



37th SENAFOR

21th International Forging Conference

20th National Sheet Metal Forming Conference / 7th International Sheet Metal Forming Conference / 4th BrDDRG Congress

7th International Conference on Materials and Processes for Renewable Energies – Brazil/RS

International Conference on Surface Engineering in Material Forming

Centro de Eventos do Hotel Continental Porto Alegre/RS

October 4-6, 2017

EFFECT OF RARE EARTH ELEMENTS ON THE BORONIZING PROCESS

Cesar Kiral Santaella ⁽¹⁾
Marina Fuser Pillis ⁽²⁾

ABSTRACT

Boronizing is a thermo-chemical process consisting on the diffusion of the chemical element boron into metallic substrates, aiming at producing on the metal surface a closed layer of borides, which are elements extremely hard and chemically inert. Steels, for example, exhibit substantially higher hardness values (1,600 to 2,000HV) than nitrided steels (650 to 900HV) due to the formation of iron borides. The combination of high hardness and low friction coefficient of this boride layer greatly contributes to endure the main mechanisms of wear: adhesion, abrasion and superficial contact fatigue.

The use of the boronizing process, however, is limited due to the elevated process temperatures. To overcome this limitation, recent studies pointed to the use of rare earth elements as catalysts of the process. This work will present the state of the art of these developments.

Key words — boronizing, rare earth, tool steel, hot forging

RESUMO

Boretação é o processo termoquímico de difusão do elemento químico boro em substratos metálicos, com o objetivo de produzir na superfície do metal uma camada fechada de boretos, que são elementos extremamente duros e quimicamente inertes. Aços boretados, por exemplo, apresentam valores de dureza substancialmente maiores (1.600 a 2.000HV) que aços nitretados (650 a 900HV), devido à formação de boretos de ferro. A combinação de alta dureza e baixo coeficiente de atrito dessa camada de boretos traz grande contribuição no combate aos principais mecanismos de desgaste: adesão, abrasão e fadiga de contato superficial.

A utilização do processo de boretação, contudo, é limitada em razão das elevadas temperaturas de processo. Para contornar essa limitação, recentes estudos apontam a utilização de elementos terras-raras como catalisadores do processo. Neste trabalho, será apresentado o estado da arte desses desenvolvimentos.

Palavras chave — boretação, terras raras, aços ferramenta, forjamento a quente

⁽¹⁾ Eng. Mecânico, M.E., Doutorando IPEN-USP, cesar.santaella@usp.br

⁽²⁾ Eng. Metalúrgico, Doutora IPEN-USP, mfpillis@ipen.br

1. INTRODUÇÃO

Ferramentas de conformação a quente operam sob condições de elevada pressão de contato, temperatura e atrito, que combinadas produzem severo desgaste. De fato, alguns estudos de casos apontam para o desgaste como responsável por mais de 70% dos casos de falha em matrizes de forjamento a quente [1].

Nesses processos de conformação, a taxa de desgaste é diretamente proporcional à carga e à velocidade de deslizamento, e inversamente proporcional à dureza da superfície de contato [2]. Por isso, é prática comum a utilização de processos de endurecimento superficial para ferramentas, que pode ser obtido por diferentes meios, como por exemplo através de processos termoquímicos de difusão, como a nitretação, ou por técnicas de deposição de filmes finos, como por exemplo filmes de nitreto de cromo.

Devido à relevância do tema, a investigação de novos processos de endurecimento superficial continua, com destaque para os recentes avanços no processo de boretação [3], [4]. A boretação é um processo termoquímico de difusão de boro, que resulta na formação de camadas extremamente duras na superfície das matrizes.

Aços boretados, por exemplo, apresentam valores de dureza substancialmente maiores (1.600 a 2.000HV) que aços nitretados (650 a 900HV), devido à formação de uma camada fechada de boretos de ferro na superfície. Essa camada combina alta dureza e baixo coeficiente de atrito, o que é especialmente eficaz no combate aos principais mecanismos de desgaste das matrizes, o atrito adesivo e abrasivo, e a fadiga superficial [5].

A utilização das técnicas convencionais de boretação para ferramentas de conformação, entretanto, encontra limitações em razão das elevadas temperaturas de processo. Para contornar essa limitação, diversas alternativas de processo têm sido estudadas, dentre as quais destaca-se o emprego de elementos terras raras como catalisadores do processo de termodifusão do boro [6], [7].

A ação de catálise dos elementos terras raras é bastante conhecida e largamente empregada nas reações de craqueamento de hidrocarbonetos, que se beneficiam com a facilidade de captura do oxigênio presente na atmosfera [8].

Nos processos termoquímicos de difusão no estado sólido, o efeito da adição de elementos terras raras encontra inúmeras referências para cementação e nitretação, com os resultados mostrando correlação positiva entre a adição de elementos terras raras e a cinética de reação, medida a partir do crescimento da profundidade de camada com a utilização de elementos terras raras nos reagentes dos processos [9]-[16].

A utilização de elementos terras raras no processo de boretação encontra referências mais escassas na literatura [17]-[19], e a natureza simultaneamente intersticial e substitucional do boro em solução sólida no ferro [20]-[22] sugere que a utilização de elementos terras raras no processo de boretação pode apresentar resultados distintos dos obtidos nos demais processos de tratamentos termoquímicos.

Neste trabalho será apresentado o atual estado da arte do processo de boretação modificado com a adição de elementos terras raras aos reagentes e investigadas as possíveis aplicações desse processo em ferramentas de conformação.

2. O PROCESSO DE BORETAÇÃO

A boretação é definida como o tratamento termoquímico de difusão no estado sólido de átomos de boro em uma matriz metálica. Nos aços, a penetração do boro, em razão de seu reduzido diâmetro, se desenvolve com relativa facilidade nos interstícios e vacâncias do reticulado cristalino, formando boretos de ferro de estrutura tetragonal Fe_2B e de estrutura ortorrômbica FeB [23].

A nucleação e os fenômenos de crescimento da camada de boretos de ferro foram estudados por diversos autores, que para fins de didática, dividiram o processo de boretação do ferro em três

etapas. A primeira delas é caracterizada pela formação de cristais aciculares da fase Fe₂B no metal base, que nucleiam e crescem em direções radiais a partir da superfície de contato do metal base com o meio boretante. Na segunda etapa, esses cristais de Fe₂B crescem preferencialmente na direção [001], que é a direção de menor distância entre dois átomos de boro vizinhos no reticulado tetragonal de corpo centrado do Fe₂B. Na terceira etapa as agulhas de Fe₂B crescem nas regiões vizinhas do metal-base favorecidas pela baixa resistência mecânica nessas regiões em decorrência do grande aumento de volume (da ordem de 16%) associado à transformação do Fe em Fe₂B. Com isso, as camadas de cristais Fe₂B formadas têm orientações diferentes quando comparadas as regiões próximas à superfície com aquelas mais próximas da base da camada. A continuidade da oferta de boro pode levar, ainda, à formação de cristais mais externos de FeB, orientados aleatoriamente a partir da transformação dos cristais mais internos de Fe₂B [24]-[27].

A formação dessa camada de boretos, para um dado metal, depende da temperatura, do tempo de tratamento e da oferta de boro ativo na interface entre meio boretante e metal base. Nos aços, a morfologia e espessura dessas camadas está diretamente relacionada com os elementos de liga presentes. Em geral, quanto maior o teor de elementos de liga, mais fina e plana será a interface entre a camada de boretos e o substrato [24].

Os elementos químicos de maior influência são o carbono, o cromo e o níquel. O aumento do teor de carbono provoca diminuição da espessura, aumento de dureza e perda de adesão da camada, pois como o carbono não se dissolve significativamente nas fases FeB e Fe₂B, ele se concentra na interface entre a camada de boretos e o metal base, formando uma região dura e frágil rica em carbetos e borocarbeto (Fe₃C, Fe₃(B,C) e Fe₇C₃). De modo análogo ao carbono, o silício não é solúvel na camada de boretos, concentrando-se na interface camada / metal base na forma de compostos FeSi_{0,4}B_{0,6} e Fe₅SiB₂. O níquel, por sua vez, penetra na camada de boretos e pode ser encontrado na forma de Ni₃B. Sua presença como elemento de liga tende a reduzir a espessura da camada de boretos e tornar mais plana a interface camada/matriz. Comportamento análogo ao níquel exibem o manganês, o tungstênio, o molibdênio, o vanádio e o cromo. Este, em particular, provoca um aumento da concentração de FeB na camada, aumentando sua dureza, porém, à custa de tenacidade [28].

3. A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Terras-raras é a denominação do grupo de elementos que pertencem à série dos lantanídeos, elementos com número atômico entre Z=57 (lantânio) e Z=71 (lutécio), além de escândio (Z=21) e ítrio (Z=39). Muito reativos, esses metais têm grande afinidade pelo oxigênio, reagindo imediatamente em contato com o ar. Os elementos dessa série apresentam grande semelhança de propriedades químicas entre si, pois o crescimento do número atômico nessa série é acompanhado pelo preenchimento dos orbitais 4f da camada eletrônica, que não é a mais externa [29].

Os elementos terras-raras possuem raios atômicos relativamente grandes e não aparecem, em geral, nas redes cristalinas dos minerais que constituem as rochas, mas sim desagregados como "terra". Usualmente, são encontrados diversos elementos juntos, em fontes tão distintas quanto areias monazíticas e resíduos de processamento do urânio. O processo para separação desses elementos é muito trabalhoso, em razão das similaridades químicas entre si e da sua grande reatividade e afinidade pelo oxigênio. Na série dos lantanídeos, o Cério (Ce) é o elemento mais reativo e também o mais abundante. O emprego dos elementos terras raras é crescente em diversos campos, e na metalurgia, são utilizados com frequência para proteção contra oxidação em altas temperaturas [30].

A utilização de elementos terras-raras em processos termoquímicos de difusão é relativamente recente e essa modificação do processo ainda não foi consolidada na indústria. Os resultados obtidos, contudo, revelam efeitos positivos da adição de distintos elementos terras-raras aos reagentes de processo, tanto para cementação e nitretação, quanto para boretação [9]-[19].

A possibilidade de obter uma camada de boretos de espessura adequada mesmo em temperaturas mais baixas que as utilizadas normalmente no processo convencional de boretação, abre novas possibilidades de emprego.

4. APLICAÇÃO DO PROCESSO DE BORETAÇÃO EM FERRAMENTAS DE CONFORMAÇÃO

A boretção de ferramentas de conformação mostra-se como uma promissora alternativa de endurecimento superficial em razão das propriedades mecânicas das camadas formadas, como pode ser observado a partir da comparação de distintos processos, conforme apresentados na Figura 1 [24]:

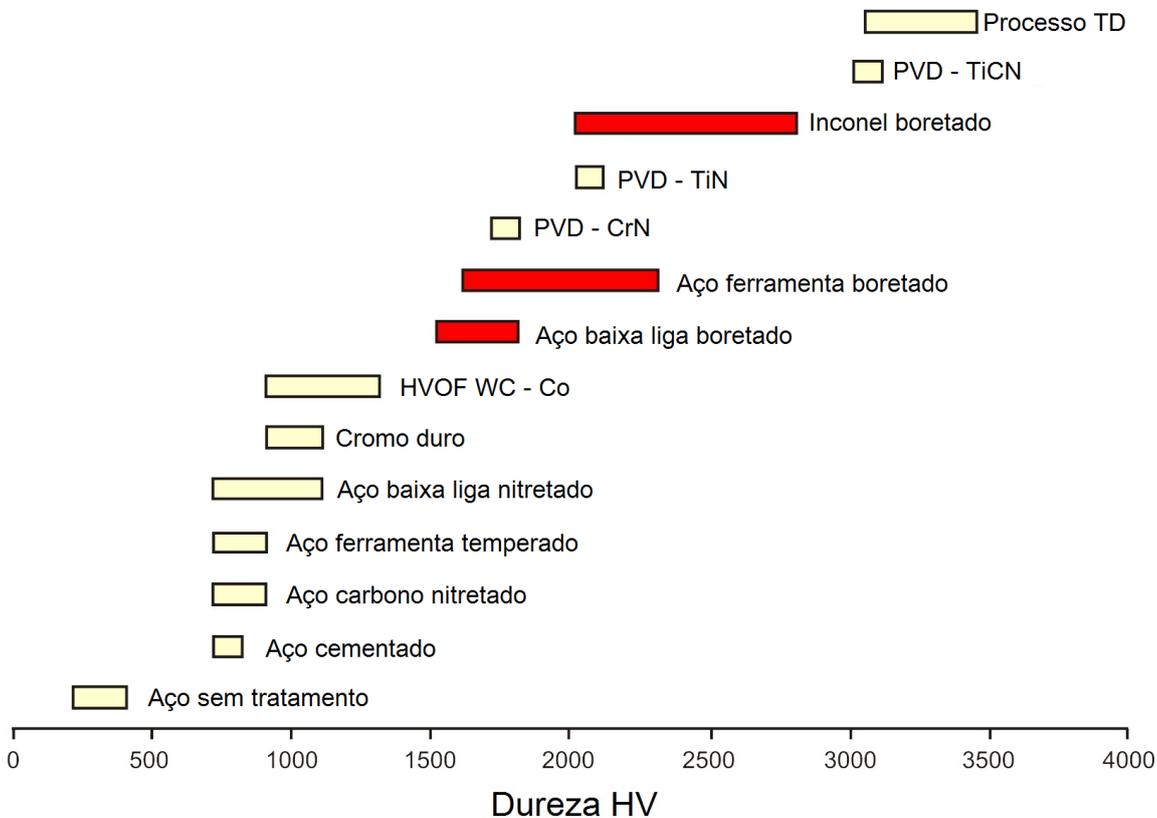
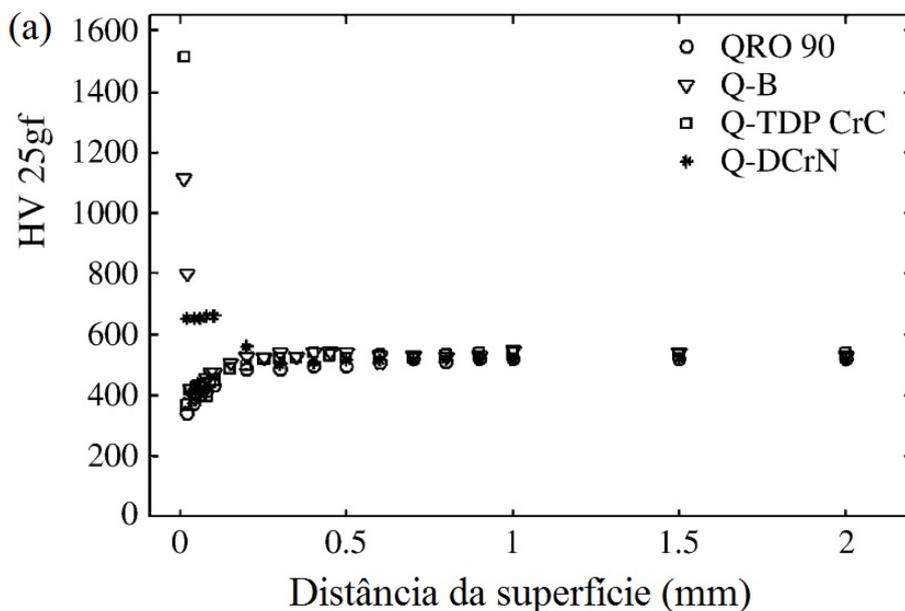


Figura 1: Dureza superficial para diferentes processos de endurecimento superficial

Além da elevada dureza superficial, as camadas boretadas apresentam estabilidade térmica, resistindo ao amolecimento que o cíclico aquecimento do processo de forjamento provoca, como mostrado na Figura 2 [31]:



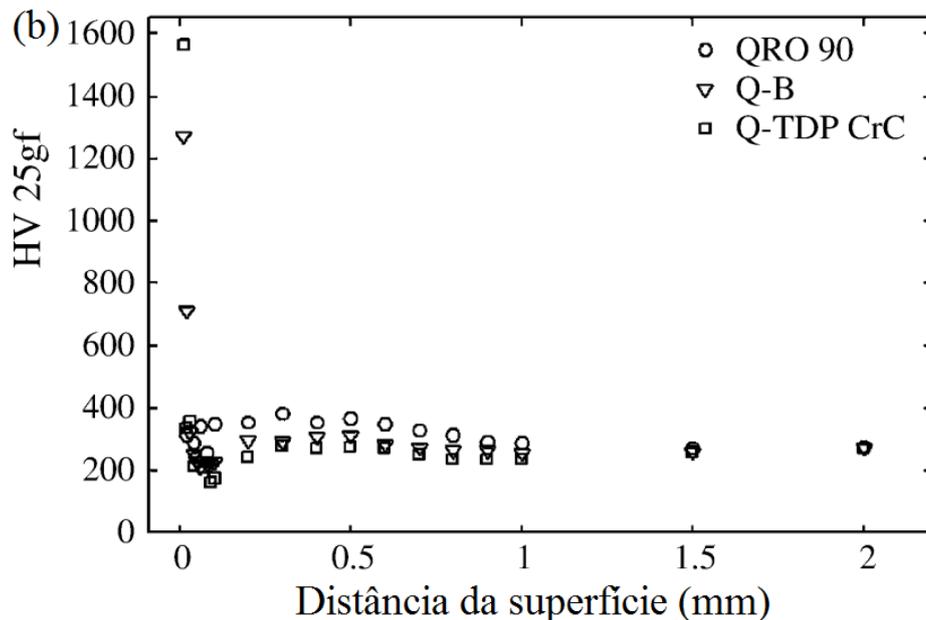


Figura 2: Perfil de durezas após ensaio de fadiga térmica (a) 700°C 10.000 ciclos (b) 850°C 1.000 ciclos.

Entretanto, os processos convencionais de boretação tem apresentado ganhos de vida útil apenas modestos quando submetidos a ensaios de fadiga térmica, como pode ser observado a partir da análise comparativa das trincas formadas apresentada na Figura 3 [31]:

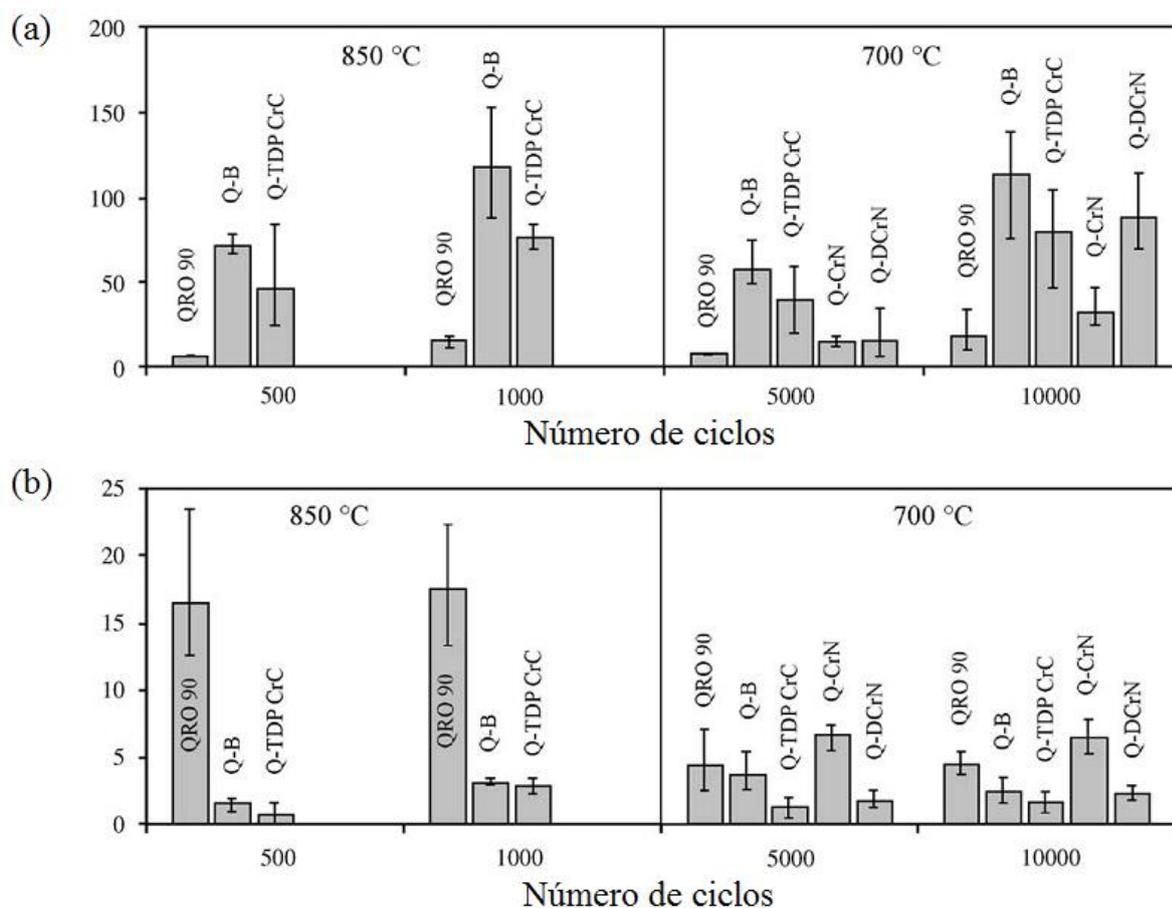


Figura 3: Resultados do ensaio de fadiga térmica (a) comprimento médio em μm (b) densidade das trincas em mm^{-1}

O ensaio de fadiga térmica foi realizado conforme os seguintes parâmetros: 170 a 700°C em 0,4s com patamar em temperatura de 14,4s e resfriamento em ar/argônio; 170 a 850°C em 2,5s, com

patamar em temperatura de 26,5s e resfriamento em ar/argônio.

Os resultados obtidos destes ensaios de ciclagem térmica realizados sobre os aços QRO90, Orvar e Hotvar estão em linha com outros estudos realizados em aços para trabalho a quente, que parecem sugerir que a resistência à fadiga térmica pode ser negativamente influenciada pela alteração da composição química que ocorre localmente a partir da formação da camada de boretos no metal base. A difusão para a base da camada de boretos de alguns elementos químicos presentes nos aços para trabalho a quente, como o carbono e o silício, que não são solúveis nos boretos formados, provoca uma queda de dureza na base da camada, como apresentado nas figuras 4 e 5 [32]-[33]:

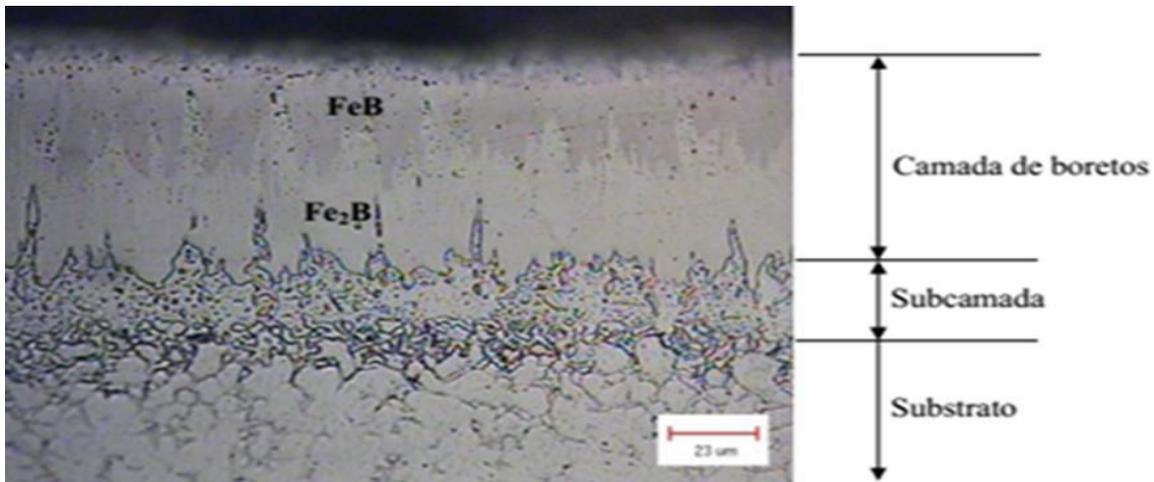


Figura 4: Corte transversal de aço AISI H13 boretado (ataque nital 3%)

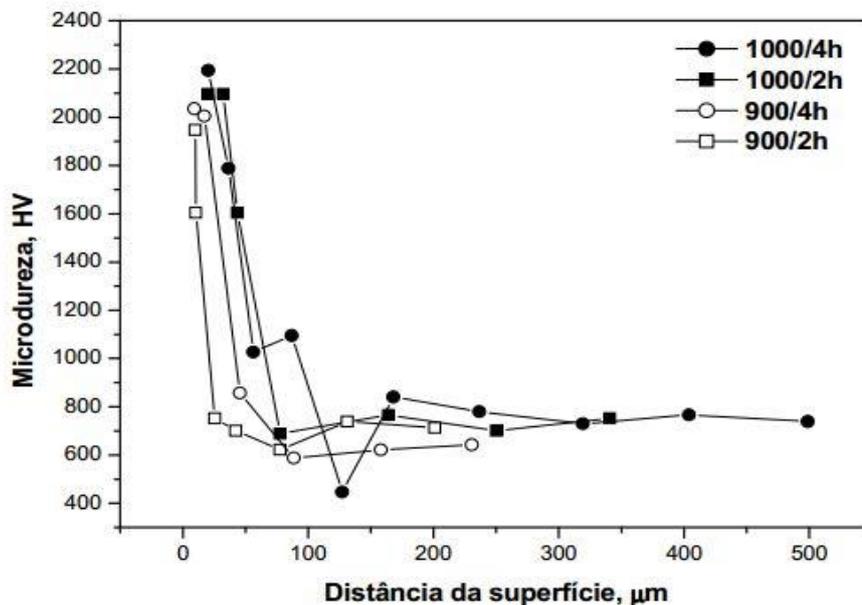


Figura 5: Curva de durezas para o aço AISI H13 boretado

A queda de durezas na base da camada, conforme mostrado na figura 5, diminui com a redução da temperatura de boretamento, o que sugere que a boretamento a baixas temperaturas pode ser uma vantajosa alternativa de processo para a utilização em ferramentas de conformação.

5.COMENTÁRIOS FINAIS

As propriedades das camadas termodifundidas de boro tornam este um promissor processo para o aumento da vida útil de ferramentas de conformação. O processo convencional de boretamento, contudo, não é adequado para a maior parte dos aços utilizados na fabricação dessas ferramentas, por isso se faz necessário estudar se a adição de elementos terras-raras ao processo de boretamento pode aumentar a velocidade de difusão dos átomos de boro a baixas temperaturas e com isso melhorar microestrutura e propriedades mecânicas das camadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LANGE, K., CSER, L., GEIGER, M., KALS, J.A.G. Tool life and tool quality in bulk metal forming, *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 41(1992) 667–675
- [2] ARCHARD, J.F. Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24(1953) 981–988
- [3] PASCHKE, H., YILKIRAN, T., LIPPOLD, L., BRUNOTTE, K., WEBER, M., BRAEUER, BEHRENS, G.B. Adapted surface properties of hot forging tools using plasma technology for an effective wear reduction. *Wear* 330-331(2015) 429–438
- [4] TAKTAK, S. Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels. *Materials and Design* 28 (2007), p.1836–1843
- [5] GRONOSTAJSKI, Z., KASZUBA, M., HAWRYLUK, M., ZWIERSZCHOWSKI, M. A review of the degradation mechanisms of the hot forging tools. *Archives of civil and mechanical engineering* 14(2014) 528-539
- [6] XINGDONG, Y., BIN, X., YUCHENG, C. Study on Cr-Rare Earth Boronizing of the steel 45 at low temperature. *Physics Procedia* 50(2013), 82-87.
- [7] DONG, W., YUN-DONG, L., ZHANG, X. A novel steel RE-borosulphurizing and mechanical properties of the produced RE-borosulfide layer. *Appl. Surf. Sci.* 276(2013) 236– 241
- [8] YUSHENG, S., QI, Z., LEI, L., YINGYING, Z., CHONGQI, C., YUANHUI, Z., XINGYI, L. Rare earth oxide modified CuO/CeO₂ catalysts for the water–gas shift reaction. *Int. J. of Hydrogen Energy* 34(2009), 8929–8936.
- [9] WEI, Y.D., LIU, Z.R., WANG, C.Y. A note on coating of surface diffusion infiltration of RE on steel 20 and Armco iron by chemical process. *Acta Metall. Science*, 19(1983), p.197
- [10] LIU, Z.R., ZHU, F.Y., CUI, Y.X., SH, Y.X., WANG, C.G. Microstructure of surface layer formed at low temperature and high carbon concentration carburizing with rare earth element. *J. Rare Earths* 11(1993), p.196
- [11] ZHU, F.Y., CAI, C.H., MENG, Q.C., YAN, M.F., LIU, Z.R. Observation and analysis of the microstructure in carburized surface layer of steel 20Cr₂Ni₄ treated with conventional and rare earth carburizing process. *J. Rare Earths* 14(1996), p.154.
- [12] BELL, T., SUN, Y., LIU, Z.R., YAN, M.F. Rare earth surface engineering. *Heat Treat. Met.* 27(2000), p.1–8.
- [13] YAN, M.F., PAN, W., BELL, T., LIU, Z.R. The effect of rare earth catalyst on carburizing kinetics in a sealed quench furnace with endothermic atmosphere. *Appl. Surf. Science.* 173(2001), p.91
- [14] YAN, M.F., SUN, Y., BELL, T., LIU, Z.R., XIA, L.F. Diffusion of La in plasma RE ion nitrided surface layer and its effect on nitrogen concentration profiles and phase structures. *Acta Metall. Science* 36(2000), p.487
- [15] YAN, M.F., SUN, Y., BELL, T., LIU, Z.R., XIA, L.F. Effect of temperature and phase constitution on kinetics of diffusion. *J. Rare Earths* 20(2002), p.330.
- [16] LIU, R.L.; YAN, M.F.; WU, D.L. Microstructure and mechanical properties of 17-4PH steel plasma nitrocarburized with and without rare earths addition. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 210, Issue 5(2010) p.784–790
- [17] DONG, W., ZHAO, H.U., WU, A., WANG, L., ZHANG, X., HUANG, W. The effect of Na₂S₂O₃ on RE-boronizing behavior of 45 carbon steel. *Materials and Design* 67(2015), p.615–622.
- [18] WEI, L., ZHIGANG, W., ZHIGUO, Z., MINGHUA, Z., SHOUYI, G. Study of the Mossbauer effect on rare-earth borided surface layers on pure iron. *J. of Mater. Sci. Lett.* 11(1992), p.411-413
- [19] LU, X.X., LIANG, C., GAO, X.X., AN, J., YANG, X.H. Catalysis of rare earth element Nd on boriding of AISI 1045 steel. *ISIJ Inter.* 51(2011), p.799-804

- [20] HAYASHI, Y., SUGENO, T. Nature of boron in α -iron. *Acta Metallurgica*. Vol. 18, No.6-June (1970), p.693–697
- [21] WANG, W., ZHANG, S., HE, X. Diffusion of boron in alloys. *Acta Metallurgica*, Vol. 43, No.4 (1995), p.1693-1699
- [22] LUCCI, A., VENTURELLO, G. Comments on the condition of boron in α -iron. *Scripta Metallurgica* Vol. 5 (1971), p.17-24
- [23] KUNST, H., SCHAABER, O. Borieren von Eisenwerkstoffen und Titan. *Harterei-Technische Mitteilungen*, 4 (1971), p.18-20
- [24] MATUSCHKA, A.G. VIII, 92 S., 66 Abb.,20 Tab., Carl Hanser Verlag München, Wien 1977. Brosch.DM 32,–ISBN 3-446-12462-4
- [25] CHATTERJEE-FISCHER, R. Boriding and diffusion metallizing, in: T.S.Sudarshan (Ed.), *Surface Modification Technologies*, (1989), p.567–609
- [26] CARBUCICCHIO, M., PALOMBARINI, G. J. *Mater. Sci. Lett.* 6 (1987), p.1147
- [27] PALOMBARINI, G., CARBUCICCHIO, M. J. *Mater. Sci. Lett.* 6 (1987), p.415
- [28] SINHA, A.K. Boriding (boronizing), in: *Heat Treating (Section:Surface Hardening of Steel)*, Vol. 4, *ASM Handbook* (1999), p.437–447
- [29] SOUZA FILHO, P.C., SERRA, O.A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Quim. Nova* 37 (2014), p.753-760.
- [30] PILLIS, M.F. Influência da adição de terras raras sobre a resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia. Diss. IPEN USP 1995
- [31] PERSSON, A., HOGMARK, S., BERGSTRÖM, J. Thermal fatigue cracking of surface engineered hot work tool steels. *Surface & Coatings Technology* 191(2005) 216 – 227
- [32] KRELLING, A.P. Estudo do comportamento tribológico do aço AISI H13 submetido a tratamento termoquímico de boretação. Orientador: Júlio Cesar Giubilei Milan. – Joinville, 2012. 88p. Dissertação (Mestrado) – UDESC/SC
- [33] HECK, S.C. Influência da boretação com pó na resistência ao desgaste, a corrosão e oxidação dos aços AISI 1060 e AISI H13. Orientador: Luiz Carlos Casteletti – São Carlos, 2010 92p Dissertação (Mestrado) – IFSC/USP