superfície do substrato, seguida por outras duas zonas de grãos equiaxiais.<sup>27,31,33</sup>

Como indicado na Figura 6 para que se formem camadas de carbonetos são necessárias temperaturas elevadas para permitir a mobilidade atômica (acima de 800 °C) e carbono em quantidade suficiente para reagir com os EFCs. Caso não haja disponibilidade de carbono adequada elementos com raio atômico pequeno podem ser difundidos para o substrato formando zona de difusão ou pode não ocorrer a formação da camada, apenas solução sólida. Em conjunto com esses fatores, os tempos de imersão devem ser adequados (0,5 a 10 horas).<sup>27,29,31,34</sup>

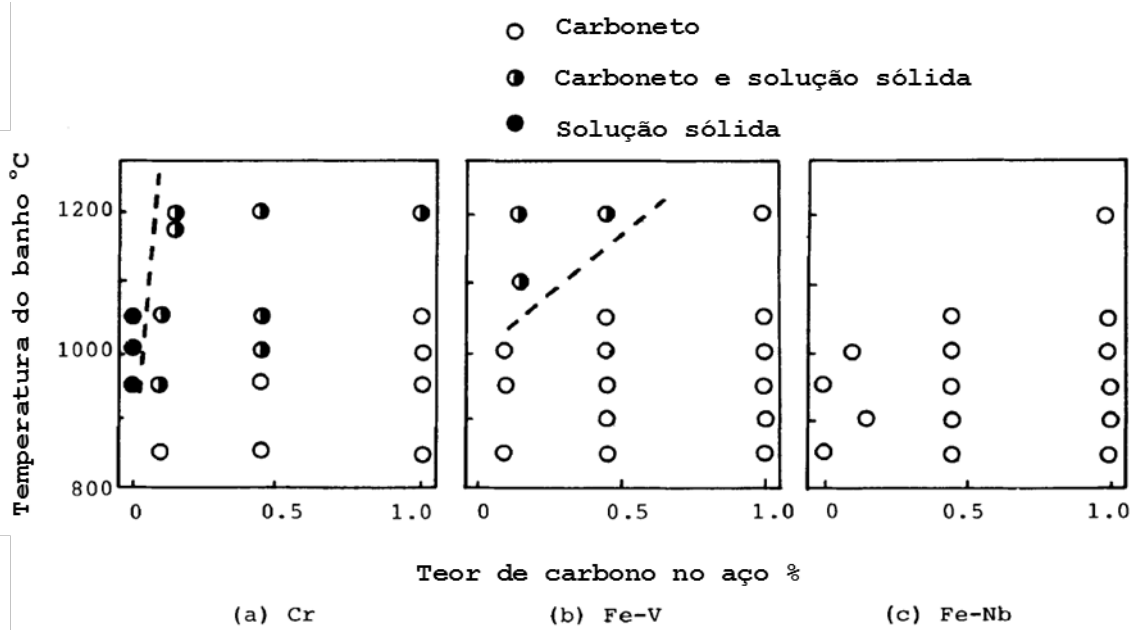


Figura 6 - Relação entre temperatura do banho de bórax e percentual de carbono com adição de a) Cr, b) Fe-V e c) Fe-Nb.<sup>29</sup>

O crescimento da camada de carbonetos é controlado por dois fatores: a concentração de elementos formadores dissolvidos no banho e a difusão dos elementos através da camada já formada.<sup>35</sup> Em relação a quantidade de EFC dissolvidos no banho, é necessário que estes estejam presentes em quantidades acima de um valor crítico, de modo que permitam a formação e crescimento da camada, sendo que essa quantidade varia de acordo com o elemento e temperatura do banho.<sup>28,29</sup> Após atingir o valor crítico, a espessura da camada não aumenta com a adição de mais ferro-liga, como mostrado na Figura 7 para camadas de carboneto de nióbio.

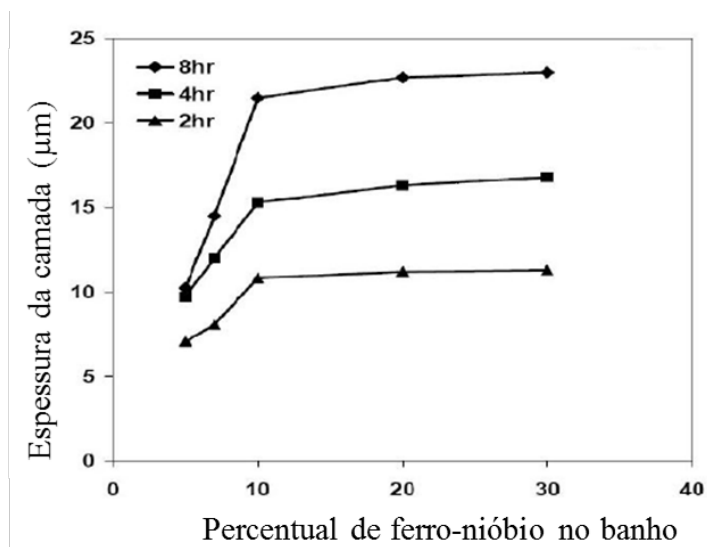


Figura 7 - Espessura da camada de carboneto de nióbio em função do percentual de ferro-nióbio adicionado ao banho (temperatura de 1273 K).<sup>35</sup>

A concentração de EFC (Nb) também não afeta a composição da camada produzida no aço AISI 1045, quando adicionado na faixa de 8 a 20%, como indicado no difratograma da Figura 8, no qual estão presentes os mesmos picos para todas as composições adotadas. Entretanto, a concentração afeta a direção cristalina preferencial para o crescimento da camada e maiores percentuais resultam em camadas mais compactas, como pode ser observado pela diminuição do pico referente ao substrato (Fe- $\alpha$ ) com o aumento do teor de ferro-nióbio.<sup>30</sup>

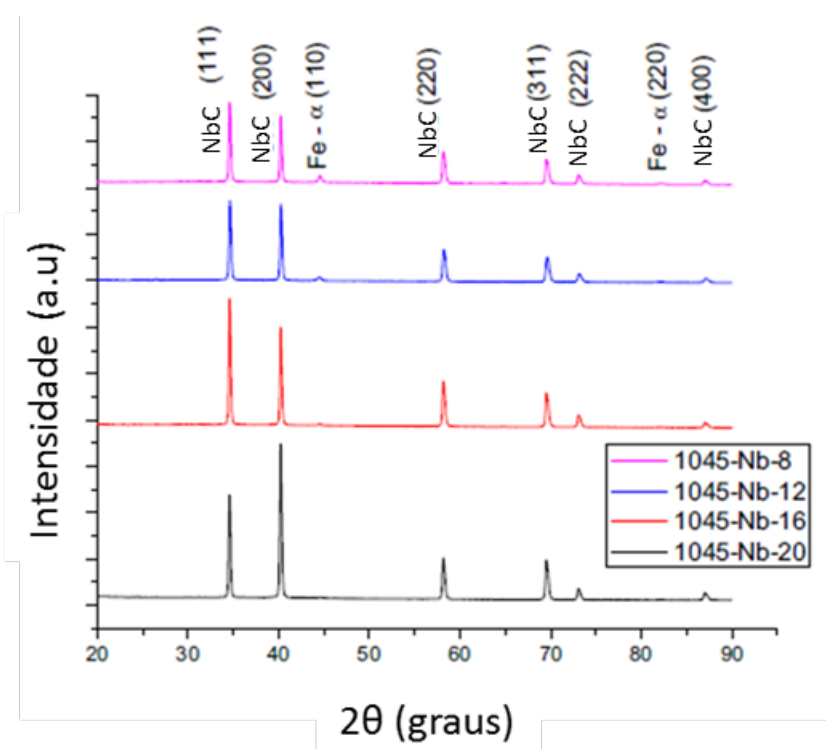


Figura 8 - Difração de raios-X para camadas de carboneto de nióbio em substrato de aço AISI 1045. O número que acompanha a legenda se refere ao percentual de ferro-nióbio adicionado ao tratamento.<sup>30</sup>

Uma vez que a camada é composta apenas por carbonetos dos elementos formadores, sua composição independe da presença de outros elementos do substrato, além do carbono, como mostrado na Figura 9, na qual observa-se que não há ferro ou outros elementos de liga do substrato compondo a camada.<sup>28</sup> Também pode-se realizar a cementação antes do TRD, como forma de aumentar o teor de carbono no substrato e permitir o crescimento da camada.<sup>3,27</sup> Embora seja importante para a formação da camada, o percentual total de carbono não tem efeito direto em sua espessura, pois esse elemento pode estar na forma de carbonetos dispersos no metal (como ocorre em aços ligados).<sup>27</sup> A temperatura tem efeito direto na espessura da camada produzida, pelo aumento da difusividade dos elementos na matriz.<sup>28</sup>

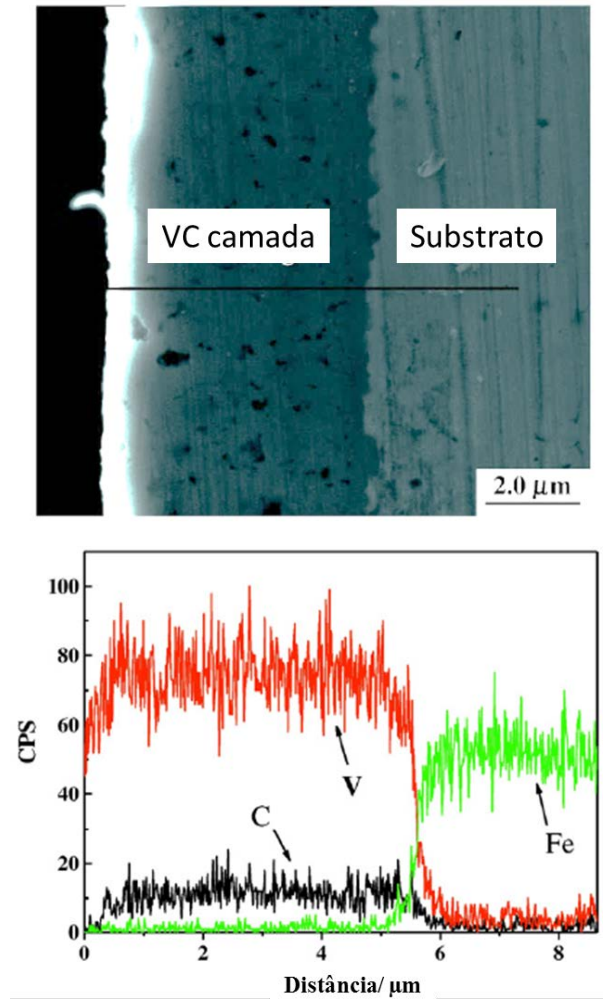


Figura 9 - Microscopia óptica e análise por EDX em linha da seção transversal da camada de carboneto de vanádio em substrato de aço AISI H13, produzida por meio de TRD a 1000°C por 3h.<sup>31</sup>

As propriedades obtidas diferem de acordo com o tipo de EFC empregado para a formação da camada. No entanto, sua espessura pode ser considerada independente do tipo de carboneto formado.<sup>27,28</sup> Em relação à resistência ao desgaste, camadas de carboneto de vanádio ou nióbio apresentam os melhores resultados, por possuírem maior dureza (acima de 2000 HV), sendo superiores aos materiais endurecidos superficialmente por meio de métodos tradicionais como cementação, nitretação, boretação ou nitrocementação, como indicado na Figura 10.<sup>28,36-38</sup> Em adição a elevada dureza, essas camadas possuem alta tenacidade, resistência a corrosão, estabilidade química e alto ponto de fusão, o que possibilita seu uso em aplicações industriais, onde sua resistência ao desgaste em altas temperaturas são essenciais.<sup>30</sup>

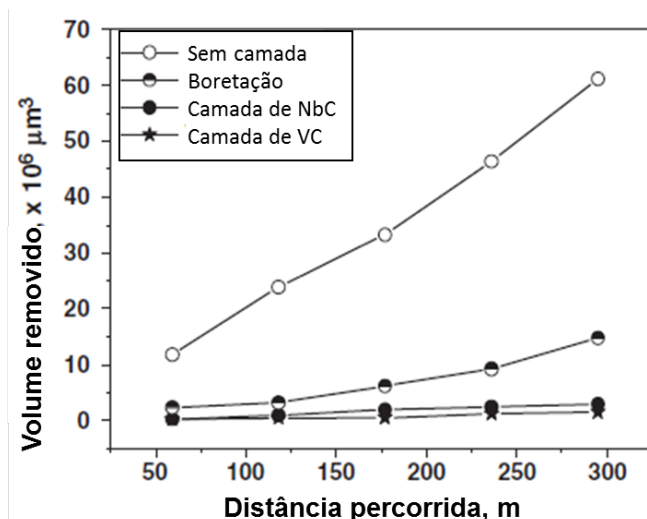


Figura 10 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida para um aço AISI D2 em diferentes condições.<sup>37</sup>

Normalmente são produzidas camadas de carbonetos simples, mas podem ser formados carbonetos ternários pela adição de mais de um EFC ao bórax fundido.<sup>29</sup> Essas camadas apresentam propriedades, como dureza (portanto resistência ao desgaste) superiores às camadas formadas por apenas um tipo de carboneto. Para camadas mistas de carboneto de nióbio e vanádio a dureza pode ser superior a 3000 HV.<sup>38,39</sup>

## 2.4 Desgaste

Desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material ou deformação decorrente do contato ente superfícies sólidas ou com outra substância (que pode estar na forma de partículas, líquidos ou gases) em movimento relativo entre si, sendo um dos principais problemas industriais, e ocorre em diversas situações, várias delas envolvendo componentes como engrenagens, anéis de pistão, mancais, equipamentos agrícolas e de mineração. Essa perda progressiva de material pode diminuir a eficiência de um sistema ou levar a perda de função de um componente, em geral a falha não é catastrófica mas gera gastos com a substituição do componente, aumento da perda de energia e consumo de combustível.<sup>40-43</sup>

O desgaste depende do sistema tribológico e de propriedades como dureza da superfície e rugosidade, que determina sua área de contato real.<sup>41</sup> Na Figura 11 apresenta-se a relação entre dureza da superfície e a taxa de desgaste, sendo que superfícies mais duras apresentam menores taxas de desgaste, uma vez que há maior dificuldade para romper as ligações químicas e remover material. A força de contato e distância de deslizamento também são importantes, pois o volume de material removido varia de acordo com tais condições.<sup>43</sup> Embora exista uma

variedade de modos de desgaste (rolamento, deslizamento, impacto, *fretting*, erosão e cavitação) há apenas quatro mecanismos básicos isolados ou combinados, que são abrasão, adesão, fadiga e triboquímico.<sup>42,44,45</sup>

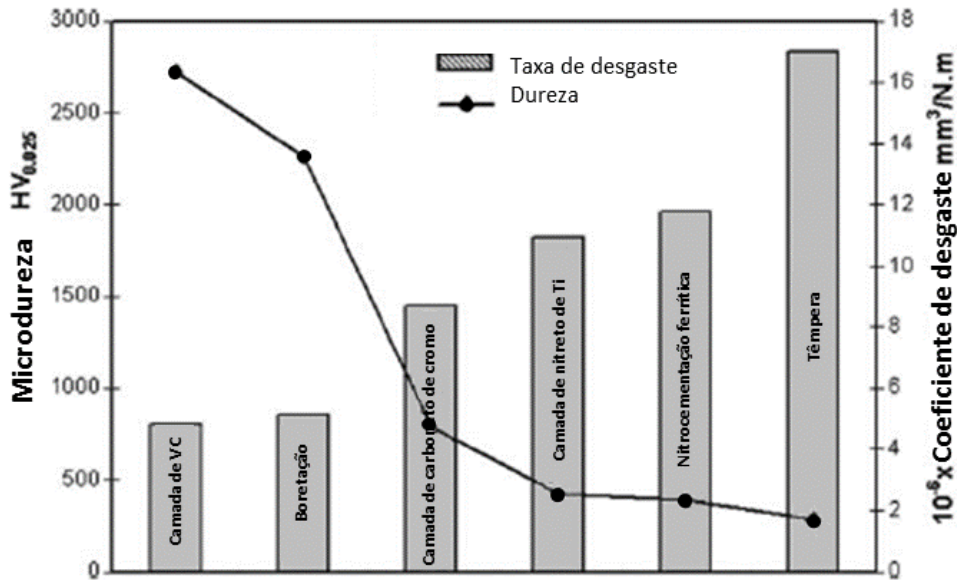


Figura 11-Taxa de desgaste versus dureza de superfícies com diferentes tratamentos.<sup>46</sup>

No mecanismo de desgaste adesivo, o deslizamento relativo de superfícies sólidas em contato pode levar a deformação plástica da rugosidade das mesmas, e consequente microssoldagem localizada, por conta da alta pressão a qual estão submetidos (Figura 12). Com a continuidade do movimento essas microssoldas são rompidas e pode haver transferência de material, característica do mecanismo de desgaste adesivo ou desprendimento de partículas, evoluindo para o mecanismo abrasivo. No qual há formação de sulcos característicos na superfície desgastada, que podem ser paralelos a direção do movimento, no caso do desgaste abrasivo a dois corpos. Também pode ocorrer o mecanismo abrasivo a três corpos, no qual os sulcos não tem direção preferencial ou dependendo do diâmetro das partículas não é possível visualizá-los, tornando a superfície polida.



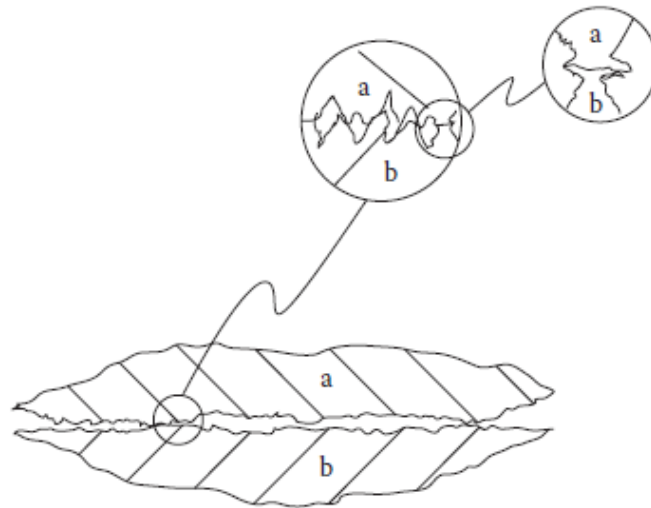


Figura 12 - Deformação plástica e soldagem resultantes do contato entre as superfícies reais de dois corpos.<sup>47</sup>

A formação de filmes de transferência se dá pela adesão dos picos de rugosidade do material de menor dureza que se rompem em consequência do movimento relativo das superfícies em contato, com a progressão desse movimento vão se formando lamelas do material arrancado, como mostrado na Figura 13. O desgaste adesivo pode evoluir para a abrasão quando material transferido de uma superfície a outra se destaca, formando partículas livres na interface, que podem estar endurecidas por trabalho a frio, resultado do movimento relativo das superfícies.<sup>43</sup>

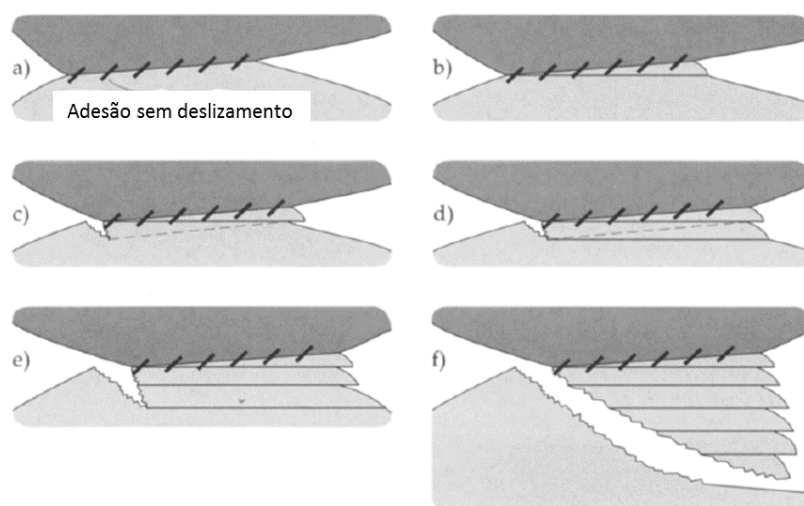


Figura 13 - Representação esquemática da formação de um filme de transferência adesivo.<sup>48</sup>

Na Figura 14 apresenta-se uma superfície típica resultante do desgaste adesivo com transferência de material. A superfície de menor resistência ao cisalhamento terá material

removido durante o deslizamento. Em materiais com resistências similares, ambas superfícies sofrerão desgaste.<sup>42,48</sup>

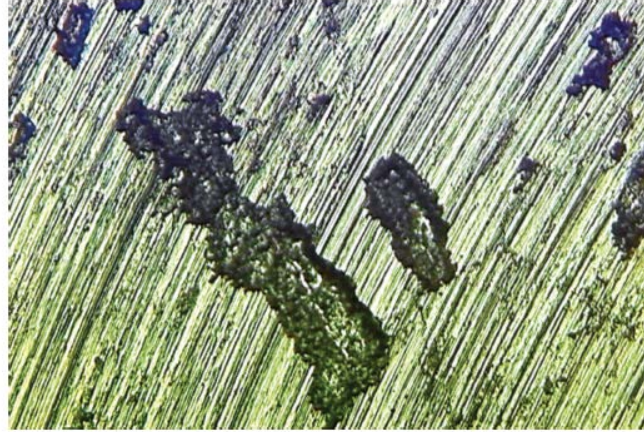


Figura 14 - Transferência adesiva de titânio em um aço (100 X).<sup>48</sup>

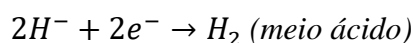
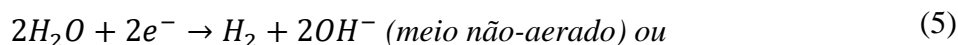
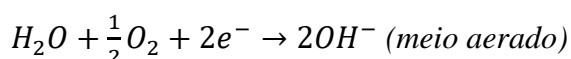
Superfícies limpas, sem óxidos, com similaridades químicas (envolvendo o tipo de ligação e solubilidade dos materiais) e estruturais, entre os materiais em contato, favorecem a adesão, assim como baixos valores de dureza.<sup>42,43,48,49</sup> A dureza da superfície é importante, pois é inversamente proporcional a área de contato real. No entanto, existem metais com durezas similares e resistências diferentes ao desgaste adesivo, uma vez que os metais que possuem estrutura cristalina com menores números de sistemas de escorregamento (como os hexagonais compactos) são menos dúcteis e assim mais resistentes ao desgaste adesivo.<sup>43,49</sup> A adesão, entretanto, não ocorre apenas entre dois metais, podendo ocorrer também entre metais e cerâmicas com afinidade química, sendo comum nesses casos que partículas metálicas se rompam e fiquem aderidas a superfície desgastada, formando um filme de transferência.

## 2.5 Corrosão

Corrosão pode ser definida como a perda de material decorrente de sua reação com o ambiente.<sup>50,51</sup> Essas reações são espontâneas e produzem compostos (em geral óxidos metálicos) de menor energia, quando comparados ao metal em seu estado elementar. Portanto, a corrosão é uma forma do metal retornar a sua condição de maior estabilidade.<sup>51</sup> A corrosão provoca perdas econômicas de, em média, 3,5 a 4,5 % do Produto Interno Bruto de nações industrializadas, uma vez que em decorrência da degradação do metal se torna necessária a substituição de equipamentos e componentes.<sup>52</sup> Entretanto, os gastos com corrosão não se

limitam aos custos diretos como a substituição de componentes, manutenção dos sistemas de proteção contra a corrosão e uso de metais resistentes (como aços inoxidáveis) mesmo quando outros (por exemplo aços comuns) atendem as propriedades mecânicas exigidas. Ocorrem também custos indiretos como a perda de produtividade, eficiência e perda ou contaminação de material. Além disso, a corrosão pode provocar falhas que colocam em risco a segurança.<sup>50,52</sup>

O mecanismo de corrosão pode ser químico ou eletroquímico, dependendo das reações que ocorrem. No mecanismo químico, as reações não envolvem a mudança de valência das espécies que participam da reação, havendo apenas a formação de produtos, o meio é seco (ar ou outros gases agressivos), sendo em geral, necessárias altas temperaturas.<sup>51-54</sup> O mecanismo eletroquímico é bastante comum em metais, e nele as reações químicas provocam, além da formação de produtos, a mudança do número de elétrons de valência (oxidação ou redução) de pelo menos uma das espécies químicas. Para que esse mecanismo de corrosão aconteça são necessários um ânodo (no qual ocorre a reação de oxidação do metal), um cátodo (no qual há a reação de redução), um eletrólito, responsável pela condução iônica, e um contato elétrico para a condução de elétrons.<sup>52-55</sup> Na reação de oxidação (Reação 4) há a degradação do material metálico (M) pela sua decomposição em cátions ( $M^{n+}$ ) e elétrons ( $e^-$ ). Esses elétrons serão consumidos na Reação catódica (5) que varia de acordo com o eletrólito.



As superfícies metálicas, quando imersas em meio aquoso, são susceptíveis à corrosão eletrolítica, uma vez que apresentam regiões catódicas e anódicas em contato, e assim a transferência de elétrons ocorre no próprio material, enquanto a transferência de íons acontece no meio aquoso, que atua como o eletrólito, como indicado na Figura 15.

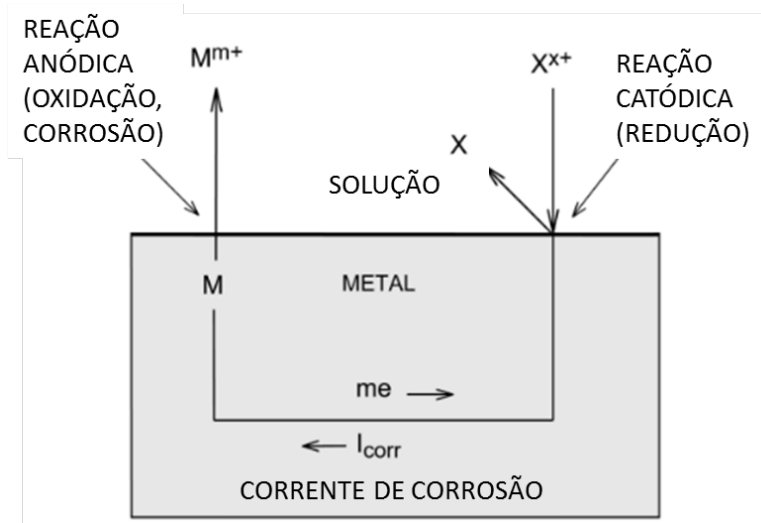


Figura 15 - Corrosão eletroquímica em metais.<sup>55</sup>

Para que a corrosão aconteça a tensão deve ser equivalente ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), e assim os elétrons liberados no ânodo serão consumidos pelo cátodo. Portanto, nesse potencial a densidade de corrente anódica é igual a densidade de corrente catódica, caracterizando, a corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). A medida dessa corrente por meios diretos é impossibilitada, uma vez que as correntes catódica e anódica tem módulos iguais e sentidos opostos. Uma forma de medir a corrente de corrosão é polarizando o eletrodo, sendo essa polarização feita pela imposição de um potencial elétrico.<sup>53,56,57</sup>

A polarização potenciodinâmica é uma técnica que pela imposição de um potencial elétrico, aumenta à taxa constante dentro de determinada faixa de valores, tirando o sistema do equilíbrio, permitindo que a corrente seja registrada. Por meio da curva de potencial em função da densidade de corrente, o comportamento do material sob corrosão eletrolítica é analisado. Na Figura 16 apresenta-se uma curva hipotética resultante desse ensaio, sendo que a corrente de corrosão pode ser medida a partir da extrapolação de Tafel.

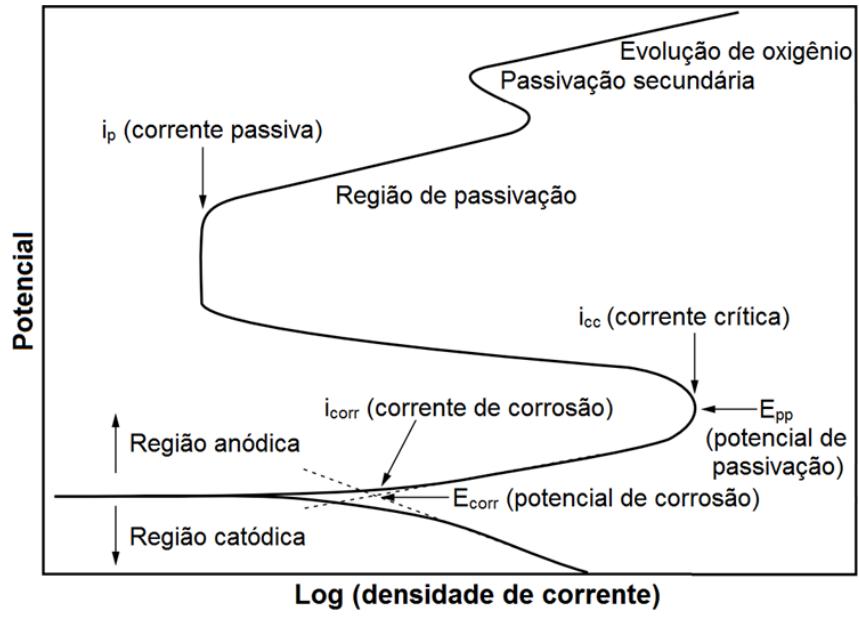


Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica hipotética para um sistema que apresenta passivação.<sup>58</sup>



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para realizar os tratamentos termorreativos foram utilizadas amostras de ferros fundidos nodulares, cujas composições químicas estão listadas na Tabela 1. Esses materiais foram produzidos na Fundição do Grupo Indústrias Reunidas Colombo LTDA. (FUCOL), seguindo a norma ASTM A897/A897M.<sup>59</sup>

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

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>
<b>Ferro fundido nodular</b>	4,35	2,59	0,15	-	-	-	Balanço
<b>Ferro fundido nodular Cu</b>	3,71	2,69	0,22	0,69	-	-	Balanço
<b>Ferro fundido nodular Cu-Ni</b>	3,73	2,65	0,22	0,68	1,24	-	Balanço
<b>Ferro fundido nodular Cu-Ni-Mo</b>	3,78	2,56	0,25	0,69	1,69	0,27	Balanço

Os materiais utilizados como componentes dos tratamentos TRD foram: bórax (borato de sódio P.A.: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), alumínio, ferro-nióbio (63% de Nb, em peso) e ferro-vanádio (55% de V, em peso).

#### 3.2 Métodos

A partir dos lingotes de ferros fundidos nodulares foram produzidas amostras de 5 mm de espessura, utilizadas como substrato para os tratamentos termorreativos de difusão. Na Figura 17 são esquematizados os procedimentos realizados nesse trabalho.

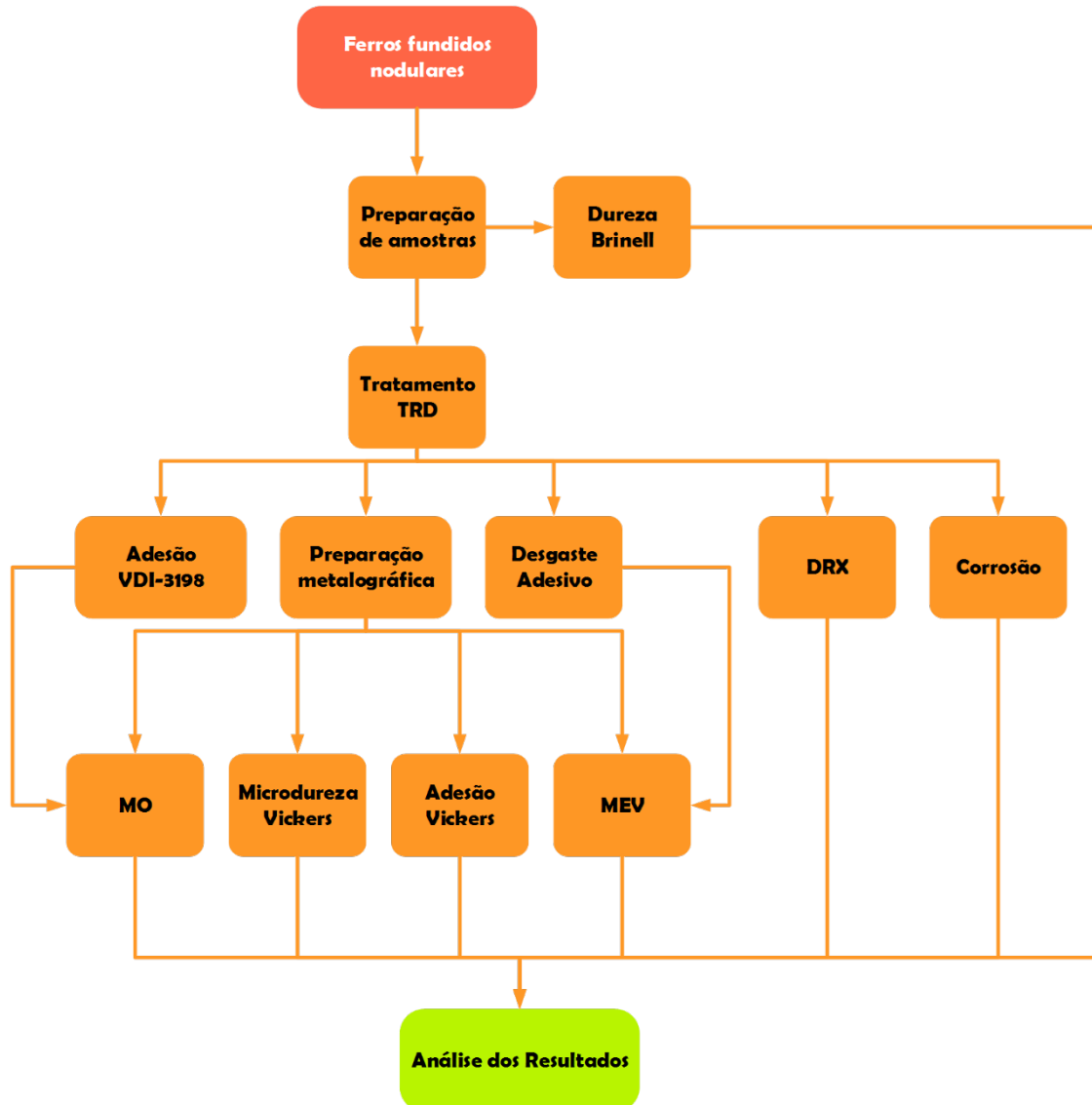


Figura 17 - Esquema dos procedimentos realizados no trabalho.

### 3.2.1 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)

Os tratamentos termorreativos de difusão foram realizados em fornos do tipo “poço” com aquecimento por resistências elétricas a atmosfera ambiente. Para controle da temperatura foi utilizado um controlador com taxa de aquecimento de 10 °C/min e um termopar cromel-alumel (tipo “K”).

Amostras de cada um dos substratos, foram cortadas, lixadas (em lixas de carboneto de silício até 400 *mesh*) e colocadas no banho de sal fundido, permanecendo a 1000 °C por 2 horas, sendo posteriormente resfriadas ao ar. Para cada um dos tratamentos realizados foram fundidos 500 g de bórax em cadinhos de aço inoxidável AISI 316, a 1000 °C, ao qual adicionou-se alumínio e ferro-liga nas proporções indicadas na Tabela 2. Logo após essa temperatura ser



atingida o banho foi mantido na mesma para homogeneização. O sal aderido à superfície das amostras foi removido após seu resfriamento, por meio de sua imersão em água fervente por 2 horas.

Tabela 2- Percentual em massa de alumínio e ferro-liga componentes dos banhos.

	<b>Alumínio</b> (% em massa)	<b>Ferro-Nióbio</b> (% em massa)	<b>Ferro-Vanádio</b> (% em massa)
<b>16Nb</b>	3	16	-
<b>16V</b>	3	-	16
<b>8Nb-8V</b>	3	8	8

### 3.2.2 Caracterização

#### 3.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização das fases presentes nas camadas produzidas pelos tratamentos TRD foi realizada por meio da difração de raios-X. Para isso, utilizou-se um difratômetro, com ângulo de varredura variando de 3 a 120 °, radiação de cobre (1,54 Å) e velocidade de 0,2 °/min.

#### 3.2.2.2 Microscopia Óptica (MO)

Amostras sem tratamento e tratadas foram cortadas na direção transversal, embutidas em baquelite, lixadas (em lixas de carboneto de silício até 2000 *mesh*), polidas com alumina (0,05 micrometros) e atacadas com o reagente Nital de concentração 1% (99% álcool etílico e 1% ácido nítrico). Imagens das camadas, substrato (antes e após o tratamento) foram captadas em um microscópio óptico Axiotech da Carl Zeiss com uma câmera digital acoplada. Também foram medidas as espessuras das camadas produzidas, sendo para isso realizadas 10 medidas de cada uma em um microscópio óptico com analisador de imagens acoplado.

#### 3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura de marca FEI, modelo INSPECT F50, para captação de imagens das camadas, substratos e interiores das calotas de desgaste. As imagens foram obtidas nos modos SE (*secondary electron*) e BSE (*backscattering electron*).

Utilizou-se também espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) para determinação qualitativa da composição das camadas formadas. No caso da camada produzida por meio do tratamento com 8Nb-8V foi também realizado o mapeamento químico por EDX.

#### 3.2.2.4 *Dureza*

Utilizou-se um durômetro Brinell para aferir as durezas dos substratos, sendo realizadas 10 medidas. A carga foi de 187,5 kg e o penetrador esférico, de aço temperado e diâmetro de 2,5 mm. Foi realizada microdureza Vickers, 10 medidas, com carga de 50 gf, nas camadas produzidas, utilizando um microdurômetro digital. Também foram obtidos os perfis de durezas para cada uma das amostras, utilizando microdureza Vickers (carga de 50 gf), com o objetivo de avaliar a transição entre camada e substrato.

#### 3.2.3 *Adesão da camada*

##### 3.2.3.1 *Indentações Vickers*

A adesão entre a camada e o substrato foi analisada por meio de indentações Vickers produzidas em sua interface. Para isso utilizou-se cargas de 100, 200 e 300 gf. Considerou-se como a força máxima suportada aquela que não produziu trincas na interface ou no interior da camada.<sup>36</sup>

##### 3.2.3.2 *Daimler-Benz Rockwell-C*

Indentações do tipo Rockwell C foram utilizadas como medida qualitativa da adesão das camadas aos substratos (teste de adesividade Daimler-Benz Rockwell-C), segundo a norma VDI-3198.<sup>60</sup> A análise das indentações foi realizada por meio de microscopia óptica, sendo as imagens comparadas com os padrões definidos pela norma, Figura 18, sendo os quatro primeiros deles característicos de adesões aceitáveis, enquanto os dois últimos caracterizam camadas de adesão pobre ao substrato.<sup>61,62</sup>

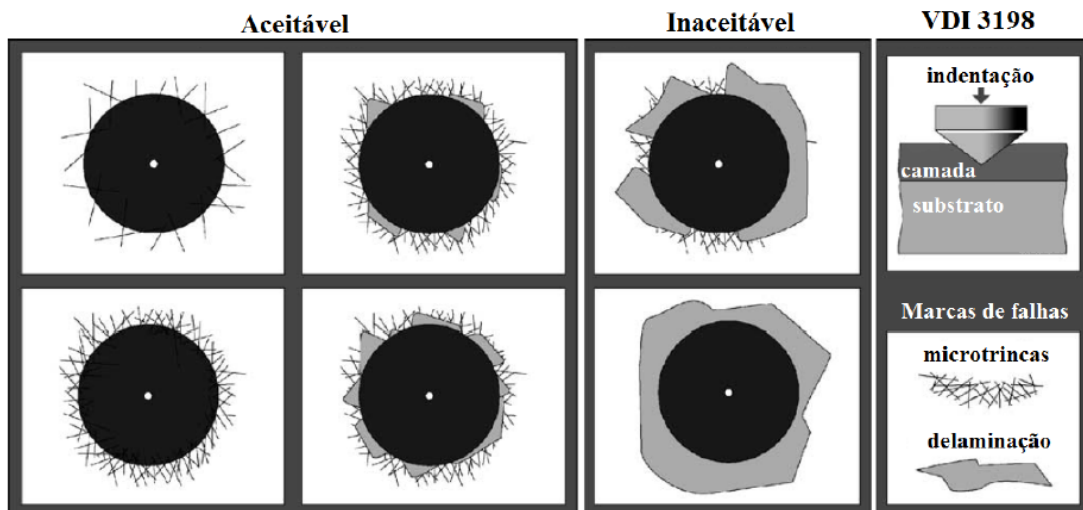


Figura 18 - Padrões definidos pela norma VDI-3198 para caracterizar a adesão da camada ao substrato.<sup>61</sup>

### 3.2.4 Ensaios de desgaste microadesivo

As resistências ao desgaste microadesivo, tanto das camadas como dos substratos foram avaliadas por meio de ensaios do tipo “*Calotest*” com esfera fixa, sendo utilizado o equipamento mostrado na Figura 19. Nesse tipo de ensaio utiliza-se uma esfera que gira em contato com a amostra, sendo a força de contato definida pela carga aplicada e para que outros componentes do sistema não contribuam com a força aplicada, utiliza-se um contrapeso como forma de equilibrar o sistema. O contato entre a esfera e a amostra produz calotas, cujos diâmetros pode ser correlacionados com o volume de material removido por meio da Equação 1.<sup>63-65</sup>

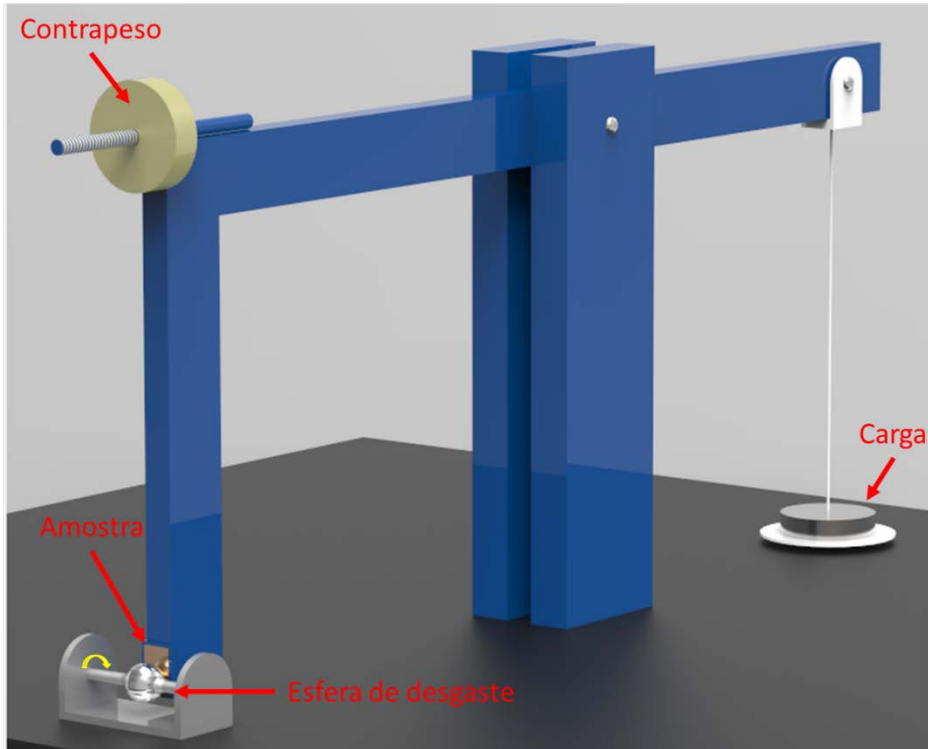


Figura 19 - Representação esquemática do equipamento utilizado no ensaio de desgaste das amostras.

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

Nos ensaios foram utilizadas esferas de aço AISI 52100 temperado, com 25,4 mm de raio e dureza de 60 HRC, com rotação de 400 rpm e carga de 500 gf. Os tempos de ensaios foram de 5, 10, 20 e 40 minutos, que correspondem a 160, 320, 640 e 1280 m de distâncias percorridas. Os diâmetros das calotas foram medidos em um microscópio óptico com analisador de imagens acoplado.

### 3.2.5 Corrosão

Os ensaios de polarização potenciodinâmica seguiram a norma ASTM G102.<sup>66</sup> Um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 128N e o software GPES 4.9 foram utilizados, bem como uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência é composto de prata/cloreto de prata, o contra eletrodo de platina e a amostra é o eletrodo de trabalho. Utilizou-se uma solução aquosa aerada de 3,5% (em peso) de cloreto de sódio (pH = 6,4). A varredura foi realizada a temperatura ambiente em 1 cm<sup>2</sup> do eletrodo de trabalho e com velocidade de 1 mV/s.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Caracterização

Os substratos brutos de fundição eram compostos por matrizes perlíticas-ferríticas, com ferrita em torno dos nódulos de grafita, sendo que os ligados com cobre, cobre e níquel ou cobre, níquel e molibdênio apresentaram regiões ferríticas menores, quando comparados ao ferro fundido nodular sem elementos de liga, uma vez que o cobre inibe a formação de ferrita.<sup>67</sup> Na Figura 20 são apresentadas as micrografias correspondentes ao ferro fundido nodular sem elemento de liga e aos ligados com cobre, cobre-níquel e cobre-níquel-molibdênio. Na faixa a esquerda situam-se as micrografias correspondentes aos materiais nos estados brutos de fundição e a direita os materiais submetidos aos tratamentos termorreativos realizados a 1000 °C, seguidos por resfriamentos ao ar.

Os tratamentos TRD provocaram o desaparecimento das regiões ferríticas, as quais foram dissolvidas em decorrência da austenitização dos ferros fundidos quando submetidos à temperatura do tratamento. Também as elevadas taxas de resfriamento impostas às amostras durante o resfriamento ao ar levaram a formação de uma microestrutura perlítica refinada. Além disso, essas taxas de resfriamento proporcionaram a formação de uma microestrutura ausferrítica (ferrita acicular e austenita retida de alto teor de carbono) nos ferros fundidos ligados com cobre-níquel ou cobre-níquel-molibdênio, sendo que no primeiro deles a transformação foi parcial. A transformação da microestrutura nesses casos, decorreu do aumento da austemperabilidade dos ferros fundidos provocado pela adição de cobre, níquel e molibdênio, possibilitando sua austêmpera parcial ou total, mesmo quando resfriados ao ar.

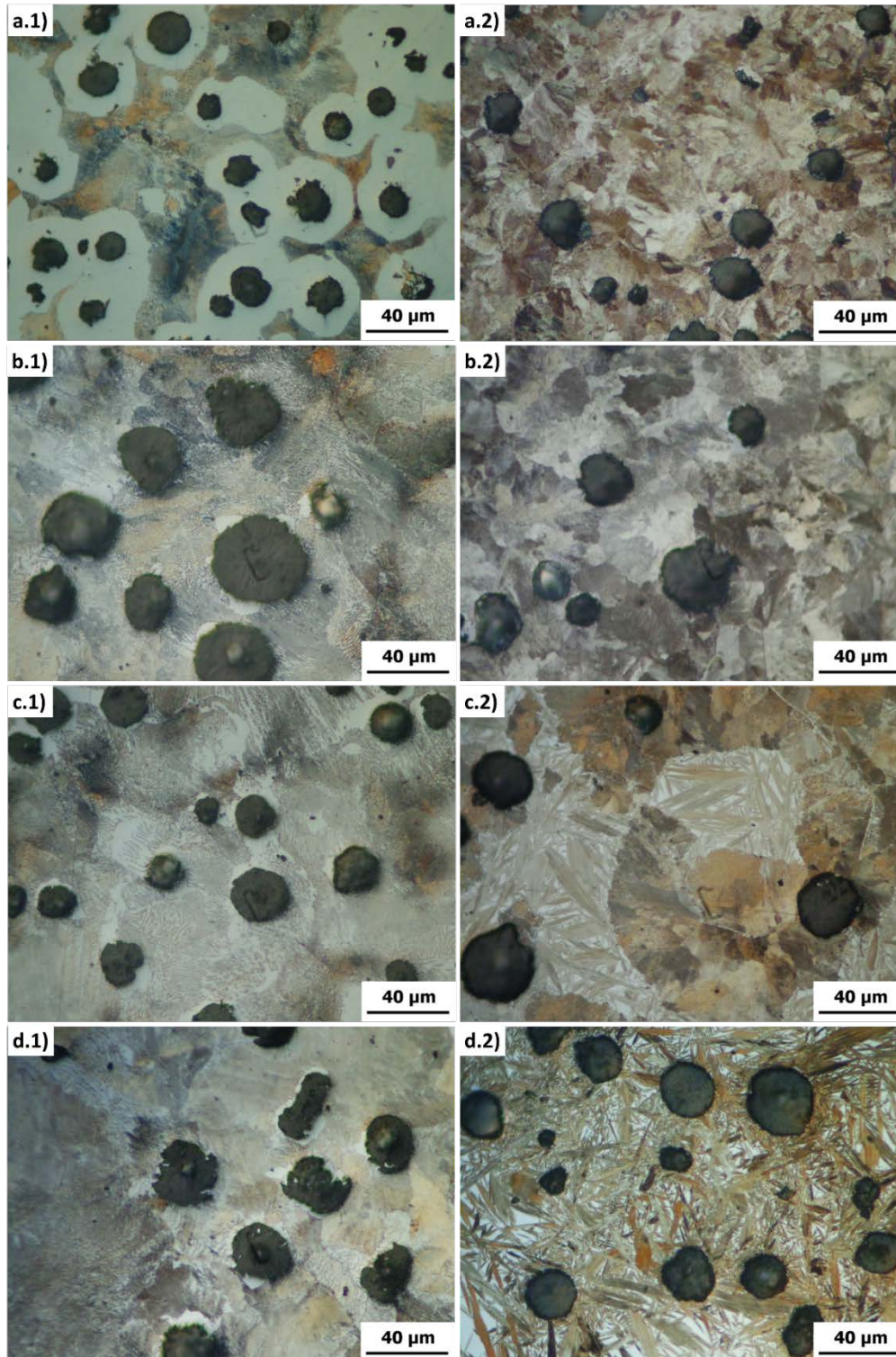


Figura 20 - a.1 e a.2) Ferro fundido nodular bruto de fundição e após o tratamento TRD, b.1 e b.2) ferro fundido nodular ligado com cobre bruto de fundição e após o tratamento TRD, c.1) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel bruto de fundição e após o tratamento TRD, d.1 e d.2) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel-molibdênio bruto de fundição e após o tratamento TRD.

As durezas médias dos substratos são indicadas na Figura 21. Verifica-se que o ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel-molibdênio, de microestrutura totalmente

ausferrítica, tem a maior dureza, seguido pelo ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel, de microestrutura perlítica e ausferrítica. Os ferros fundidos nodulares sem elementos de liga e ligados com cobre apresentaram as menores durezas médias, o que decorre de sua microestrutura perlítica. Embora esses materiais apresentem o mesmo microconstituente em sua matriz, perlita, a adição de cobre provocou o aumento da dureza. Durezas elevadas dos substratos podem ser benéficas na sustentação de camadas de alta dureza, uma vez que impedem que o efeito “casca de ovo” ocorra, ou seja, que a camada se rompa em função da deformação do substrato mediante solicitação mecânica.

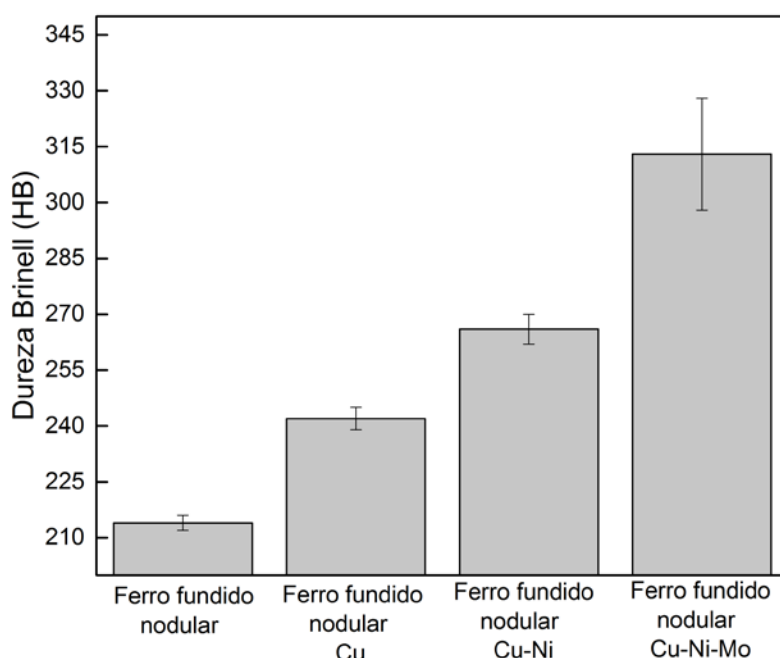


Figura 21 - Dureza Brinell média em função do tipo de material após o tratamento TRD.

As camadas produzidas por meio dos tratamentos TRD seguidos de resfriamento ao ar, são apresentadas nas Figura 22 à 24, para os tratamentos 16Nb, 16V e 8Nb-8V, respectivamente. Verifica-se que todos os tratamentos foram altamente eficazes, produzindo camadas uniformes que cobriram totalmente as superfícies dos ferros fundidos, incluindo os nódulos de grafita, como indicam as setas vermelhas nas Figura 22 à 24. Assim não ocorrem interrupções das camadas, que poderiam levar a formação de pontos moles ou regiões propícias a corrosão. As camadas produzidas com o tratamento 16V apresentaram níveis de porosidades superiores aos das demais camadas, o que pode ser devido a menor quantidade de vanádio disponível no tratamento 16V em comparação com o tratamento 16Nb, uma vez que para o primeiro deles o ferro-liga utilizado era composto por 55% de vanádio (em peso), enquanto para o segundo o teor de nióbio era de 63% (em peso). Além da menor quantidade de EFC, a formação de carboneto de vanádio é termodinamicamente menos favorável, pois apresenta

energia livre superior a do carboneto de nióbio (-24 kcal/mol e -33,6 kcal/mol, respectivamente). Uma maneira de produzir camadas mais densas é pela adição de maior percentual de EFC. Assim pode-se adicionar maior percentual de ferro-vanádio ao banho ou utilizar uma liga ferrosa com maior concentração de vanádio.<sup>30,68</sup> O tipo de substrato não teve influência nas morfologias das camadas.

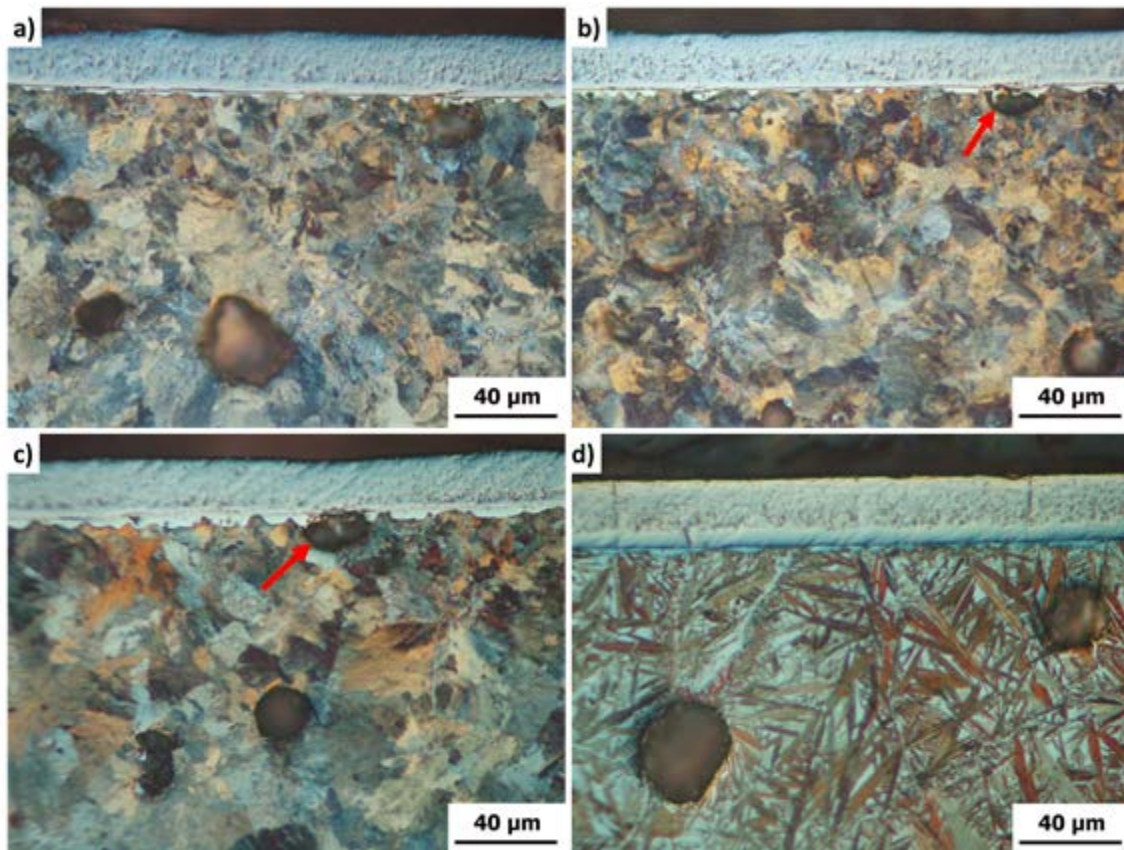


Figura 22 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 16Nb nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre- níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel- molibdênio. As setas vermelhas indicam nódulos de grafita recobertos pela camada de carboneto.



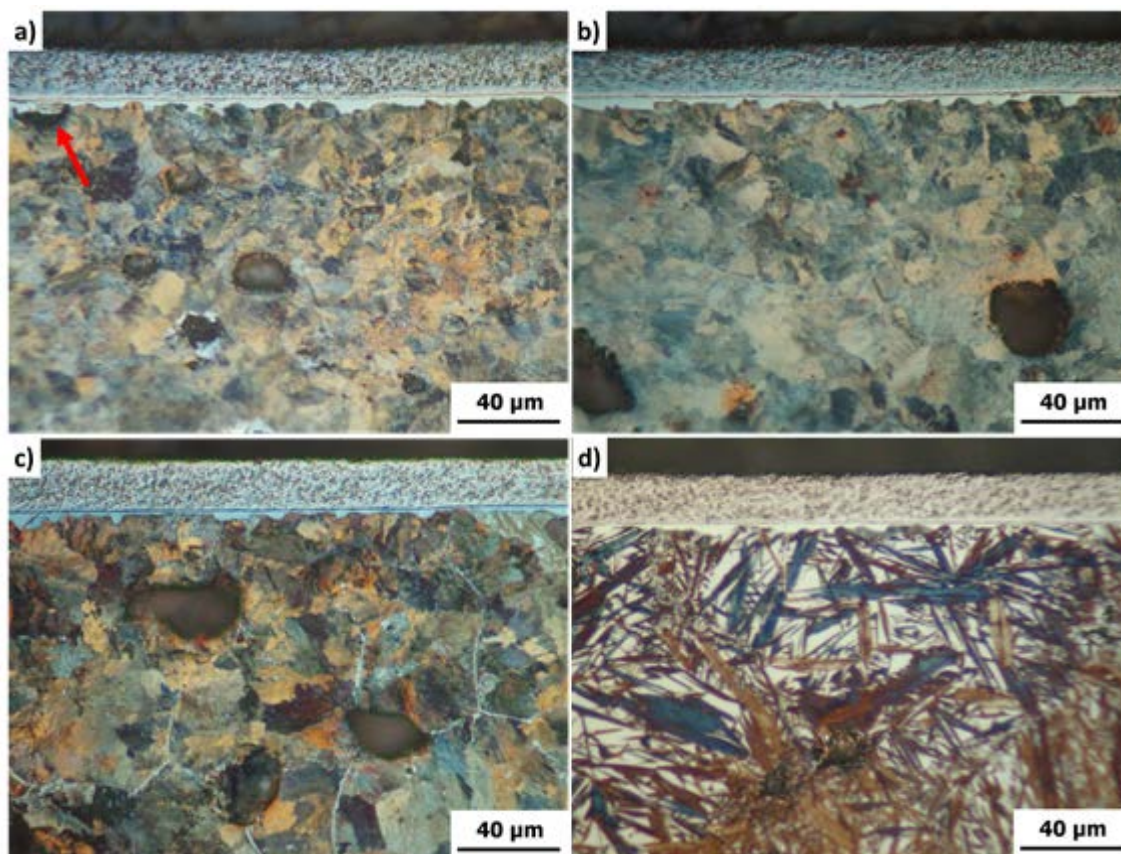


Figura 23 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 16V nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. A seta vermelha indica um nódulo de grafita recoberto pela camada de carbonetos.

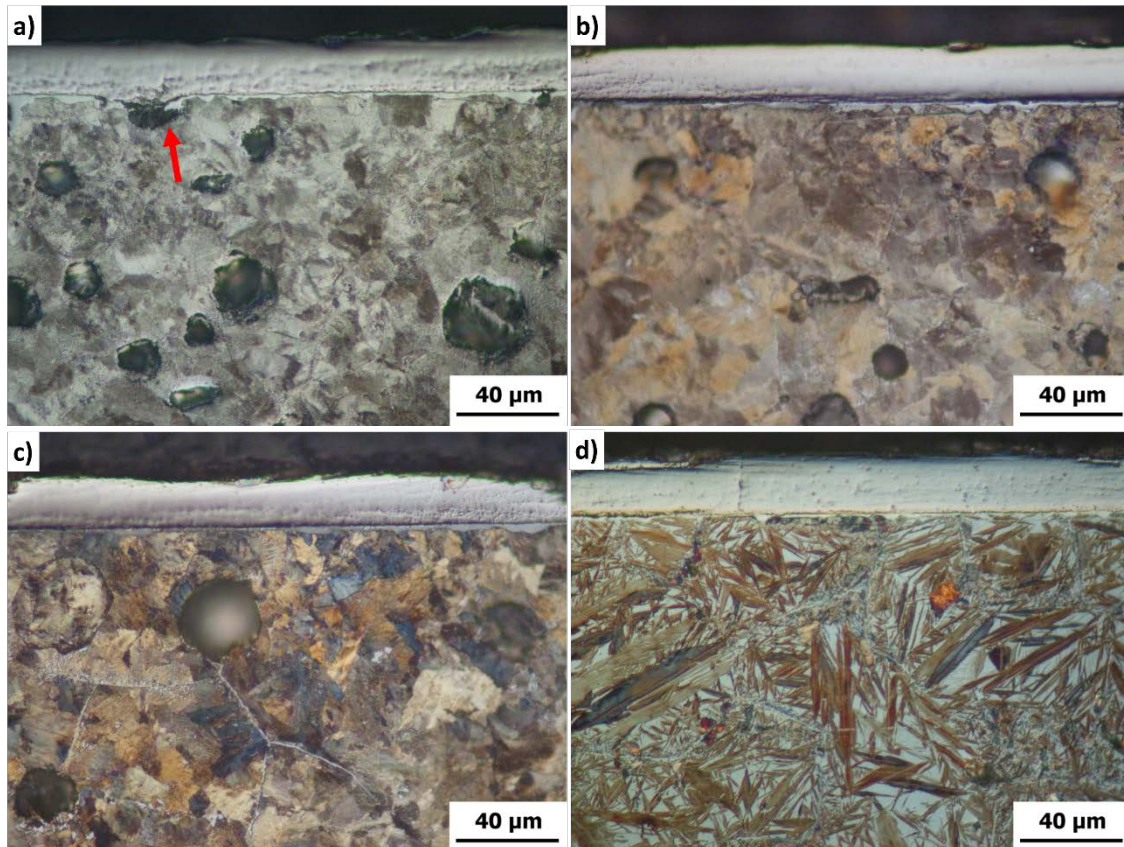


Figura 24 - Microscopias ópticas das camadas produzidas a partir do tratamento 8Nb-8V nos substratos de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre- níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel- molibdênio. A seta vermelha indica um nódulo de grafita recoberto pela camada de carbonetos.

As espessuras médias das camadas produzidas de acordo com o elemento formador adicionado e substrato são mostrados na Figura 25- a) e b), respectivamente. Pode-se notar que não houve influência do EFC, comprovando que a espessura da camada independe do elemento adicionado. O tipo de substrato também não afetou a espessura das camadas produzidas. Todas as camadas formadas apresentam espessura média semelhantes,  $22 \pm 3 \mu\text{m}$ .

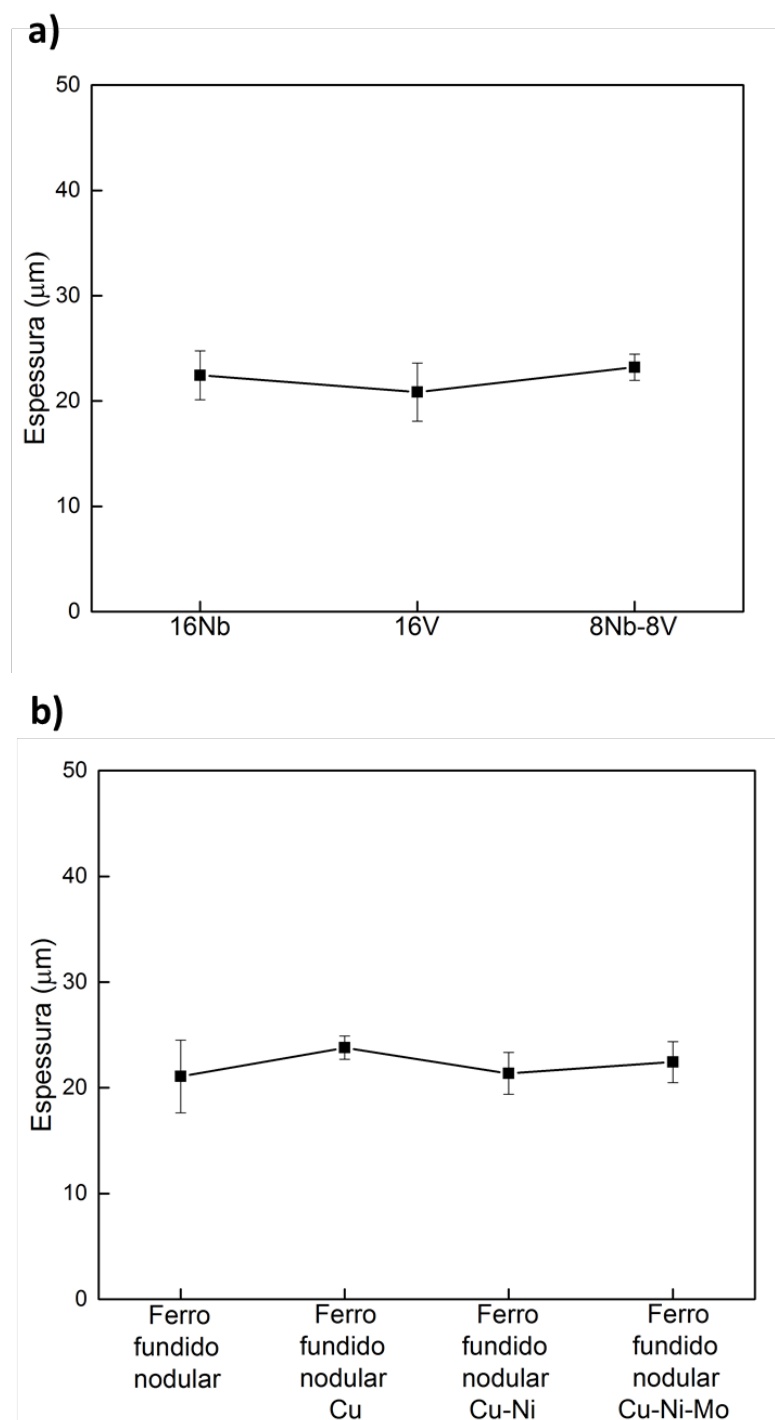


Figura 25 - a) Espessura média das camadas produzidas em função do elemento formador de carbonetos adicionado, b) Espessura média das camadas produzidas em função do tipo de substrato.

Os resultados de EDX em linha, Figuras 26 à 28, mostram que as camadas não apresentaram em sua composição ferro ou silício do substrato. Para os tratamentos 16V e 8Nb-8V ocorreu difusão do vanádio para o substrato (Figura 27 e 28), o mesmo não foi observado para o tratamento 16Nb (Figura 26), possivelmente pelo maior raio atômico do nióbio em comparação com o vanádio (215 e 205 nm, respectivamente). Para o tratamento 8Nb-8V

(Figura 28) observa-se também um gradiente do teor de nióbio e vanádio da camada, sendo que para o nióbio, esse teor decresce em direção ao substrato, enquanto o teor de vanádio cresce. Também pode-se notar que a camada apresenta duas fases distintas, com estrutura um pouco mais grosseira próxima ao substrato.

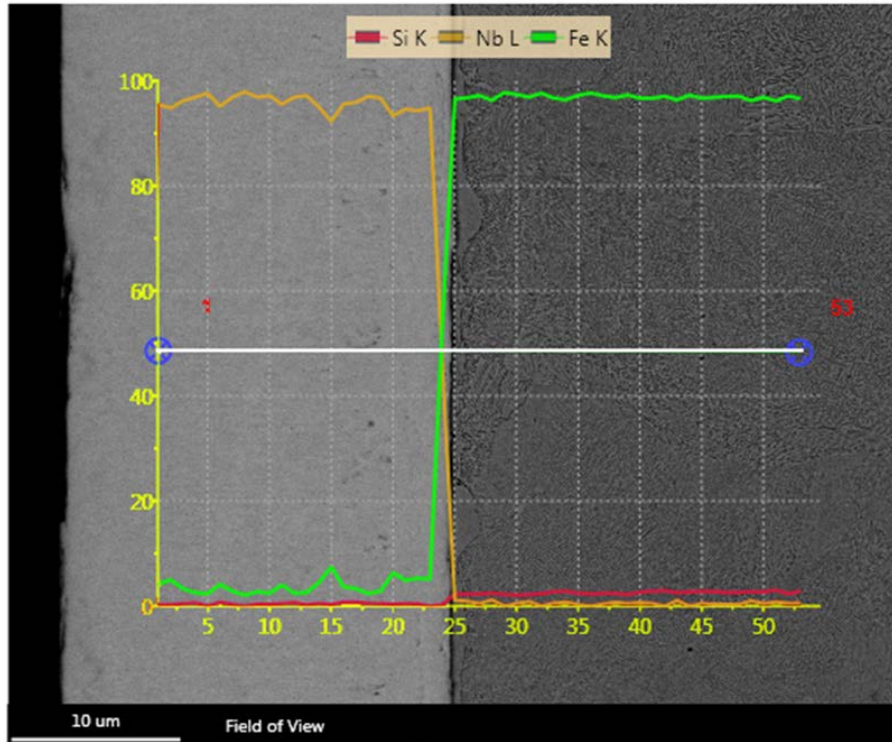


Figura 26 - EDX para o tratamento 16-Nb em substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel

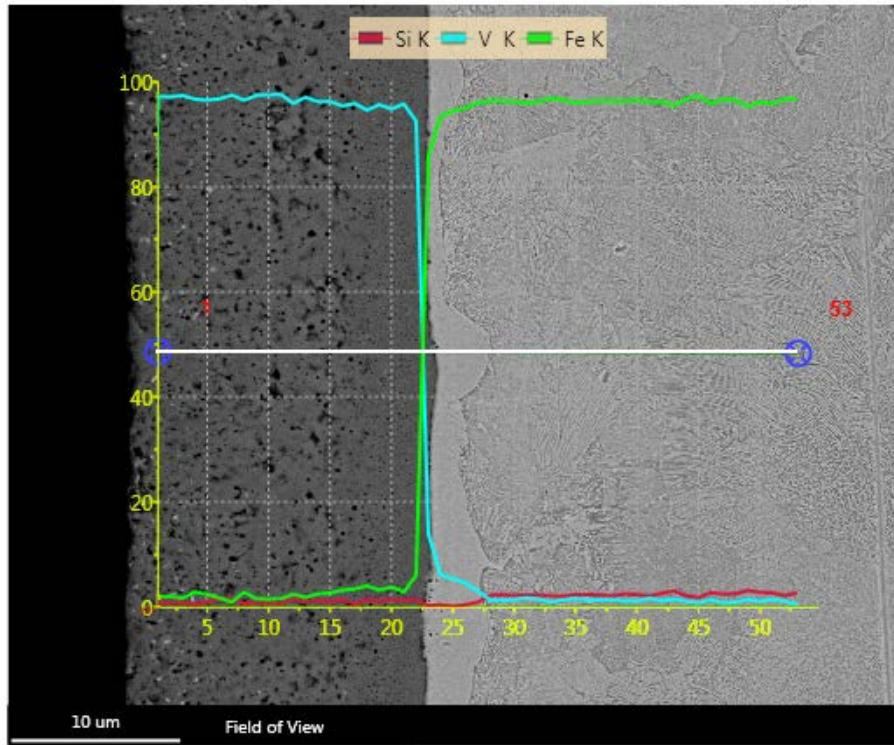


Figura 27 - EDX para tratamento 16-V em substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel.

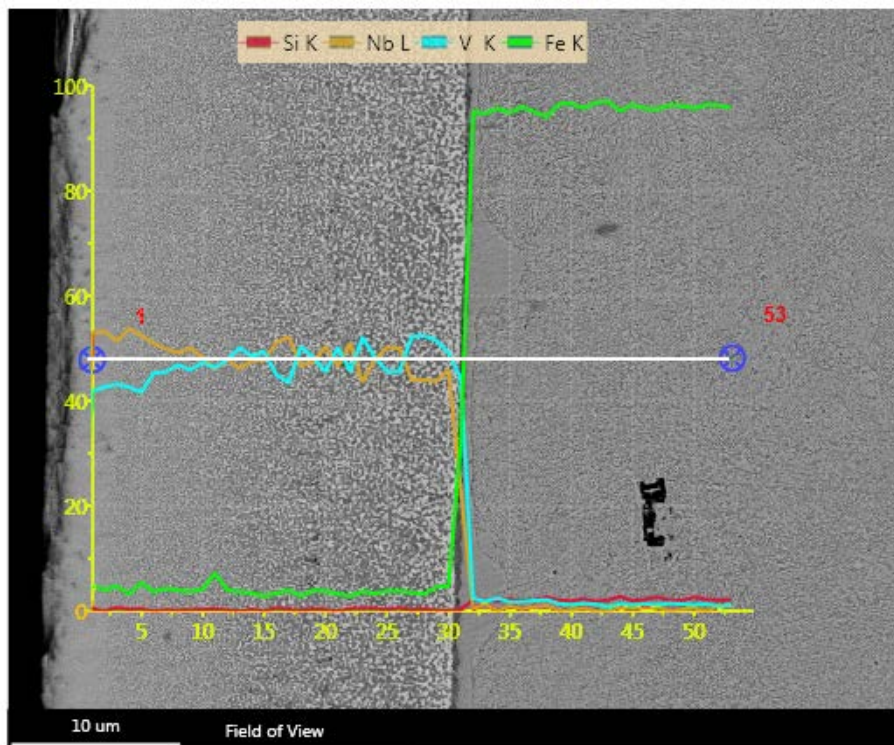


Figura 28 - EDX para tratamento 8Nb-8V em substrato de ferro fundido ligado com cobre - níquel.

Nas Figura 29 à 31 são apresentados os difratogramas das camadas obtidas com os tratamentos 16Nb, 16V e 8Nb-8V. A camada referente ao tratamento 16Nb é composta por carboneto de nióbio (NbC), cuja estrutura cristalina é do tipo “NaCl”, na qual os átomos de nióbio se apresentam nas posições principais da célula unitária cúbica de face centrada e os átomos de carbono ocupam os sítios octaedrais.<sup>69</sup> A camada apresentou textura, com orientação preferencial de seus grãos no plano (200), já que apresenta picos de maior intensidade diferentes dos observados para o padrão pó.<sup>69</sup> Para o tratamento 16V formou-se uma camada de carboneto de vanádio (VC), cuja estrutura cristalina também é do tipo “NaCl”, com orientação preferencial dessa camada nos planos (111) e (200), de mesma intensidade.<sup>69</sup> A adição de nióbio e vanádio como elementos formadores de carbonetos (tratamento 8Nb-8V), resultou em uma camada composta por um carboneto ternário de nióbio e vanádio (NbVC<sub>2</sub>) e carboneto de nióbio (NbC), ambos com estruturas cristalinas também do tipo “NaCl”. No caso do carboneto ternário, metade das posições principais da célula unitária cúbica de face centrada são ocupadas pelo nióbio e a outra metade pelo vanádio.<sup>70</sup> Ambos carbonetos apresentaram textura, com crescimento preferencial no plano (200).

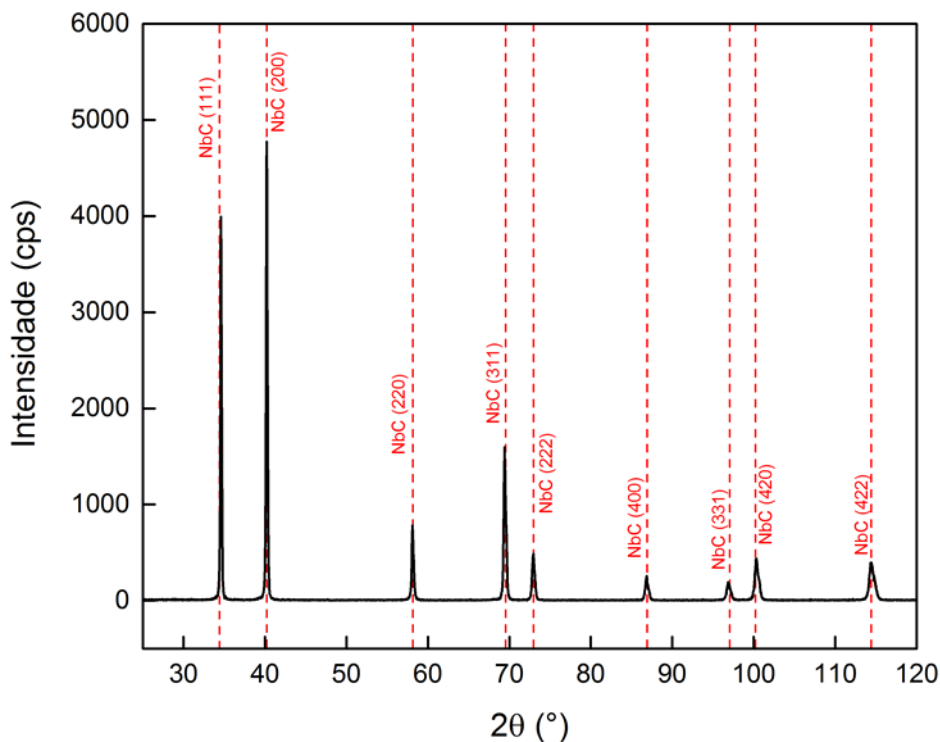


Figura 29 - Difratograma das camadas produzidas a partir do tratamento 16Nb.

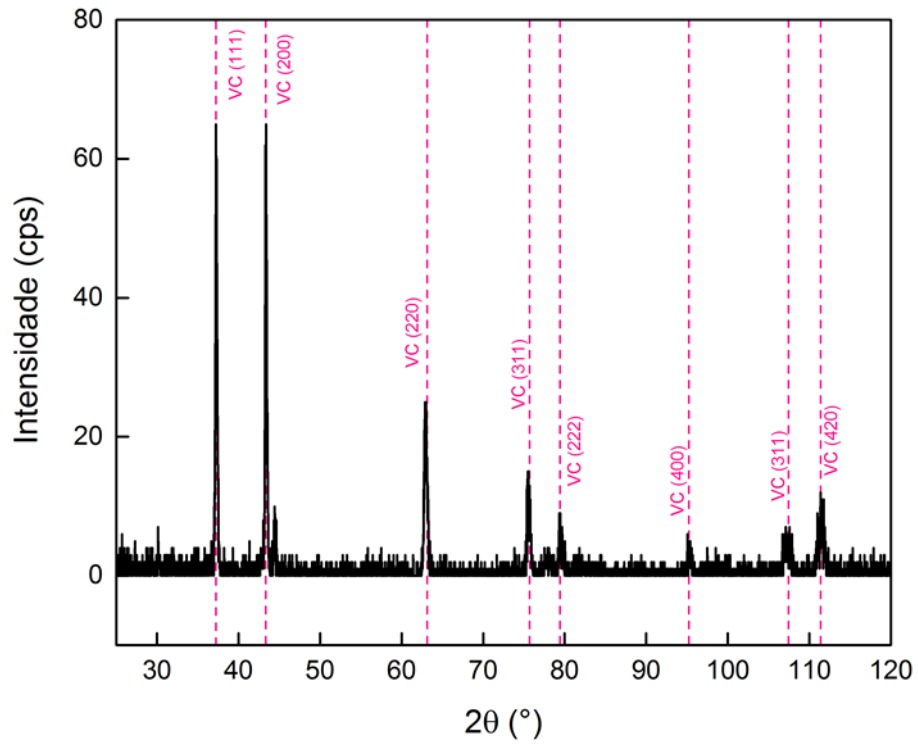


Figura 30 - Difratoograma das camadas produzidas a partir do tratamento 16V.

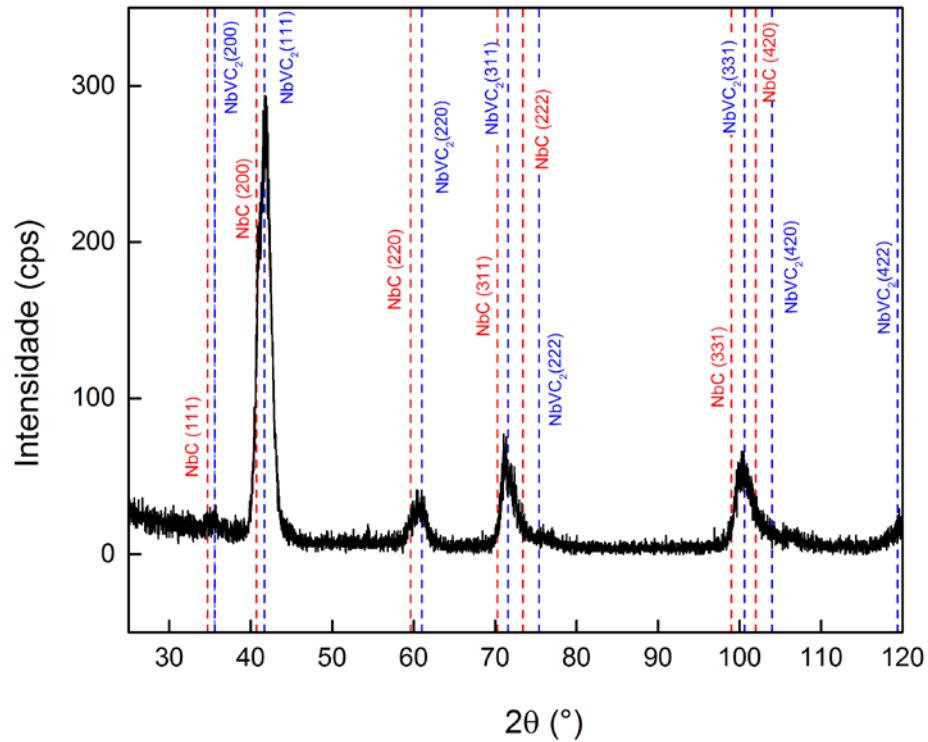


Figura 31 - Difratoograma das camadas produzidas a partir do tratamento 8Nb-8V.

A distribuição das fases de carbonetos na camada produzida a partir do tratamento 8Nb-8V é mostrada pelo mapeamento químico por EDX, Figura 32. Essa camada é composta por

carbono (Figura 32-b), vanádio (regiões vermelhas da Figura 32-c) e nióbio (regiões azuis da Figura 32-c), formando carbonetos desses elementos. No entanto, grande parte do vanádio aparece combinada ao nióbio, formando um carboneto ternário, que aparece na Figura 32-c em tons que variam de verde a amarelo e na Figura 32-a como uma fase escura. Embora nos resultados de DRX uma fase de carboneto de vanádio não tenha sido identificada, pequenas regiões desse carboneto apareceram no mapeamento próximas ao substrato. Portanto, a penetração do feixe possivelmente foi inferior a profundidade na qual há maior concentração de carbonetos de vanádio, como mostrado na Figura 32-c. Além disso, a formação de carboneto de nióbio ou do carboneto ternário é preferencial a formação do carboneto de vanádio, uma vez que o último apresenta maior energia livre de formação.<sup>38,67</sup>

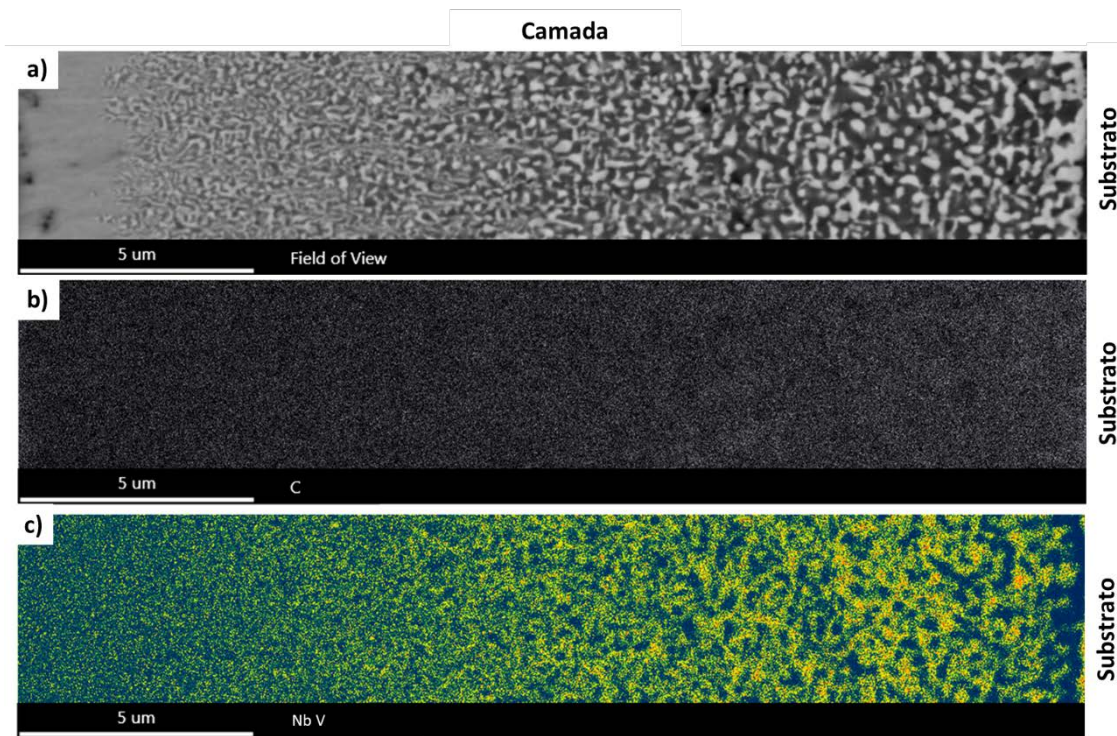


Figura 32 - Mapeamento químico por EDX da camada produzida a partir do tratamento 8Nb-8V. a) BSE da região analisada, b) Mapeamento do carbono, em cinza, c) Mapeamento por EDX do nióbio (em azul) e vanádio (vermelho), cores intermediárias (amarelo a verde) representam a mistura dos elementos.

Na Figura 33 são apresentadas as durezas médias das camadas de acordo com o tipo de substrato. Pode-se notar que não houve influência dos substratos nas durezas das camadas, sendo que as camadas de maiores durezas foram as produzidas com o tratamento 8Nb-8V, seguidas pelos tratamentos 16V e 16Nb. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de



dureza para cada tipo de camada, em conjunto com os respectivos desvios-padrão, considerando-se todos os substratos.

Os valores de dureza apoiam os resultados da difração de raios-X, uma vez que condizem com o intervalo de durezas encontrado na literatura para camadas semelhantes.<sup>36,37,39, 71,72</sup> A maior dureza da camada de carboneto ternário se deve a formação de microtensões na rede cristalina durante sua formação, evidenciadas pelo deslocamento dos picos de difração de raios-X, quando comparados com o padrão (pó), levando ao aumento da dureza.<sup>38</sup>

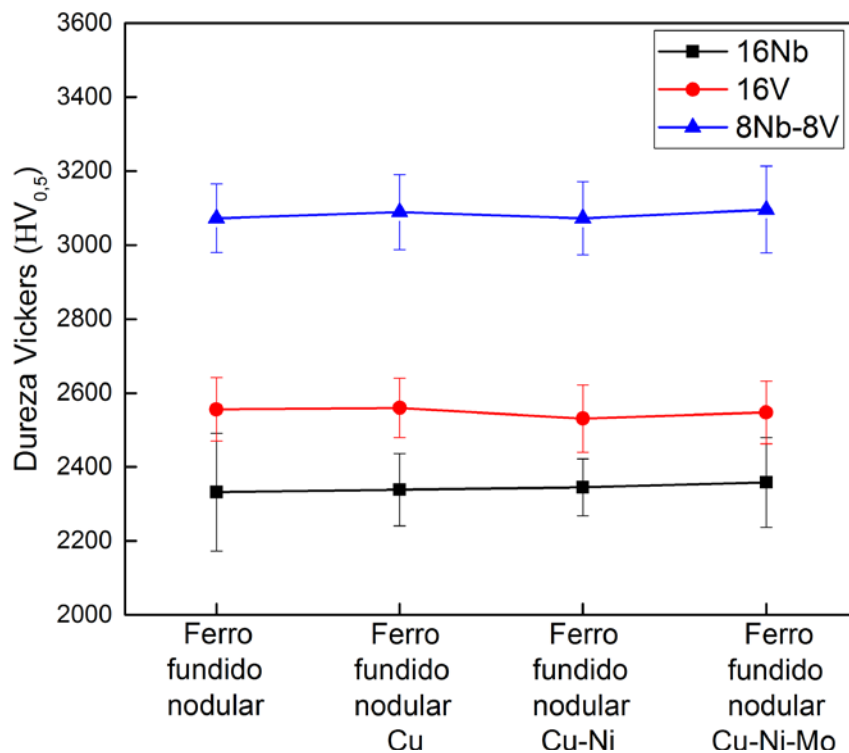


Figura 33 - Dureza Vickers média das camadas em função do tipo de substrato.

Tabela 3 - Durezas médias das camadas produzidas, considerando-se todos os substratos.

	16Nb	16V	8Nb-8V
<b>Dureza (HV<sub>0,5</sub>)</b>	2343 ±114	2549 ±83	3083 ±105

Na Figura 34 são apresentados os perfis de microdurezas para todos os tratamentos. Pode-se notar que a transição de dureza da camada para o substrato é abrupta em todos os casos, mesmo para os tratamentos 16V e 8Nb-8V, nos quais ocorreu pequena difusão de vanádio (Figuras 27 e 28).

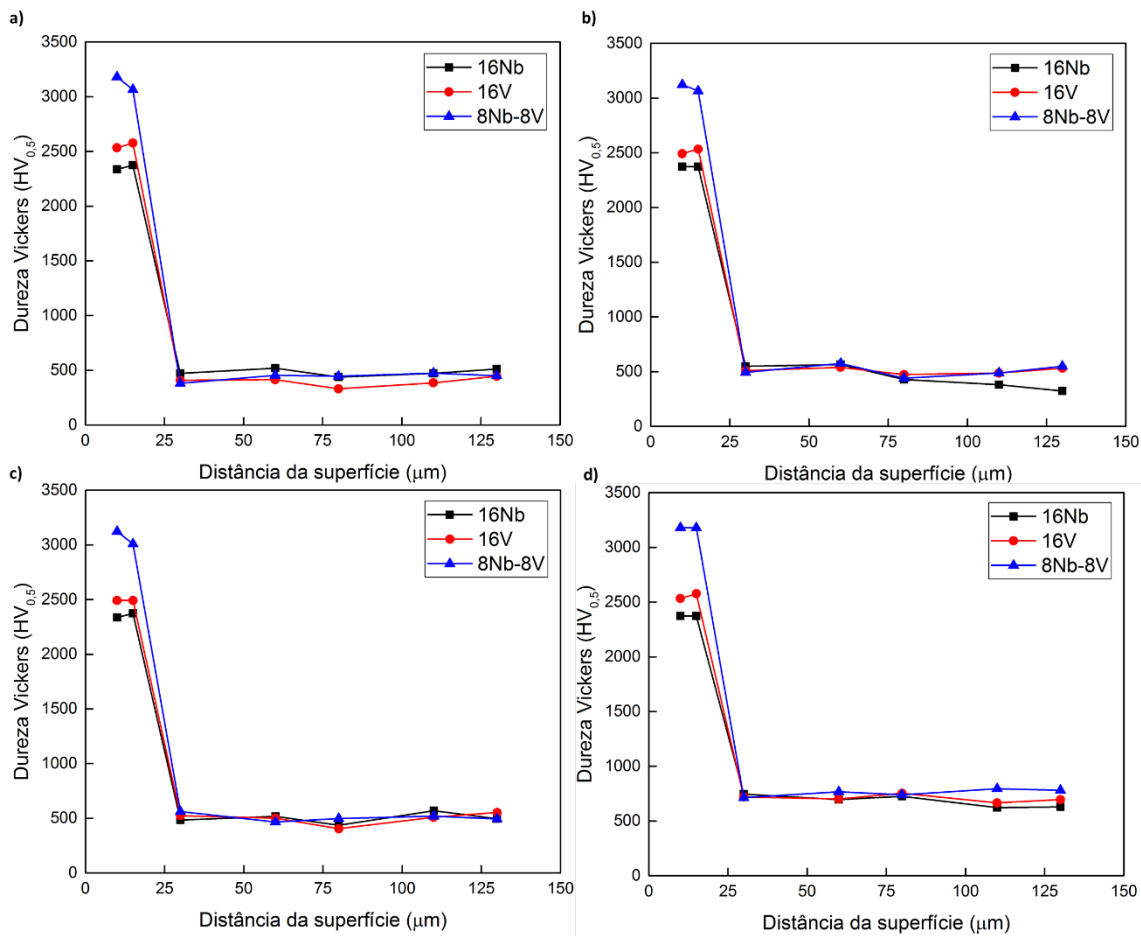


Figura 34 - Perfil de microdureza Vickers para os substratos: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre- níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel-molibdênio.

## 4.2 Adesão da camada

### 4.2.1 Ensaio de adesão Vickers

Na Figura 35 são apresentadas as indentações Vickers com as cargas máximas suportadas pelas interfaces das diferentes camadas com os substratos. A adesão das camadas foi maior nos substratos de maiores durezas, ferros fundidos ligados com cobre-níquel ou cobre-níquel-molibdênio. Embora as regiões analisadas dos substratos cobre-níquel sejam perlíticas, esses suportaram mais carga quando comparados aos demais substratos também perlíticos (ferros fundidos nodulares sem elementos ou com adição de cobre). Essa variação, possivelmente, decorre da adição de níquel que aumenta a tenacidade da liga. Para o substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel-molibdênio a mudança microestrutural foi fundamental para o suporte

de 300 gf, uma vez que por ter maior dureza a ausferrita apresentou menor deformação com a aplicação da tensão, como fica claro na comparação das Figuras 35-c.1 e d.1.

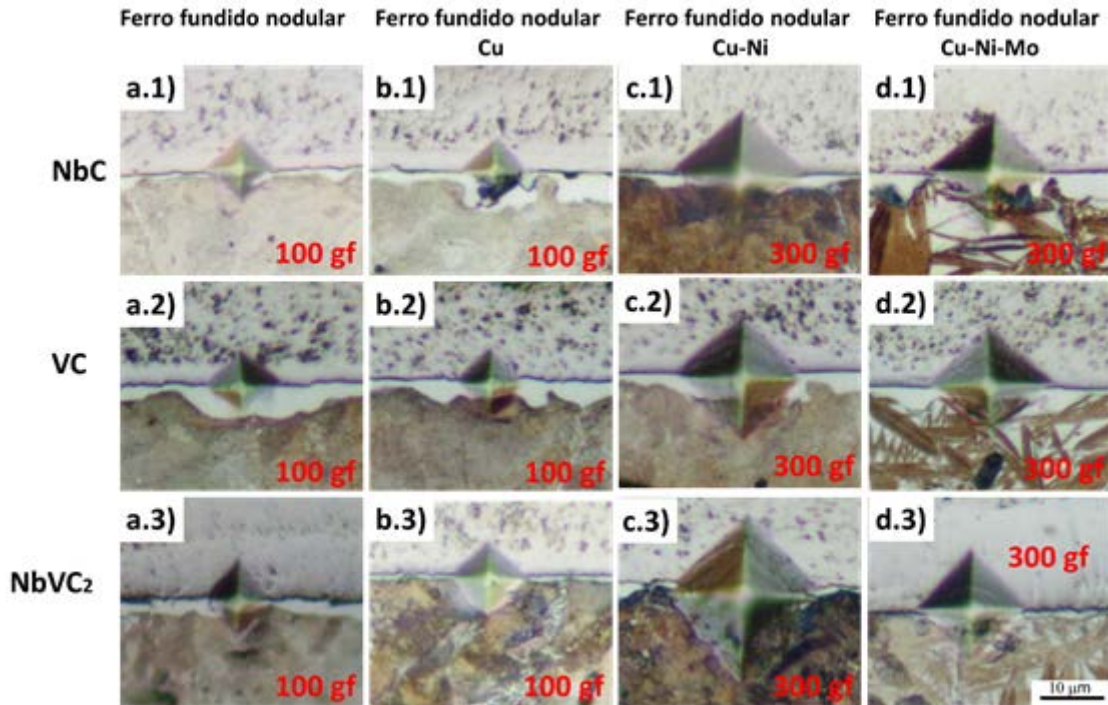


Figura 35 - Teste de indentação Vickers nas amostras tratadas (em vermelho carga máxima suportada).

#### 4.2.2 Ensaio de adesão Rockwell C - VDI 3198

As Figuras 36 à 38 mostram as indentações produzidas nas camadas de carboneto de nióbio, vanádio ou carboneto ternário de nióbio-vanádio, respectivamente. Comparando as imagens com o padrão da norma VDI-3198 (Figura 18), todas as camadas produzidas apresentaram adesão aceitável, com pouco ou nenhum destacamento, formando-se apenas micro trincas laterais (que circundam a indentação), indicando que a camada permaneceu aderida ao substrato, mesmo com a imposição de altas tensões cisalhantes na interface, causadas pela penetração do indentador.<sup>73</sup> As camadas de carboneto ternário (Figura 38) embora também apresentassem alta adesão foram as que sofreram maior nível de destacamento, indicando sua maior fragilidade. Em relação aos substratos, os ferros fundidos nodulares ligados com cobre-níquel-molibdênio apresentaram menores deformações perante o carregamento imposto, por terem maior dureza. Neles, as camadas sofreram os menores destacamentos, portanto, esses substratos foram mais eficazes na sustentação das camadas.

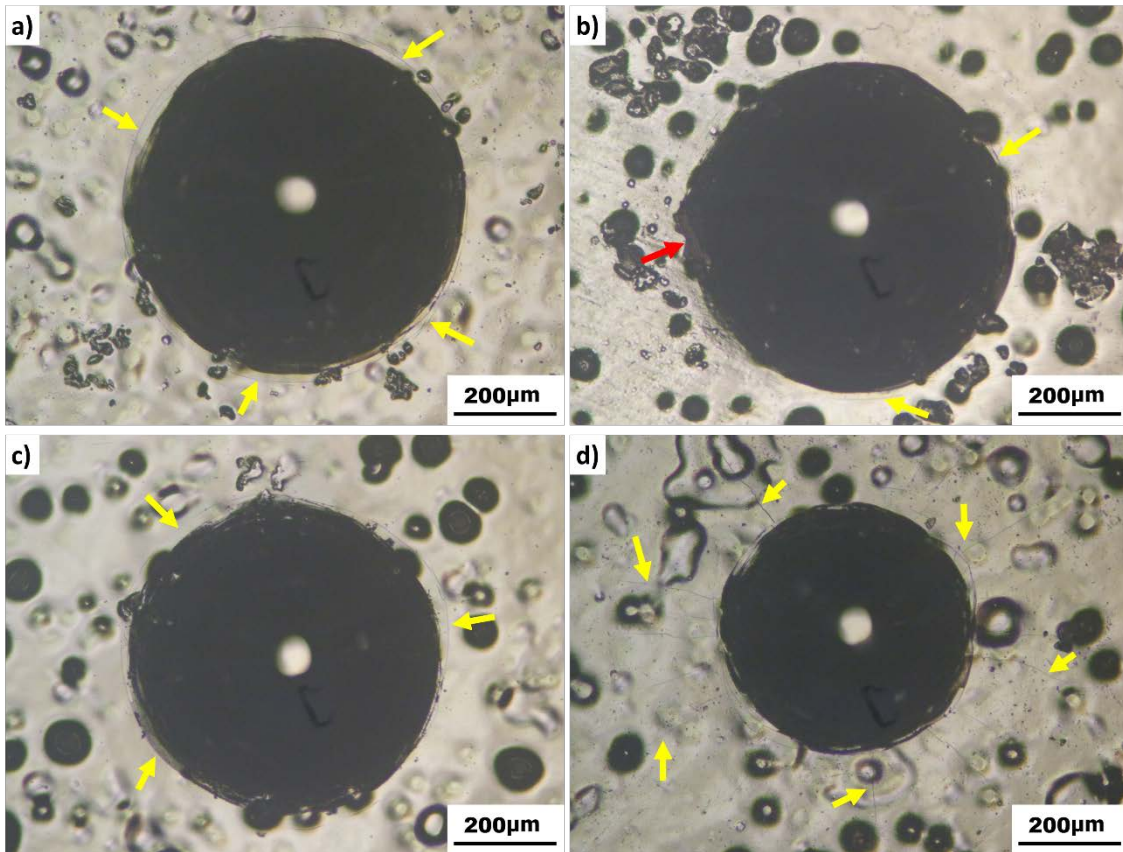


Figura 36- Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de nióbio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre-níquel- molibdênio. As setas amarelas indicam trincas, enquanto as setas vermelhas indicam regiões de destacamento da camada.

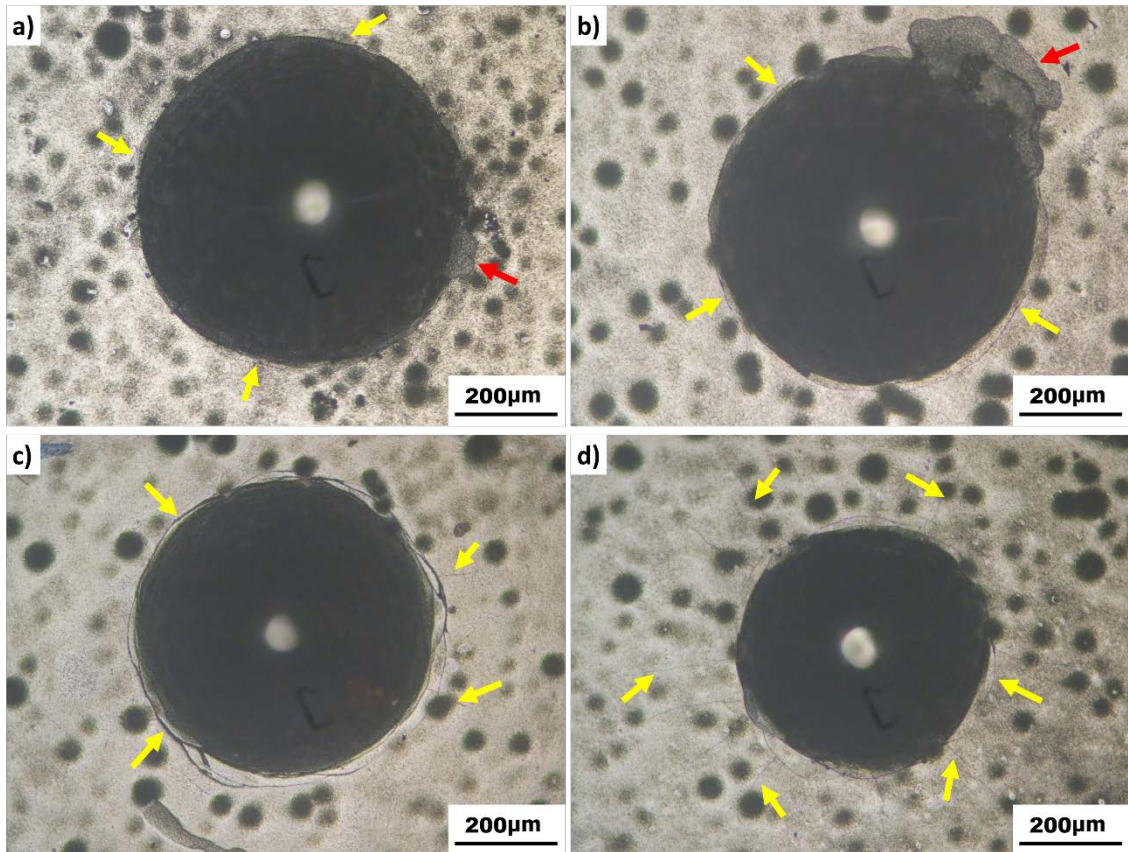


Figura 37 - Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de vanádio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. As setas amarelas indicam trincas, enquanto as setas vermelhas indicam regiões de destacamento da camada.

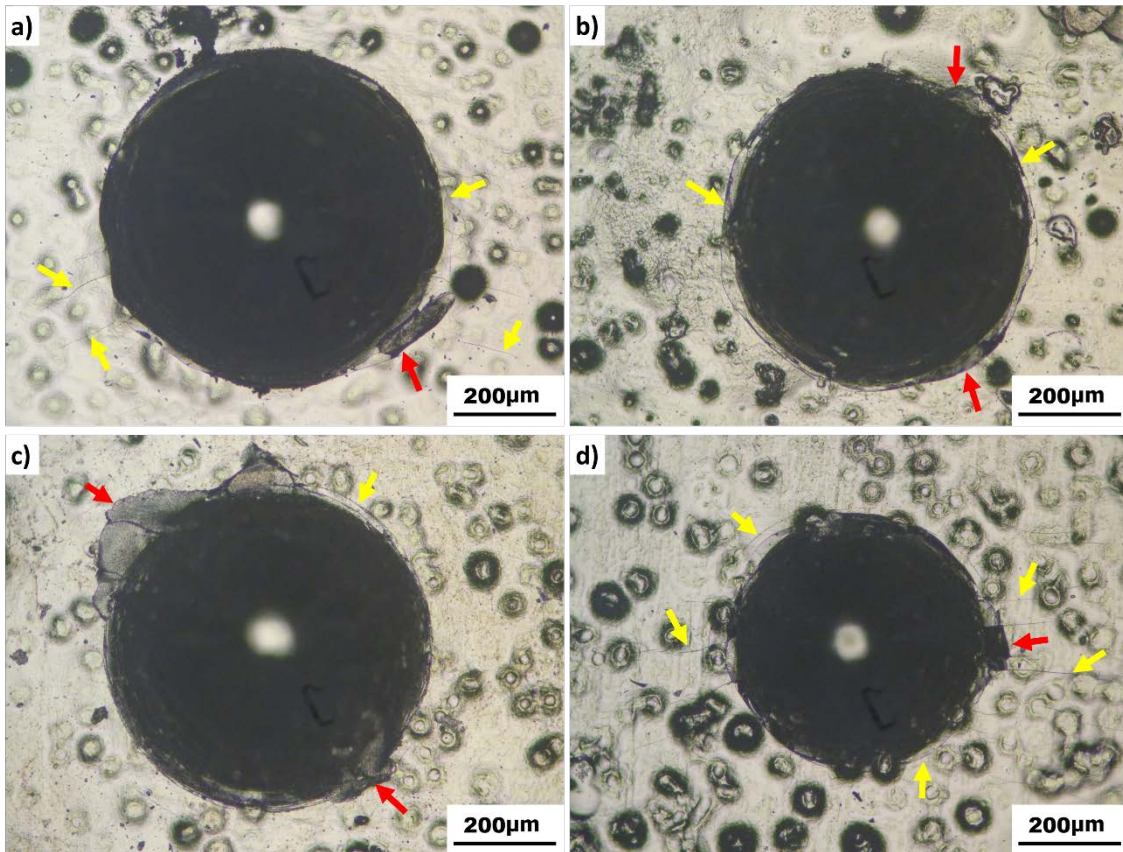


Figura 38 - Indentações Rockwell C nas camadas de carboneto de nióbio-vanádio em substrato de: a) ferro fundido nodular, b) ferro fundido nodular ligado com cobre, c) ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel, d) ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio. As setas amarelas indicam trincas, enquanto as setas vermelhas indicam regiões de destacamento da camada.

### 4.3 Desgaste

#### 4.3.1 Ensaio de desgaste microadesivo com esfera fixa

Nas Figuras 39 à 42 os interiores das calotas de desgaste (com distância percorrida de 1280 m) obtidas no caso das amostras de ferro fundido ligado com cobre são apresentados, sendo que as demais ligas tiveram comportamentos semelhantes. Observa-se que para o substrato atuaram os mecanismos de desgaste adesivo, caracterizado pela presença de filmes de transferência (regiões cinza da Figura 39-b), e o mecanismo de abrasão a dois corpos, caracterizado por riscos direcionais (melhor observado na Figura 39-a).

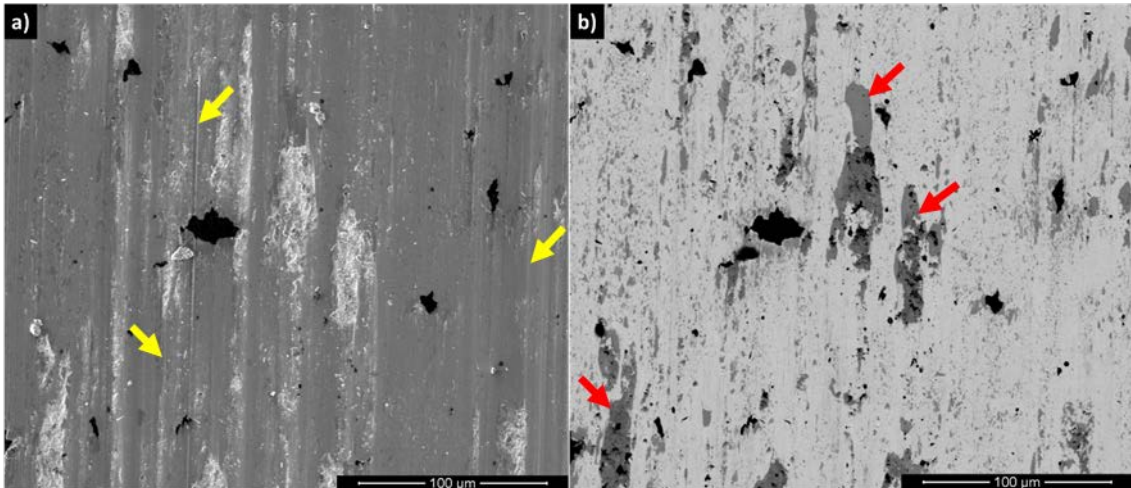


Figura 39 – MEV do interior da calota de desgaste para amostra de ferro fundido ligado com cobre-níquel sem tratamento, utilizando as técnicas: a) SE, as setas amarelas indicam sulcos paralelos a direção de movimento da esfera, b) BSE, as setas vermelhas indicam filmes de transferência.

As camadas de carboneto de nióbio apresentaram calotas de desgaste polidas, resultantes da abrasão branda, que pode ser decorrente do arrancamento de partículas da camada, resultando num mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos. Apresentaram também pequenas regiões de filmes de transferência da esfera para o substrato, característico do mecanismo adesivo (regiões cinza da Figura 40-b).

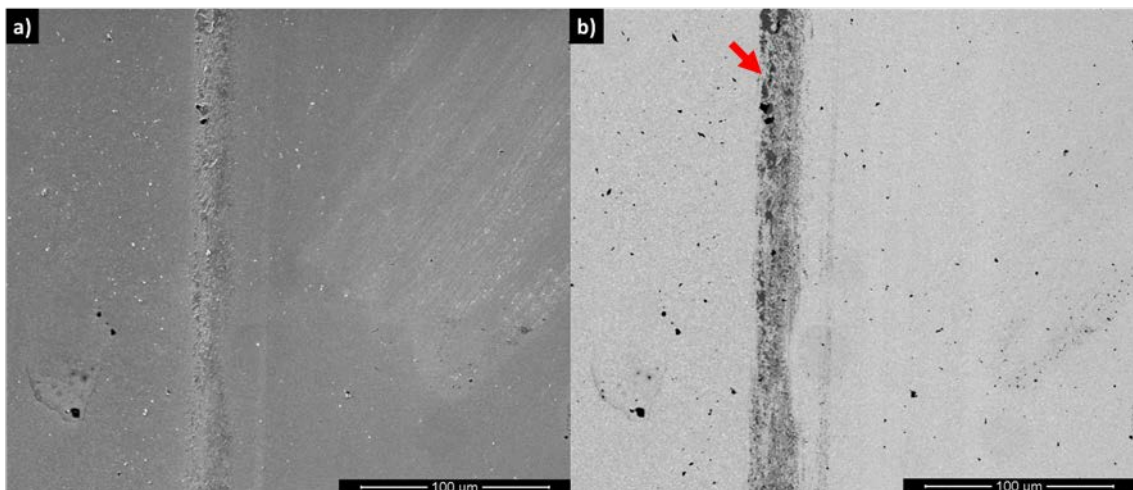


Figura 40 - MEV do interior da calota de desgaste para substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel e camada de carboneto de nióbio, utilizando as técnicas: a) SE, b) BSE, as setas vermelhas indicam filmes de transferência.

Os mecanismos de desgaste adesão e abrasão a dois corpos atuaram nas amostras com camadas de vanádio, como pode ser observado por meio da Figura 41, que apresenta tanto filmes de transferência da esfera quanto sulcos paralelos no interior das calotas. A abrasão a

dois corpos dessas camadas é resultado do destacamento de suas partículas durante o desgaste, que podem se aderir à esfera e atuar como abrasivos. As camadas de carboneto ternário apresentaram os mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo (polimento), o que resultou calotas com regiões de filmes de transferência e regiões lisas, como mostrado na Figura 42. O polimento decorre do arrancamento de partículas das camadas que atuam como abrasivos finos e provocam abrasão branda.

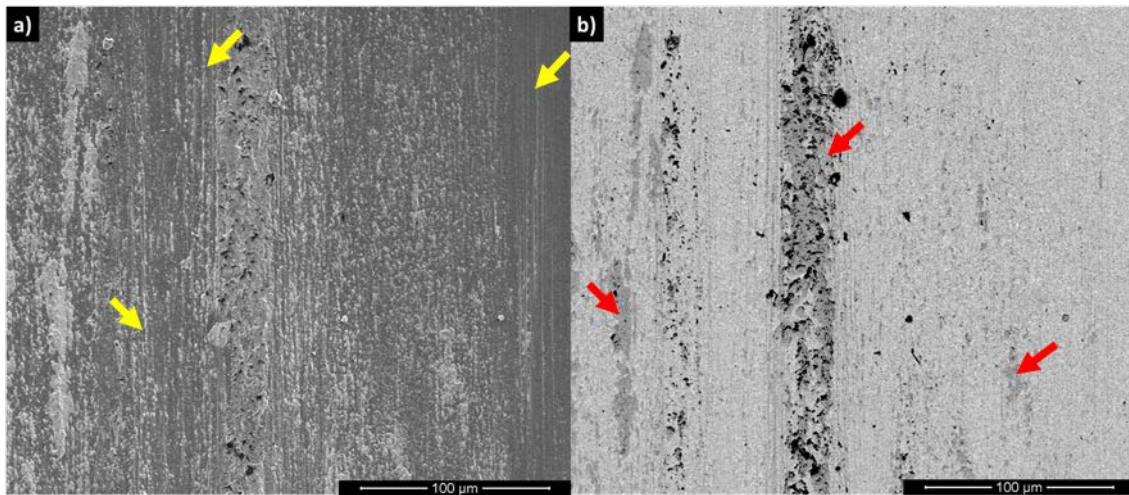


Figura 41 - MEV do interior da calota de desgaste para substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel e camada de carboneto de vanádio, utilizando as técnicas: a) SE, as setas amarelas indicam sulcos paralelos a direção de movimento da esfera, b) BSE, as setas vermelhas indicam filmes de transferência.

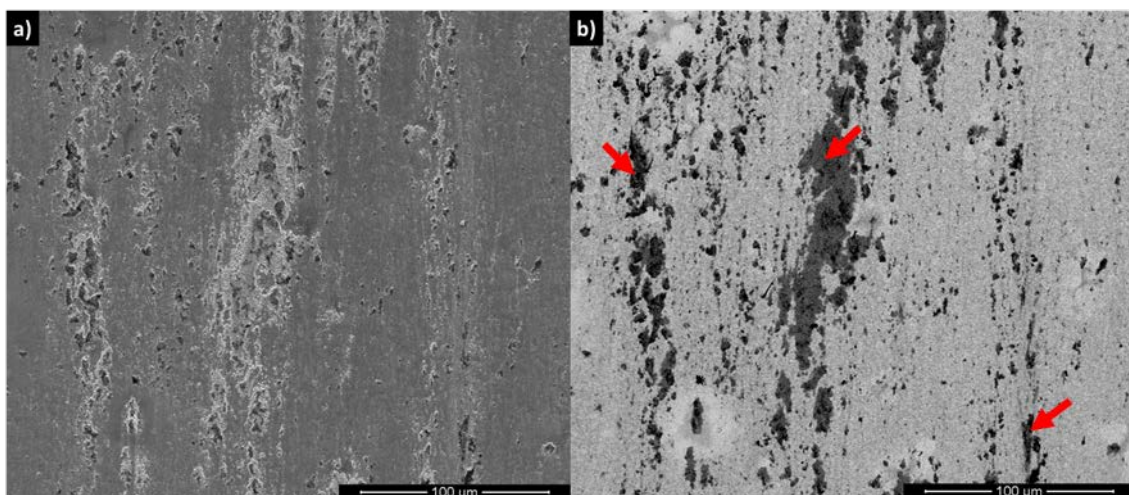


Figura 42 - MEV do interior da calota de desgaste para substrato de ferro fundido ligado com cobre-níquel e camada de carboneto de nióbio-vanádio, utilizando as técnicas: a) SE, b) BSE, as setas vermelhas indicam filmes de transferência.



Os gráficos de desgaste de volume removido em função da distância percorrida para os tratamentos 16Nb, 16V e 8Nb-8V, são mostrados nas Figura 43 à 45, respectivamente. Verifica-se que os substratos constituídos dos ferros fundidos de maiores durezas apresentaram menores desgastes e não houve diferença significativa entre os volumes removidos das camadas obtidas para um mesmo tratamento em substratos diferentes, uma vez que a dureza das camadas, e portanto sua resistência ao desgaste, independe neste caso, do tipo de substrato. As camadas de carboneto de nióbio, com as menores durezas dentre as camadas produzidas, apresentaram menor resistência ao desgaste. Embora as camadas de carboneto de nióbio-vanádio apresentem dureza superior às de carboneto de vanádio, não houve diferença significativa dos volumes removidos, o que decorre, possivelmente, da maior fragilidade da camada produzida pelo tratamento 8Nb-8V.

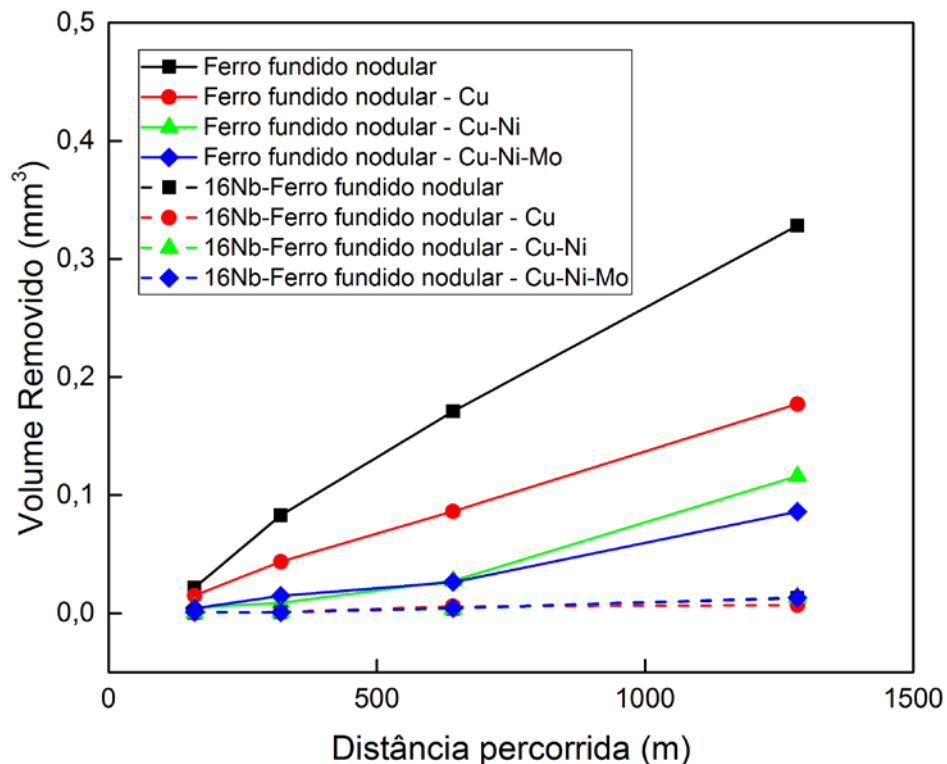


Figura 43 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 16Nb.

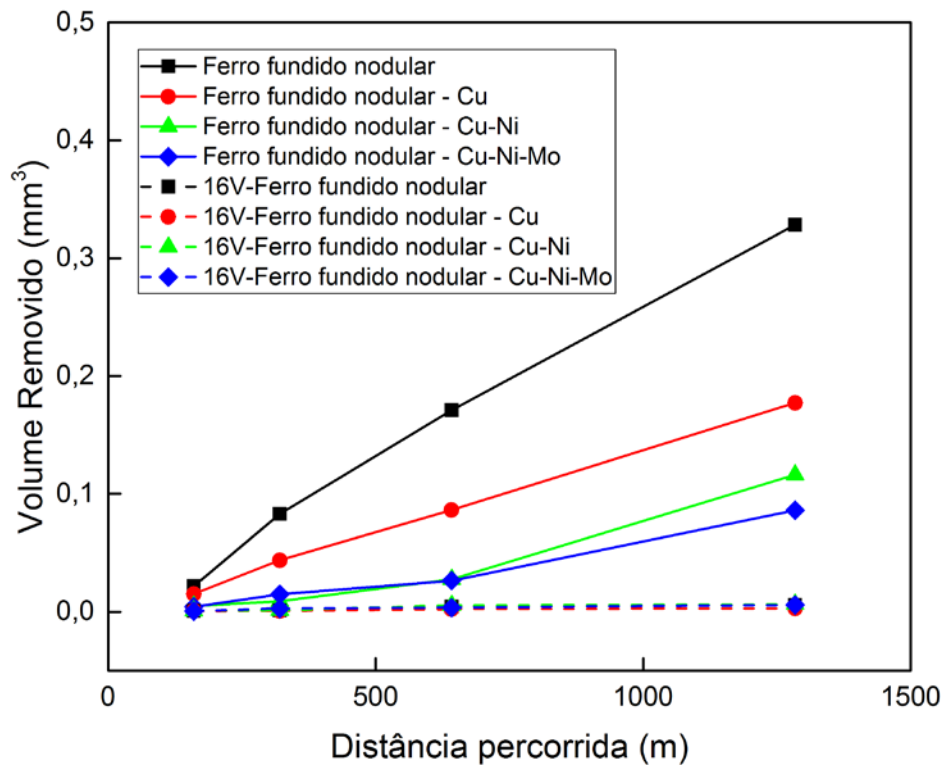


Figura 44 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 16V.

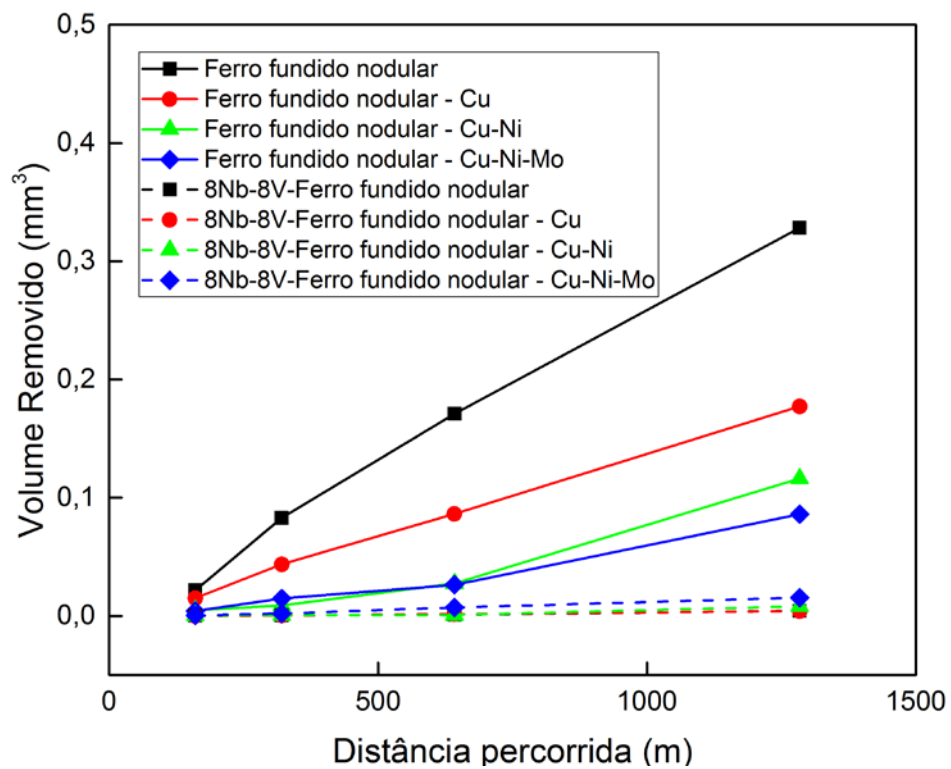


Figura 45 - Gráfico de volume removido em função da distância percorrida, tratamento 8Nb-8V.

#### 4.4 Corrosão

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras são mostradas na Figura 46, de acordo com o tipo de substrato. As camadas de carbonetos produzidas apresentaram melhores resultados quanto à corrosão comparadas aos substratos, tanto pelo deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, quanto pela passivação do material. No entanto, as correntes de corrosão apresentaram valores semelhantes para os materiais com ou sem camada. Os valores de corrente e potencial de corrosão são apresentados na Tabela 4. A melhora dos resultados de corrosão decorre da formação de uma camada espessa e contínua de carbonetos com elevada estabilidade química. O mesmo comportamento foi observado em outros estudos.<sup>30,39</sup>

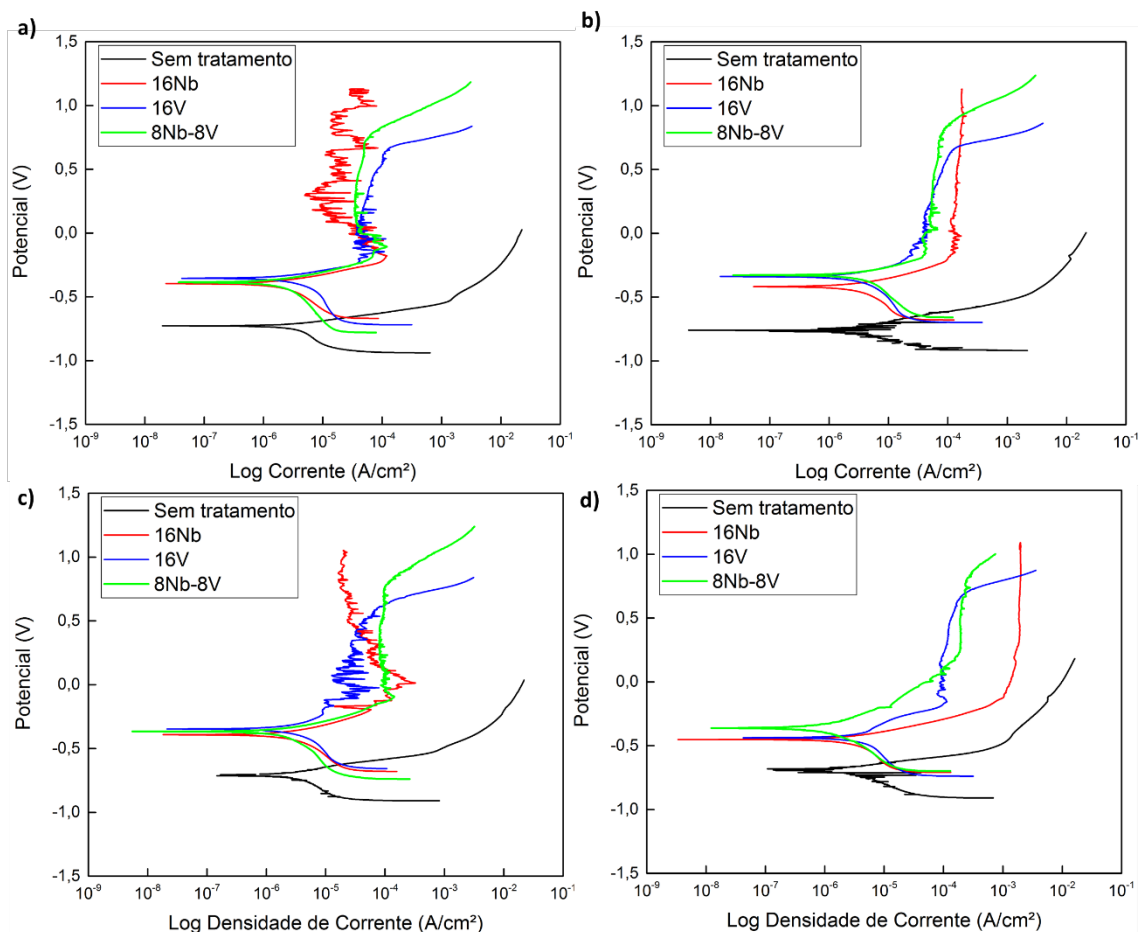


Figura 46 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos de ferro fundido nodular: a) sem elementos de liga, b) ligado com cobre, c) ligado com cobre e níquel e d) ligado com cobre, níquel e molibdênio.

Tabela 4 - Potencial e corrente de corrosão para os ferros fundido nodulares com ou sem tratamento TRD.

<b>Material</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Potencial de corrosão (V)</b>	<b>Corrente de corrosão (<math>10^{-6}A.cm^{-2}</math>)</b>
<b>Ferro fundido nodular sem elementos de liga</b>	Sem tratamento	-0,728	3,035
	16Nb	-0,386	2,051
	16V	-0,354	3,356
	8Nb-8V	-0,385	2,406
<b>Ferro fundido nodular ligado com cobre</b>	Sem tratamento	-0,760	3,860
	16Nb	-0,439	3,541
	16V	-0,339	4,099
	8Nb-8V	-0,328	3,563
<b>Ferro fundido nodular ligado com cobre e níquel</b>	Sem tratamento	-0,706	3,765
	16Nb	-0,384	3,070
	16V	-0,347	3,908
	8Nb-8V	-0,366	2,097
<b>Ferro fundido nodular ligado com cobre, níquel e molibdênio</b>	Sem tratamento	-0,698	4,018
	16Nb	-0,449	3,035
	16V	-0,437	3,236
	8Nb-8V	-0,362	1,124

## 5 CONCLUSÕES

O tratamento termorreativo de difusão produziu camadas uniformes de carbonetos de nióbio, vanádio ou mistos nos ferros fundidos nodulares utilizados como substrato.

A mistura de nióbio e vanádio como EFC proporcionou a formação de camadas mistas constituídas de carboneto ternário de nióbio-vanádio e carboneto simples de nióbio. Essas camadas apresentaram maior dureza dentre todas as produzidas.

Os melhores resultados de adesão das camadas foram obtidos para as camadas produzidas sobre substratos de maiores durezas.

A produção de camadas melhorou significativamente as resistências ao desgaste de todas as ligas estudadas, o que decorre de suas elevadas durezas. Dentre as camadas, as de carboneto de vanádio apresentaram as melhores resistências ao desgaste, seguidas pelas camadas de carbonetos ternários e as de carboneto de nióbio,

Em relação a resistência à corrosão, todas as camadas apresentaram melhora em relação aos substratos, com menor tendência a corrosão (potenciais mais positivos) e passivando o material.



## REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR METALS (1991). *Metals handbook*. Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys, v.4, 1991
2. PODGORNIK, B. et al. Improvement of ductile iron wear resistance through local surface reinforcement. *Wear*, v. 274, p. 267-273, 2012.
3. MARTINS, R.; SEABRA, J.; MAGALHAES, L. Austempered ductile iron (ADI) gears: Power loss, pitting and micropitting. *Wear*, v. 264, n. 9, p. 838-849, 2008.
4. PUTATUNDA, S. K. Development of austempered ductile cast iron (ADI) with simultaneous high yield strength and fracture toughness by a novel two-step austempering process. *Materials Science and Engineering: A*, v. 315, n. 1, p. 70-80, 2001.
5. ZHANG, N. et al. Wear and friction behavior of austempered ductile iron as railway wheel material. *Materials & Design*, v. 89, p. 815-822, 2016.
6. WATSON, S. W.; MADSEN, B. W.; CRAMER, S. D. Wear-corrosion study of white cast irons. *Wear*, v. 181, p. 469-475, 1995.
7. ELLIOTT, R. *Cast iron technology*. Butterworth-Heinemann, 1988.
8. ANGUS, H. T. *Cast iron: physical and engineering properties*. Elsevier, 2013.
9. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. Casting, v.15, 1988.
10. SANTOS, A. B. de S.; CASTELO BRANCO, C. H. *Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares*. São Paulo: Institutos de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo IPT, 1989.
11. SYN, C. K.; LESUER, D. R.; SHERBY, O. D. Tensile properties of a thermomechanically processed ductile iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, n. 5, p. 1213-1218, 1997.
12. DI COCCO, V. et al. Graphite nodules and fatigue crack propagation micromechanisms in a ferritic ductile cast iron. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, v. 36, n. 9, p. 893-902, 2013.
13. GUESSER, W. L.; HILÁRIO, D. G. *Ferros fundidos nodulares perlíticos*. *Fundição e Serviços*, v. 11, n. 95, p. 46-55, 2000.
14. GARIN, J. L.; MANNHEIM, R. L. Strain-induced martensite in ADI alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143, p. 347-351, 2003.
15. DI COCCO, V.; IACOVIELLO, F.; CAVALLINI, M. Damaging micromechanisms characterization of a ferritic ductile cast iron. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 77, n. 11, p. 2016-2023, 2010.

16. RADZIKOWSKA, J. M. Effect of specimen preparation on evaluation of cast iron microstructures. *Materials characterization*, v. 54, n. 4, p. 287-304, 2005.
17. TRUDEL, A.; GAGNE, M. Effect of composition and heat treatment parameters on the characteristics of austempered ductile irons. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 36, n. 5, p. 289-298, 1997.
18. LEFEVRE, J.; HAYRYNEN, K. L. Austempered materials for powertrain applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 22, n. 7, p. 1914-1922, 2013.
19. PUTATUNDA, S. K. et al. Development of austenite free ADI (austempered ductile cast iron). *Materials Science and Engineering: A*, v. 435, p. 112-122, 2006.
20. PUTATUNDA, S. K.; GADICHERLA, P.K. Effect of austempering time on mechanical properties of a low manganese austempered ductile iron. *Journal of materials engineering and performance*, v. 9, n. 2, p. 193-203, 2000.
21. GUO, X. L. et al. Characterization of microstructural morphology of austempered ductile iron by electron microscopy. *Microscopy research and technique*, v. 40, n. 4, p. 336-340, 1998.
22. HAMID ALI, A. S.; ELLIOTT, R. Austempering of an Mn–Mo–Cu alloyed ductile iron Part 1–Austempering kinetics and processing window. *Materials science and technology*, v. 12, n. 8, p. 679-690, 1996.
23. ROUNS, T. N.; RUNDMAN, K. B.; MOORE, D. M. On the Structure and Properties of Austempered Ductile Cast Iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, v. 92, p. 815-840, 1984.
24. JOHANSSON, M. Austenitic-bainitic ductile iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, v. 85, 1977.
25. MATTAR, A. R. et al. Influence of alloying elements Cu, Ni and Mo on mechanical properties and austemperability of austempered ductile iron. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, v. 5, n. 2, p. 78-82, 2011.
26. BATRA, U.; RAY, S.; PRABHAKAR, S. R. The influence of Nickel and Copper on the Austempering of Ductile iron. *Journal of materials Engineering and Performance*, v. 13, n. 1, p. 64-68, 2004.
27. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. Heat-treating, v.4, 1991.
28. ARAI, T. Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan. *Journal of Heat Treating*, v. 1, n. 2, p. 15-22, 1979.
29. ARAI, T. et al. Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems. *Journal of materials engineering*, v. 9, n. 2, p. 183-189, 1987.



30. ORJUELAG, A.; RINCÓN, R.; OLAYA, J. J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 259, p. 667-675, 2014.
31. FAN, X. S. et al. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 2, p. 641-646, 2010.
32. BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 286, p. 319-326, 2016.
33. ARAI, T.; MORIYAMA, S. Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt bath immersion coating process. *Thin Solid Films*, v. 259, n. 2, p. 174-180, 1995.
34. SEN, U. Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique. *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 1, p. 189-194, 2004.
35. AZIZI, M.; SOLTANIEH, M. Kinetic study of niobium carbide coating formation on AISI L2 steel using thermo-reactive deposition technique. *IJE Transactions B*, v. 23, n. 1, p. 77-85, 2010.
36. OLIVEIRA, C. K. N.; BENASSI, C. L.; CASTELETTI, L. C. Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment. *Surface and coatings technology*, v. 201, n. 3, p. 1880-1885, 2006.
37. OLIVEIRA, C. K. N.; RIOFANO, RM MUÑOZ; CASTELETTI, L. C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. *Surface and coatings technology*, v. 200, n. 16, p. 5140-5144, 2006.
38. CASTILLEJO, F. E.; OLAYA, J. J.; ARROYO-OSORIO, J. M. Nb–Cr complex carbide coatings on AISI D2 steel produced by the TRD process. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 37, n. 1, p. 87-92, 2015.
39. CASTILLEJO, F. E. et al. Electrochemical and wear behavior of niobium-vanadium carbide coatings produced on AISI H13 tool steel through thermo-reactive deposition/diffusion. *INGENIARE-Revista Chilena de Ingeniería*, v. 24, n. 2, 2016.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM 40-15: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
41. BLAU, P. J. Fifty years of research on the wear of metals. *Tribology International*, v. 30, n. 5, p. 321-331, 1997.

42. ZUM-GAHR, K. H. *Microstructure and wear of materials*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
43. EYRE, T. S. Wear characteristics of metals. *Tribology International*, v. 9, n. 5, p. 203-212, 1976.
44. ÖZMEN, Y. Micromechanical Approach to Wear Mechanisms. *Journal of Engineering Sciences*, v.1, p. 145-152, 1995.
45. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 50320: *Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste*. Metalurgia e Materiais, v. 53, p. 619-622, 1997.
46. SEN, U. Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels. *Materials & design*, v. 26, n. 2, p. 167-174, 2005.
47. BUDINSKI, Kenneth G. *Guide to friction, wear and erosion testing*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.
48. STACHOWIAK, G.; BATCHELOR, A. W. *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann, 2013.
49. SIKORSKI, M. E. The adhesion of metals and factors that influence it. *Wear*, v. 7, n. 2, p. 144-162, 1964.
50. REVIE, R. W. *Corrosion and corrosion control*. John Wiley & Sons, 2008.
51. GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, 1996.
52. AHMAD, Z. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Butterworth-Heinemann, 2006.
53. AMERICAN SOCIETY FOR METALS (1991). *Metals handbook*. Corrosion: Fundamentals, Testing, and v.13 A, 2003
54. KELLY, R. G. et al. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press, 2002.
55. STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international, 2000.
56. SAKKA, S; KOZUKA, H.; ALMEIDA, M. R. *Handbook of sol-gel science and technology processing characterization and applications*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005. 3v.
57. WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.
58. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G3-14*, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014

59. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM A897/A897M*. Standard specification for austempered ductile iron castings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
60. VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE NORMEN, *VDI 3198*, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
61. VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of materials processing technology*, v. 143, p. 481-485, 2003.
62. KAYALI, Y.; TAKTAK, S. Characterization and Rockwell-C adhesion properties of chromium-based borided steels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 29, n. 19, p. 2065-2075, 2015.
63. FERNANDES, F. A. P. et al. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 279, p. 112-117, 2015.
64. TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. Three-body abrasive wear testing of soft materials. *Wear*, v. 233, p. 209-221, 1999.
65. TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear*, v. 225, p. 205-214, 1999.
66. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G102-89*: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
67. BOUDOT, A. et al. The role of manganese and copper in the eutectoid transformation of spheroidal graphite cast iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, n. 10, p. 2015-2025, 1997.
68. WORRELL, W. L.; CHIPMAN, J. The Free Energies of Formation of the Vanadium, Niobium, and Tantalum Carbides. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 68, n. 4, p. 860-866, 1964.
69. KAYALI, Y.; YALCIN, Y.; TAKTAK, Ş. Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron. *Materials & Design*, v. 32, n. 8, p. 4295-4303, 2011.
70. VENUGOPALAN, D. A kinetic model of the  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Gr}$  eutectoid transformation in spheroidal graphite cast irons. *Metallurgical Transactions A*, v. 21, n. 3, p. 913-918, 1990.
71. NAKAMURA, K.; YASHIMA, M. Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M= V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study. *Materials Science and Engineering: B*, v. 148, n. 1, p. 69-72, 2008.

72. NORTON, J. T.; MOWRY, A. L. Solubility relationships of the refractory monocarbides. *TRANSACTIONS OF THE AMERICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGICAL ENGINEERS*, v. 185, n. 2, p. 133-136, 1949.

73. CHICCO, B.; BORBIDGE, W. E.; SUMMERVILLE, E. Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings. *Materials Science and Engineering: A*, v. 266, n. 1, p. 62-72, 1999.

74. AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 10, p. 2465-2470, 2008.

75. HEINKE, W. et al. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. *Thin solid films*, v. 270, n. 1, p. 431-438, 1995.