

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

FERNANDO GRAZZIOTIN

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DOS BANHOS COMPOSTOS POR ALUMÍNIO E
BORATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE BORETAÇÃO LÍQUIDA EM AÇO
0,4%C**

Feliz
2023

FERNANDO GRAZZIOTIN

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DOS BANHOS COMPOSTOS POR ALUMÍNIO E
BORATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE BORETAÇÃO LÍQUIDA EM AÇO
0,4%C**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientadora: Cíntia Gabriely Zimmer

FELIZ

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G785e Grazziotin, Fernando

Estudo da composição dos banhos compostos por alumínio e borato de sódio no processo de boretação líquida em aço 0,4%C / Fernando Grazziotin ; Cíntia Gabriely Zimmer. – Feliz, 2023.

59 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Feliz, 2023.

1. Ciência dos materiais. 2. Tratamento termoquímico - Boretação. 4. Borato de sódio. 4. Metais - Testes. I. Zimmer, Cíntia Gabriely. II. Título.

CDU 678.741

FERNANDO GRAZZIOTIN

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DOS BANHOS COMPOSTOS POR ALUMÍNIO E
BORATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE BORETAÇÃO LÍQUIDA EM AÇO
0,4%C**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Daniela Lupinacci Villanova - IFRS

Prof. Dr. Juliano Cantarelli Toniolo - IFRS

Prof. Dra. Camila dos Santos Torres - UFSM

Orientadora: Prof. Dra. Cíntia Gabriely Zimmer - IFRS

Apresentado e aprovado em: 03 de julho de 2023.

Local da defesa: Feliz - RS

“Deus não joga dados com o universo.”

Albert Einstein

RESUMO

A boretação se destaca em relação aos demais tratamentos termoquímicos principalmente pela obtenção de elevados índices de dureza, resistência ao desgaste e corrosão. Apesar dessas características significantes, esse processamento ainda é pouco utilizado comercialmente no Brasil. Com a realização deste trabalho é possível verificar alguns métodos existentes para realização do processo de boretação líquida. Utilizando fontes de boro distintas, pode-se observar os resultados obtidos de dureza, espessura, formato e fases presentes na camada para as diferentes composições estudadas. Durante a realização desse estudo foram utilizadas amostras de aço SAE 1040. Foram testados banhos compostos por 85% de borato de sódio e 15% de alumínio, além de 70% de borato de sódio e 30% de alumínio, considerando os valores em massa. Os reagentes portadores de boro utilizados para as análises foram borato de sódio anidro ($B_4Na_2O_7$) para análise (PA), borato de sódio hidratado ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$) para análise (PA) e borato de sódio hidratado ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$) comercial. As amostras foram submetidas a temperatura de 950°C durante um período de quatro horas em forno mufla. Após a realização dos tratamentos, as amostras foram sujeitas a testes de dureza, metalografia e microscópio eletrônico de varredura (MEV) para caracterização dos resultados. Através dos resultados finais, ficou evidente que a composição do banho com 30% de alumínio obteve resultados mais significativos em comparação ao banho que utilizou 15% de alumínio. A formação da camada característica dente de serra e também a elevada dureza foram constatadas nos banhos com 70% de borato de sódio e 30% de alumínio. Também foi evidenciada formação de camada bifásica e com espessura de até 136 μm . De modo geral, pode-se verificar que a amostra cujo banho composto por borato de sódio hidratado PA resultou em propriedades mais consistentes.

Palavras-chave: Tratamento termoquímico. Borato de sódio. Dureza. Boretação.

ABSTRACT

Boriding stands out in relation to other thermochemical treatments, mainly for obtaining high levels of hardness, resistance to wear and corrosion. Despite these significant characteristics, this processing is still little used commercially in Brazil. With the accomplishment of this work it is possible to verify some existing methods for carrying out the process of liquid boriding. Using different sources of boron, one can observe the results obtained for hardness, thickness, shape and phases present in the layer for the different studied compositions. During this study, SAE 1040 steel samples were used. Baths composed of 85% sodium borate and 15% aluminum, in addition to 70% sodium borate and 30% aluminum, considering the mass values, were tested. The boron-bearing reagents used for the analyzes were anhydrous sodium borate ($B_4Na_2O_7$) for analysis (PA), hydrated sodium borate ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$) for analysis (PA) and commercial hydrated sodium borate ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$). The samples were subjected to a temperature of 950°C for a period of four hours in a muffle furnace. After carrying out the treatments, the samples were subjected to hardness tests, metallography and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the results. Through the final results, it was evident that the composition of the bath with 30% aluminum obtained more significant results compared to the bath that used 15% aluminum. The formation of the characteristic sawtooth layer and also the high hardness were observed in the baths with 70% sodium borate and 30% aluminum. Biphasic layer formation with a thickness of up to 136 μm was also evidenced. In general, it can be seen that the sample whose bath composed of hydrated sodium borate PA resulted in more consistent properties

Keywords: Thermochemical treatment. Sodium borate. Hardness. Boriding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tratamentos superficiais e suas durezas.....	12
Figura 2 - Diagrama Ferro - Boro.....	13
Figura 3 - Relação temperatura vs tempo na Boretção.....	18
Figura 4 - Desenho esquemático para preparação da amostra.....	21
Figura 5 - Estágios do crescimento da camada.....	25
Figura 6 - Preparação do banho.....	30
Figura 7 - Perfil 1 da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio).	33
Figura 8 - Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio).	34
Figura 9 - Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio).	35
Figura 10 - Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)...	36
Figura 11 - Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)...	36
Figura 12 - Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio).	37
Figura 13 - Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio).	38
Figura 14 - Fases da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio).....	39
Figura 15 - Fases da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio).....	40
Figura 16 - Fases da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio). ...	41
Figura 17 - Fases da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio).	42
Figura 18 - Espessura da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio).....	43
Figura 19 - Espessura da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio).....	44
Figura 20 - Espessura da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio).....	45
Figura 21 - Espessura da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio).....	46
Figura 22 - Perfil de microdureza (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio).....	47
Figura 23 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio).....	47
Figura 24 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio).....	48
Figura 25 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio).....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TRD – Tratamento termorreativo por deposição e difusão

CVD – Deposição química de vapor

PVD – Deposição física de vapor

PA – Para análise, alto grau de pureza

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	8
1.2 OBJETIVOS	10
1.2.1 Objetivo geral	10
1.2.2 Objetivos específicos	10
1.3 ABRANGÊNCIA E LIMITES DO TRABALHO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	11
2.2 CONCEITOS SOBRE BORETAÇÃO	11
2.3 PROCESSO DE BORETAÇÃO.....	13
2.4 FORMAÇÃO DA CAMADA	15
2.4.1 Fases presentes na camada	17
2.5 FORMAS DE BORETAÇÃO.....	19
2.5.1 Gasosa	19
2.5.2 Sólida	20
2.5.3 Líquida	21
2.6 PARÂMETROS DO PROCESSO.....	22
2.7 CRESCIMENTO DA CAMADA.....	23
2.8 BORATO DE SÓDIO.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 MATERIAIS	28
3.2 MÉTODO.....	28
3.2.1 Preparação do banho	29
3.2.2 Preparação das amostras	29
3.2.3 Banho termoquímico	30
3.2.4 Ensaio metalográfico	31
3.2.5 Ensaio de dureza Vickers	31

3.2.6 Ensaio em microscópio eletrônico de varredura (MEV)	31
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	33
4.1 PERFIL DA CAMADA.....	33
4.2 FASES DA CAMADA	38
4.3 ESPESSURA DA CAMADA	42
4.4 DUREZA DA CAMADA	46
5 CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial visa cada vez mais o aperfeiçoamento de seus materiais com o intuito de conseguir as melhores condições para o processo produtivo. A condição ideal é ter os materiais com as melhores propriedades para exercer a função desejada, com o menor custo de fabricação e de manutenção.

A engenharia de materiais com foco em tratamentos superficiais é o campo responsável pela alteração e preparação de superfícies, a fim de otimizar as propriedades das amostras para que possam desempenhar as funções com maior eficiência. Isso sem alterar drasticamente as dimensões da peça (FREIRE, 2012).

Existem diversas maneiras de tratar superficialmente uma peça. Pode-se citar a nitretação, cementação e a boretação, que são procedimentos com custo-benefício atrativo. O objetivo de submeter uma peça convencional a um tratamento superficial é para melhorar algumas propriedades mecânicas na superfície do componente, sem alterar seu núcleo.

Logo, adquirir uma superfície com dureza elevada, alta resistência ao desgaste e à corrosão provenientes de um aço com baixo/médio teor de carbono amplamente utilizado e com custo acessível acaba por tornar-se um procedimento atrativo economicamente para a indústria.

Dentre os processos citados acima, destaca-se a boretação, por tratar-se de um método que pode ser aplicado em diversos materiais ferrosos e não ferrosos, além de proporcionar aumento da dureza superficial, resistência a corrosão e resistência ao desgaste, entre outros.

O processo de boretação consiste basicamente em submeter o componente a um meio rico em boro, cuja difusão do boro no metal ocorre a altas temperaturas e durante uma determinada faixa de tempo. Esse processo pode ser realizado através dos meios sólido, líquido ou gasoso.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

Atualmente os estudos realizados sobre o tratamento termoquímico da boretação vêm evoluindo consideravelmente. Novas formulações de banhos são testadas constantemente, diversos substratos são submetidos ao tratamento, assim

como as diferentes condições e parametrizações utilizadas na realização dos testes (OLIVEIRA, 2020; MORON, 2020).

O borato de sódio é considerado uma fonte doadora de boro utilizada em larga escala para o tratamento de boretação (KUL, 2020). Não existe um estudo comparativo entre os diversos boratos de sódio existentes no mercado. Esse trabalho possui um caráter inovador destacado pela realização de um comparativo entre as variações disponíveis do borato de sódio e a influência de cada uma delas no resultado final do tratamento.

O incremento nas propriedades do aço estudado deverá ocorrer de forma atrativa economicamente, sendo viável comparado à aquisição de materiais nobres. Também deve ser priorizado o tratamento em formato menos agressivo ao meio ambiente.

Esse estudo abre oportunidades para que novos projetos deste segmento sejam desenvolvidos ou, até mesmo, que situações semelhantes às abordadas nesse trabalho possam ser reaplicadas em outras ocasiões. Realizando variações nos parâmetros utilizados e modificando-os é possível que o resultado final seja ajustado conforme a demanda desejada.

A realização desse trabalho também é importante para instigar a evolução e maior utilização comercial do processo de boretação, pois trata-se de um método eficiente, porém não muito difundido comercialmente na região de realização desse trabalho.

Muito se fala em boretação, aumento da dureza e melhora nas propriedades superficiais dos aços (TRIANI, 2020). Porém não existem olhares para o detalhamento e para as especificações técnicas dos materiais utilizados nesse processo.

Com a realização desse estudo, será possível a obtenção de um maior entendimento do comportamento do processo de boretação em relação às mudanças nos componentes do banho. Diversas composições de banhos já foram descobertas, porém variações de componentes em uma mesma composição de banho ainda não foi um campo estudado, o que abre muitas portas para aperfeiçoamento, detalhamento e assertividade do tratamento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Esse estudo teve como objetivo caracterizar o tratamento termoquímico de boretação utilizando as variações do meio doador de boro, borato de sódio, e as variações da composição dos banhos compostos por alumínio em um aço com 0,4% de carbono.

1.2.2 Objetivos específicos

- Testar os banhos com diferentes boratos de sódio disponíveis no mercado.
- Avaliar a influência do tipo do reagente borato de sódio empregado no banho na formação da camada de boreto.
- Realizar um estudo comparativo entre as diferentes camadas através de testes de perfil de dureza.
- Avaliar a morfologia característica, a espessura e as fases formadas por meio de metalografias e análise em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

1.3 ABRANGÊNCIA E LIMITES DO TRABALHO

Esse trabalho pretendeu dar mais visibilidade para o processo termoquímico de boretação, que é um tratamento pouco difundido e pouco comercializado. É um tema que possui grande potencial, visto que o interesse no assunto vem aumentando ao longo dos anos.

Esse estudo limitou-se a ensaios do tratamento de boretação líquida, em aço 0,4%C. Demais aços e tratamentos termoquímicos serão citados através de referencial teórico.

Não foi localizada nenhuma empresa no Brasil especializada em tratamentos superficiais que realizasse a boretação de forma comercial para fins de comparação. Os dados obtidos para realização desse estudo foram extraídos de referencial teórico e ensaios laboratoriais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Grande parte dos componentes de máquinas utilizados atualmente operam sob severas condições envolvendo desgaste abrasivo e adesivo, erosão por partículas sólidas, corrosão e oxidação que podem comprometer sua durabilidade e performance (KARTAL *et al.*, 2010).

Os tratamentos termoquímicos são processos os quais há difusão de algum elemento químico na superfície do substrato. Dentre os elementos mais utilizados nos metais, pode-se citar o carbono, nitrogênio e boro (GUTIERREZ-NODA *et al.*, 2019; PRINCE *et al.*, 2018).

Essa difusão normalmente é realizada à altas temperaturas. O objetivo principal dos tratamentos termoquímicos é melhorar as propriedades de dureza, resistência ao desgaste e corrosão na superfície do material (OULADSAAD; ALLAQUI; DAAS, 2019; SUN *et al.*, 2019). Os tratamentos termoquímicos mais convencionais são a cementação, nitretação e boretação.

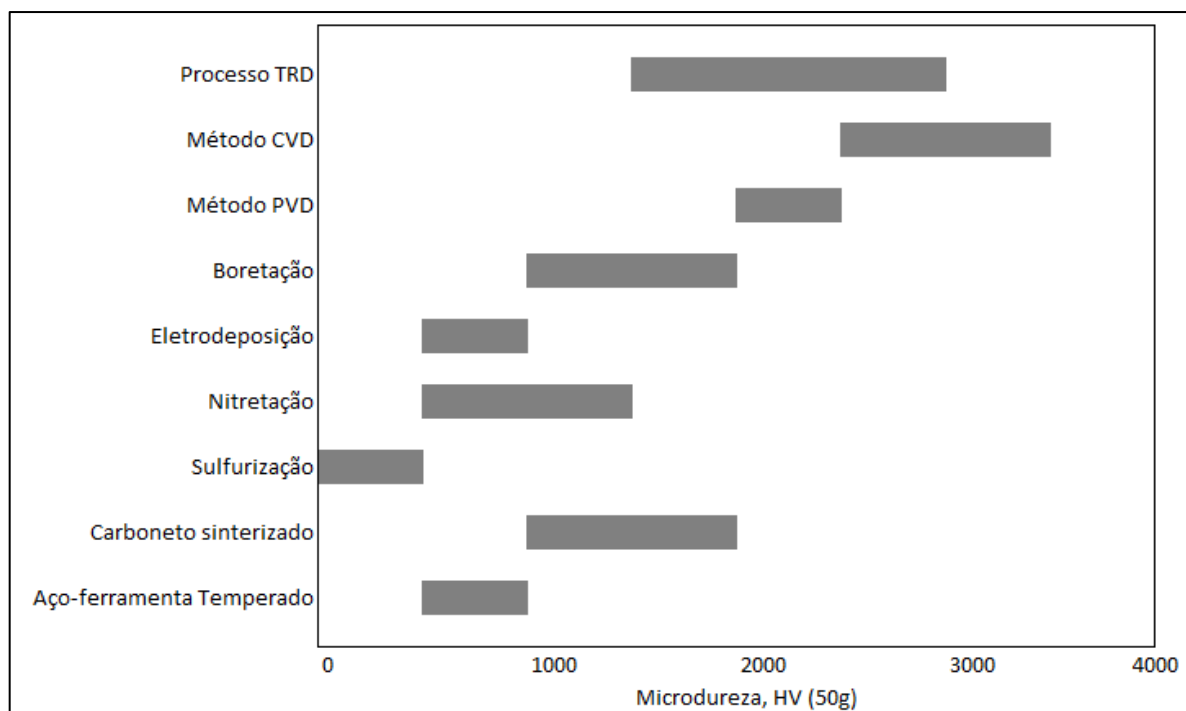
2.2 CONCEITOS SOBRE BORETAÇÃO

O tratamento de boretação tem como principal característica a produção de camadas com durezas superficiais elevadas, altas resistências ao desgaste e baixos coeficientes de atrito (CASTELETTI; LOMBARDI; TOTTEN, 2013; CASTELETTI *et al.*, 2009). Essa formação da camada ocorre para ligas ferrosas e não ferrosas (CAMPOS-SILVA *et al.* 2010).

A vantagem mais relevante da boretação em relação a outros processos termoquímicos é a obtenção de índices de dureza mais elevados comparado aos demais (KUL *et al.*, 2020). Outra característica muito importante é que a boretação mantém a dureza obtida, mesmo após sofrer outro tratamento térmico ou termoquímico adicional (BICAN *et al.*, 2019; DE OLIVEIRA *et al.*, 2020; TÜRKMEN; YALAMAÇ; KEDDAM, 2019).

Através da Figura 1, pode-se verificar uma variedade de tratamentos superficiais, juntamente com seus respectivos índices médios de dureza superficial.

Figura 1 – Tratamentos superficiais e suas durezas



Fonte: Adaptado de SINHA, 1991.

Para a linha automotiva, a boretação pode ser usada como um revestimento multifuncional em engrenagens de aço, válvulas, pistões, discos, parafusos, bicos, unidades de engrenagens e bombas (PETROVA; SUWATTANANONT, 2007). A baixa tendência de soldagem a frio também é uma característica oriunda das superfícies boretadas, sendo adequadas para ferramentas usadas no forjamento a frio de metais como alumínio e cobre (DAVIS, 2002).

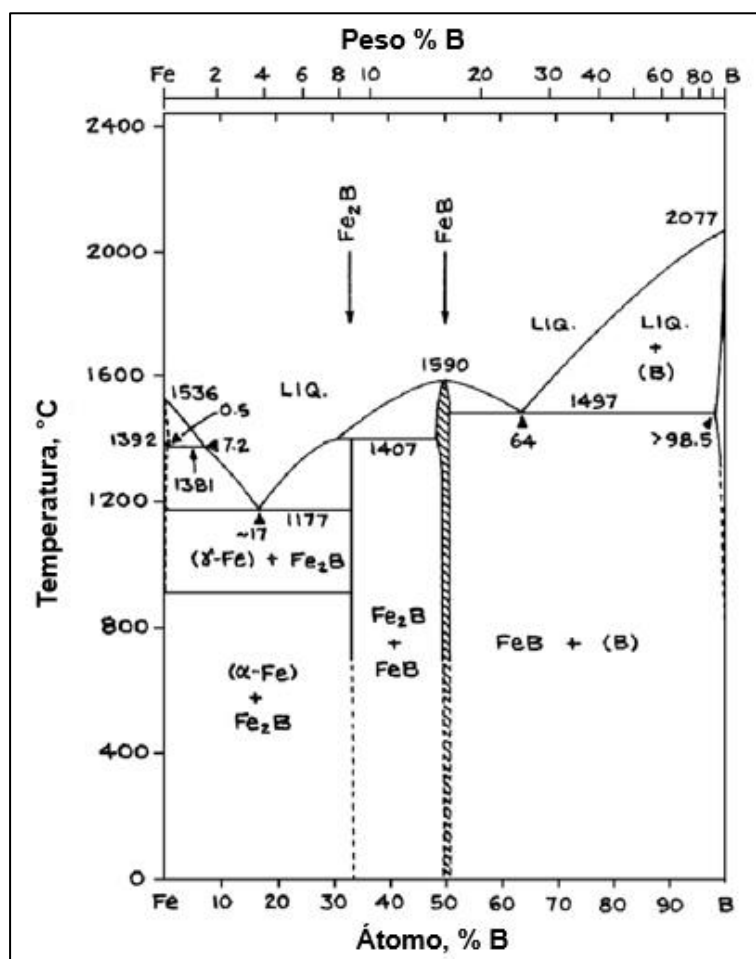
O tratamento termoquímico de boretação também possui maior eficiência em termos de resistência ao desgaste por abrasão quando comparado com outros tratamentos termoquímicos como a cementação e a nitretação (GARCIA-BUSTOS, 2013).

A forte ligação iônica presente nos boretos é responsável pelos elevados índices do ponto de fusão, módulo de elasticidade e dureza (SEM; SEM; BINDAL, 2006). Boretos normalmente possuem baixa energia livre de formação, o que lhes trás estabilidade térmica e química (ASM INTERNATIONAL, 1991).

2.3 PROCESSO DE BORETAÇÃO

O processo de boretação consiste em aquecer o aço durante um determinado período. Nesse intervalo de tempo, a amostra se mantém em contato com um agente boretante, objetivando a formação de boretos de ferro (Fe_2B e FeB) na superfície do aço. Esse comportamento é demonstrado no diagrama Fe-B (Figura 2), onde a difusão do boro no retículo cristalino de ligas ferrosas leva a formação de boretos ferrosos, como FeB (16,23 %p B, ortorrômbica) e Fe_2B (8,83 %p B, tetragonal) (ALLAOUI *et al.*, 2006).

Figura 2 – Diagrama Ferro - Boro



Fonte: Adaptado de ALLAOUI *et al.*, 2006

A dureza atingida através desse processo termoquímico pode alcançar os valores entre 1600 e 2100 HV (KULKA, 2019; ŞAHIN, 2009). As faixas de tempo mais comumente aplicadas para o tratamento de boretação encontram-se entre 1 e 12

horas. Durante esse período a amostra permanece em contato com o agente boretante para que ocorra a difusão (KAYALI, 2015).

A espessura da camada pode variar entre 10 a 380 μm , dependendo dos parâmetros do tratamento como tempo e temperatura, e também da presença de elementos de liga no substrato (OLIVEIRA, 2006; OZBEK; BINDAL, 2002). De modo geral os aços boretados exibem alta dureza, alta resistência ao desgaste e melhora na resistência à corrosão (TAKTAK, 2007).

A rugosidade superficial do aço substrato também é um fator impactante no processo de boretação. Foram avaliadas duas condições opostas na rugosidade do aço AISI 1020 (SAHIN, 2009), uma com rugosidade alta e outra com rugosidade baixa. Para a amostra que apresentava baixa rugosidade antes do tratamento, foi verificado um aumento da mesma após a boretação. Isto foi atribuído à presença dos cristais de boretos de ferro formados na superfície. Todavia, para as amostras com rugosidade alta, houve uma diminuição no valor da rugosidade após o tratamento. Os cristais da fase de boretos preenchem os vales provenientes da rugosidade mais elevada.

Os átomos de boro, por possuírem um tamanho pequeno, difundem-se com maior facilidade em uma grande variedade de materiais. Metais ferrosos, ligas de níquel e cobalto, ligas refratárias, ligas de titânio e materiais sinterizados são alguns exemplos (ATIK, 2003).

A boretação é considerada um tratamento termoquímico cujas temperaturas de aquecimento variam entre 700 e 1000°C e há uma grande gama de possibilidades de metais que podem ser submetidos ao tratamento (USLU *et al.*, 2007). A presença de grande quantidade de carbono ou elementos de liga na amostra acaba influenciando diretamente no avanço da camada boretada, já que a difusão do boro no substrato é comprometida pela presença desses elementos na composição (SELÇUK; IPEK; KARAMIŞ, 2003). Assim como o processo de boretação pode ser efetuado em diferentes materiais, também há diversas variações de banhos que podem ser realizados para obtenção da camada (GÖK *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2015; KUSMANOV *et al.*, 2016).

Como linha promissora para o desenvolvimento da técnica de boretação está a formação de camadas de boretos de múltiplos elementos ou camadas compósitas (PERTEK e KULKA, 2002).

2.4 FORMAÇÃO DA CAMADA

O processo de formação da camada de boreto é baseado na difusão do boro através da rede do substrato. A concentração de boro no banho (potencial de boro), temperatura de tratamento e composição química do substrato são fatores determinantes da taxa de crescimento e composição química da camada formada. Temperatura e tempo de tratamento mais elevados, assim como maior potencial de boretação, produzem camadas mais espessas (OZBEK; BINDAL, 2002, MATIAŠOVSKÝ *et al.*, 1988).

Em aços com baixo teor de carbono, aço baixa liga e em ferro puro é característica a formação de camada com morfologia conhecida como “dente de serra”. As propriedades mecânicas das ligas boretadas dependem da composição química e estrutura da camada de boretos. Teores de carbono e/ou de elementos de liga mais elevados tendem a dificultar a formação da camada de boretos, podendo causar uma barreira na difusão do boro resultando em camadas de pequenas espessuras (SINHA, 1991; OLIVEIRA, 2006).

O carbono não se dissolve de forma considerável na camada de boreto e também não se difunde através dela. Na boretação, o carbono é forçado a difundir em direção à matriz e forma juntamente com o boro, o composto Borocementita $Fe_3(B, C)$ ou mais apropriadamente $Fe_3(B_{0,67}C_{0,33})$ (SINHA, 1991).

O silício e o alumínio, assim como o carbono, também são insolúveis na camada de boreto e tendem a se concentrar no perímetro da camada com o substrato (SINHA, 1991). O silício produz em alguns casos, uma camada ferrítica de dureza inferior sob a camada de boreto, criando o efeito “casca de ovo” que é a formação de uma camada de ferrita “mole” entre a camada de boreto e o substrato (SINHA, 1991; OLIVEIRA, 2006; HECK, 2010).

Com a formação da camada dupla de boretos e a da subcamada, quando carregamentos elevados são aplicados pode ocorrer a fratura da camada de boretos (KRELLING, 2012). Isso se dá pela baixa capacidade de suporte de carga do substrato quando existe o efeito “casca de ovo” (GENEL, 2006).

O cromo modifica de forma considerável as propriedades e estrutura do boreto de ferro. Quanto maior o teor de cromo, menor será a espessura da camada e acarretará na formação de uma interface desta com o substrato e também produtos

ricos em cromo. Outros elementos como molibdênio, tungstênio, manganês e vanádio também possuem o mesmo comportamento, reduzem a espessura da camada e contribuem para a construção de uma interface camada/substrato plana (SINHA, 1991; OLIVEIRA, 2006).

O cromo aumenta a quantidade da fase de FeB na camada de boreto (GLUKHOV, 1968). Também aumenta a dureza, fragilidade e produz uma camada que não é muito compacta na parte externa (BADINI, GIANOGLIO e PRADELLI, 1987; GLUKHOV, 1968). No caso do níquel, aumentando sua quantidade, a camada se torna mais fina e regularmente distribuída (BADINI, GIANOGLIO e PRADELLI, 1987).

Aços comuns ao carbono tendem a apresentar espessura da camada entre 75-80 μm e morfologia dente de serra, enquanto aços de alta resistência, que possuem maior quantidade de elementos de liga, apresentaram camada menos espessa, na faixa de 50-55 μm (PETROVA *et al.* 2007).

Com a formação da camada, os elementos que são insolúveis ao boro são “empurrados” e forçados a se difundir para o interior do substrato, ficando concentrados à frente da camada de boretos. Em um aço com pequena quantidade de carbono, obtém-se uma maior espessura de camada de boretos característica pela morfologia dente de serra e não são formados aglomerados de carbono à frente da camada de boretos.

Já para um aço com maior quantidade de carbono e outros elementos de liga, como por exemplo o SAE4340, obtém-se uma espessura de camada de boretos menor, como este aço contém maior quantidade de carbono e de outros elementos de liga, eles atuam como barreiras, dificultando a difusão dos átomos de boro, e também formam uma região escura abaixo da camada de boretos, correspondente aos elementos que foram empurrados pela camada de boretos para o interior do material. (PETROVA *et al.*, 2007).

O carbono não se dissolve na região dos boretos de forma significativa, o que forma uma camada de borocementita $Fe_3 (B_{0,67} C_{0,33})$ entre a região de boretos e a matriz (HECK, 2010). O mesmo fenômeno acontece com o silício e alumínio, que formam camadas de borossilicatos e boroaluminatos de ferro entre a região de boretos de ferro e o substrato. Essa camada possui uma dureza muito mais baixa que a da região de boretos de ferro. Ao ser submetida a uma pressão na superfície da peça, a camada de boretos de ferro penetra nessa camada intermediária, destruindo-a.

Devido a esse comportamento, aços com teores elevados de alumínio e silício não são recomendados para a boretação. (GENEL, 2006; HECK, 2010; KRELLING, 2012).

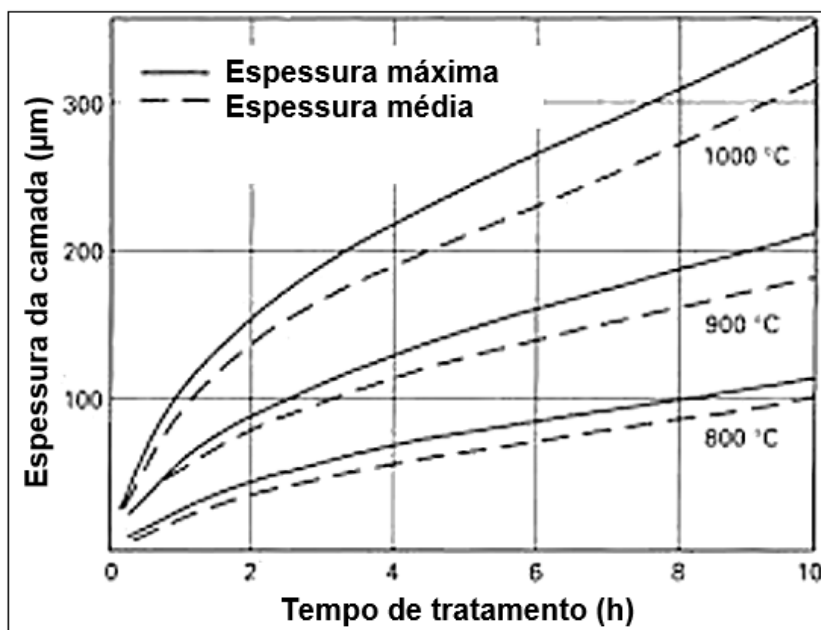
2.4.1 Fases presentes na camada

A difusão do boro no reticulado cristalino de materiais ferrosos, resulta na formação das fases de boretos de ferro (MORÓN *et al.*, 2020; OZBEK; BINDAL, 2002). A composição da fase é correspondente ao percentual em peso de boro na superfície do aço (TRIANI *et al.*, 2020). Para percentuais menores que 8,83% de boro ocorre a construção da camada monofásica composta por Fe_2B . Com percentuais entre 8,83 % e 16,23 % ocorre a criação de duas fases juntas denominada camada bifásica composta por Fe_2B e FeB ; a com percentuais acima de 16,23 % ocorre a formação da camada monofásica composta por FeB . (CAMPOS-SILVA *et al.*, 2010; ALLAOUI *et al.*, 2006).

A camada monofásica Fe_2B acaba sendo a mais desejada. A camada FeB possui grande dureza e fragilidade. Em relação a camada bifásica entre Fe_2B e FeB , a mesma é mais suscetível a trincas e descascamentos quando expostas a esforços mecânicos (CAMPOS-SILVA *et al.*, 2010).

Quando os materiais ferrosos são boretados e aquecidos na faixa de 800-1000°C por intervalo de tempo variando entre 1 e 8 h, as fases de boretos de ferro ($Fe_2B + FeB$) ou Fe_2B são formadas no material e uma camada com dureza de até 2000 HV e espessura entre 40-270 μm é criada (MERIC *et al.*, 2006). As características desta camada de boretos dependem do estado físico da fonte de boreto utilizada, temperatura de boretação, período de tratamento, e das propriedades do material boretante. Na Figura 3 pode ser visualizado o efeito da temperatura e do tempo de boretação no resultado da espessura da camada boretada. O gráfico corresponde a um tratamento realizado por via sólida, de um aço com baixo teor de carbono, com medida expressa em micrometro (μm).

Figura 3 – Relação temperatura vs tempo na Boretção



Fonte: Adaptado de SINHA ,1991

O Fe_2B se forma à medida que os átomos de boro se difundem para o interior do substrato. Os coeficientes de expansão do Fe_2B e do FeB geram tensões residuais que podem resultar na formação de fissuras na zona de interface entre $FeB - Fe_2B$, especialmente quando o componente é submetido a choque térmico e/ou mecânico (SINHA, 1991; WANG; CHUNG, 2013). Contudo, a fase Fe_2B torna-se preferível, pois é menos frágil que a FeB .

A presença de pequenas quantidades de FeB não é prejudicial, desde que não constitua uma camada contínua. Composições que minimizem a formação de camadas de FeB já foram desenvolvidas (DAVIS, 2002).

A partir do Quadro 1, pode-se verificar os diferentes comportamentos das fases FeB e Fe_2B em relação à algumas características (SINHA, 1991).

Quadro 1 – Características das Fases da Boretção

CARACTERÍSTICA	FeB	Fe_2B
Teor de boro (% em massa)	16,23	>8,83
Densidade (g/cm ³)	6,75	7,43
Coeficiente de expansão térmica entre 200 e 600°C	23	7,65
Módulo de elasticidade (GPa)	590	285-295
Microdureza (GPa)	19-21	18-20

Fonte: Adaptado de JAIN; SUNDARARAJAN,2002

O coeficiente de expansão térmica do FeB é aproximadamente três vezes maior que do Fe_2B e o módulo de elasticidade do FeB , aproximadamente o dobro em relação ao do Fe_2B , conforme pode ser comprovado no Quadro 1 (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002). Essa disparidade nas propriedades torna a camada bifásica mais suscetível a formação de trincas (ATIK e ÜNLÜ, 2010). Estas trincas podem provocar um descascamento da camada boretada ou uma separação total das camadas (SILVA; MEI, 2006; CAMPOS *et al.*, 2006).

2.5 FORMAS DE BORETAÇÃO

Há basicamente três maneiras de se realizar a boretação: de forma gasosa, líquida ou sólida. Cada um desses métodos possui suas particularidades. As boretações sólida e líquida são preferíveis em relação à gasosa devido a eficiência, simplicidade e baixo custo dos métodos (TÜRKMEN; YALAMAÇ, 2019).

A boretação pode ser realizada de diversas formas como: pós, sais, óxidos fundidos, gases e pastas (PETROVA e SUWATTANANONT, 2005). O boro pode ser difundido na superfície do substrato por via líquida utilizando banhos de sais fundidos com aquecimento externo, ou por eletrólise (passagem de corrente elétrica). Nesta forma de realização do tratamento as peças são submersas em um tanque por um determinado tempo com temperatura específica.

A boretação é um tratamento superficial que envolve um processo de difusão de boro no substrato a altas temperaturas (HECK, 2010). Esse processo de endurecimento superficial pode ser realizado utilizando substâncias na forma gasosa, como o diborano ou haletos de boro, em meio líquido, como o borato de sódio fundido, ou por meio de agentes boretantes sólidos. Tratando-se de termos toxicológicos, tecnológicos, econômicos e ambientais, os agentes boretantes sólidos em pó ou em pastas tem melhores desempenhos.

2.5.1 Gasosa

Por via gasosa o substrato é exposto a uma atmosfera gasosa rica em boro dentro de uma câmara, e através de aquecimento ocorre a difusão dos átomos de boro para a superfície do substrato.

A boretação gasosa utiliza gás BCl_3 (tricloreto de boro) diluído na proporção 1:15 com hidrogênio ou mistura hidrogênio + nitrogênio e é utilizada somente em titânio e suas ligas, em virtude do alto custo do processo (SILVA e MEI, 2010).

Quando realizado por plasma, o tratamento utiliza o gás B_2H_6 (diborano), que é extremamente tóxico, o que dificulta sua aplicação comercial (SILVA e MEI, 2010).

2.5.2 Sólida

Por via sólida são utilizados pós ou pastas boretantes. A boretação sólida pode ser realizada a partir de fontes de boro, como: boro amorfo, ferro-boro e carbonetos de boro (B_4C), sendo este último o de menor custo.

A boretação em pasta é utilizada em casos onde a boretação sólida é difícil de ser aplicada ou quando se deseja boretar apenas uma parte específica da amostra. Nesse caso a peça recebe uma pintura de 1 a 2 mm de espessura (por *spray* ou com pincel) de uma solução contendo boro ($B_4C + SiC + KBF_4$ dissolvidos em solução aquosa) na região que se deseja tratar. Posteriormente, a peça é aquecida dentro de um forno ou superficialmente usando o aquecimento indutivo (SILVA e MEI, 2010).

A boretação com pó é mais utilizada devido à segurança, facilidade de manuseio, baixo custo, utilização de equipamentos simples e possibilidade de mudança na composição do pó boretante (ASM INTERNATIONAL, 1991; SILVA e MEI, 2006). Na boretação com pó, as amostras a serem submetidas são colocadas em caixas e cobertas com uma camada de 10 a 20 mm do pó boretante. Estas são aquecidas por um tempo determinado e o resfriamento é feito ao ar. A boretação em aços contempla faixas de temperaturas entre 840 e 1050°C, durante um período de 1 a 12 horas, sendo mantida em contato com o agente boretante (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002; BEJAR; MORENO, 2006; SAHIN, S, 2009).

Geralmente o B_4C é misturado com diluentes que não tomam parte na reação, como o carboneto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3) e com ativadores de boro (KBF_4 e $Na_2B_4O_7$). Uma das formas de apresentação comercial das misturas para a boretação sólida possui o nome Ekabor®.

2.5.3 Líquida

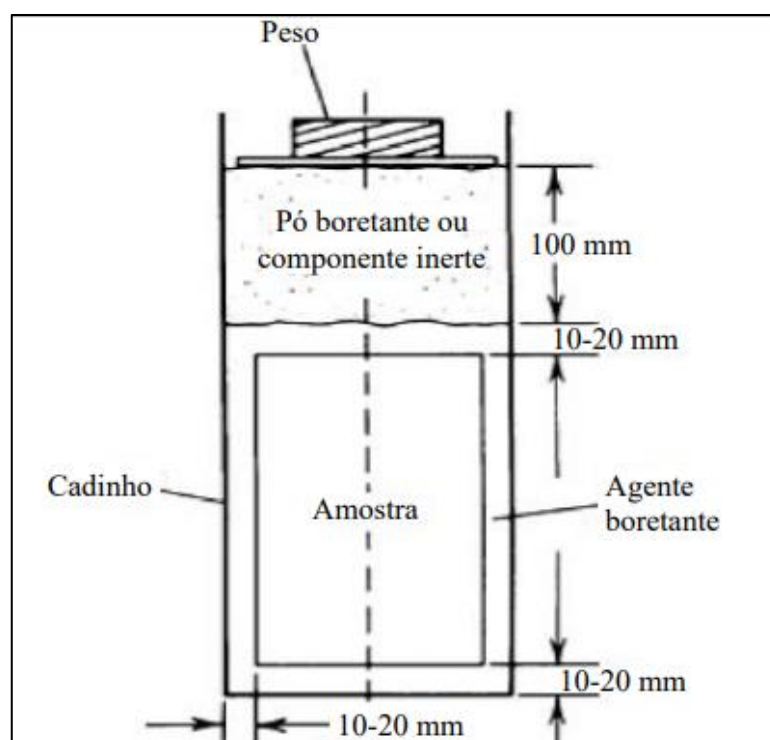
A boretação líquida utiliza banhos de sais fundidos por eletrólise (passagem de corrente elétrica) ou aquecimento externo. Na forma líquida os sais não são tóxicos, porém há dificuldade de remoção do excesso de sal de boro na peça, o que encarece o processo por ser uma operação demorada, além de demandar mão de obra intensiva. Dentre os sais usados pode-se citar: $Na_2B_4O_7$ (bórax ou borato de sódio), B_4C (carbeto de boro) e KBF_4 (fluoborato de potássio) (SILVA e MEI, 2010).

A amostra a ser boretada é colocada em um cadinho e envolvida com uma camada de 10 a 20 mm de pó com a mistura boretante (SILVA e MEI, 2010). A Figura 4 mostra um desenho esquemático para preparação da amostra que será sujeita ao processo de boretação.

Banhos acessíveis contendo borato de sódio com adições de ferro-titânio e alumínio podem ser utilizados para produzir camadas de boreto com alta qualidade.

A camada é então formada pela combinação do ferro presente no substrato com o boro resultante da redução química de borato de sódio pelo alumínio, possibilitando a formação da camada boretada (SINHA, 1991; WANG; CHUNG, 2013).

Figura 4 – Desenho esquemático para preparação da amostra



Fonte: Adaptado de ASM INTERNATIONAL, 1991.

2.6 PARÂMETROS DO PROCESSO

Os parâmetros de tempo e temperatura são altamente influentes no resultado do tratamento. No caso da nitretação, por exemplo, a temperatura elevada em demasia e o alto tempo de exposição podem acarretar na geração de poros na camada obtida (DAI; LI; HU, 2016). Já a falta de tempo e temperatura pode ocasionar a não formação de uma camada.

Cada componente presente no banho de sais exerce uma função específica dentro do processo. O banho boretante é normalmente composto por uma fonte de boro, um ativador e um diluente. É indispensável a presença de um componente com a função de fonte fornecedora de boro, como agente doador. O carboneto de boro é amplamente utilizado para cumprir essa função (GU *et al.*, 2019; ASM INTERNATIONAL, 1991; HECK, 2010; TARAKCI *et al.*, 2010). Outras opções disponíveis são o boro amorfo e borato de sódio.

O diluente exerce a função de enchimento, o qual não toma parte na reação. Normalmente o carbeto de silício e alumínio são os mais utilizados. O ativador é o elemento responsável por acelerar as reações do processo. É responsável pela diminuição da temperatura necessária para que ocorra a difusão termoquímica do boro na superfície do material. Os ativadores mais comuns são fluoborato de potássio e cloreto de amônio (POŽEGA; IVANOV; IVANOVIĆ, 2009).

Um bom exemplo dessa combinação pode ser descrito pelo boro ter afinidade com o oxigênio com formação do óxido de boro. É adicionada uma quantidade de alumínio como agente diluente, a fim de impedir a formação de óxido e consumo do boro já no início do processo de termodifusão. O fluoborato de potássio funciona como agente ativador diminuindo a temperatura necessária para que ocorra a difusão termoquímica do boro na superfície do material (BARBIERI, 2007). Comercialmente existem composições específicas para o processo de boretação.

No processo de boretação termoquímica em banho de sal, é utilizado um meio boretante contendo uma fonte de boro e um agente redutor. A redução termoquímica ocorre quando a mistura boretante libera boro elementar, que se difunde para o interior do substrato (SINHA, 1991; GENEL; OZBEK; BINDAL, 2003; MATIAŠOVSKÝ *et al.*, 1988). Cloretos e carbonatos de metais alcalinos em alguns casos são adicionados para melhorar as propriedades físico-químicas (geralmente a temperatura de

cristalização primária e viscosidade) das misturas boretantes (MATIAŠOVSKÝ *et al.*, 1988).

Três regiões diferentes são identificadas na seção transversal de um aço boretado, sendo elas: uma camada superficial, formada principalmente pelas fases FeB e Fe_2B ; uma zona de transição, rica em boro; e o aço matriz (OZBEK; BINDAL, 2002).

O potencial de boretação depende fortemente da natureza do agente redutor utilizado no banho. Potencial de boretação maior resulta em camadas mais espessas e fases mais ricas em boro (OLIVEIRA, 2006; MATIAŠOVSKÝ *et al.*, 1988). O efeito redutor do alumínio é mais considerável do que o do B_4C (TYLCZAK, 1992).

2.7 CRESCIMENTO DA CAMADA

O crescimento da camada de boretos segue três estágios subsequentes. (MARTINI *et al.*, 2004). No primeiro estágio, os cristais de Fe_2B crescem radialmente, partindo das zonas de contato entre a superfície metálica e o agente boretante, difundindo-se sobre o material metálico. Isso se explica pelo fato de que somente reações no estado sólido ocorrem, portanto, o boro ativo é fornecido apenas na área de contato entre o metal e o agente boretante. Os cristais de Fe_2B crescem preferencialmente nas direções cristalográficas [001], ou seja, a região que possui a maior proximidade da vizinhança de átomos de B, sendo o caminho mais fácil para a difusão de boro no reticulado tetragonal de corpo centrado da fase Fe_2B .

As agulhas de Fe_2B que crescem na superfície metálica encontram um mínimo de resistência mecânica do metal base devido ao aumento no volume (~16%) relacionado com a transformação de Fe em Fe_2B . Esse mecanismo forma a primeira camada de cristais com orientação cristalográfica aleatória. Algumas agulhas de Fe_2B podem crescer para o interior do substrato visto que essas agulhas produzem tensões e distorções particularmente elevadas na extremidade. A grande disponibilidade de energia livre torna esses locais mais reativos, favorecendo o crescimento da fase de boreto. No entanto, esse crescimento para o interior do substrato limita-se pela pequena quantidade de boro ativo que se difunde através da camada formada até a

ponta das agulhas. Cristais de Fe_2B podem crescer em diferentes regiões na mesma camada com seus eixos [001] paralelos à superfície externa (MARTINI *et al.*, 2004).

Na segunda etapa, o crescimento dos cristais Fe_2B dentro do metal prevalece. É caracterizado pela transição de uma região externa, fina e mecanicamente inconsistente de cristais orientados aleatoriamente, ou localmente orientados (110) ou (200), para uma região interna, mais grossa e compacta de cristais orientados (002). Como ocorre o crescimento superficial ao longo do eixo [001], há um aumento de cristais que são forçados a se difundir para o interior do substrato. Quando cristais não paralelos entram em contato, as tensões mecânicas criadas fazem com que estes cristais sejam forçados a avançar para o interior do material, perpendicularmente à superfície. Com o crescimento das agulhas resultantes da quantidade de boro que foi consumida na superfície do metal, mais boro pode se difundir para as pontas das agulhas, que crescem em direção ao interior do substrato (MARTINI *et al.*, 2004).

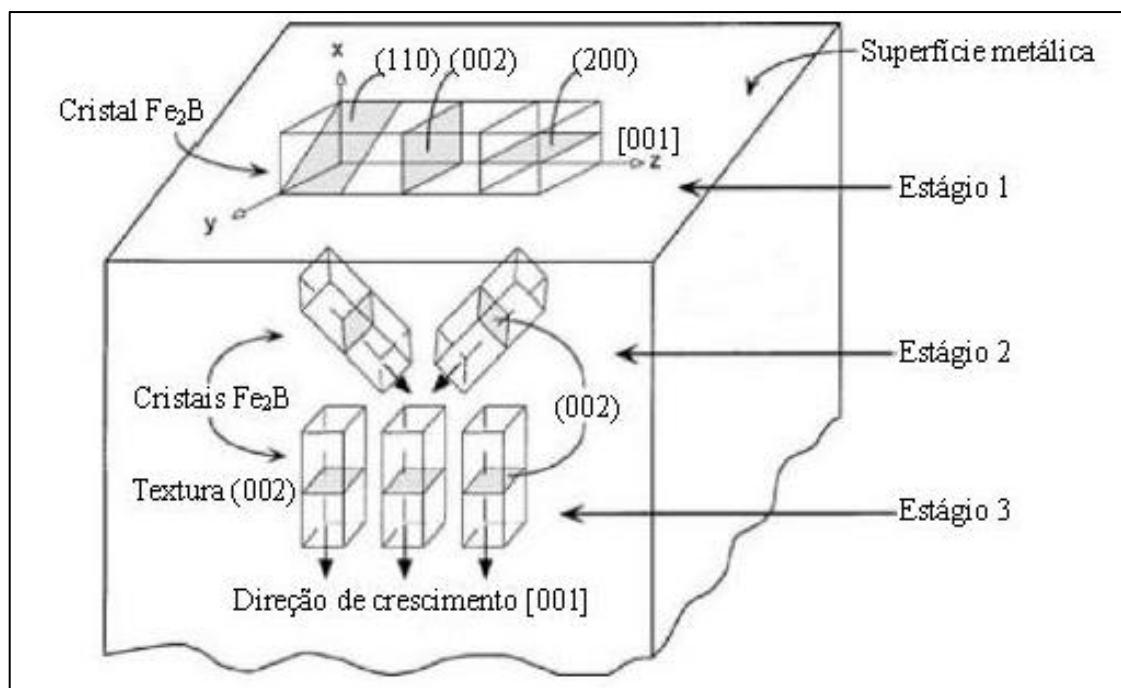
Com o aumento do número de cristais formados no estágio 1, acontece o encontro de alguns desses cristais não paralelos adjacentes, gerando elevadas tensões mecânicas. Devido a essas dificuldades, alguns cristais param de crescer, enquanto outros continuam a crescer apenas após mudar de direção na superfície do metal. Nessa etapa, há um aumento no número de cristais forçados a crescer para o interior do metal com seus eixos [001], de crescimento mais fácil, não paralelos à superfície metálica (MARTINI *et al.*, 2004).

Além desse fato, o crescimento das agulhas é favorecido devido a diminuição da quantidade de boro consumida pelos cristais na superfície do metal e com isso, mais boro pode se difundir para as pontas das agulhas que crescem em direção ao interior do substrato.

No terceiro estágio há a estabilização de uma forte textura (002) da fase Fe_2B . Durante o estágio 2, alguns cristais não paralelos entraram em contato gerando um aumento no número de cristais forçados a crescer ao longo da direção de mínima resistência [001]. Com isso, um terceiro estágio de crescimento ocorre, onde todas as agulhas de boretos tendem a crescer perpendicularmente à superfície do metal. (KRELLING, 2012).

Através da Figura 5, pode-se verificar os estágios distintos do crescimento da camada de boretos no substrato.

Figura 5 – Estágios do crescimento da camada



Fonte: MARTINI *et. al.*, 2004

2.8 BORATO DE SÓDIO

O borato de sódio, também conhecido por bórax, é um mineral muito utilizado na indústria e, devido às suas propriedades antissépticas, anti-fúngicas, antivirais e ligeiramente antibacterianas, apresenta diversos benefícios para a saúde, podendo ser usado para tratar micoses de pele, otites ou desinfetar feridas (PONGSAVEE, 2009). Além disso, o borato de sódio também é muito importante para a manutenção dos ossos e das articulações, já que o boro contribui para a regulação da absorção e metabolismo do cálcio, magnésio e fósforo.

O borato de sódio é um sal mineral natural, e pode ser encontrado em depósitos principalmente no estado da Califórnia nos Estados Unidos, sendo fonte de outros compostos de boro produzidos em laboratório (HOUSE, 2016).

O mineral é alcalino e provém da mistura de um sal hidratado de sódio com ácido bórico, sendo facilmente solúvel em água e, na natureza, frequentemente formado como evaporito. Em virtude disso, pode ser encontrado na forma de pequenos cristais agrupados, com aparência macroscópica de pó esbranquiçado. Os cristais vistos ao microscópio, são transparentes e de baixa dureza (PONGSAVEE, 2009).

Conforme a medicina convencional, não se sabe exatamente se o elemento boro é essencial para os seres humanos, embora alguns estudos demonstrem que precisamos do mineral em nosso organismo.

Os motivos que têm dificultado encontrar uma resposta é a existência de boro em todas as plantas e alimentos naturais não processados. A alimentação com uma quantidade razoável de frutas e legumes pode oferecer entre 2 a 5 mg de boro por dia. Esse valor depende da região onde os alimentos foram cultivados e da forma como foram lavrados.

O borato de sódio possui inúmeras aplicações, dentre elas em tratamentos termoquímicos na produção de materiais metálicos, na preparação de banho para modelos ortodônticos, em curtumes para limpeza do couro, na produção de diversos inseticidas, na limpeza de metais dissolvendo os óxidos metálicos, na fabricação de esmaltes para porcelanas, na fabricação de vidros resistentes a temperaturas elevadas, na produção de detergentes, desinfetantes, sabão e pesticidas, como fertilizante para nutrição de plantas, na fabricação de instrumentos e corte artesanais, como facas e espadas e na composição de fundente em fundição de ouro (HOUSE, 2016; PONGSAVEE, 2009).

Comercialmente existem dois tipos de borato de sódio, o borato de sódio decahidratado ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$) e o borato de sódio anidro ($B_4Na_2O_7$). A diferença entre os dois produtos é que um deles possui moléculas de água, enquanto o outro não (GRANNEMAN, 2017).

O borato de sódio decahidratado possui aproximadamente metade de seu peso em água, o que faz com que somente 36% do seu peso corresponda a óxido bórico (B_2O_3). O borato de sódio anidro em contrapartida é 100% borato de sódio com 68% de seu peso em óxido bórico (B_2O_3).

Durante a fusão o decahidratado precisa eliminar as águas de hidratação, para depois fundir. Nesse processo, o sal cresce e aumenta de volume devido a água ser liberada. Já o borato de sódio anidro irá apenas fundir já que não será necessário desidratar primeiro.

A vantagem de se utilizar o borato de sódio anidro em relação ao hidratado é necessitar a metade do peso para se conseguir o mesmo efeito. Por não ser necessário desidratar o produto no momento da fundição, ele não “espuma” e nem aumenta de volume. Com isso é possível fazer um melhor aproveitamento do espaço

físico no cadinho uma vez que o borato de sódio não irá aumentar e posteriormente reduzir de volume.

Na aplicação de cutelaria, ao salpicar o borato de sódio em cima do aço, a queda de temperatura será bem menor. Isso porque não se faz necessária a evaporação da água presente. Logo, não é preciso perder tempo com o reaquecimento frequente do tarugo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço ABNT/SAE/AISI 1040, cuja composição foi determinada por espectrometria de emissão óptica, a qual pode ser verificada na Tabela 1, juntamente com os valores estabelecidos pela norma ABNT NBR NM 87:2000 (BRASILEIRA; NBR, 2004).

O aço 0,4%C, enquadrado em normas técnicas como ABNT/SAE/AISI 1040, é classificado como um aço de médio teor de carbono. É amplamente utilizado para fabricação de elementos de máquina para todos os segmentos da indústria, incluindo mineração e campo agrícola devido principalmente às propriedades de resistência e dureza (SELVAKUMAR; MALKIYA RASALIN PRINCE, 2017).

Outra característica importante desse aço é que o mesmo possui boa usinabilidade (KRISHNA KANTH *et al.*, 2019; PADMINI; VAMSI KRISHNA; KRISHNA MOHANA RAO, 2016).

Tabela 1: Composição química (% em massa) da liga estudada.

Elementos	Carbono (C)	Manganês (Mn)	Fósforo (P – máx.)	Enxofre (S – máx.)
Liga estudada	0,39	0,73	0,02	0,009
Norma ABNT NBR NM 87:2000	0,37 - 0,44	0,6 - 0,9	0,04	0,05

Fonte: O Autor.

Sem passar por nenhum tratamento térmico ou termoquímico, o aço composto por 0,4% de carbono possui valores de dureza próximos a 200 Vickers.

3.2 MÉTODO

Através da metodologia é possível evidenciar as etapas do processo, desde a preparação dos banhos e das amostras até a realização dos ensaios para caracterização dos resultados.

3.2.1 Preparação do banho

O tratamento foi realizado em um forno mufla, durante o período de 4 horas à temperatura de 950°C. Os banhos de sais utilizados foram: 85% de borato de sódio com 15% de alumínio, 70% de borato de sódio com 30% de alumínio em forma de papel, sendo todos valores em massa.

Para elaboração desse trabalho, foram utilizadas três variações de borato de sódio. São elas:

- Borato de sódio anidro PA - Bórax anidro - ($B_4Na_2O_7$)
- Borato de sódio hidratado PA - Bórax hidratado - ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$)
- Borato de sódio hidratado comercial - Bórax hidratado (comercial) - ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$)

Através da Tabela 2, pode-se verificar a composição dos banhos utilizados para realização dos tratamentos em cada amostra.

Tabela 2: Composição dos banhos

Amostra 1	15% de Alumínio	85% de Borato de sódio hidratado comercial
Amostra 2	30% de Alumínio	70% de Borato de sódio hidratado comercial
Amostra 3	30% de Alumínio	70% de Borato de sódio anidro PA
Amostra 4	30% de Alumínio	70% de Borato de sódio hidratado PA

Fonte: O Autor.

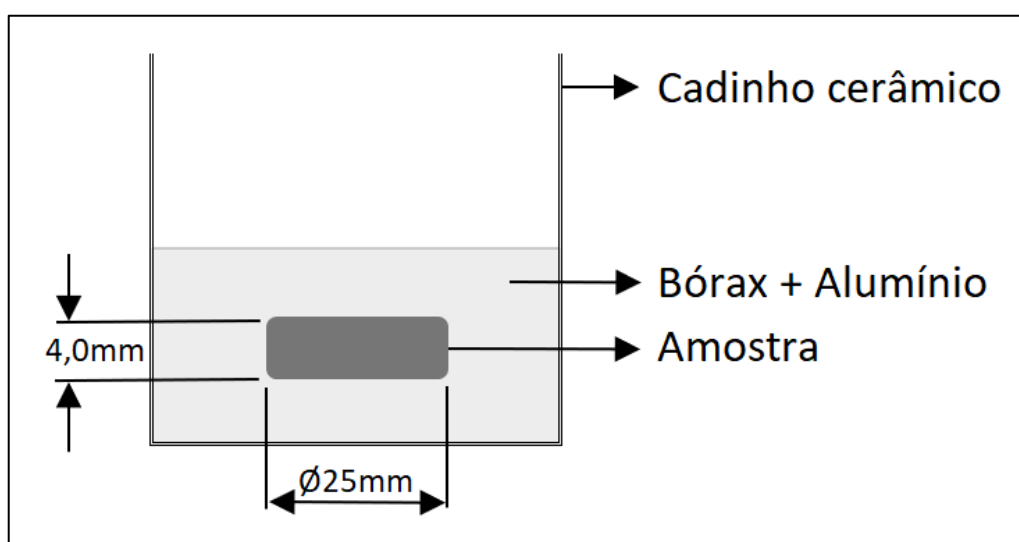
3.2.2 Preparação das amostras

Foram utilizadas amostras cilíndricas com 25 mm de diâmetro e com 4 mm de altura cada. As amostras foram lixadas gradualmente com lixas de granulometria 80,

120, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 sucessivamente. O polimento ocorreu na politriz Teclago (modelo PL02 ED) com pasta diamantada $4\mu\text{m}$ (marca MC Diamond). Posteriormente ocorreu a limpeza em banho ultrassônico Limp Sonic (modelo LS-3D) e secagem com secador comum.

Para realização do experimento foi utilizado cadinho confeccionado de porcelana, devido à resistência à alta temperatura e imparcialidade nas reações do processo. A Figura 6 mostra como os ensaios foram preparados.

Figura 6 – Preparação do banho



Fonte: O Autor.

3.2.3 Banho termoquímico

De modo geral, esse conjunto foi posto em um forno mufla (marca Jung) e após decorrido o tempo, a amostra foi resfriada em óleo. Esse mesmo processo foi replicado para as demais amostras. Posteriormente as amostras passaram por testes de dureza em um durômetro Vickers, metalografia para visualização da camada formada e pelo microscópio eletrônico de varredura para determinar as fases presentes na camada juntamente com a espessura da mesma.

Para realização dos ensaios, o forno mufla foi aquecido e uma parcela de borato de sódio foi inserida no interior do cadinho. Após a fusão dessa parcela, ocorreu a adição da quantidade restante. Após a fusão total do borato de sódio no cadinho, acrescentou-se o agente redutor (alumínio) e realizou-se a mistura para homogeneização do banho. Com a mistura homogênea, a amostra foi inserida no

banho e o cadinho foi levado ao forno já aquecido para permanecer durante o tempo estipulado.

Ao finalizar o tempo de tratamento, as amostras foram resfriadas em óleo e posteriormente imersas em água fervente por aproximadamente 15 minutos para remoção dos resíduos de borato de sódio.

3.2.4 Ensaio metalográfico

Realizou-se a metalografia pelo corte transversal das amostras. O equipamento utilizado para obtenção das imagens foi um microscópio óptico Opton (modelo TNM-07T-PL). Os resultados sucederam a partir da análise com ampliações ópticas de 100x e 400x das seções das amostras. A preparação das amostras e procedimentos da análise metalográfica seguiram as normas NBR 13284:95 e ASTM E 407 – 07(2015).

Os corpos de prova passaram por embutimento a frio com resina acrílica em moldes. Após a cura da resina, as amostras foram retiradas e lixadas com lixas d'água com granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000. Após passar pelas lixas, o corpo de prova foi polido em politriz com pasta de diamante. Posteriormente as amostras passaram pelo ataque químico com solução de Nital 2%, seguidas de lavagem em álcool e secagem com secador.

3.2.5 Ensaio de dureza Vickers

Os ensaios de dureza foram realizados em um micro durômetro digital Pantec (modelo MV 2000A). A montagem ocorreu na posição horizontal e com superfície perpendicular ao penetrador, procedendo-se o ensaio segundo a norma NBR NM ISSO 6507-1:2008/Er1:2010. Foi utilizada carga de 0,98N e as medidas foram realizadas partindo da camada mais externa da amostra para o núcleo da mesma.

3.2.6 Ensaio em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O equipamento utilizado para a análise de MEV foi o JSM-6510LV, da marca JEOL, onde as amostras foram submetidas a tensão de 15 kV. A preparação das amostras ocorreu no equipamento DESK V da marca Dentom Vaccum, onde houve

metalização com ouro na superfície da amostra através da diferença de potencial, juntamente com geração de vácuo abaixo de 0,07 torr.

Através do microscópio eletrônico de varredura, foi possível avaliar a espessura das camadas formadas, juntamente com a identificação das fases presentes em cada camada.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

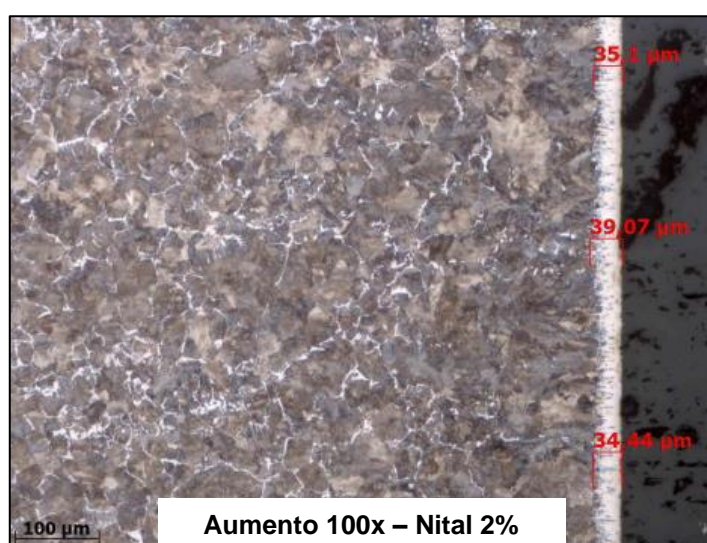
Nesse capítulo serão avaliados os resultados obtidos nos ensaios para cada amostra nos quesitos perfil, espessura, dureza e fases da camada.

4.1 PERFIL DA CAMADA

Os perfis das camadas formadas podem ser visualizados ao longo desse tópico. É importante ressaltar que a literatura apresenta o conceito da camada com característica “dente de serra”, onde algumas agulhas conseguem difundir com maior profundidade em alguns pontos da amostra. Essa variação nas profundidades das difusões caracteriza um perfil realmente semelhante a dentes de uma serra.

Através da Figura 7, pode-se verificar o comportamento e a espessura da camada formada através do tratamento executado na amostra 1, com banho composto por 85% de borato de sódio comercial e 15% de alumínio. Fica evidenciada a formação de uma camada superficial, porém com valores de espessura baixos em relação às faixas encontradas na literatura. Além da espessura da camada baixa, não é perceptível a formação do padrão dente de serra. Observa-se uma camada constante e contínua.

Figura 7 – Perfil 1 da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio)



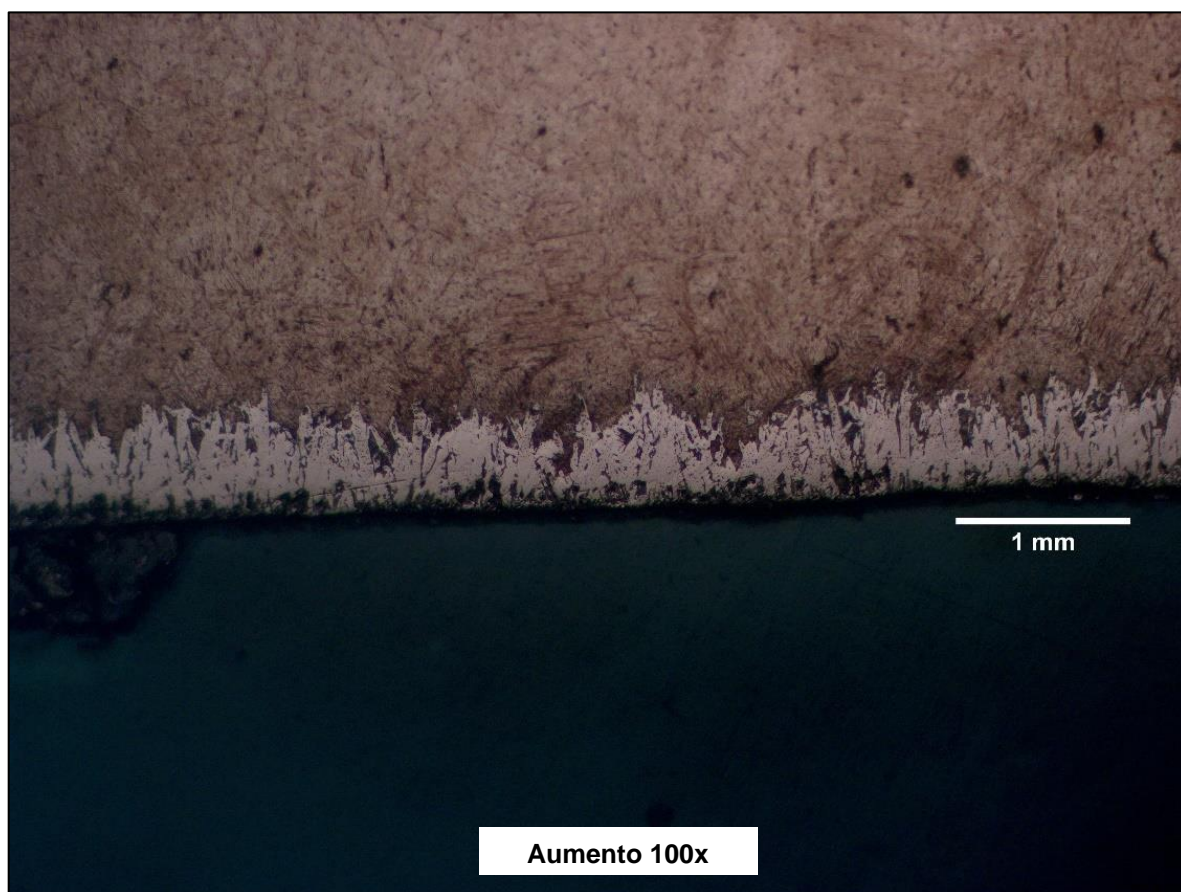
Fonte: O autor

Na Figura 8 pode-se observar a micrografia gerada através da análise da amostra 2, submetida ao banho composto por 70% de borato de sódio comercial e 30% de alumínio com ampliação de 100x. A Figura 9 demonstra o ensaio com a mesma composição do banho, porém com aumento de 400x.

Nesse tratamento também houve a identificação de uma formação de camada, porém com variações nas espessuras ao longo da superfície. Em alguns pontos obtiveram-se altos valores de espessura da camada. Em contrapartida, também foram identificados diversos pontos com espessura da camada com valores baixos.

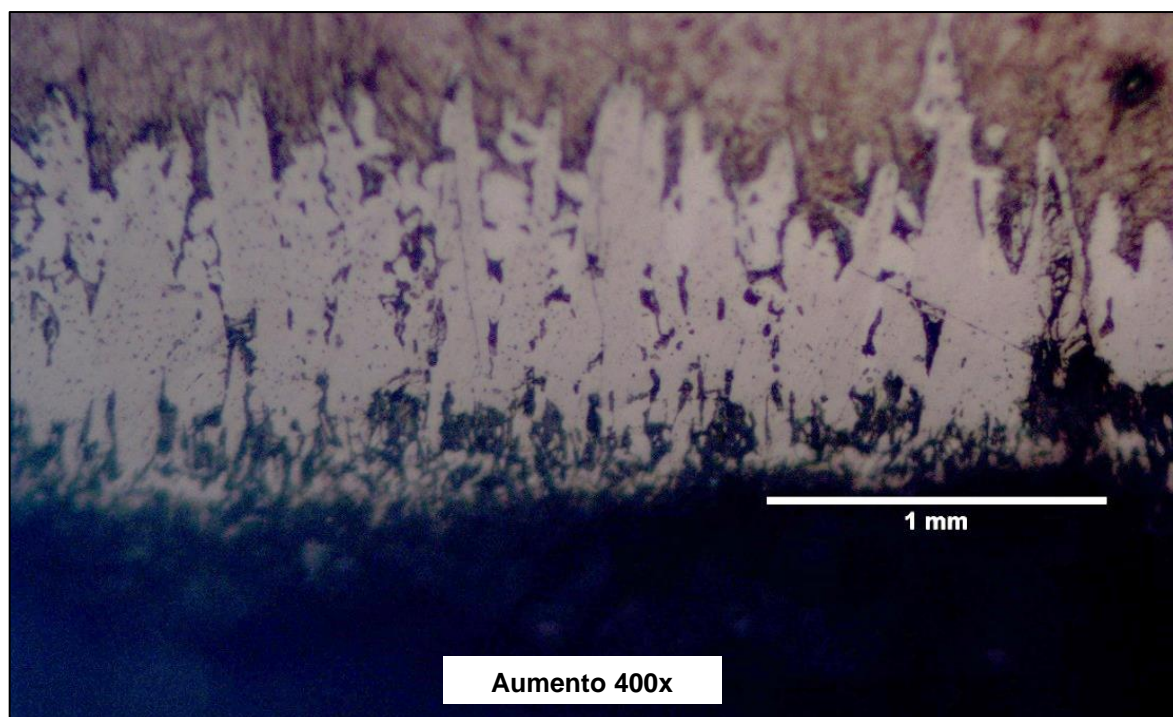
Diferentemente da amostra 1, para a amostra 2 foi validada a formação do perfil “dente de serra”.

Figura 8 – Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

Figura 9 – Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

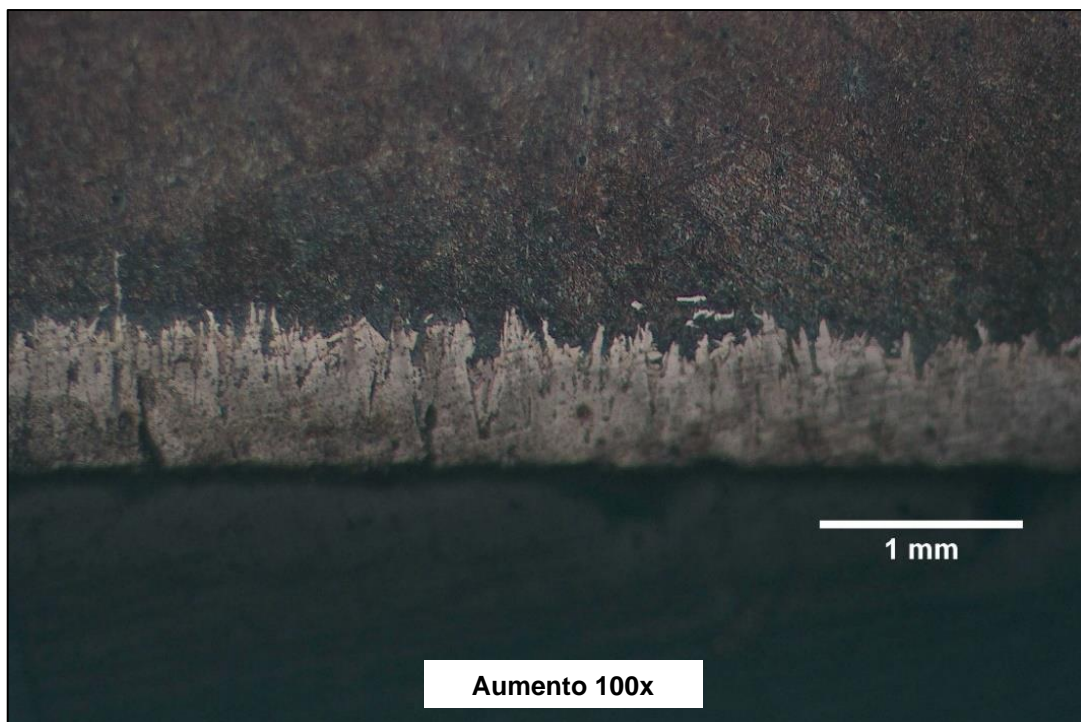
A Figura 10 revela a metalografia obtida através da análise da amostra submetida ao banho composto por 70% de borato de sódio anidro PA e 30% de alumínio com ampliação de 100x. A Figura 11 demonstra o ensaio com a mesma composição do banho, porém com aumento de 400x.

Ao realizar a análise metalográfica da amostra 3, foi possível observar a formação de uma camada com espessura elevada e uniforme ao longo de toda a superfície da amostra.

Também foi possível identificar através do ensaio metalográfico, a presença considerável de alguns pontos com coloração escura mesclados no interior da camada de boreto. Essas regiões escuras tem as características de poros.

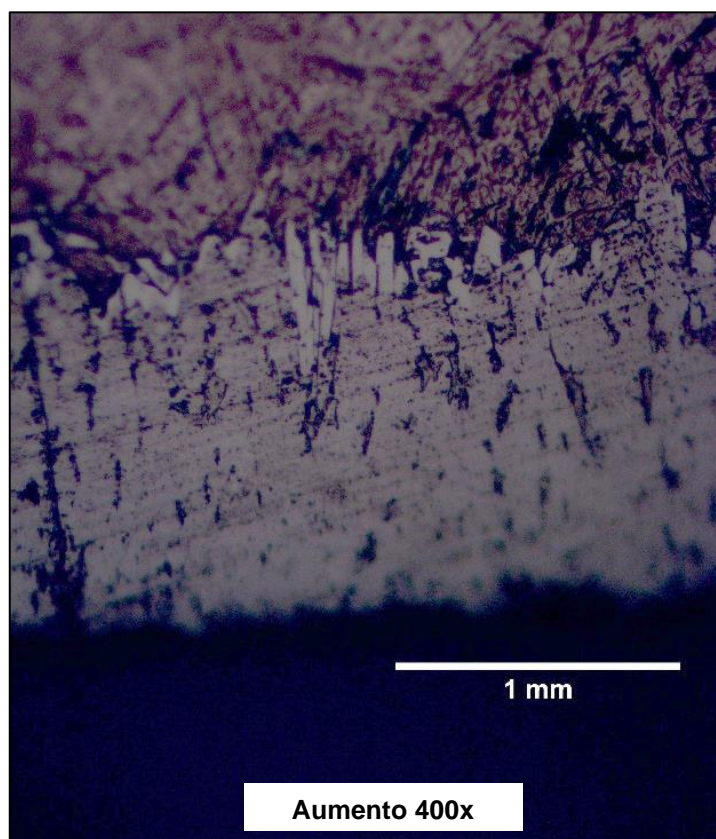
Para a amostra 3 ficou evidenciada a formação da camada característica dente de serra.

Figura 10 – Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

Figura 11 – Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)



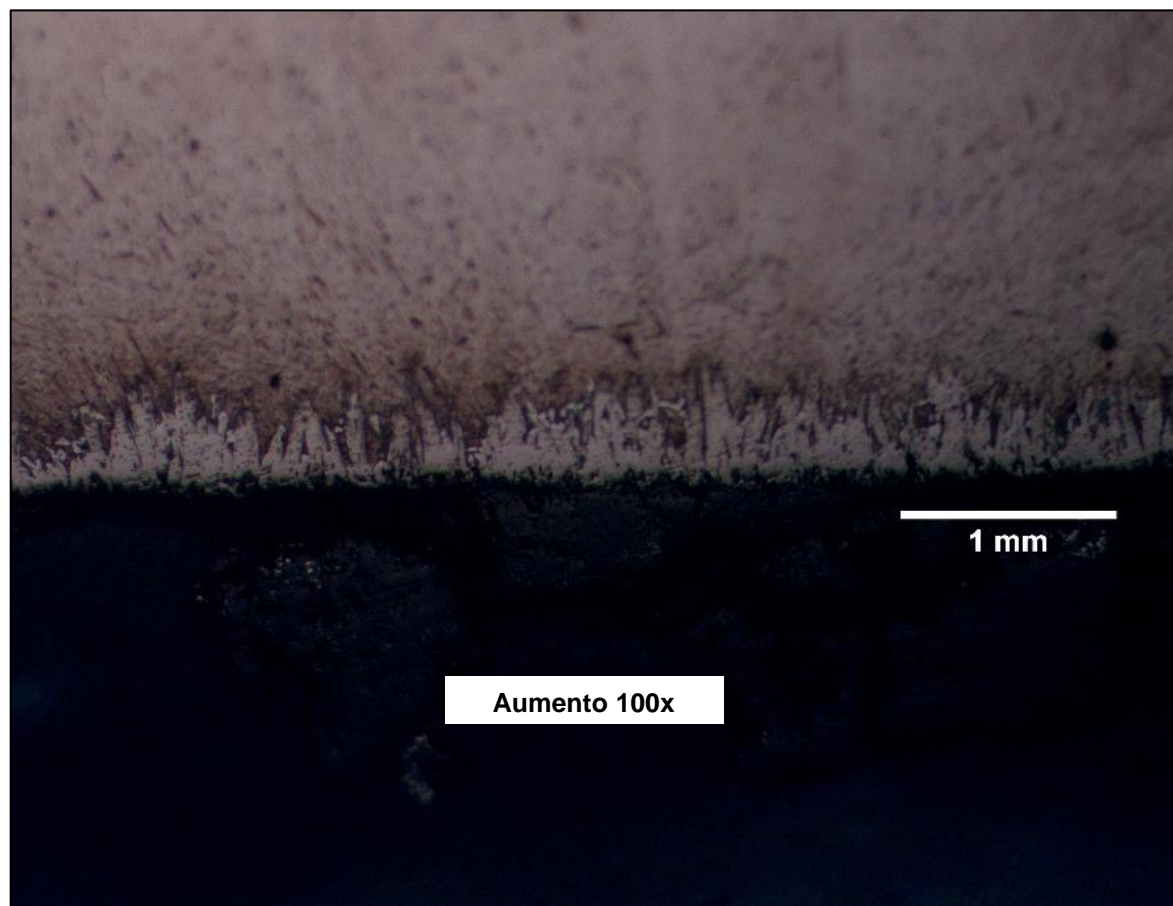
Fonte: O autor

Na Figura 12 pode-se observar a metalografia gerada através da análise da amostra submetida ao banho composto por 70% de borato de sódio hidratado PA e 30% de alumínio com ampliação de 100x. A Figura 13 demonstra o ensaio com a mesma composição do banho, porém com aumento de 400x.

Para a amostra 4, foi possível identificar a formação de uma camada sólida, sem a presença de poros em seu interior. A espessura da camada ficou homogênea ao longo de toda amostra, porém com espessura menor do que a encontrada na amostra 3, tratada com borato de sódio anidro PA.

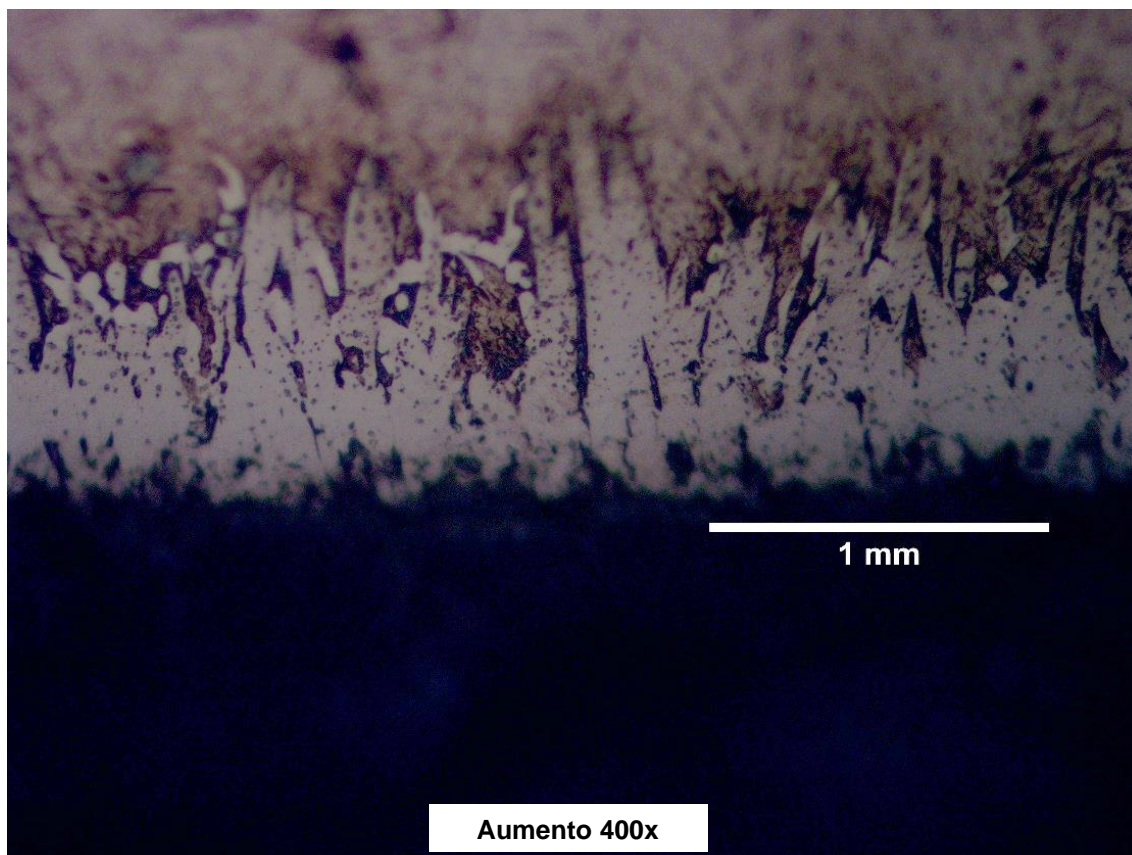
Através desse ensaio metalográfico, também ficou evidenciada a formação da camada com as características de dente de serra.

Figura 12 – Perfil 1 da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

Figura 13 – Perfil 2 da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

Em resumo aos ensaios metalográficos, foi possível identificar para todas as amostras, com exceção da amostra 1, a formação do padrão “dente de serra” característico do processo de boretação.

Para a amostra 2, foi observada variação na espessura da camada formada ao longo do substrato. Já para a amostra 3, foi observada a presença de pontos com coloração escura presentes no interior da camada formada. Na amostra 4 foi evidenciada a formação de uma camada sólida, porém com espessura menor em relação às amostras 2 e 3.

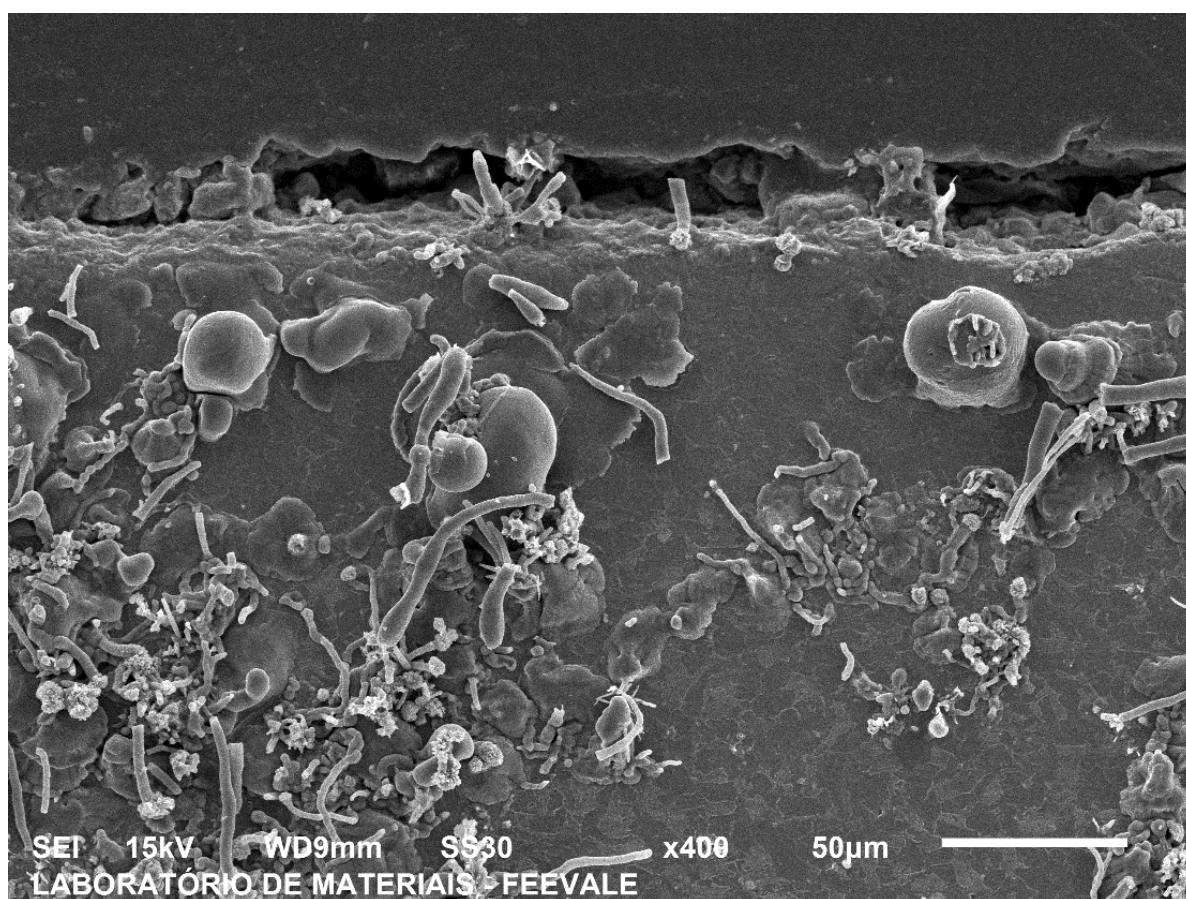
4.2 FASES DA CAMADA

Através do microscópio eletrônico de varredura, foi possível obter-se imagens mais detalhadas das camadas formadas. Na Figura 14 fica evidenciada a camada formada na amostra 1, cujo banho utilizado foi composto por 85% de borato de sódio comercial e 15% de alumínio.

De acordo com o referencial teórico estudado, existem três possibilidades de formação de camada para o tratamento de boretação. Monofásica FeB , monofásica Fe_2B e bifásica $FeB + Fe_2B$.

Para esse tratamento não foi evidenciada na camada nenhuma das fases descritas, o que confirma a tese que não houve formação de camada de boreto para essa amostra. Com a quantidade insuficiente de alumínio para reagir com o oxigênio, muito provável que houve uma descarbonetação ou oxidação na superfície da amostra.

Figura 14 – Fases da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio)



Fonte: O autor

Diferentemente do encontrado na amostra 1, a Figura 15 representa a camada formada para a amostra 2, cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio comercial e 30% de alumínio.

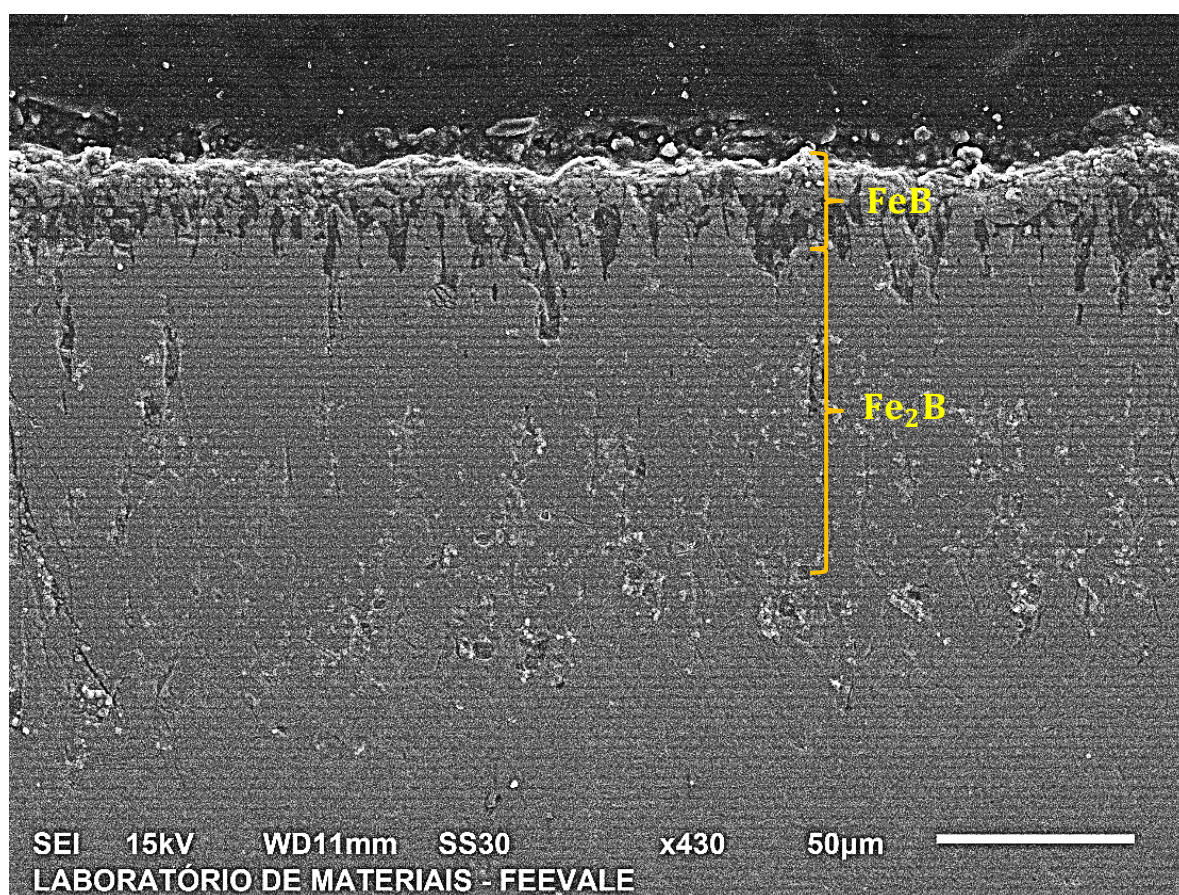
Pode-se verificar a formação da camada característica dente de serra. É possível validar a provável presença de duas fases distintas na camada. Uma delas

na parte mais superficial da amostra com coloração mais escura (FeB), e outra logo abaixo da primeira, com aspecto mais claro (Fe_2B).

Essa camada bifásica não representa a composição mais recomendada, pois é bastante suscetível a trincas e descascamentos caso seja exposta a esforços mecânicos.

A quantidade de boro presente é o que determina as fases que estarão caracterizadas na camada.

Figura 15 – Fases da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

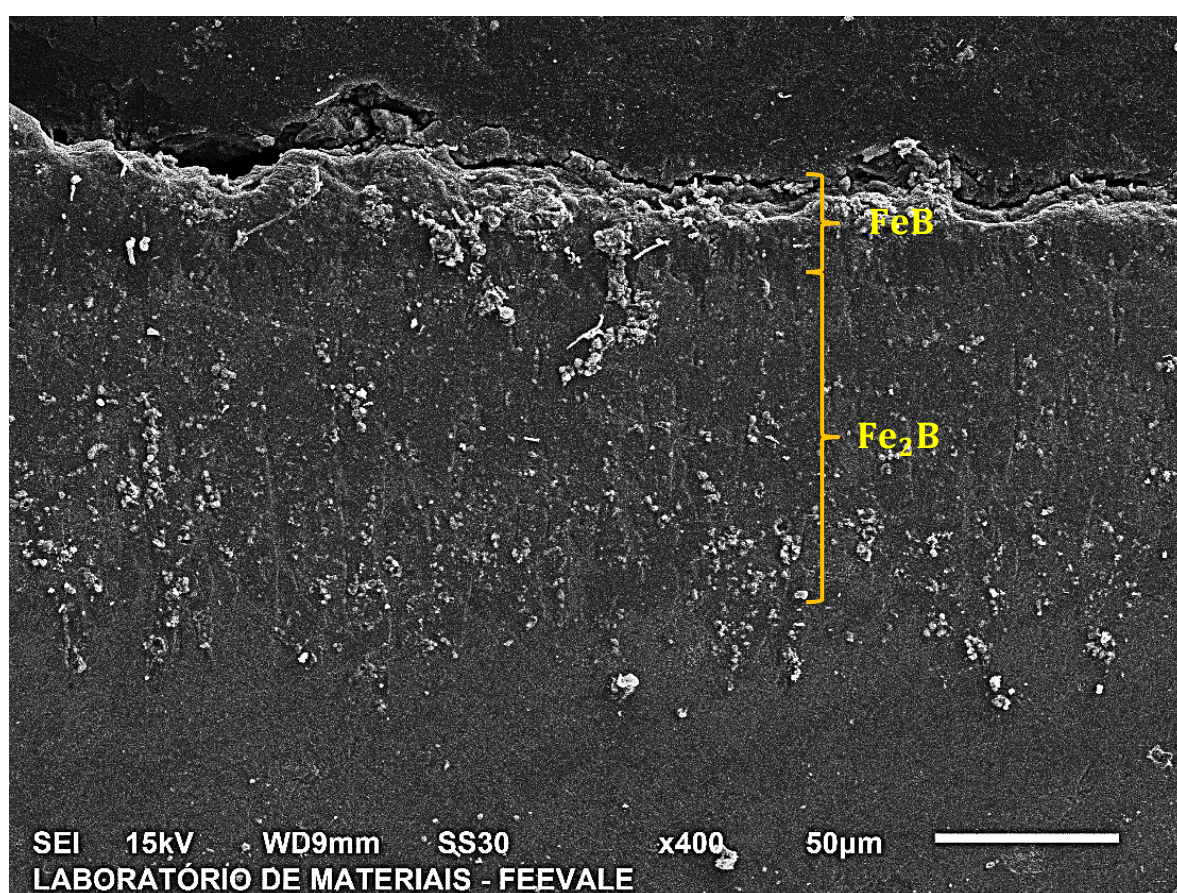
Na amostra 3 foi possível identificar as mesmas características da camada observada na amostra 2. O banho realizado na amostra 3 foi composto por 70% de borato de sódio anidro PA e 30% de alumínio.

Fica evidenciada na Figura 16 a formação da camada com a difusão nos moldes dente de serra, além de ser possível observar também a formação de uma camada provavelmente bifásica ($FeB + Fe_2B$). A camada mais próxima à superfície

representa a fase FeB , enquanto a fase mais interna do substrato é identificada como sendo Fe_2B .

Conforme verificado na literatura, para percentuais menores que 8,83% de boro ocorre a formação da camada monofásica composta por Fe_2B . Com percentuais entre 8,83 % e 16,23 % de boro ocorre a formação das duas fases juntas, denominada camada bifásica composta por Fe_2B e FeB . Com percentuais acima de 16,23 % ocorre a formação da camada monofásica composta por FeB .

Figura 16 – Fases da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)

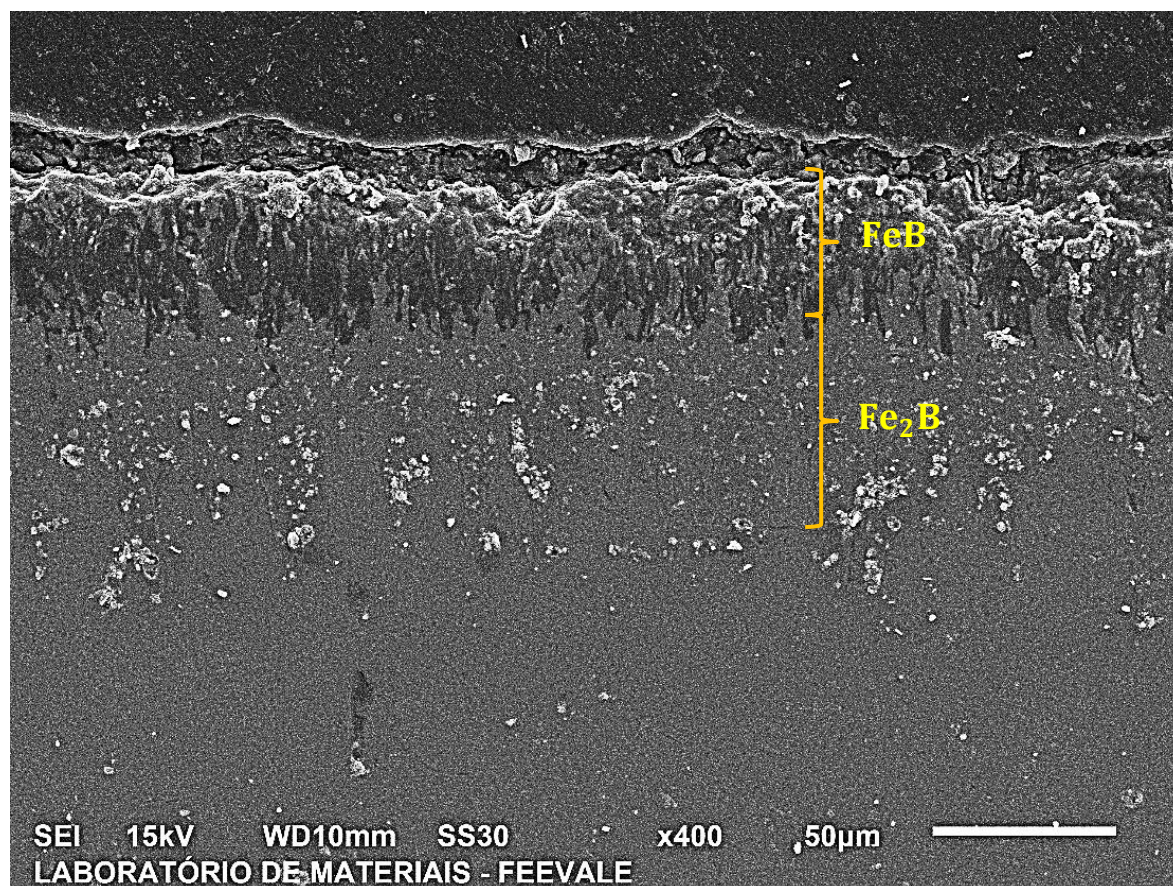


Fonte: O autor

Assim como observado nas amostras 2 e 3, a amostra 4 cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio hidratado PA e 30% de alumínio também apresentou o perfil da camada dente de serra, e também foi diagnosticada a presença da camada bifásica, provavelmente composta pelas fases FeB e Fe_2B . Essas características ficam evidenciadas na Figura 17.

Realizando um comparativo entre as amostras, na amostra 4 pode ser observada a formação da fase FeB com maior consistência e destaque em relação às demais.

Figura 17 – Fases da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

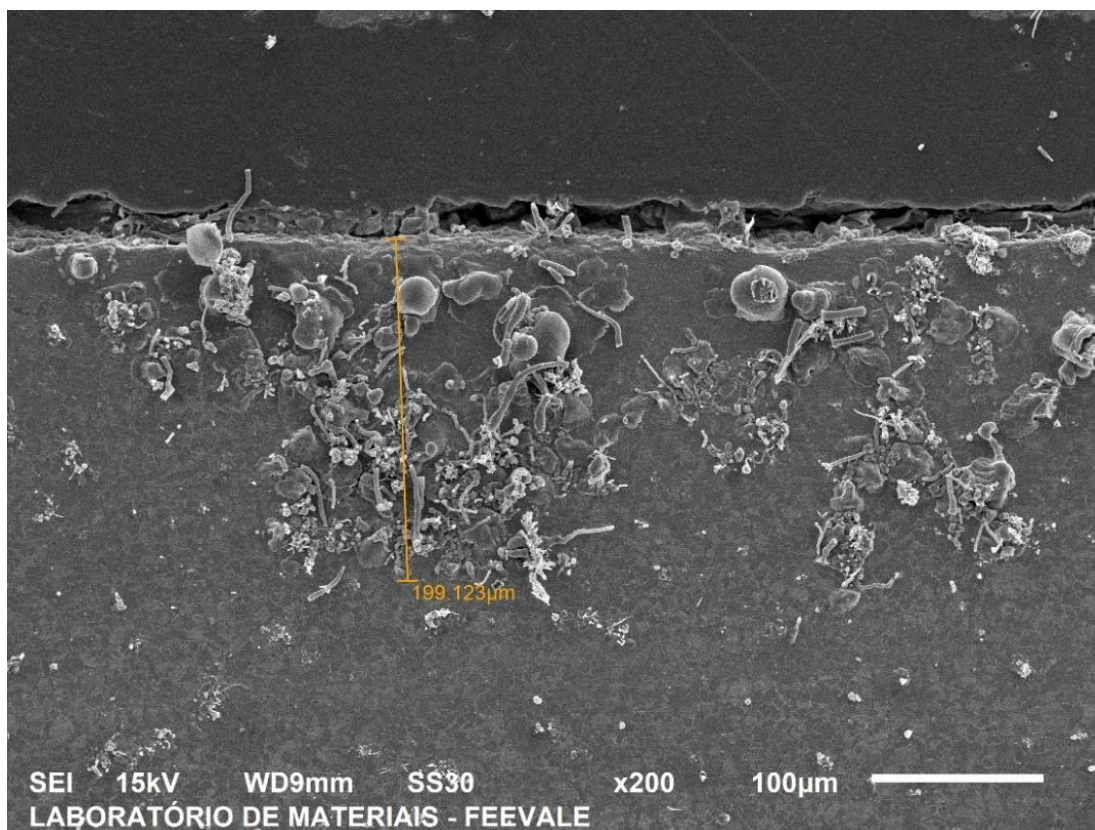
Em relação às fases encontradas, para a amostra 1 não foi possível evidenciar a formação de nenhuma fase de boreto. Já para as demais amostras foi possível identificar a provável formação de camada bifásica $FeB + Fe_2B$.

4.3 ESPESSURA DA CAMADA

De acordo com o estudo literário realizado, o tratamento termoquímico de boretação forma camadas com espessuras entre 10 e 380 μ m. Essa medida pode sofrer variações de acordo com os parâmetros estabelecidos no tratamento.

Através da Figura 18, pode ser verificada a espessura máxima atingida pela camada formada na amostra 1, através do banho composto por 85% de borato de sódio comercial e 15% de alumínio. O valor de espessura da camada está coerente com o encontrado na literatura, porém o padrão encontrado diverge do conceito de dente de serra.

Figura 18 – Espessura da camada (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio)



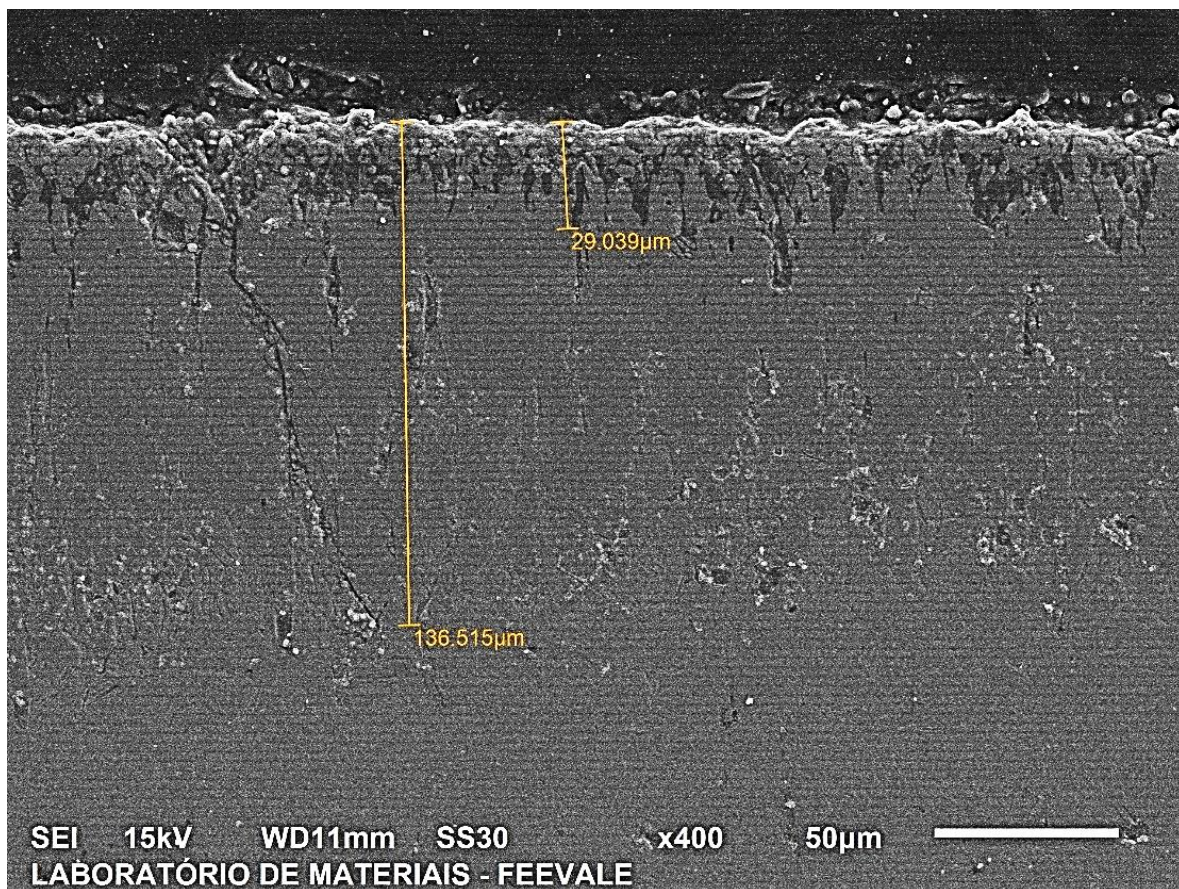
Fonte: O autor

Conforme Figura 19, pode ser observada a espessura da camada gerada através do tratamento realizado na amostra 2, com banho composto de 70% de borato de sódio comercial e 30% de alumínio.

Para esse tratamento fica evidenciada, através da coloração, a presença de duas fases distintas na camada. A espessura total atinge os patamares de 136 μm , valor esse condizente com o encontrado na literatura. A fase encontrada na parte mais próxima à superfície apresenta aproximadamente 29 μm de profundidade.

No decorrer do ensaio, constatou-se grandes variações nos índices de espessura para essa amostra.

Figura 19 – Espessura da camada (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio)

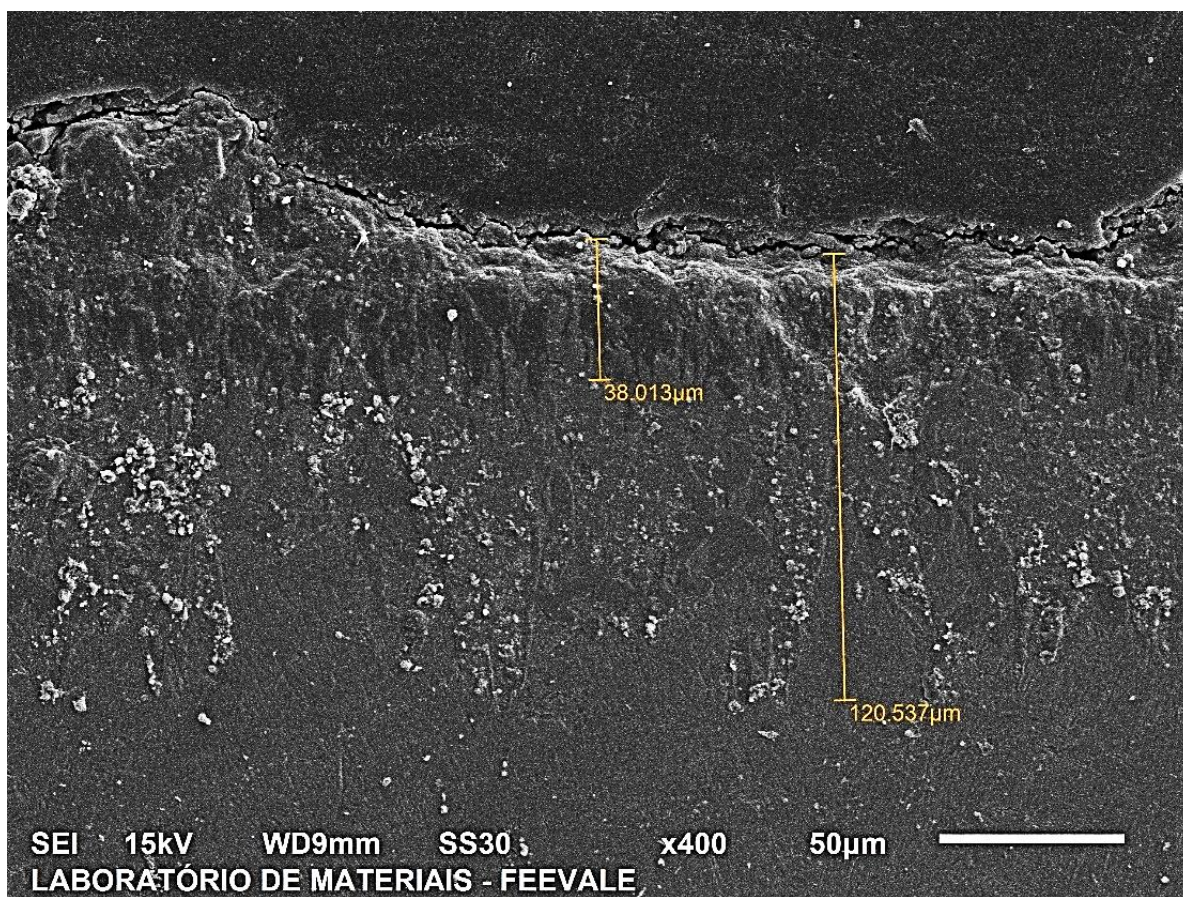


Fonte: O autor

A camada formada na amostra 3, cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio anidro PA e 15% de alumínio apresentou-se mais uniforme em relação à amostra 2.

Através da Figura 20 pode-se verificar a espessura da camada formada, também composta por duas fases heterogêneas. A espessura total da camada atingiu os valores compatíveis com o encontrado na literatura, com 120µm. A camada superior, de coloração mais escura atingiu o valor médio de 38µm.

Figura 20 – Espessura da camada (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)



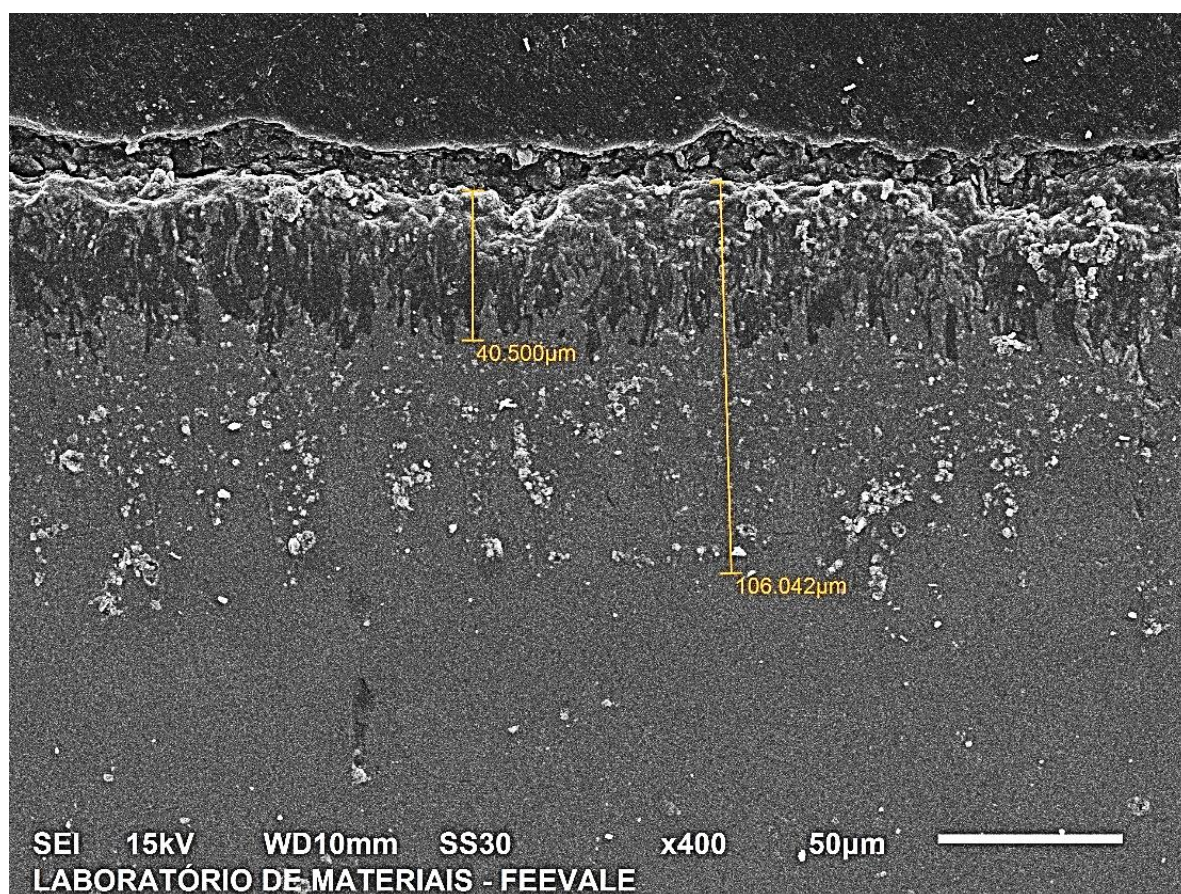
Fonte: O autor

A Figura 21 retrata as espessuras identificadas através da amostra 4, cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio hidratado PA e 30% de alumínio.

Para esse ensaio fica evidenciada a formação de uma camada bifásica, assim como encontrado nas amostras 2 e 3. A espessura máxima da camada com $106\mu\text{m}$, também se encontra dentro dos índices relatados no referencial teórico. A fase mais próxima à superfície atingiu o valor de $40\mu\text{m}$ de espessura.

Em comparação às demais amostras, a camada mais escura e mais próxima à superfície manteve-se dentro do padrão de espessura. Porém a camada mais difundida no interior do substrato e de coloração mais clara foi a que obteve o menor valor de espessura dentre os ensaios.

Figura 21 – Espessura da camada (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

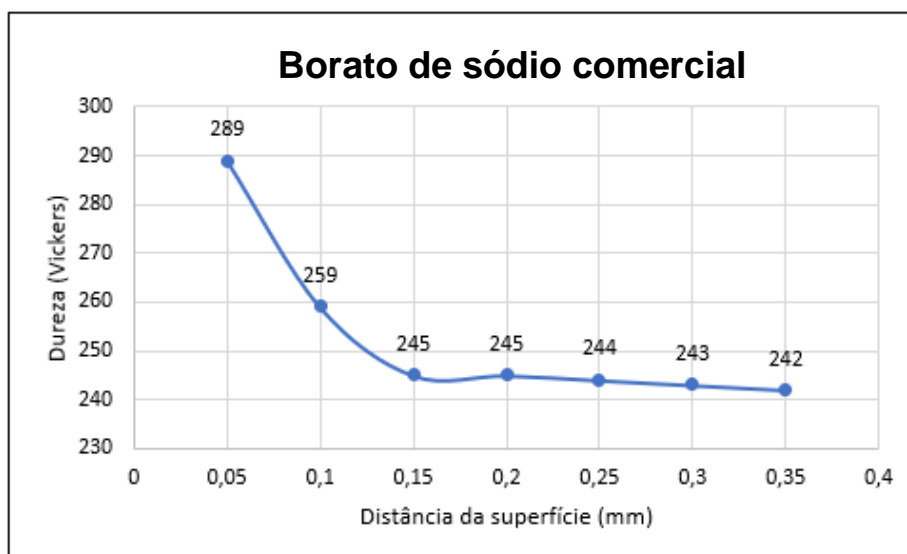
4.4 DUREZA DA CAMADA

Conforme verificado na literatura, o aumento da dureza superficial é uma das principais características dos tratamentos termoquímicos, incluindo a boretação. A seguir pode-se verificar os perfis de dureza obtidos através de ensaios realizado em durômetro Vickers, com carga 0,98N.

A Figura 22 retrata o perfil de dureza superficial obtido na amostra 1 através do tratamento cujo banho foi composto por 85% de borato de sódio comercial e 15% de alumínio.

O valor de dureza superficial foi mais elevado que o valor encontrado no substrato isento de tratamento. A dureza alcançada não foi significativa e os valores encontrados para o tratamento de boretação não condizem com o estudado na literatura.

Figura 22 - Perfil de microdureza (85% Borato de sódio comercial, 15% Alumínio)

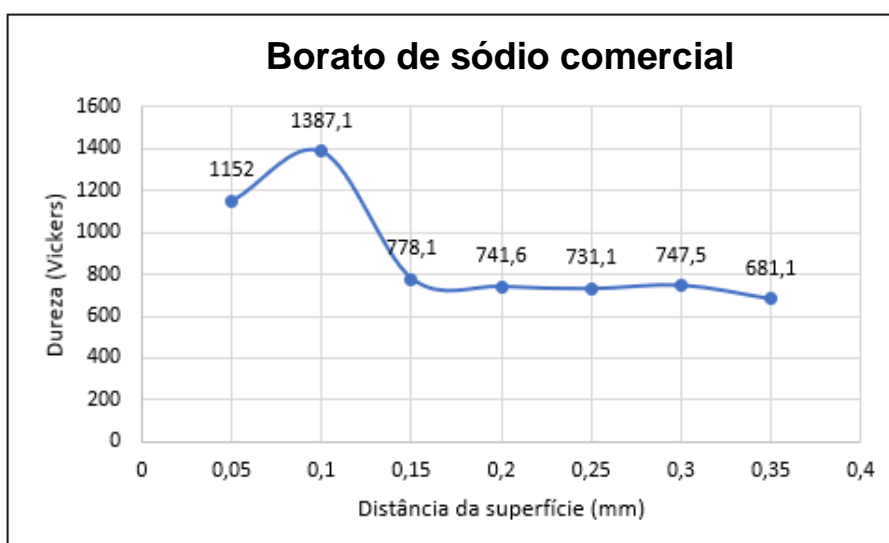


Fonte: O autor

A Figura 23 apresenta o perfil de dureza superficial conseguido na amostra 2 através do tratamento cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio comercial e 30% de alumínio.

Para esse tratamento, obteve-se um ótimo resultado no quesito da dureza superficial da amostra. Ficou evidenciado grande aumento de dureza em relação ao substrato original, sendo esse compatível com os padrões relatados nos estudos da literatura.

Figura 23 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio comercial, 30% Alumínio)



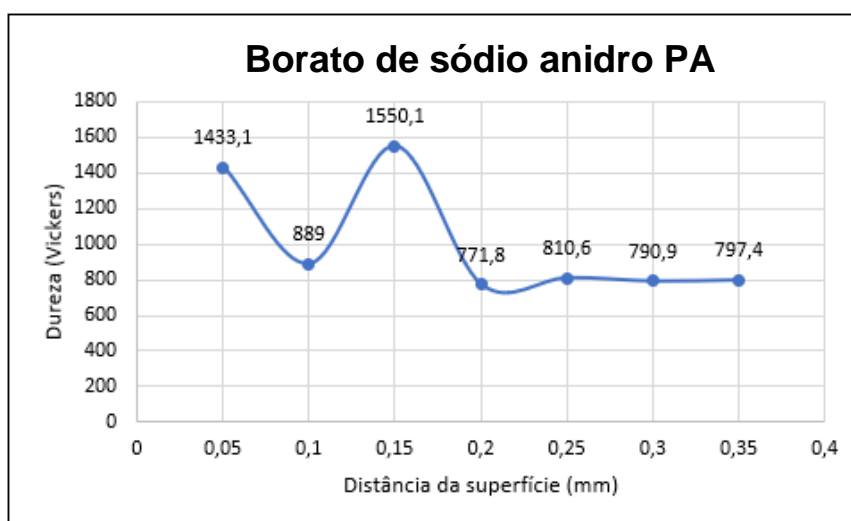
Fonte: O autor

A Figura 24 apresenta o perfil de dureza superficial conseguido na amostra 3 através do tratamento cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio anidro PA e 30% de alumínio.

Conforme verificado na metalografia, a presença de alguns poros ao longo da camada acabou influenciando na leitura da dureza, onde houve uma oscilação nos valores de dureza encontrados.

Pode ser visualizado na Figura 24, que o segundo ponto de coleta de dureza provavelmente ocorreu em um local onde havia um poro, o que resultou na queda considerável de aproximadamente 600 Vickers no valor de dureza encontrado.

Figura 24 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio anidro PA, 30% Alumínio)

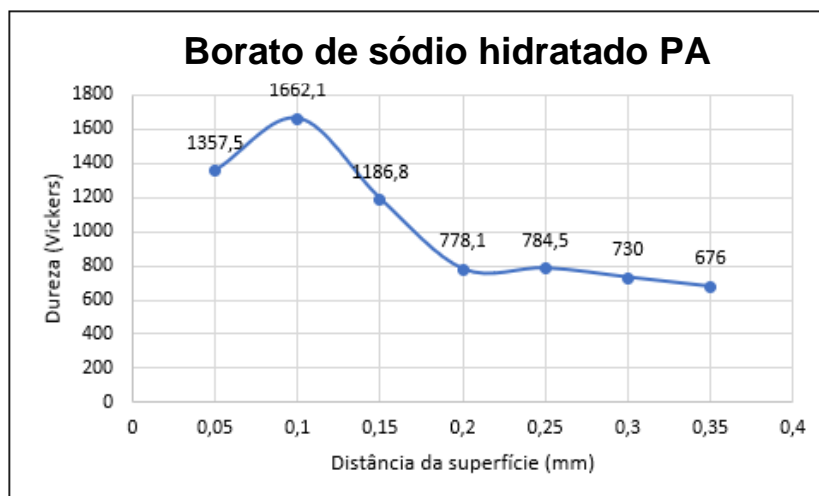


Fonte: O autor

A Figura 25 demonstra o perfil de dureza superficial arranjado na amostra 4 através do tratamento cujo banho foi composto por 70% de borato de sódio hidratado PA e 30% de alumínio.

Assim como na amostra 2, a amostra 4 obteve ótimos resultados em relação à dureza superficial. Valores com índices compatíveis com o descrito na literatura.

Figura 25 - Perfil de microdureza (70% Borato de sódio hidratado PA, 30% Alumínio)



Fonte: O autor

Em resumo aos perfis de dureza encontrados, é possível validar que a amostra 1 não atingiu os valores esperados e determinados pelo referencial teórico, o que reforça que a camada gerada provavelmente não é composta por boretos.

As amostras 2, 3 e 4 atingiram os valores de dureza compatíveis com o estudado na literatura. Particularmente no perfil de dureza 1 da amostra 3 houve um ponto de redução no valor da dureza, ocasionado pelos poros visualizados através da metalografia.

Através do Quadro 2, pode-se verificar um resumo geral dos resultados encontrados após a realização de todos os testes estipulados. Foram compiladas as informações das composições dos banhos utilizados em cada amostra. Também foram destacados os valores de dureza máxima e espessura atingidos para cada ensaio.

As imagens obtidas através do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de varredura também estão presentes no quadro resumo para facilitar a visualização e a análise dos resultados.

Quadro 2 – Resumo dos resultados obtidos

Composição do banho	Microscopia Óptica (Magnificação 100x)	Microscópio Eletrônico de Varredura MEV	Dureza máxima (HV)	Espessura da camada (μm)
15% de Alumínio + 85% de Borato de sódio hidratado comercial (Amostra 1)			289	199
30% de Alumínio + 70% de Borato de sódio comercial (Amostra 2)			1387,1	136
30% de Alumínio + 70% de Borato de sódio anidro PA (Amostra 3)			1550,1	120
30% de Alumínio + 70% de Borato de sódio hidratado PA (Amostra 4)			1662,1	106

Fonte: O autor

5 CONCLUSÕES

Com a realização desse trabalho, tornou-se possível ampliar os conhecimentos sobre o processo termoquímico de boretação. Tendo em vista a melhora da condição superficial do aço SAE 1040, podem ser observados grandes ganhos, principalmente o aumento da dureza superficial.

Foi possível verificar também a importância e a influência dos reagentes no tratamento. Como pequenas variações nos componentes do banho retratam cenários diferentes no resultado final do tratamento.

Ficou evidente que as composições dos banhos contemplando 30% de alumínio obtiveram os resultados mais expressivos em relação à composta por apenas 15% de alumínio, tanto em espessura de camada, quanto em dureza e até mesmo na própria formação da camada de boreto.

Para a amostra 1 tratada com 15% de alumínio, não foi possível validar a formação de camada de boreto, visto que nem o perfil da camada e nem os índices de dureza encontrados foram compatíveis com o encontrado na literatura. A quantidade mais baixa de alumínio presente no tratamento pode ter ocasionado oxidação ou descarbonetação na superfície da amostra.

Para as amostras 2, 3 e 4, tratadas com 70% de borato de sódio, observou-se compatibilidade com o descrito na literatura, onde o perfil da camada gerada segue os padrões “dente de serra”, de espessura além da elevada dureza encontrada na camada formada.

Realizando comparativo entre os tratamentos compostos por 30% de alumínio (amostras 2, 3 e 4), observa-se uma dureza mais elevada no banho composto por borato de sódio hidratado PA (amostra 4), seguido pelo anidro PA (amostra 3). Lembrando que o segundo possui pontos de baixa dureza devido à porosidade encontrada na metalografia. Por fim, o borato de sódio comercial (amostra 2), que apesar de ter a dureza mais baixa entre os três, ainda atende os requisitos encontrados nas literaturas estudadas.

Em relação ao perfil da camada formada, no borato de sódio comercial (amostra 2) foi possível identificar uma camada bastante desuniforme, com muitas variações nas espessuras ao longo da amostra. Para a amostra anidra (amostra 3), foi identificada uma camada mais uniforme e mais espessa em relação à comercial,

porém com presença de alguns poros ao longo da camada formada. Já para a camada hidratada (amostra 4), ficou evidenciada uma camada sólida e uniforme, porém com uma espessura menor em relação à anidra. Nas três amostras foi observado o perfil “dente de serra”.

Os valores de espessura encontrados nas amostras (2, 3 e 4) tratadas com 30% de alumínio foram compatíveis com o encontrado na literatura. Para a amostra (4) tratada com borato de sódio hidratado PA, foi observado o menor valor de espessura média entre as três amostras em questão. Também foi possível identificar através da coloração, a provável formação de camada bifásica $FeB + Fe_2B$ nos três ensaios.

Contudo pode-se concluir que para o estudo realizado, a composição de banho que obteve os melhores resultados foi a composta por 30% de alumínio e 70% de borato de sódio hidratado PA, através do tratamento realizado na amostra 4. Nesse tratamento foi observada elevada dureza, espessura da camada uniforme ao longo da amostra e formação do perfil dente de serra.

Esse trabalho abre portas para que mais testes sejam realizados a fim de comprovar esses benefícios para outras composições de banho e também para amostras de materiais diferentes do estudado. O intuito é divulgar, incentivar e expandir a utilização do tratamento de boretação nas indústrias brasileiras.

REFERÊNCIAS

ALLAOUI, O.; BOUAOUADJA, N.; SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3475 - 3482, 2006.

ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook V. 4 - Heat Treating. 1991.

ATIK, E. The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. **Tribology International**, v. 36, n. 3, p. 155-161, 2003.

ATIK, E.; ÜNLÜ, B. S. Investigation of tribological properties of boronized Fe-based SAE 1020 and TS-DDK 40 journal bearings at high loads. **Materials and Design**, v. 31, p. 2690 – 2696, 2010.

BADINI, C.; GIANOGLIO, C.; PRADELLI, G. The effect of Carbon, Chromium and Nickel on the Hardness of borided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 30, p. 157-170, 1987.

BARBIERI, Fernando Cruz. FILMES INTERMEDIÁRIOS PARA A DEPOSIÇÃO DE. [s. l.], 2007.

BEJAR, M.; MORENO, E. Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 173, n. 3, p. 352 -358, 2006.

BICAN, Osman *et al.* Effects of the boriding process and of quenching and tempering after boriding on the microstructure, hardness and wear of aisi 5140 steel. **Surface Review and Letters**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 1–9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501579>

BRASILEIRA, Norma; NBR, Abnt. e composição química Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química. [s. l.], 2004.

CAMPOS, I.; TORRES, R.; RAMIREZ, G.; GANEM, R.; MARTINEZ, J. Growth kinetics of iron boride layers: Dimensional analysis. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8662-8667, 2006.

CAMPOS-SILVA, I. *et al.* Characterization of AISI 4140 borided steels. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 8, p. 2372–2379, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.070>

CASTELETTI, L. *et al.* Pack and salt bath diffusion treatments on steels. **Heat Treating Progress**, v.9, n. 5, p. 49-52, 2009.

CASTELETTI, L.; LOMBARDI, A.; TOTTEN, G. Boriding. **Encyclopedia of tribology**, 2013.

DAI, Mingyang; LI, Chaoyu; HU, Jing. The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 688, p. 350–356, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.189>

DAVIS, J. R. Surface Hardening of Steels. **Materials Park**, Ohio: ASM International, 2002.

DE OLIVEIRA, Pedro Gabriel Bonella *et al.* Boro-Austempering Treatment of High-Strength Bainitic Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 3486–3493, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04590-7>

FREIRE JUNIOR, F. L. Engenharia de Superfícies. 1 edição. Rio de Janeiro: Epistemia Comunicação, 2012. Volume 1. 71 p.

GARCIA-BUSTOS, E.; CAMPOS-SILVA, I.; FIGUEROAGUADARRAMA M. A. *et al.* The wear resistance of boride layers measured by the four-ball test. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 241 - 246, 2013.

GENEL, K. Boriding kinetics of H13 steel. **Vacuum**, v. 80, n. 5, p. 451-457, 2006.

GENEL, K; OZBEK, I.; BINDAL, C. Kinetics of boriding of AISI W1 Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 347, p. 311 – 314, 2003.

GLUKHOV, V. P. Boronizing Steel. **Cermets Materials and Components**, v. 76, n. 4, p. 26-33, February 1968.

GÖK, Mustafa Sabri *et al.* Dry sliding wear behavior of borided hot-work tool steel at elevated temperatures. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 328, p. 54–62, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.008>

GRANNEMAN, S. J. C., Shahidzadeh, N., Lubelli, B., & van Hees, R. P. J. Effect of borax on the wetting properties and crystallization behavior of sodium sulfate. *CrystEngComm*, 19(7), 1106–1114. doi:10.1039/c6ce02163h, 2017.

GU, Junfeng *et al.* Reactive sintering of B₄C-TaB₂ ceramics via carbide boronizing: Reaction process, microstructure and mechanical properties. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 2840–2850, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.029>

GUTIERREZ-NODA, L. *et al.* The effect of a boride diffusion layer on the tribological properties of AISI M2 steel. *Wear*, [s. l.], v. 426–427, n. January, p. 1667–1671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.089>

HE, Xingliang *et al.* Low-temperature boriding of high-carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 263, p. 21–26, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.071>

HOUSE, J. E., & House, K. A. Boron. *Descriptive Inorganic Chemistry*, 139–150. doi:10.1016/b978-0-12-804697-5.00009-9, 2016.

JAIN, V.; SUNDARARAJAN, G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 1, p. 21 - 26, 2002.

KARTAL, G.; TIMUR, S.; ERYILMAZ, O. L.; ERDEMIR, A. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1578-1583, 2010

KAYALI, Yusuf. Investigation of diffusion kinetics of borided AISI P20 steel in microwave furnace. **Vacuum**, [s. l.], v. 121, p. 129–134, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.08.006>

KRELLING, A. P. Estudo do comportamento tribológico do aço AISI H13 submetido a tratamento termoquímico de boretção, 2012. Universidade do Estado de Santa Catarina.

KRISHNA KANTH, V. *et al.* Experimental investigation of cutting parameters using nano lubrication on turning AISI 1040 steel. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 18, p. 2095–2101, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.323>

KUL, M. *et al.* Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel. **Materials Letters**, [s. l.], v. 279, p. 128510, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128510>

KULKA, Michal. **Current Trends in Boriding**. [S. l.: s. n.], 2019. v. 1 *E-book*.

KUSMANOV, S. A. *et al.* Anode plasma electrolytic boriding of medium carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 291, p. 334–341, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.062>

MARTINI, C.; PALOMBARINI, G.; CARBUCICCHIO, M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 3, p. 933-937, 2004.

MATIAŠOVSKÝ, K.; CHRENKOVÁ-PAUČÍROVÁ, P.; FELLNER, P.; MAKYTA, M. Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, **Surface and Coatings Technology**, v.35, p. 133 – 149, 1988.

MERIC, C.; SAHIN, S.; BACKIR, B.; KOKSAL, N. S. Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast Irons. **Materials and Design**, v. 27, n. 10, p. 751–757, 2006.

MORÓN, R. C. *et al.* Friction and Reciprocating Wear Behavior of Borided AISI H13 Steel Under Dry and Lubricated Conditions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 4529–4540, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04957-w>

OLIVEIRA, C. K. N. Avaliação de camadas de carbonetos e de boretos produzidas nos aços AISI H13 e D2 por meio de tratamentos termo-reativos. 2006. 118 f. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

OULADSAAD, Sofiane; ALLAOUI, Omar; DAAS, Ahmed. Boro-aluminizing of XC38 steel. **Indian Journal of Chemical Technology**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 239–243, 2019.

OZBEK, Ibrahim; BINDAL, Cuma. Mechanical properties of boronized AISI W4 steel.

Surface and Coatings Technology, [s. l.], v. 154, n. 1, p. 14–20, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01409-8)

PADMINI, R.; VAMSI KRISHNA, P.; KRISHNA MOHANA RAO, G. Effectiveness of vegetable oil based nanofluids as potential cutting fluids in turning AISI 1040 steel. **Tribology International**, [s. l.], v. 94, p. 490–501, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.006>

PERTEK, A.; KULKA, M. Characterization of complex (B+C) diffusion layers formed on chromium and nickel-based lowcarbon steel. **Applied Surface Science**, v. 202, p. 252 - 260, 2002.

PETROVA, R; SUWATTANANONT, N. Boron coating to combat corrosion and oxidation. **Corrosion Reviews**, v. 25, n. 5-6, p. 555-570, 2007.

PETROVA, R. S.; SUWATTANANONT, N. Surface modification of ferrous alloys with boron. **Journal of Electronic Materials**, v. 34, n. 5, p. 575-582, 2005.

PONGSAVEE, M. Effect of borax on immune cell proliferation and sister chromatid exchange in human chromosomes. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, 4(1), 27. doi:10.1186/1745-6673-4-27, 2009.

POŽEGA, Emina; IVANOV, Svetlana Lj.; IVANOVIĆ, Aleksandra. Influence different chemical composition and percentage rate of added activators on depth of boride layer. **Zaštita materijala**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 99–104, 2009.

PRINCE, M. *et al.* Experimental Investigations on the Effects of Multicomponent Laser Boriding on steels. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 25276–25284, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.330>

ŞAHİN, Salim. Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 209, n. 4, p. 1736–1741, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.04.040>

SELÇUK, B.; IPEK, R.; KARAMIŞ, M. B. A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 141, n. 2, p. 189–196, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01038-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01038-5)

SELVAKUMAR, N.; MALKIYA RASALIN PRINCE, R. Microstructure, surface topography and sliding wear behaviour of titanium based coating on AISI 1040 steel by magnetron sputtering. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 281–292, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.10.005>

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. Tribological properties of oxidized boride coatings grown on AISI 4140 steel. **Materials Letters**, v. 60, n. 29, p. 3481 - 3486, 2006.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

SILVA, A. L. C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais. 3ª Edição. São Paulo. Blucher,

2010. 664 p.

SINHA, A. K. Boriding (Boronizing). In: ASM Handbook. Materials Park, Ohio: ASM International, 1991. v. 4, p. 437 – 447.

SUN, Jian *et al.* Effect of boron segregation on the surface crack of low carbon boron-bearing steel. **Results in Physics**, [s. l.], v. 13, n. November 2018, p. 102153, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.089>

TAKTAK, S. Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 Steels. **Materials and Design**, v. 28, p. 1836 – 1843, 2007.

TARAKCI, M.; GENCER, Y.; CALIK, A. The pack-boronizing of pure vanadium under a controlled atmosphere. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 24, p. 7612-7618, 2010. Elsevier B.V.

TRIANI, Rafael Magalhães *et al.* Production and Characterization of Boride and Carbide Layers on AISI 15B30 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 3534–3541, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04698-w>

TÜRKMEN, İlyas; YALAMAÇ, Emre; KEDDAM, Mourad. Investigation of tribological behaviour and diffusion model of Fe₂B layer formed by pack-boriding on SAE 1020 steel. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 377, n. May, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.017>

TYLCZAK, R.I. Abrasive wear. ASM Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA, v. 18. P. 185 – 190, 1992. (1)

USLU, I. *et al.* A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels. **Materials and Design**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 1819–1826, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.04.019>

WANG, Q; CHUNG, Y. Encyclopedia of tribology. New York: Springer, 2013