



EFEITO DA ESPESSURA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE REVESTIMENTOS DE CARBONETO DE VANÁDIO TERMODIFUNDIDO SOBRE AÇOS

José Victor Silva Duarte, victorcond15@gmail.com¹
Erik de Souza Lago, eng.eriklago@gmail.com¹
Rafael Silvestre de Sena, rafa-silvestre@hotmail.com¹
Lucas Costa Sena, lucas7821@gmail.com¹
Lunno Claudio Nascimento Cincurá, lunnocincura@gmail.com¹
Filipe Menezes Rosa, filipe.menezes.r@gmail.com²
Djoille Denner Damm, djoilled.damm@hotmail.com^{2 3}
Evaldo José Corat, evaldo.corat@inpe.br²
Rômulo Luís Fernandes Martins, rlfmartins@uesc.br¹
Danilo Maciel Barquete, danilo@uesc.br¹

¹Universidade Estadual de Santa Cruz, Campus Soane Nazaré de Andrade, Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho, Ilhéus-Bahia, CEP 45662-900 – Brasil

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av. dos Astronautas, 1758 – Bairro Jardim da Granja, São José dos Campos-São Paulo, CEP 12227-010 – Brasil.

³Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Rua Rui Barbosa, 710 – Centro, Cruz das Almas-Bahia, CEP 44380-000 – Brasil.

Resumo. *Visando um aumento na vida útil das ferramentas de corte, neste trabalho avaliamos o efeito da variação da espessura de revestimentos de carboneto de vanádio. O endurecimento superficial é feito por meio da termodifusão de carboneto de vanádio sobre em substratos de aço AISI O1. Esta camada tem a capacidade de melhorar algumas das propriedades mecânicas do substrato utilizado. Pouco se sabe sobre o comportamento da camada quando se diz respeito a diferentes espessuras. As variações de espessura foram promovidas a partir de diferentes tempos adotados para a vanadização de cada amostra. A resistência mecânica superficial do aço revestido foi avaliada através do método de indentação utilizando equipamento de medição de dureza Rockwell.*

Palavras chave: Carboneto de Vanádio. Termodifusão. Revestimentos Superficiais. Resistência Mecânica.

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria das ferramentas de aço utilizadas em processos de corte e conformação é tratada termicamente, para que sua vida útil possa ser estendida. Este processo possibilita ganhos em diversas propriedades mecânicas das ferramentas, como dureza e resistência mecânica. Com a alta demanda de mercado e os elevados custos de fabricação e manutenção agregados, o meio industrial necessita cada vez mais de melhorias em sua ferramentaria. A partir desta necessidade, diversas pesquisas têm sido realizadas na busca de meios mais eficientes de elevar as propriedades das ferramentas de aço com revestimentos superficiais, dentre eles o processo de termodifusão reativa de carboneto de vanádio (VC) que será nosso objeto de estudo.

O processo de termodifusão reativa de carboneto de vanádio (VCTD) utiliza um banho de sal, composto por bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), por pentóxido de vanádio (V_2O_5) e por carboneto de boro (B_4C), em proporções típicas de 68%, 24% e 8% ou de 75%, 20% e 5% respectivamente (Damm, 2018). A massa total de sal utilizada varia com o volume que o cadinho de termodifusão pode comportar e as com dimensões do substrato a ser termodifundido. Outro fator importante é o tempo de processo, que afeta diretamente a espessura da camada de VC.

O revestimento de VC altera as propriedades mecânicas na superfície do aço, promovendo aumento na dureza e na resistência ao desgaste. Os revestimentos termodifundidos de VC têm sido objeto de estudo de grupos de pesquisa do INPE (DIMARE) e da UESC (NANOCOMP), com resultados que o indicam à aplicação industrial. Os revestimentos de VC também fazem parte de linhas importantes de pesquisa tecnológica, na forma de camada intermediária, para o crescimento de filmes de diamante depositados a partir da fase vapor (diamante CVD) sobre aços.

O diamante é um material que possui propriedades excelentes para aplicação na área de ferramentaria de corte e de conformação plástica de metais, como elevada resistência ao desgaste, elevada condutividade térmica e a maior dureza

dentre os materiais encontrados na natureza. No processo CVD o diamante é depositado a partir da fase vapor, por processo químico, sobre a superfície de substratos. A diferença de coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o aço produz tensões residuais elevadas na interface entre estes dois materiais. Além disso, os átomos de ferro das ferramentas de aço catalisam a formação da fase grafite em detrimento da fase diamante. Estes dois fatores impossibilitam a deposição de filmes de diamante CVD diretamente sobre aços. A camada de VC foi utilizada para eliminar a catálise da fase grafite e para atenuar as tensões residuais entre o filme de diamante e as ferramentas de aço (Barquete, 2010) e é atualmente o único elemento, na forma de camada intermediária única, que permite a deposição de filmes sobre aços (Damm, 2017).

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da variação da espessura de revestimentos de VC na dureza e tenacidade de ferramentas revestidas de aço AISI O1. Para este trabalho, a proporção dos reagentes para formação do sal de termodifusão foi de 68%, 24% e 8% (bórax, V_2O_5 e B_4C), com uma massa total de 35g de sal por experimento e com um tempo de crescimento de 2, 3 e 4h.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aço Utilizado Como Substrato

Para uma boa formação da camada de VC é necessário que seja selecionado o tipo de aço que será utilizado como substrato. Diversos aços foram utilizados como substrato para a termodifusão de carboneto de vanádio (Arai, 1991). Um fator importante quanto à seleção do tipo de aço é o teor de carbono, que deve ser elevado, caracterizando algumas propriedades mecânicas no aço e possibilitando a formação de VC com camadas espessas. Aços com teor de carbono inferior a 0,3% são inadequados para formação de revestimentos de VC pelo processo de termodifusão (Arai, 1991). Os aços ferramentas apresentam maior potencial para utilização como substratos, por possuírem teores de carbono, acima de 0,3%. Entretanto, mesmo nesta classe ainda há uma grande diversidade de espessuras da camada e das composições formadas (Garcez, 2019).

Quando se avaliou a série do aço AISI H13, que possui cerca de 0,4% de carbono em sua composição, notou-se características que não favoreciam a utilização do mesmo para o processo VCTD, pois camada formada sobre a superfície apresentou baixa espessura (Ferrari, 2001) e havia uma redução no percentual de carbono na parte mais externa da amostra. Este empobrecimento de C na superfície afeta a deposição de VC, pois a disponibilidade de C é insuficiente para o crescimento do carboneto de vanádio (Damm, 2016). Outras séries analisadas como as dos aços AISI D2, D3, M2 e O1, com percentuais de carbono variando entre 0,95 e 1%, não apresentaram este tipo de comportamento.

Há uma variação na presença de elementos de ligas neles, sendo o O1 o único com teor considerado médio dentre eles (Garcez, 2019). O elemento de liga que mais os diferencia é o cromo com percentuais variando entre 0,5 a 12,5%, quanto às suas propriedades todos possuem boa resistência ao desgaste, excepcional tenacidade, pouca deformação na têmpera, alta dureza após a têmpera e baixo custo (Damm, 2016).

Quando se analisa apenas o aço, o Cr possibilita a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) que age como uma camada protetora contra a oxidação. No processo de termodifusão o cromo pode interferir na difusividade do carbono, de tal forma que possa afetar o crescimento do VC (Zhukov, 1975).

Além de 0,95% de carbono AISI O1 é composto pelos elementos de liga manganês, cromo e tungstênio com um percentual de 1,2%, 0,5% e 0,5% respectivamente.

Desta forma a escolha do O1 está relacionada ao alto teor de carbono presente, cerca de 3 vezes mais que o mínimo necessário para formação do VCTD, baixo percentual de cromo, suas propriedades mecânicas e o seu baixo custo.

2.2. Revestimento de Carboneto de Vanádio

Algumas técnicas foram desenvolvidas para a aplicação tipos de revestimentos superficiais em ferramentas, possibilitando um aprimoramento em algumas propriedades com uma fina camada de carbonetos, nitretos ou óxidos sobre a superfície (Lopes, 2014). Dentre elas, a imersão de substratos metálicos em um banho de sal, no qual ocorre um processo termo reativo que possibilita a formação de carbonetos metálicos (Arai, 1987).

No processo de termodifusão, o carbono do substrato de aço migra do interior para a superfície da amostra e tende a se ligar com o vanádio livre no banho de sal, formando sobre o substrato de aço uma camada de VC. Isso ocorre devido a presença do redutor B_4C , que atua favorecendo a formação preferencial de óxido de boro em relação ao óxido de vanádio (Arai, 1992). Dessa forma o reagente V_2O_5 disponibiliza o vanádio para reagir com o carbono do aço.

Para que esse processo ocorra, o substrato de aço utilizado deve possuir um percentual de carbono superior a 0,3% e o processo deve ser realizado em temperaturas entre 850 e 1050 °C (Garcez, 2019). Nesta faixa de temperatura, toda a ferrita do aço é transformada em austenita e todo o Fe_3C é dissolvido. O C livre oriundo do Fe_3C se desloca para os interstícios da austenita. Pelo processo de difusão os átomos de se deslocam para a superfície do aço para reagir com os átomos de V livres no sal de termodifusão e formar VC.

A espessura da camada de VC está diretamente relacionada com o tempo que a amostra fica imersa no banho de sal. As melhores espessuras para uma mesma quantidade de mistura foram obtidas com o tempo de crescimento entre 3 h e 6 h, resultando camadas que variaram de 12 μm a 30 μm de espessura (Damm, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação do Substrato

As amostras foram produzidas a partir de um tarugo de aço ferramenta AISI O1, com diâmetro de 19,2 mm e espessura entre 3 mm e 5 mm. Antes do início do processo de termodifusão, as superfícies das amostras foram preparadas através de um processo de lixamento. Desta forma foi possível remover grandes ranhuras, que surgem durante o corte do tarugo que deu origem às amostras. O polimento também permitiu a remoção da camada de óxido, que se forma sobre a superfície da amostra. As amostras foram lixadas com lixas com granulometrias #150, #320 e #400, em uma politriz metalográfica.

Após o polimento das superfícies, realizou-se uma limpeza para remoção das impurezas presentes. Primeiramente as amostras foram lavadas com água, para que se retirasse o excesso de resíduos, principalmente pelo desgaste das lixas. A seguir as amostras foram limpas em um banho de acetona. Este banho tem como principal objetivo evitar a oxidação superficial da amostra até o momento de ser inserida no banho de sal.

O manuseio das amostras é sempre feito com o auxílio de pinças, para evitar oxidação e também devido às temperaturas elevadas durante as fases do processo.

Figura 1. Substrato de Aço Preparado para a Termodifusão (Próprio Autor, 2019)



3.2. Reagentes para banho de sal

Foram utilizados os seguintes reagentes para compor o banho de sal: o fundente tetraborato de sódio deca-hidratado – Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), o óxido formador de carboneto, pentóxido de vanádio (V_2O_5) e o redutor, carboneto de boro (B_4C), na proporção de 68%, 24% e 8% respectivamente. A massa total do sal foi de 35 gramas. Os reagentes foram adicionados em um almofariz de porcelana com o auxílio de uma espátula, e pesados em uma balança eletrônica da marca Edutec, modelo EJ-32002A. Ao atingir a massa desejada de cada um deles utilizou-se um pistilo para efetuar a mistura.

3.3. Ciclo Térmico para Termodifusão

Após o preparo, a mistura de sal foi colocada em um cadinho de aço inox, que posteriormente foi inserido em um forno tipo mufla de alta temperatura da marca Inti, modelo FE 1700/4. A fase inicial do processo é a desidratação do sal a 300 °C por 30 minutos. Em seguida, a temperatura do forno é elevada para 850 °C, onde se retira o cadinho do forno para que seja feita a compactação dos sais. Acima de 500°C a mistura se expande, desta forma conseguimos reduzir a quantidade de bolhas de ar presentes na mistura amenizando o ataque do oxigênio na superfície da amostra e a formação de óxidos indesejáveis no processo (Fe_2O_3).

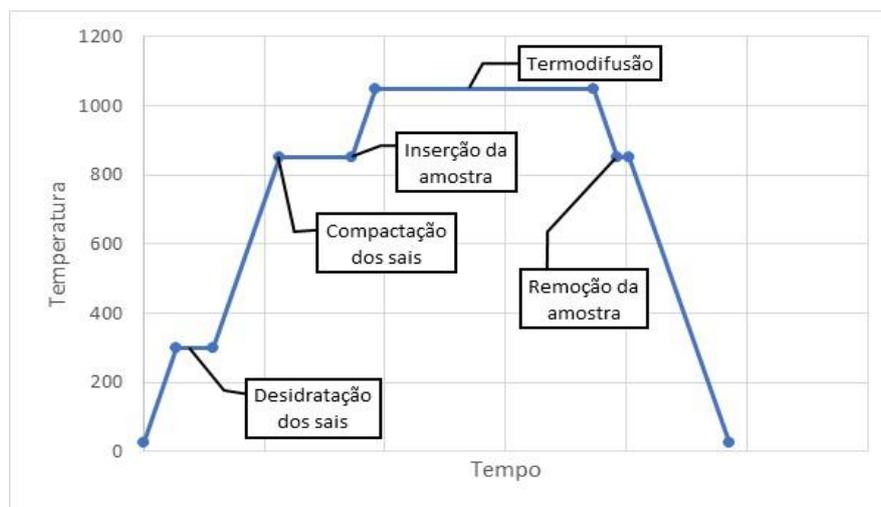
Em seguida o cadinho é recolocado ao forno a 850 °C, temperatura a qual o mesmo permaneceu por 60 min, garantido que todo o sistema esteja em equilíbrio térmico e que a mistura esteja fundida. O cadinho é retirado mais uma vez do forno para inserção da amostra, dando início ao processo VCTD com a devolução do recipiente ao forno, mantido a 1050°C pelo tempo desejado para o processo. Como o objetivo dessa pesquisa foi avaliar o efeito da espessura nas

propriedades das amostras, foi necessário utilizar tempos diferentes para o crescimento VC, para que fosse possível ter variações na espessura da camada de uma amostra para outra. Desta forma foram adotados quatro períodos diferentes para o crescimento, de 2, 3 e 4 horas.

Com o término do período de crescimento é necessário retirar a amostra do banho de sal. Para isso a temperatura é reduzida para a mesma a qual a amostra foi inserida, 850 °C. Após a remoção, a amostra é levada novamente ao forno já desligado, mas que ainda assim mantém uma taxa baixa de redução da temperatura, fazendo com que o substrato de aço não sofra distorções no resfriamento.

A taxa de aquecimento e resfriamento do forno em cada intervalo foi de 10 °C/min, desde o início do processo até a remoção da amostra do banho de sal, utilizando o programa de controle de temperatura do forno. O gráfico da Figura 1 a seguir mostra a variação da temperatura em função do tempo durante todo o processo.

Figura 2. Ciclo Térmico para Termodifusão (Próprio Autor, 2019)



3.4. Limpeza das Amostras

Após a amostra atingir a temperatura ambiente é dado início no processo de remoção dos sais que recobrem a amostra. Ela é colocada em um béquer com água que é aquecida a aproximadamente 100 °C em uma chapa aquecedora. A maioria do sal se dissolve na água e o restante que permanece é removido em uma nova seção de polimento, deixando apenas a camada de VC sobre o substrato de aço, a granulometria da lixa utilizada nessa etapa variou de acordo com a quantidade de sal a ser retirado.

Figura 3. Amostras Durante o Processo de Limpeza (Próprio Autor, 2019)



Figura 4. Amostra Termodifundida após a Remoção do Sal (Próprio Autor, 2019)



3.5. Caracterização das Amostras

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura permite analisar a microestrutura do material. Este instrumento possui uma alta resolução. O seu princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons. Devido ao pequeno diâmetro do feixe, para que se possa conhecer a superfície da amostra, é feita uma varredura ponto a ponto através da emissão de linhas sucessivas. Desta forma, a transmissão é feita a uma tela catódica que permite sincronizar o feixe incidente e formando a imagem. Para que seja possível observar a imagem, o sinal captado modula o brilho do monitor. A principal fonte de elétrons utilizadas na maioria dos instrumentos é um filamento de tungstênio aquecido, que opera com tensões entre 1 e 50 kV.

3.5.2. Difratomia de Raios X (DRX)

Difratômetro de raios X é utilizado para analisar as estruturas cristalinas. Essa técnica de análise se baseia na medida dos ângulos e intensidades dos feixes de raios X que são difratados ao incidirem sobre o material. Tal análise têm sido eficiente na identificação e determinação quantitativa das fases presentes. A partir da utilização da equação de Bragg que relaciona o comprimento de onda, o ângulo de difração e a distância interplanar, é possível identificar as fases do revestimento depositado através dos arranjos atômicos na célula unitária.

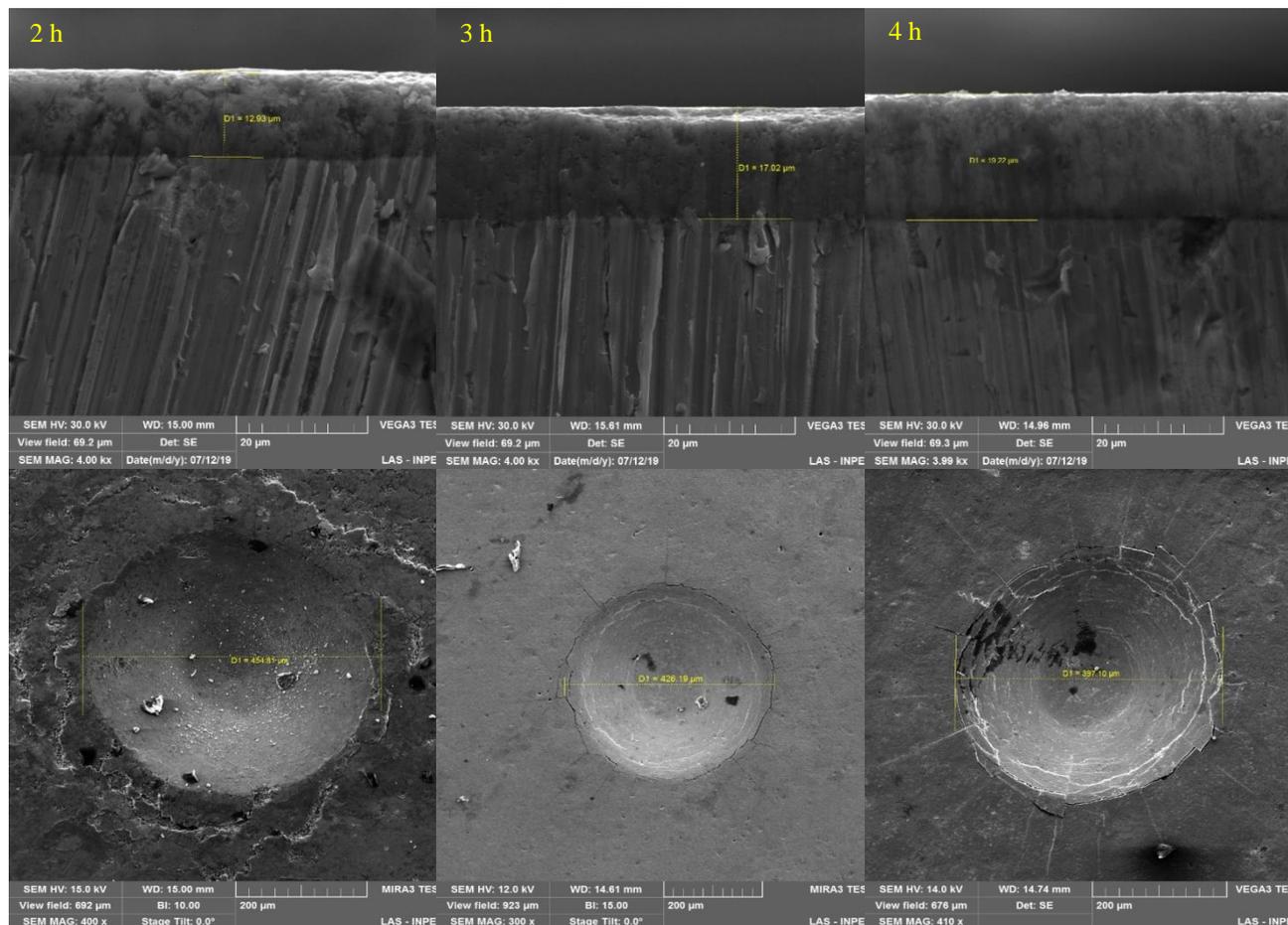
3.5.1 Indentação Rockwell

O teste de dureza é umas das técnicas mais simples e rápidas para recolher dados experimentais sobre as propriedades mecânicas dos materiais. Estes foram os motivos da escolha deste teste para avaliar a resistência mecânica do VC produzido sobre o aço. Para este trabalho foi aplicado o método de indentação Rockwell A. Utilizou-se um penetrador cônico de diamante com uma carga de 583 N. As indentações produzem calotas circulares nas amostras, devidas ao formato cônico do penetrador. A resistência mecânica foi então avaliada a partir do diâmetro da calota formada e da forma de ruptura do revestimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a indentação, amostras foram submetidas à cortes transversais para que fosse possível avaliar a espessura da camada de VC que foi formada. As imagens MEV da seção transversal nos permitem medir a espessura da camada de VC. As imagens da superfície da amostra permitem determinar o diâmetro da calota de indentação.

Figura 5. Espessura da Camada de VC e Diâmetro da Indentação das Amostras de 2 h, 3 h e 4 h (Próprio Autor, 2019)



Analisando a imagem da seção transversal podemos verificar a proximidade da porosidade entre elas, ou seja, isso nos mostra que para os tempos de vanadização escolhidos para este trabalho não nos trouxe grandes alterações na porosidade da camada.

Quando se observa as calotas das indentações pode-se observar que há um maior número de trincas no contorno da calota de indentação da amostra que foi submetida a um maior tempo de tempo difusão. Tal comportamento está relacionado com a espessura da camada. Sabemos que para os valores de tempo de vanadização seleccionados, a tendência é ter uma camada mais espessa para um maior tempo de processo.

As imagens das seções transversais das amostras permitem determinar o aumento da espessura dos revestimentos com o aumento do tempo de termofusão. Para espessuras menores, a camada de VC apresenta menor fragilidade, acompanhando a deformação do substrato de aço. Já para maiores espessuras, as trincas se propagaram, pois a camada mais espessa amplia o comportamento frágil do conjunto VC/ aço na superfície, mais próximo ao cerâmico. Quanto maior a espessura do revestimento de VC mais frágil é o comportamento da superfície recoberta.

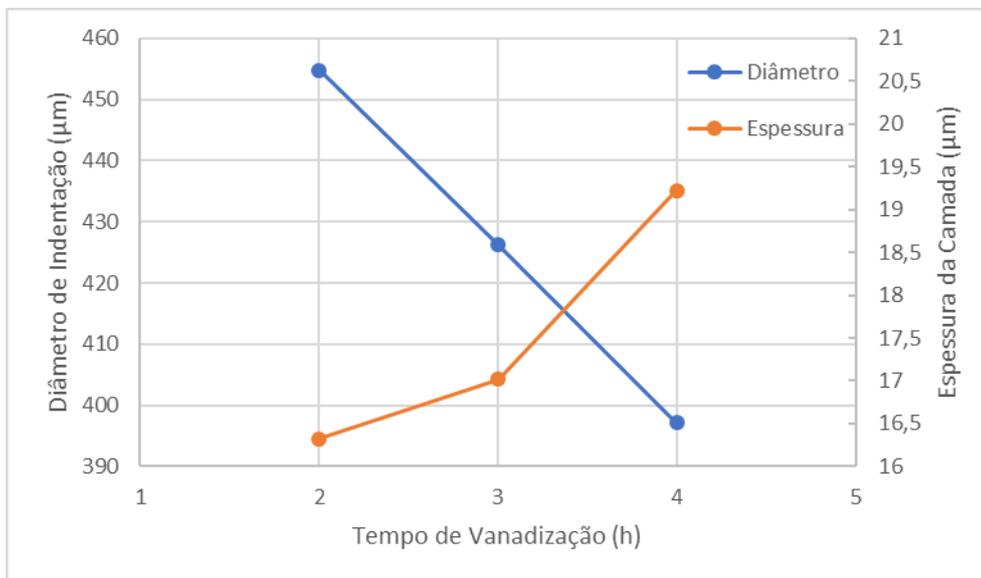
Com relação ao diâmetro da calota de indentação, verificamos que ouve uma diminuição do seu valor à medida que o tempo do processo aumentou, mais uma vez se relacionando com a espessura. A causa disso é que temos uma maior quantidade de material de maior resistência, o VC, resistindo à carga aplicada pelo indentador Rockwell. A seguir apresentamos os valores do diâmetro das calotas de indentação e das espessuras das amostras.

Tabela 1. Diâmetro da Indentação e Espessura da Camada de VC das amostras de 2 h, 3 h e 4h (Próprio Autor, 2019)

Tempo de Vanadização (h)	Diâmetro (μm)	Espessura (μm)
2	454,81	16,32
3	426,19	17,02
4	397,1	19,22

O gráfico da Figura 3 apresenta a variação dos diâmetros das calotas de indentação na superfície revestida, sob aplicação de cargas de 583 N, através de penetrador e as espessuras das camadas de VC. Podemos observar uma redução da profundidade de penetração do indentador com o aumento da espessura da camada de VC. O diâmetro da calota de indentação é proporcional à profundidade de penetração.

Figura 6. Variação do Diâmetro de Indentação e da Espessura da Camada em função do Tempo de Vanadização (Próprio Autor, 2019)



A espessura da camada varia de forma diretamente proporcional ao tempo de vanadização, para os períodos de processo utilizados. Há uma relação inversa entre o tempo de vanadização e o diâmetro das calotas de indentação. Há uma redução nos diâmetros das calotas, à medida que o tempo aumenta. Também podemos perceber que a variação da espessura da camada é não linear, de tal forma que temos uma taxa menor de crescimento de VC para até 3 h e um aumento na taxa entre 3 h e 4 h.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de TDVC sobre o substrato de aço AISI O1, como o objetivo de verificar a influência da espessura da camada de VC sobre a resistência mecânica das amostras. Através das aplicações corretas das técnicas de formação da camada e de análises seguindo a metodologia adotada, foi possível concluir que há um ganho na resistência mecânica à medida que a espessura da camada aumenta. Como foi mostrado na Figura 2, há uma relação inversa que proporciona um menor diâmetro de indentação à medida que a espessura da camada aumenta. Desta forma podemos concluir que há um ganho na tenacidade do material quando se tem uma camada mais espessa, ou seja, um aumento da resistência mecânica.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Manufatura (LAMAN-UESC), Laboratório de Projetos Mecânicos e Tribologia (LAPMET-UESC), Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LAMMA-UESC), Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS-INPE) e seus coordenadores pela disponibilidade e uso de equipamentos. Também agradecem às bolsas do PIBIC/CNPq (Processo 120136/2018-0) e FAPESB (Pedido 4976/2018).

7. REFERÊNCIAS

- Arai, T.; Harper, S., 1991. Thermoreactive deposition / diffusion process. ASM Handbook, v. 4, Heat Treating, ASM International, USA, p.448- 453
- Arai, T., 1992. Tool Materials and Surface Treatments. Journal of Materials Processing Technology, v.35, p.515-528.
- Arai, T. et al. Diffusion Carbide Coatings Formed in Molten Borax systems. J. Materials Engineering, Vol. 9, nº2, 1987.
- Barquete, D.M.; Corat, E.J.; Campos, R.A.; Neto, C.M.; Trava-Airoldi, V.J., 2010. Thermodiffused vanadium carbide interface for diamond films on steel and cemented carbides substrates. Surf. Eng., 26, 506-510.

- Damm, D.D.; Contin, A.; Barbieri, F.C.; Trava-Airoldi, V.J.; Barquete, D.M.; Corat, E.J., 2017. Interlayers Applied to CVD Diamond Deposition on Steel Substrate: A Review w. Coatings, v.7, Issue 9.
- Damm, D.D.; Contin, A.; Cardoso, L.D.R.; Trava-Airoldi, V.J.; Barquete, D.M.; Corat, E.J., 2018. A Novel Method to Mitigate Residual Stress in CVD Diamond Film on Steel Substrates with a Single Intermediate Layer., Surf. Coat. Technol.
- Damm, D.D., 2016. Efeitos do Cromo na Interface Termodifundida de Carboneto de Vanádio Em Substratos De Aço; Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais) - Universidade Estadual de Santa Cruz.
- Ferrari, A C.; Robertson, J., 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. Physical Review B, v. 64, n. 7, p. 075414.
- Garcez, S. A., 2019. Aprimoramento Da Aderência Do Filme Diamante CVD Sobre Carboneto De Vanádio Termodifundido No Aço AISI O1 Através de Ancoramento Mecânico. Universidade Estadual De Santa Cruz, Programa De Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem Em Materiais.
- Lopes, N. C. F., 2014. Estudo da interface termodifundida de carboneto de vanádio para a deposição de filmes de diamante CVD sobre aços. Universidade Estadual De Santa Cruz, Programa De Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem Em Materiais.
- Zhukov, A.A. and Krishtal, M.A., 1975. Thermodynamic Activity of Alloy Components, Met. Sci. Heat Treat., 17(7-8), p 626-633.

8. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.