



39th SENAFOR

23rd International Forging Conference - Brazil

9th International Sheet Metal Forming Conference / 9th International Sheet Metal Forming Conference / 6th BrDDRGG Congress

9th International Conference on Materials and Processes for Renewable Energies

2nd International Conference on Surface Engineering in Material Forming

PROPRIEDADES DAS CAMADAS TERMODIFUNDIDAS DE BORO E LANTÂNIO NO AÇO AISI 1045

Cesar R. Kiral Santaella⁽¹⁾

Olandir V. Correa⁽²⁾

Samuel Pereira Cotinho⁽³⁾

Marina Fuser Pillis⁽⁴⁾

RESUMO

A boretação é um processo termoquímico de difusão de boro no estado sólido que tem por objetivo aumentar a resistência ao desgaste através da formação de uma camada dura de boretos de ferro na superfície do aço. As propriedades dessas camadas podem ser alteradas com a difusão combinada de boro com outros elementos químicos simultaneamente, como por exemplo o alumínio, para elevar a resistência à oxidação, ou o vanádio, para elevar a resistência ao desgaste superficial. Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos com a difusão combinada de boro e lantânio.

Palavras-chave: boro, lantânio, boretação

ABSTRACT

Boriding is a solid-state boron diffusion thermochemical process that aims to increase the wear resistance through the formation of a hard layer of iron borides on the steel surface. The properties of these layers can be altered with the combined diffusion of boron with other chemical elements simultaneously, such as for example aluminum, to raise the resistance to oxidation, or vanadium, to raise the resistance to surface wear. This work presents the results obtained with the combined diffusion of boron and lanthanum.

Key words: boron, lanthanum, boriding

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

⁽²⁾ Químico, Doutorando IPEN-USP, ovcorreia@ipen.br

⁽³⁾ Bolsista PIBIC CNPq, cotinho_pereira@hotmail.com

⁽⁴⁾ Eng. Metalúrgica, Doutora IPEN-USP, mfpilllis@ipen.br

1. INTRODUÇÃO

Ferramentas para trabalho a frio são essenciais para a produção de peças metálicas em diversas indústrias. Dados estatísticos para a indústria automobilística, por exemplo, mostram que a participação de componentes de metal nos automóveis é de quase 44%, valor que considera os principais países produtores de automóveis como EUA, China, Japão e Alemanha [1].

As projeções de demanda apontam para a continuidade do crescimento, em razão das previsões das indústrias de material de transportes, aeroespacial, automotiva e de máquinas de precisão. Para um dos mais relevantes mercados de componentes fabricados por estampagem, a Alemanha, as projeções de demanda de mercado são mostradas na Figura 1.

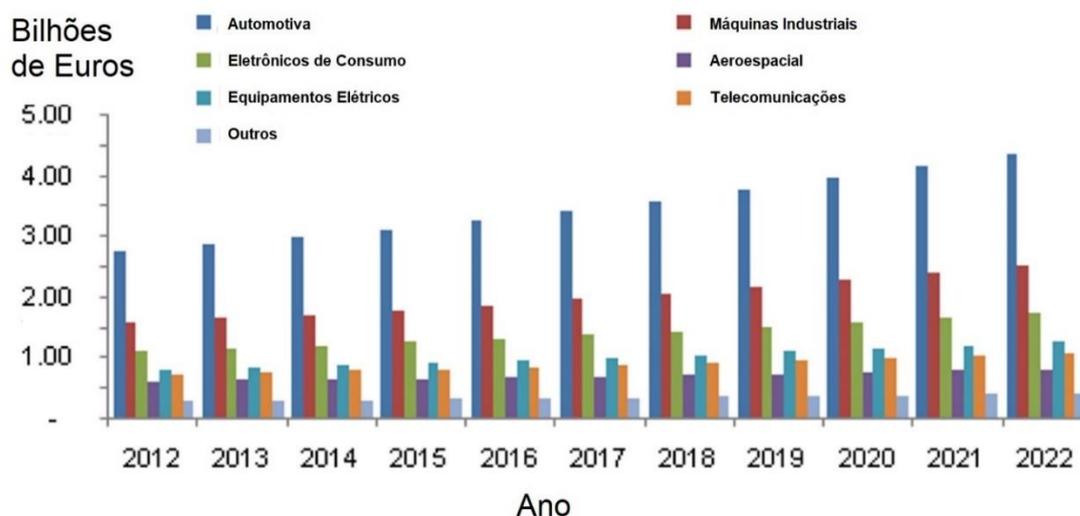


Figura 1 – Demanda de mercado de conformação de metais na Alemanha [2].

O crescente emprego de componentes estampados é a causa do dinamismo tecnológico que se observa na cadeia produtiva dessa indústria, com destaque para as tecnologias para aumento da vida útil de ferramentas, como atestam a rápida adoção dos aços sinterizados, dos processos de tratamentos térmicos a vácuo e da utilização de técnicas de modificação de superfície nas ferramentas [3][4][5].

Os mecanismos de desgaste superficial de ferramentas de conformação e os tratamentos de superfície para reduzi-los encontram amplas referências na literatura, sendo os mais frequentes o processo termoquímico de nitretação e a deposição de filmes finos de nitreto de cromo [6][7][8][9][10].

Outros processos, como a termo difusão de cromo, vanádio e boro, por exemplo, são relativamente menos frequentes, em razão dos deletérios efeitos que as temperaturas utilizadas nesses processos têm sobre a resistência mecânica do aço [11] [12].

O boro é um elemento químico de reduzido raio atômico e por isso, se difunde com relativa facilidade em praticamente todos os metais, com exceção do cobre [13]. A difusão do boro em um dado substrato metálico resulta na formação de fases de boretos (Me_xB_y), pois o limite de solubilidade do boro nos metais é baixo. As fases de boretos metálicos formadas são extremamente duras, o que torna o processo de termo difusão do boro uma alternativa de modificação superficial muito atraente.

O lantânio é um elemento químico da série das terras raras, e tem como característica uma elevada afinidade por elementos eletronegativos como cloro, enxofre, flúor e oxigênio, propriedade muito utilizada para a catálise de reações químicas. A difusão do lantânio em um substrato metálico ocorre preferencialmente nas lacunas e contornos de grão da microestrutura do metal-base, e nos aços sua presença é desejável principalmente devido ao aumento da resistência à corrosão e à oxidação [14].

A literatura sobre processos de termo difusão envolvendo boro e lantânio é relativamente escassa, quando comparada com a encontrada para outros processos termoquímicos com elementos terras

raras. Na cementação a gás, por exemplo, elementos terras raras adicionados aos gases de processo aumentam a cinética da reação de transporte de carbono do meio para o metal-base [15]. A adição de 5% de lantânio aos sais de cianato do processo de nitretação em banhos de sais reduz a energia de ativação e aumenta o coeficiente de difusão do nitrogênio, decorrente do deslocamento da reação de decomposição do cianato [16]. Na nitretação a plasma, a adição de lantânio aos reagentes do processo resultou na formação de camadas de nitretos mais espessas para o aço M50NiL (~0,13%C, 4,1%Cr, 4,4%Mo, 1,15%V e 3,4%Ni) e com nitretos mistos ϵ -Me₂₋₃N, (sendo Me = Fe ou La) [17]. Para o aço 30CrMnSiA (~0,3%C e 1%Cr), a presença de lantânio no processo de nitretação a plasma foi relacionada com uma menor taxa de corrosão, quando comparada com processos de nitretação a plasma convencionais [18].

Especificamente para a boretação, a difusão de boro com lantânio no aço AISI 1045 aumenta a resistência ao desgaste das camadas boretadas, como reportado em [19]. Em outro estudo, a co-difusão de boro e cromo com lantânio possibilitou a obtenção de camada de boretos de 23 μ m de espessura à temperatura de 650°C para aço 0,45%C [20].

Neste trabalho serão apresentados os resultados do processo de termo difusão combinada de boro e lantânio, uma alternativa de processo com potencial de utilização para o endurecimento superficial de ferramentas de conformação.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para este estudo foi utilizado o aço AISI 1045 por ser este um aço de amplo emprego em construção mecânica. O material foi fornecido em barra no estado normalizado, e dessa única barra corpos de prova foram usinados para discos com diâmetro de 15 x 6 mm de altura. Para a padronização do acabamento superficial das faces a serem investigadas, esses discos foram polidos em suas faces planas com abrasivos de papel SiC 1200 gr. A Tabela 1 apresenta a composição química do material.

Tabela 1 – Composição química dos corpos de prova

	Composição Química (%peso)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Outros
AISI 1045 / SAE 1045 / ABNT 1045	0,47	0,22	0,66	0,01	0,03	0,09	0,09	0,03	0,03 Cu

A boretação foi realizada em forno elétrico resistivo tubular com retorta de quartzo e o aquecimento, manutenção e resfriamento realizados sempre sob atmosfera protetora de argônio comercialmente puro.

Os corpos de prova foram montados em tubetes de quartzo preenchidos com o meio boretante empregado, uma mistura composta de 90% SiC, 5%B₄C e 5%KBF₄, à qual foi adicionado 2,5% e 5%La₂O₃ (% em peso).

A boretação foi realizada às temperaturas de 840 e 900°C, por 4 horas. A morfologia e espessura das camadas de boreto foram investigadas em microscópio Olympus modelo BX51M. A espessura da camada de boretos apresentada foi definida como uma média de cerca de 20 medições em diferentes pontos, seguindo procedimento proposto em [21], como mostrado na Figura 2.

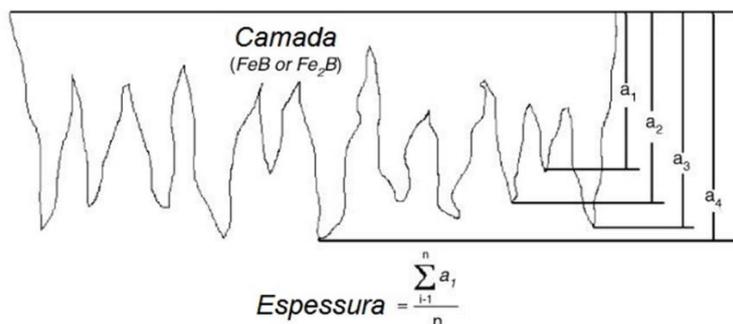


Figura 1 – Determinação da espessura média da camada de boretos

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizadas com microdurômetro Fischerscope modelo HM2000. As fases formadas nas camadas boretadas na superfície dos corpos de prova foram determinadas por análise de difração de raios X em um equipamento marca Rigaku modelo Multiflex utilizando-se radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,54060Å e ângulo 2 θ na faixa de 20° a 90° com passo de 0,02° e os picos identificados através do software Search Match a partir do banco de dados do JCPDS.

A presença de lantânio na camada de boretos foi investigada por utilizando-se um espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com resolução de 0,1 eV e tamanho de feixe eletrônico de 400 μm . Foi empregada uma fonte monocromática de Al K α , com energia $h\nu = 1486,6$ eV. Os espectros Survey foram coletados na faixa energética de 0-1200 eV e o ajuste dos picos foi realizado com o software CasaXPS.

3. RESULTADOS

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova boretados sem e com lantânio.

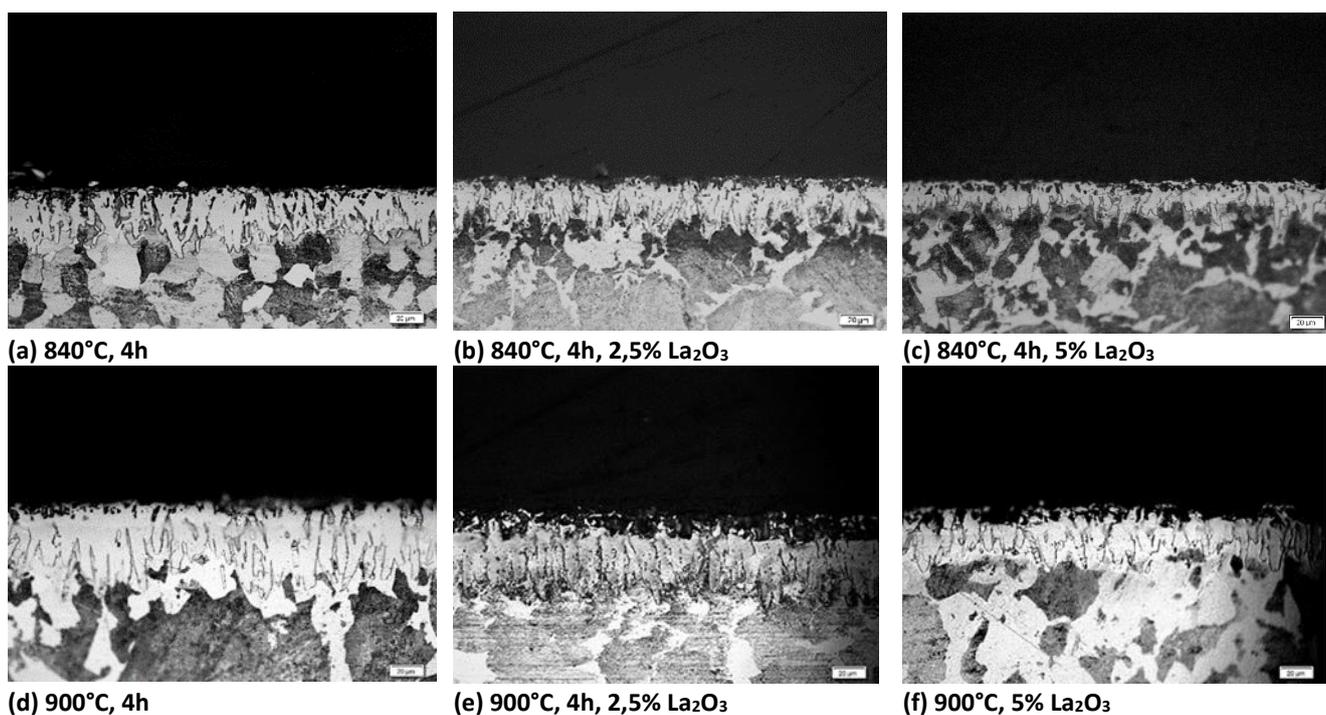


Figura 3 – Micrografias dos corpos de prova boretados

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de dureza obtidos na secção transversal dos corpos de prova.

Tabela 2 – Efeito da adição de La_2O_3 nas propriedades das camadas termo difundidas de boro

Temperatura (°C)	% La_2O_3	Dureza (HV)	Profundidade (μm)
840	-	1.803,1 ± 27,1	35,1 ± 4,1
840	2,5	1.811,1 ± 30,3	34,4 ± 4,3
840	5,0	1.809,7 ± 33,8	28,7 ± 2,7
900	-	1.802,6 ± 52,9	36,5 ± 2,3
900	2,5	1.733,7 ± 32,6	52,9 ± 4,3
900	5,0	1.711,5 ± 27,7	50,2 ± 4,4

A Figura 4 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios X dos corpos de prova boretados a 840°C, 4h, com e sem lantânio.

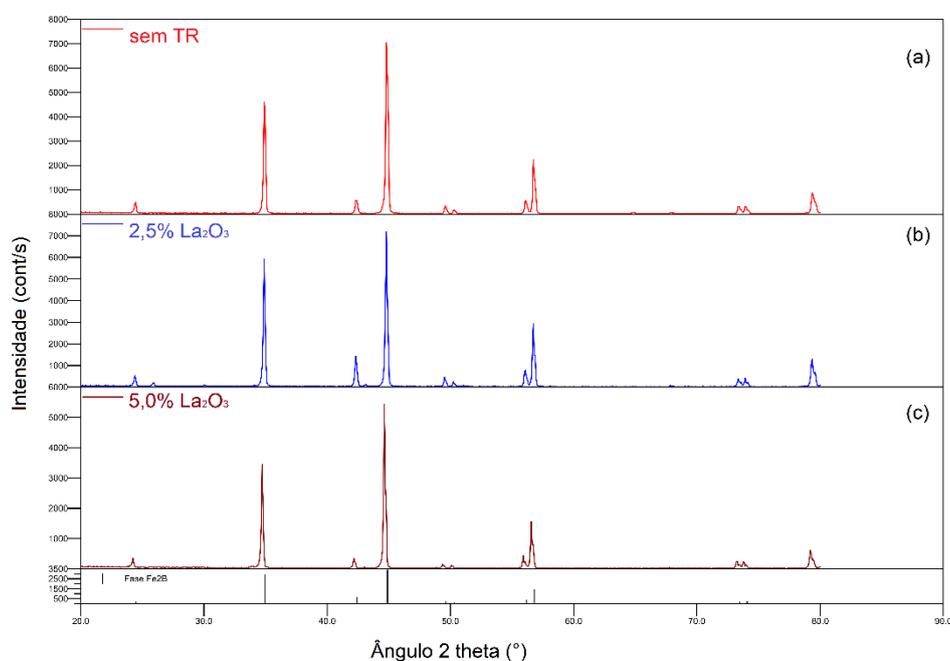


Figura 4 – Difratogramas dos corpos de prova boretados a 840°C, 4h, com e sem lantânio

A Figura 5 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios X dos corpos de prova boretados a 900°C, 4h, com e sem lantânio.

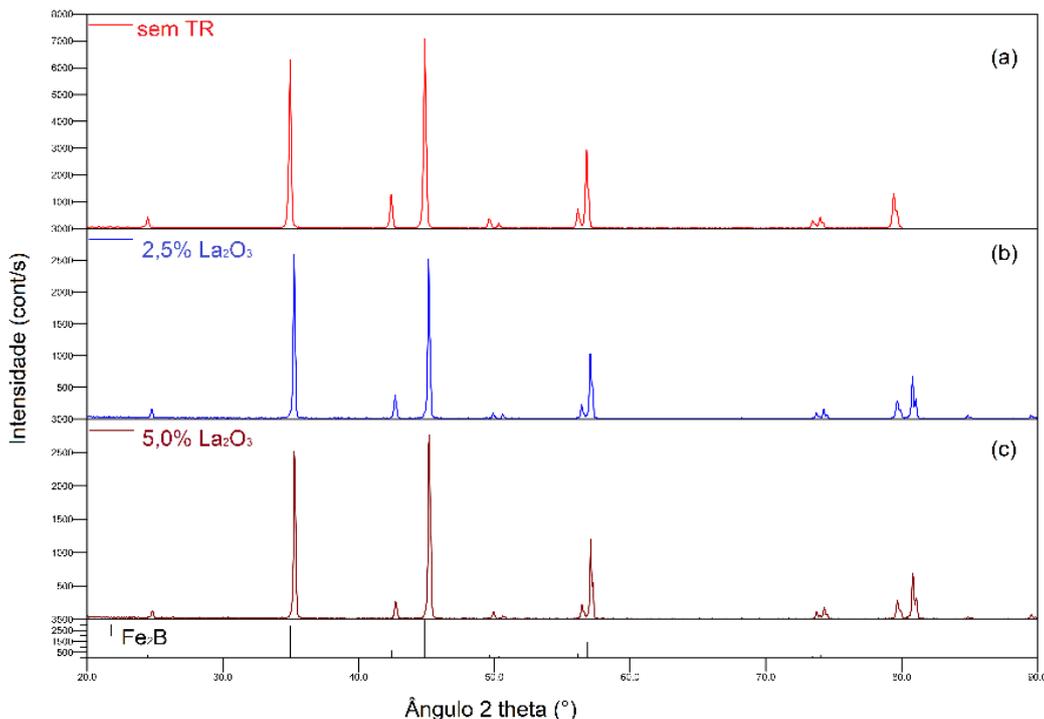


Figura 5 – Difractogramas dos corpos de prova boreteados a 900°C, 4h, com e sem lantânio

Na Figura 6 estão apresentados os espectros survey da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das camadas termo difundidas de boro e lantânio a 900°C.

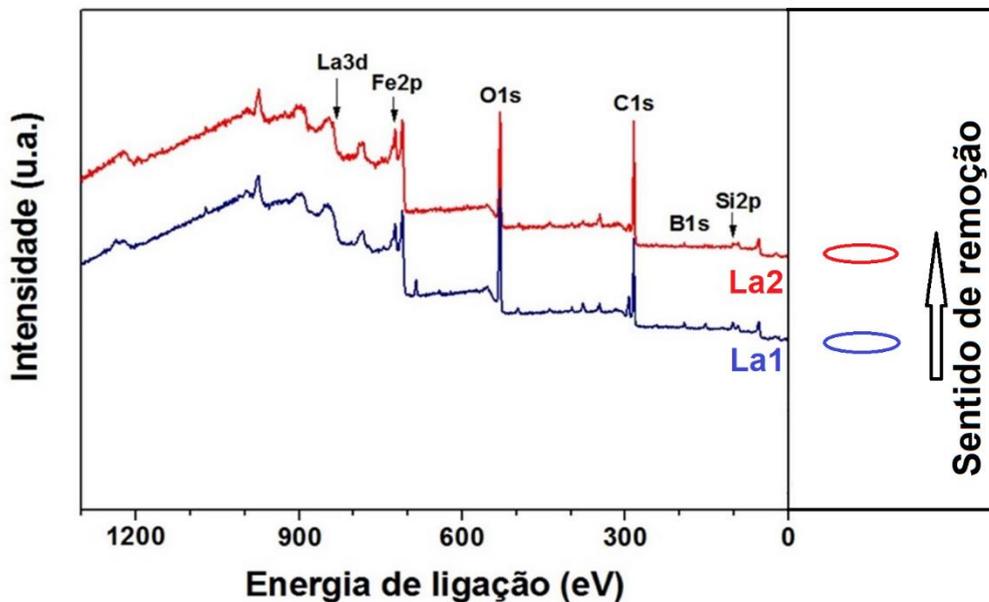


Figura 6 – Espectros survey em duas profundidades da camada, indicadas como La1 e La2, dos corpos de prova termo difundidos com B e La.

A presença do pico C 1s em 284,6 eV pode ser atribuída ao carbono residual presente no meio boretante, bem como aos compostos (C-C ou C-H) resultante da exposição dos filmes ao ar antes dos experimentos XPS. As duas profundidades investigadas estão indicadas como La1 (mais próximo à superfície) e La2. Estes resultados demonstram que o lantânio está presente na camada de boreto formada. Análises dos espectros de alta resolução estão em andamento.

4. DISCUSSÃO

O processo de termodifusão de boro e lantânio resultou na formação de camadas de boretos com morfologia típica de “dente de serra”, praticamente indistinta da morfologia observada nos processos convencionais de difusão do boro para as temperaturas investigadas.

Os resultados do ensaio de durezas em corpos de prova boretados em ambas as temperaturas revelaram diferenças pouco significativas entre as médias dos valores medidos, não tendo sido identificada a influência das adições de lantânio ao pó boretante.

A medição da profundidade da camada de boretos revelou comportamento distinto para as temperaturas ensaiadas. Para temperatura de processo de 840°C, o lantânio adicionado na forma de óxidos com teor de 2,5% praticamente não resulta em aumento ou redução da profundidade atingida pela fase Fe₂B. Para a temperatura de 900°C, contudo, o efeito da adição de lantânio ao pó boretante resultou na formação de camadas mais profundas.

As análises por XPS da amostra contendo adição de lantânio mostraram que a concentração de boro é maior na superfície, e apontam a presença de lantânio. Em maior profundidade não foi identificada a presença de lantânio.

Nas análises da camada por difração de raios X foi identificada apenas a fase Fe₂B nas duas temperaturas estudadas.

5. CONCLUSÃO

A difusão de boro e lantânio apresenta resultados distintos em função do teor de adição de lantânio e da temperatura de processo, como pode ser resumido a seguir:

1. Para as temperaturas investigadas, a profundidade das camadas de boretos formadas apresenta seu máximo para o teor de 2,5% La₂O₃
2. Para este teor de 2,5% La₂O₃, o processo de difusão multi-elementos com lantânio produz camadas de boretos mais profundas a 900°C e menos profundas a 840°C, na comparação com o processo de difusão sem lantânio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Metal Stamping Market to 2019 Demand from Automotive Industry Drives the Growth, <http://www.barchart.com/headlines/story/4316190/metal-stamping-market-to-2019>
- [2] Metal Stamping Market Analysis By Technology (Blanking, Embossing, Bending, Coining, Flanging), By Application (Automotive, Industrial Machinery, Consumer Electronics, Aerospace, Electrical & Electronics, Telecommunications,) and Segment Forecasts to 2022; <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/metal-stamping-market>
- [3] Jurči, P. Effect of Different Surface Conditions on Toughness of Vanadis 6 Cold Work Die Steel—A Review. *Materials* 2019, 12, 1660.
- [4] Toboła, D.; Brostow, W.; Czechowski, K.; Rusek, P. Improvement of wear resistance of some cold working tool steels, *Wear*, Volumes 382–383, 2017, p.29-39
- [5] Skela, B.; Sedlaček, M.; Kafexhiu, F.; Podgornik, B. Wear behaviour and correlations to the microstructural characteristics of heat treated hot work tool steel, *Wear*, Volumes 426–427, Parte B, 2019, p.1118-1128
- [6] Aytaç, A. & Ilivan, M. The effect of TiN and CrN coating on the abrasive wear behavior of cold-work tool steels. *Journal of the Balkan Tribological Association*. Volume 22, 2018, p.3254-3269.

- [7] Mashreghi, A.R.; Soleimani, S.M.Y.; Saberifar, S. The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel, *Materials & Design*, Volume 46, 2013, p.532-538
- [8] Conci, M.D.; Bozzi, A.C; Franco, A.R. Effect of plasma nitriding potential on tribological behaviour of AISI D2 cold-worked tool steel, *Wear*, Volume 317, Issues 1–2, 2014, p.188-193
- [9] Su, Y.L.; Yao, S.H. On the performance and application of CrN coating, *Wear*, Volume 205, Issues 1–2, 1997, p.112-119
- [10] Navinšek, B.; Panjan, P.; Milošev, I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surface and Coatings Technology*, Volume 97, Issues 1–3, 1997, p.182-191
- [11] Gidikova, N. Vanadium boride coatings on steel, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 278, Issues 1–2, 2000, p.181-186
- [12] Sen, S. The characterization of vanadium boride coatings on AISI 8620 steel. *Surface & Coatings Technology*. Volume 190, 2005, p.1– 6
- [13] Matsuda, F.; Nakata, K.; Tohmoto, K. Surface Hardening of Various Metals and Alloys with Boronizing Technique (Materials, Metallurgy & Weldability). *Transactions of JWRI*. Volume 13(2), 1984, p.295-301
- [14] Wang, L.M; Lin, Q.; Yue, L.J.; Liu, L.; Guo, F.; Wang, F.M. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 451, 2008, p.534–537
- [15] Yuan, Z.-X.; Yu, Z.-S.; Tan, P; Song, S.-H. Effect of rare earths on the carburization of steel. *Materials Science and Engineering*. Volume A267, 1999, p.162–166
- [16] Dai, M.; Li, C.; Hu, J. The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 688, 2016, p.350–356
- [17] Wang, X.; Yan, M.; Liu, R.; Zhang, Y. Effect of rare earth addition on microstructure and corrosion behavior of plasma nitrocarburized M50NiL steel. *Journal of Rare Earths*, Volume 34, No. 11, Nov. 2016, p.1148
- [18] Tang, L.N. & Yan, M.F. Effects of rare earths addition on the microstructure, wear and corrosion resistances of plasma nitrided 30CrMnSiA steel
- [19] Xia, Y-q; Liu, W-M.; Yu, L-G.; Han, N.; Xue, Q-J. Investigation on the tribological properties of boron and lanthanum permeated mild steel. *Materials Science and Engineering*. Volume A354, 2003, p.17-23
- [20] Yuan, X.; Xu, B.; Caib, Y. Study on Cr-Rare Earth Boronizing of the steel 45 at low temperature. *Physics Procedia* Volume 50, 2013, p.82–87
- [21] Kunst, H.; Schaaber, O. Borieren von Eisenwerkstoffen und Titan. *Harterei-Technische Mitteilungen*, 4 (1971), p.18-20