



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**



**Dissertação de Mestrado**

**Daniel de Moraes Lima**

**EFEITOS DO OCTABORATO DE SÓDIO NO AÇO ABNT 4140 USINADO  
POR EDM POR PENETRAÇÃO**

**Belo Horizonte**

**2023**

Daniel de Moraes Lima

**EFEITOS DO OCTABORATO DE SÓDIO NO AÇO ABNT 4140 USINADO  
POR EDM POR PENETRAÇÃO**

Proposta de Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ernane Rodrigues da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Sinval Pedroso da Silva

Belo Horizonte

2023

Lima, Daniel de Moraes.  
L732e Efeitos do octaborato de sódio no aço ABNT 4140 usinado por EDM por penetração / Daniel de Moraes Lima. – 2023. 64 f. : il.

Orientador: Ernane Rodrigues da Silva  
Coorientador: Sinval Pedroso da Silva

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2023.  
Bibliografia.

1. Aço - Tratamento termoquímico. 2. Usinagem por eletroerosão.  
3. Aço - Resistência. I. Silva, Ernane Rodrigues da. II. Silva, Sinval Pedroso. III. Título.

CDD: 671.35



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 5 / 2023 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.004941/2023-98

Belo Horizonte-MG, 10 de fevereiro de 2023.

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*?Efeitos do Octaborato de Sódio no Aço ABNT 4140 Usinado por EDM por Penetração?*

Autor: Daniel de Moraes Lima

Orientador: Prof. Dr. Ernane Rodrigues da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 14 de fevereiro de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Ernane Rodrigues da Silva (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sinval Pedroso da Silva (COORIENTADOR)  
Instituto Federal de Minas Gerais - IFMG

Prof. Dr. Hermes de Souza Costa (EXAMINADOR INTERNO)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof. Dr. Carlos Eduardo dos Santos (EXAMINADOR EXTERNO)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof. Dr. Aderci de Freitas Filho (EXAMINADOR EXTERNO)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

(Assinado digitalmente em 18/02/2023 21:04 )  
ADERCI DE FREITAS FILHO  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
DEMAT (11.55.06)  
Matricula: 2651232

(Assinado digitalmente em 24/02/2023 12:22 )  
CARLOS EDUARDO DOS SANTOS  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
DEMAT (11.55.06)  
Matricula: 3573881

(Assinado digitalmente em 27/02/2023 13:36 )  
ERNANE RODRIGUES DA SILVA  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
CEMAT (11.51.06)  
Matricula: 392338

(Assinado digitalmente em 16/02/2023 17:14 )  
HERMES DE SOUZA COSTA  
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO  
DEMAT (11.55.06)  
Matricula: 2528912

(Assinado digitalmente em 16/02/2023 11:02 )  
SINVAL PEDROSO DA SILVA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 913.576.676-04

Dedico este trabalho aos que vieram antes de mim  
abrindo as trilhas dos caminhos que me trouxeram aqui.  
Minhas irmãs, meus irmãos, meus ancestrais.  
Essa conquista também é de vocês.  
Tudo o que sou é porque nós somos. Ubuntu!

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo. Cada oportunidade que me foi proporcionada, cada desafio superado. Toda a ajuda que encontrei nas pessoas e toda a força que busquei dentro de mim, tudo provém d'Ele e de seu amor infinito. As minhas conquistas são e serão sempre graças a Ele.

À minha mãe, *Dona Cida* e ao meu pai, *Seu Vadinho*. Pela criação repleta de amor, fé e educação. Por todo o esforço que fizeram para proporcionar as oportunidades que não tiveram. Por abrir mão dos próprios sonhos para que eu pudesse sonhar. Obrigado por tudo, desde sempre.

À minha esposa, Marianna. Por ser a minha maior parceira na realização deste projeto. Assim como em todas as outras conquistas ao longo dos últimos 10 anos, vencemos juntos. *Mais uma vez!*

Ao meu irmão Marcos e a todos os meus familiares. Aos meus amigos, colegas de trabalho, parceiros de estudos. Aos meus alunos. A cada um de vocês, por todo apoio que pude contar para chegar até aqui. Pelas palavras de incentivo, cada favor concedido, cada gesto de carinho e toda gota de energia e motivação extras. Muito obrigado.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, em especial o Departamento de Engenharia de Materiais e sua comunidade – corpo docente, funcionários, direção, alunos – onde dediquei tantos anos de minha vida e com quem dividi muitos momentos de aprendizado.

Ao meu orientador, professor Dr. Ernane Rodrigues da Silva pelo inestimável apoio. Por compartilhar seu vasto conhecimento e contribuir com esta valiosa orientação. Pelo incentivo, confiança e parceria que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador, professor Dr. Sival Pedroso da Silva. Por sua visão, experiência, competência e conselhos tão valiosos.

A todos os meus professores, desde a alfabetização à pós-graduação, os gigantes em cujos ombros me apoiei para conseguir ver mais longe.

À coordenação, aos docentes e à secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, em especial às colaboradoras Caroline Fernandes de Paula Almeida e Julia Demetrio Xavier, pela disponibilidade e apoio.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação ou que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

***“Eu sou o sonho dos meus pais  
que eram sonhos dos avós  
que eram sonhos dos meus ancestrais***

***Vitória é sonho dos olhares  
que nos aguardam nos lares  
crendo que na volta somos mais”***

(EMICIDA, 2020)

## RESUMO

A busca por processos que proporcionem a melhoria das qualidades superficiais de materiais metálicos é uma constante entre pesquisadores da ciência e engenharia de materiais, especialmente em relação à resistência ao desgates de componentes. Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade da boretação por plasma eletrolítico via implantação iônica de átomos de Boro na superfície metálica do aço ABNT 4140, mediante processo de usinagem por descargas elétricas por penetração. O processo foi realizado em uma máquina de EDM adaptada com eletrodo ferramenta de cobre eletrolítico e fluido composto por solução aquosa de octaborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) diluído em água deionizada. Nos resultados obtidos por meio de análise metalográfica de microscopia optica foi possível visualizar a formação de camadas refundida e intermediária na seção transversal da amostra. Após ensaios de microdureza Vickers, constatou-se um aumento de 146% na dureza da camada intermediária em relação ao material base. Ensaios de difração de raios-x detectaram a presença de fases cristalinas típicas da formação de boretos de ferro FeB e  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

**Palavras chave:** Boretação por plasma eletrolítico. Aço ABNT 4140. Usinagem por Descargas Elétricas. Octaborato de Sódio.

## ABSTRACT

Researchers in materials science and engineering are constantly developing processes aiming to improve the properties of metal surfaces, especially related to the wear resistance of components. Following this line of research, this work investigated the feasibility of electrolytic plasma boriding on AISI 4140 steel surfaces machined by die-sinking EDM. An adapted EDM machine was employed in the process using copper as the tool electrode and sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) mixed into deionized water as the electrolytic fluid. The results of the optical microscopy analysis in the cross section of the sample showed the formation of both the recast layer and the intermediate layer. The Vickers microhardness tests revealed a hardness gain of 146% in the modified layer when compared to the AISI 4140 steel base material. The X-ray diffraction test detected the presence of crystalline structures that indicates the formation of FeB and  $\text{Fe}_2\text{B}$  iron borides.

**Keywords:** Electrolytic plasma boriding. AISI 4140 steel. Die-sinking EDM. Sodium octaborate.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Representação esquemática do processo de EDM.....                  | 19 |
| Figura 2 – Fases de uma descarga elétrica no processo EDM.....                | 20 |
| Figura 3 – Interações íon-substrato em um processo de implantação iônica..... | 24 |
| Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases Ferro-Boro.....                    | 27 |
| Figura 5 – Classificação das principais técnicas de boretação.....            | 28 |
| Figura 6 – Octaborato Dissódico (I) e Ácido Bórico (II) .....                 | 30 |
| Figura 7 – Representação do processo de boretação por descargas elétricas...  | 32 |
| Figura 8 – Ilustração da Lei de Bragg.....                                    | 34 |
| Figura 9 – Padrão de Difração de Raios-X de amostra de aço ABNT 4140.....     | 35 |
| Figura 10 – Padrão de DRX de amostra de aço ABNT 4140 boretada.....           | 36 |
| Figura 11 – Fluxograma geral das etapas da pesquisa.....                      | 37 |
| Figura 12 – Imagem da máquina de EDM adaptada.....                            | 38 |
| Figura 13 – Desenho esquemático do interior da cuba auxiliar.....             | 40 |
| Figura 14 – Painel de controle da máquina Servspark Eletroplus EDM-540.....   | 41 |
| Figura 15 – Microscopia óptica da seção transversal da amostra usinada.....   | 45 |
| Figura 16 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra usinada.....        | 47 |
| Figura 17 – Difratoograma de raios-x da amostra usinada e do aço ABNT 4140..  | 48 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Análise química (% em peso) do aço ABNT 4140.....         | 39 |
| Tabela 2 – Parâmetros operacionais usados na máquina de EDM.....     | 42 |
| Tabela 3 – Parâmetros adotados no ensaio de DRX.....                 | 44 |
| Tabela 4 – Microdureza Vickers da amostra após usinagem por EDM..... | 46 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |  |
|------------------|--|
| ABNT             | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| EDM              | Electrical Discharge Machining           |
| DRX              | Difração de Raios-X                      |
| MEV              | Microscopia Eletrônica de Varredura      |
| keV              | $10^3$ elétrons-volt                     |
| MeV              | $10^6$ elétrons-volt                     |
| BLII             | Beam Line Ion Implantation               |
| PIII             | Plasma Immersion Ion Implantation        |
| SAE              | Society of Automobile Engineers          |
| AISI             | American Iron and Steel Institute        |
| CNC              | Comando Numérico Computadorizado         |
| $\mu\text{S/cm}$ | Microsiemens por centímetro              |

## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>14</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....  | <b>17</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Objetivos Específicos</b> .....                                      | <b>17</b> |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                      | <b>18</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Usinagem por Descargas Elétricas</b> .....                           | <b>18</b> |
| <i>3.1.1</i> | <i>Fluidos</i> .....  | <i>22</i> |
| <i>3.1.2</i> | <i>Eletrodos Ferramenta</i> .....                                       | <i>23</i> |
| <b>3.2</b>   | <b>Implantação Iônica</b> .....   | <b>23</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Boretação</b> .....  | <b>26</b> |
| <i>3.3.1</i> | <i>Octaborato Dissódico Tetrahidratado</i> .....                        | <i>29</i> |
| <i>3.3.2</i> | <i>Modelagem do Processo de boretação por plasma eletrolítico</i> ..... | <i>31</i> |
| <b>3.4</b>   | <b>Aço ABNT 4140</b> .....  | <b>32</b> |
| <b>3.5</b>   | <b>Difração de Raios-X</b> .....  | <b>33</b> |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | <b>37</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Confecção dos Eletrodos Peça e Ferramenta</b> .....                  | <b>39</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Preparação da Solução Eletrolítica</b> .....                         | <b>39</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Realização dos testes de boretação via EDM</b> .....                 | <b>40</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Ensaio e análises das amostras após testes</b> .....                 | <b>42</b> |
| <i>4.4.1</i> | <i>Análise Metalográfica</i> .....                                      | <i>42</i> |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.4.2 | <i>Microdureza</i> .....                                      | 43 |
| 4.4.3 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....              | 43 |
| 4.4.4 | <i>Difração de Raios-X</i> .....                              | 43 |
| 5     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                           | 45 |
| 6     | <b>CONCLUSÃO</b> .....  | 50 |
| 7     | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....                 | 51 |
|       | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                       | 52 |
|       | <b>APÊNDICE: ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO</b> ..... | 59 |

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de propriedades tribológicas das superfícies dos materiais tem se tornado cada vez mais fundamental em diversas aplicações na indústria. São muitas as técnicas de tratamento cujo objetivo final é melhorar as propriedades superficiais dos materiais (MANFRINATO, 2006). Os processos de usinagem aplicados a um componente – seja pela remoção de material ou pela carga química, térmica ou de tensão mecânica adicionadas – modificam a estrutura de sua superfície e, conseqüentemente, as suas propriedades. Este é o cerne dos estudos e pesquisas na ciência e engenharia de materiais: a correlação entre a microestrutura, as conseqüentes propriedades que dali emergem, os possíveis processos de transformação e a performance almejada para as mais diversas aplicações dos mais diversos materiais (BORCHERS *et al.*, 2020).

O aço ABNT 4140 é um material com vasta aplicação industrial. Destacam-se aplicações no setor automotivo, engrenagens, eixos, porcas e parafusos (GARDNER, 2019; GRESHAM, 2018). Todavia é também possível encontrar exemplos não-raros do uso deste material modificado por algum tipo de tratamento, buscando melhorar suas propriedades (ASHBY *et al.*, 2018). Para aplicações específicas, como por exemplo, trens de pouso em aeronaves ou chassis e eixo de manivelas em automóveis, esta liga metálica precisa passar por tratamentos térmicos para aumentar sua dureza (SATHISH *et al.*, 2020).

No caso específico do tratamento termoquímico de boretação, o objetivo é difundir boro na superfície de substratos metálicos. Por ter o tamanho relativamente pequeno (SPEIGHT, 2017), o átomo de boro difunde em vários materiais metálicos de base ferrosa (GARCÍA-LEON *et al.*, 2021). A difusão do boro na superfície de ligas metálicas cria uma região densa de boretos metálicos. Essa camada boretada combina alta dureza com baixo coeficiente de atrito, além de aumentar a resistência contra os principais mecanismos de desgaste – adesivo, abrasivo e fadiga superficial (SEN *et al.*, 2005).

Existem diversos tipos de métodos cujo objetivo é adicionar boro na superfície de materiais metálicos. Destacam-se: difusão por meios sólido, líquido e gasoso, e, ainda, boretação por descargas elétricas (GUNES *et al.*, 2013). Este último processo citado caracteriza-se por um campo elétrico de alta energia entre

a fonte de alimentação de tensão e a peça, formando um feixe que acelera os íons que, ao colidirem com a superfície tratada, resulta na implantação do boro nas camadas superficiais do material (KULKA *et al.*, 2019). Boretação é um processo de tratamento termoquímico bem estabelecido e estudado há mais de cem anos. Tem-se observado, entretanto, um crescente interesse no desenvolvimento de novas técnicas de boretação recentemente. Estudos realizados por Kulka *et al.* (2019), Maciel *et al.* (2021) e García-Leon (2021) evidenciam que técnicas de modificação de superfícies, como a boretação, têm ganhado cada vez mais importância por constituírem alternativas viáveis para melhorar as propriedades superficiais de materiais metálicos.

A usinagem por descargas elétricas, também denominada EDM (da sigla em inglês *Electrical Discharge Machining*), é um processo de usinagem não-convencional indicado especialmente para materiais nos quais os métodos tradicionais de usinagem têm aplicação limitada. É um processo de remoção de material eletricamente condutor por meio da aplicação de descargas elétricas (corrente contínua pulsada de alta frequência). Cada descarga elétrica desencadeia uma série de fenômenos termoeletrônicos na região do canal de plasma que fundem e vaporizam o material. Parte do material evapora e parte forma uma camada refundida, devido ao resfriamento promovido pelo fluido (FULLER, 1989).

Também referenciado como eletroerosão, esse processo possibilita efetuar usinagem em materiais de elevada dureza e forma complexa, desde que sejam condutores elétricos. Tem aplicação no setor de ferramentaria em geral, a se destacar: fabricação de matrizes para estampagem, forjamento, fieiras para trefilação, extrusão, moldes de plástico (EKMEKCI *et al.*, 2005). Além disso, é crescente o estudo desta técnica aplicada na transformação de superfícies a partir de modificações nos parâmetros de operação – especialmente a composição do fluido, que pode ser à base de água deionizada, hidrocarbonetos ou soluções aquosas, por exemplo. O tipo de fluido utilizado interfere diretamente na composição química da camada fundida depositada na superfície do material usinado (KLOCKE *et al.*, 2016).

A modificação de superfícies por meio da Usinagem por Descargas Elétricas (EDM) é um processo que tem recebido de outros pesquisadores reconhecimento como alternativa de grande potencial para apresentar melhorias significativas nas propriedades superficiais de materiais metálicos (SEN *et al.*, 2005; EKMEKCI *et al.*, 2005). Estas mudanças na performance são consequência da alteração microestrutural do material base: a camada superficial da peça, uma vez usinada por EDM, se torna enriquecida com os elementos químicos presentes no fluido – carbono (KHAN *et al.*, 2012; SHABGARD *et al.* 2017), nitrogênio (YAN *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2020) e boro (OZREKAN, 2018; LIMA *et al.*, 2022), por exemplo. Tais resultados despertam o interesse de pesquisadores em desenvolver tecnologias de modificação superficial por meio de EDM, devido à sua facilidade de operação e baixo custo – além dos potenciais benefícios nas propriedades superficiais dos materiais, como no caso do aço ABNT 4140 quando tratado por boretação (ULUTAN *et al.*, 2010).

## **2 OBJETIVOS**

O principal objetivo foi investigar qualitativamente os efeitos do octaborato de sódio diluído em água deionizada aplicado como solução eletrolítica na usinagem por descargas elétricas (EDM) do aço ABNT 4140, utilizando máquina de EDM por penetração adaptada.

### **2.1 Objetivos Específicos**

- a. Avaliar a formação das camadas refundida e intermediária via microscopia óptica e eletrônica de varredura da seção transversal na superfície da amostra de aço ABNT 4140;
- b. Mensurar a dureza das camadas superficiais da amostra por meio de ensaios de microdureza Vickers;
- c. Identificar possíveis mudanças microestruturais na superfície da amostra por meio de análise de difração de raios-X.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Usinagem por Descargas Elétricas

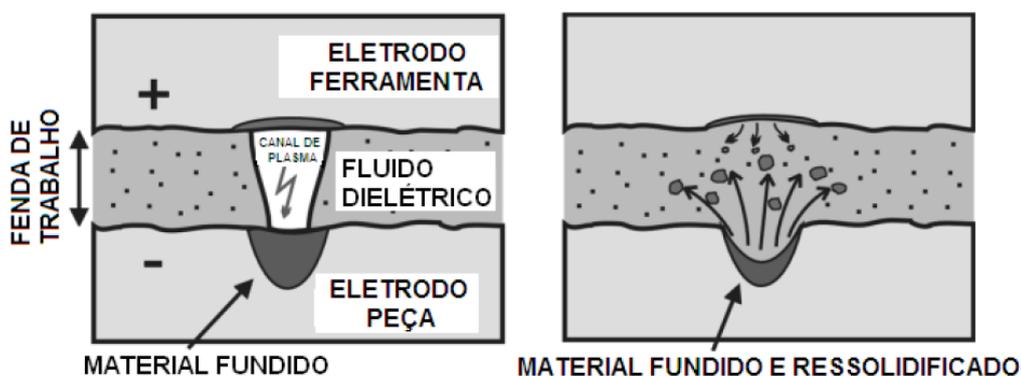
Usinagem por Descargas Elétricas (EDM) é um processo não-convencional de usinagem de alta precisão que utiliza descargas elétricas para remover camadas superficiais de um dado material. A ferramenta de trabalho e a peça do material a ser usinada precisam ser bons condutores de eletricidade, pois atuam como eletrodos em uma reação termoelétrica: a energia elétrica dispendida por meio da diferença de potencial criada é convertida em energia térmica, quando um canal de plasma é formado entre os eletrodos (CHOUDHARY *et al.*, 2014). A aplicação e desenvolvimento desta tecnologia como alternativa a processos usuais de usinagem, a exemplo do que ocorre em muitas outras áreas técnicas, ganhou destaque devido a necessidades práticas do ambiente industrial, bem como a busca por solucionar alguns dos seus intrínsecos problemas de fabricação (AMORIM *et al.*, 2002). De acordo com Choudhary e Jadoun (2014), podemos listar os componentes necessários para aplicação do processo de EDM da seguinte forma:

- **Eletrodo peça:** peça a ser trabalhada; qualquer material condutor pode ser usinado por EDM.
- **Eletrodo ferramenta:** ferramenta de material altamente condutor (em geral cobre ou grafite); não há contato entre a ferramenta e a peça durante todo o processo – a diferença de potencial gerada no espaço entre os eletrodos produz as descargas elétricas que realizam o processo de usinagem.
- **Fluido:** na montagem do processo de EDM, normalmente os eletrodos ficam submersos em um tanque preenchido por um fluido que pode ser dielétrico (água deionizada ou óleo mineral) ou eletrolítico (soluções aquosas).

- **Sistema Servo:** controle de parâmetros como distância entre os eletrodos e diferença de potencial aplicada, para maior precisão na taxa de remoção de material.
- **Fonte de energia:** transforma a corrente alternada da rede em corrente contínua, necessária para produzir a descarga elétrica.
- **Gerador de pulsos elétricos:** responsável por controlar os pulsos elétricos com valores específicos de diferença de potencial, corrente e tempo suficientes para alcançar os resultados almejados.

Quando comparada a processos de usinagem convencional, a usinagem por descargas elétricas se caracteriza por apresentar baixa taxa de remoção de material. Aproximadamente entre 85% e 90% do material fundido/vaporizado durante a descarga elétrica volta a ser depositado na superfície da peça (FULLER, 1989). Além disso, diferentemente do que se verifica nos processos de usinagem tradicional, onde a ferramenta de corte deve necessariamente possuir dureza mais elevada do que a peça a ser usinada, nos processos por EDM não se verifica tal intrínseca condição. A remoção do material é um processo termoelétrico decorrente da alta taxa de transferência de energia das descargas elétricas que superaquecem a superfície do metal do eletrodo peça (HO *et al.*, 2003). A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do processo.

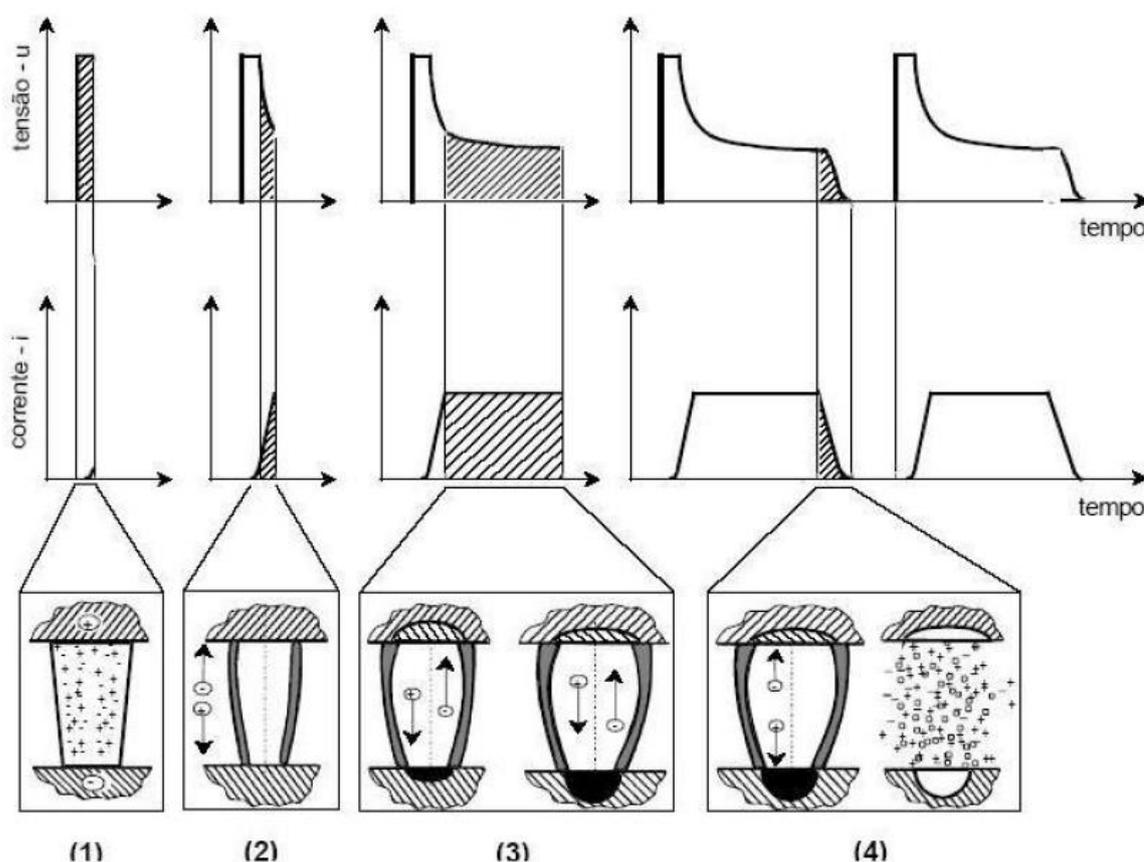
Figura 1 – Representação esquemática do processo de EDM



Fonte: BLEYS *et al.* (2006) – Adaptada.

O mecanismo de remoção de material se dá por meio de fenômenos termoeletrônicos que podem ser melhor compreendidos dividindo-os em estágios: (1) ignição, (2) criação do canal de plasma, (3) fusão e sublimação de material superficial e (4) limpeza dos resíduos (FULLER, 1989). A Figura 2 apresenta em detalhes um esquema de visualização das fases, relacionando valores de tensão e corrente com os fenômenos termoeletrônicos que acontecem na fenda de trabalho durante o processo.

Figura 2 – Fases de uma descarga elétrica no processo EDM:  
 (1) ignição; (2) Formação do canal de plasma; (3) Fusão/Sublimação;  
 (4) Limpeza dos resíduos



Fonte: Klocke et al. (1996) – Adaptada.

Ignição (1): na máquina de EDM, o espaço entre os eletrodos é muitas vezes referido apenas como *gap*, onde os eletrodos peça e ferramenta se encontram a uma distância de 0,05mm a 1,00mm aproximadamente. Ambos

imersos no fluido que, devido à sua rigidez dielétrica, não permite fluxo de corrente elétrica inicialmente. No instante em que o eletrodo ferramenta avança na direção do eletrodo peça, a rigidez dielétrica do meio é superada e acontece a descarga elétrica. Elétrons liberados no cátodo são acelerados e colidem com as moléculas do fluido, desencadeando a liberação de mais elétrons e íons que dão continuidade a reação em cadeia altamente energética. A distância a partir da qual ocorre a ignição do canal de plasma é denominada fenda de trabalho. Cada pulso gerado pela máquina durante o processo de EDM precisa produzir uma diferença de potencial entre os eletrodos, alta o suficiente, para romper a rigidez dielétrica do fluido e, assim, estabelecer a formação de um arco elétrico (CHOUDHARY *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2016).

Formação do canal de plasma (2): segundo a teoria da ionização por impacto, os elétrons – acelerados entre os eletrodos pela diferença de potencial estabelecida na fenda de trabalho – colidem-se com as moléculas do fluido, desencadeando reações de alta energia. Desta forma favorecem a liberação de ainda mais elétrons e a ionização de outras moléculas, o que sustenta a estabilização do canal de plasma (FULLER, 1989; SANTOS *et al.*, 2016).

Fusão e sublimação de material superficial (3): uma vez estabelecido o arco, a temperatura do plasma entre o eletrodo peça e o eletrodo ferramenta alcança valores na ordem de 8000K a 10000K. Tais valores de temperaturas são altos o suficiente para que ocorra fusão e vaporização das camadas superficiais do material base. Quando o canal de plasma se abre na fenda de trabalho, pouco material evapora devido à alta pressão exercida pelo arco elétrico. No intervalo entre pulsos elétricos, o canal de plasma entra em colapso. Uma vez que a pulsação suspende a descarga elétrica, a temperatura e a pressão no microambiente entre os eletrodos cai drasticamente, possibilitando a circulação do líquido. Parte do material fundido solidifica-se nas poças de fusão e a outra parte em suspensão é removida pelo turbilhão do fluido (AMORIM *et al.*, 2002; CRUZ *et al.*, 1999).

Limpeza do material despreendido (4): uma vez que as descargas elétricas são causadas pela diferença de potencial intermitente, em pulsos, o canal de plasma se colapsa entre uma pulsação e outra, permitindo, assim, a

circulação do fluido. Desta forma as partículas de material fundido em suspensão são transportadas pelo fluido e removidas da superfície do material base (FULLER, 1989; SANTOS *et al.*, 2016).

### 3.1.1 Fluidos

O fluido desempenha papel crucial na usinagem por descargas elétricas, uma vez que a atuação deste componente está diretamente relacionada a vários aspectos do processo de usinagem: desde o controle da potência de abertura de descarga elétrica até a composição química do material fundido depositado na superfície da peça (SHABGARD *et al.* 2017). A função principal dos fluidos é proporcionar um ambiente adequado para melhorar o rendimento das reações termoquímicas e mecânicas que resultam no processo de usinagem. O líquido deve ser capaz de se ionizar rapidamente após descarga elétrica e possuir alta força dielétrica para permanecer como isolante, até que ocorra a tensão de desequilíbrio necessária para formação do canal de plasma (AMORIM *et al.*, 2002). Além de controlar a potência da abertura do arco, sua atuação também passa por refrigerar os eletrodos peça e ferramenta, bem como remover as partículas em suspensão e proteger os materiais contra oxidação e contaminação (FULLER, 1989). Os fluidos também desempenham importante papel de promover a limpeza da fenda de trabalho, arrastando para fora as partículas erodidas e atuando no arrefecimento do sistema, fatores que influenciam diretamente na profundidade da camada refundida (CRUZ *et al.*, 1999).

O processo de usinagem por descargas elétricas pode ser realizado com diversos tipos de fluidos dielétricos (óleos minerais, querosene, água deionizada) e também fluidos eletrolíticos (soluções aquosas e fluidos com aditivos em pó). A correta escolha do tipo mais adequado é essencial para que o procedimento seja bem-sucedido uma vez que a composição química dos fluidos dielétricos, além de influenciar no desempenho do processo de EDM ao longo de todas as suas etapas, também interfere diretamente nas propriedades da camada superficial resultante nos materiais usinados. Peças de aço usinadas por EDM

na presença de fluidos à base de hidrocarbonetos, apresentam camada de zona refundida e camada intermediária com valores de dureza maiores que os encontrados no material base da liga. Tal comportamento se deve à incorporação de átomos de carbono presentes no fluido. Ao se difundirem em meio à poça de fusão, interagem quimicamente com a matriz ferrosa do metal base e, assim, produzem alterações nos microconstituintes das camadas superficiais do material (formação de cementita, por exemplo), o que resulta em um aumento da sua dureza (CHAKRABORTY *et al.*, 2015).

### 3.1.2 Eletrodos Ferramenta

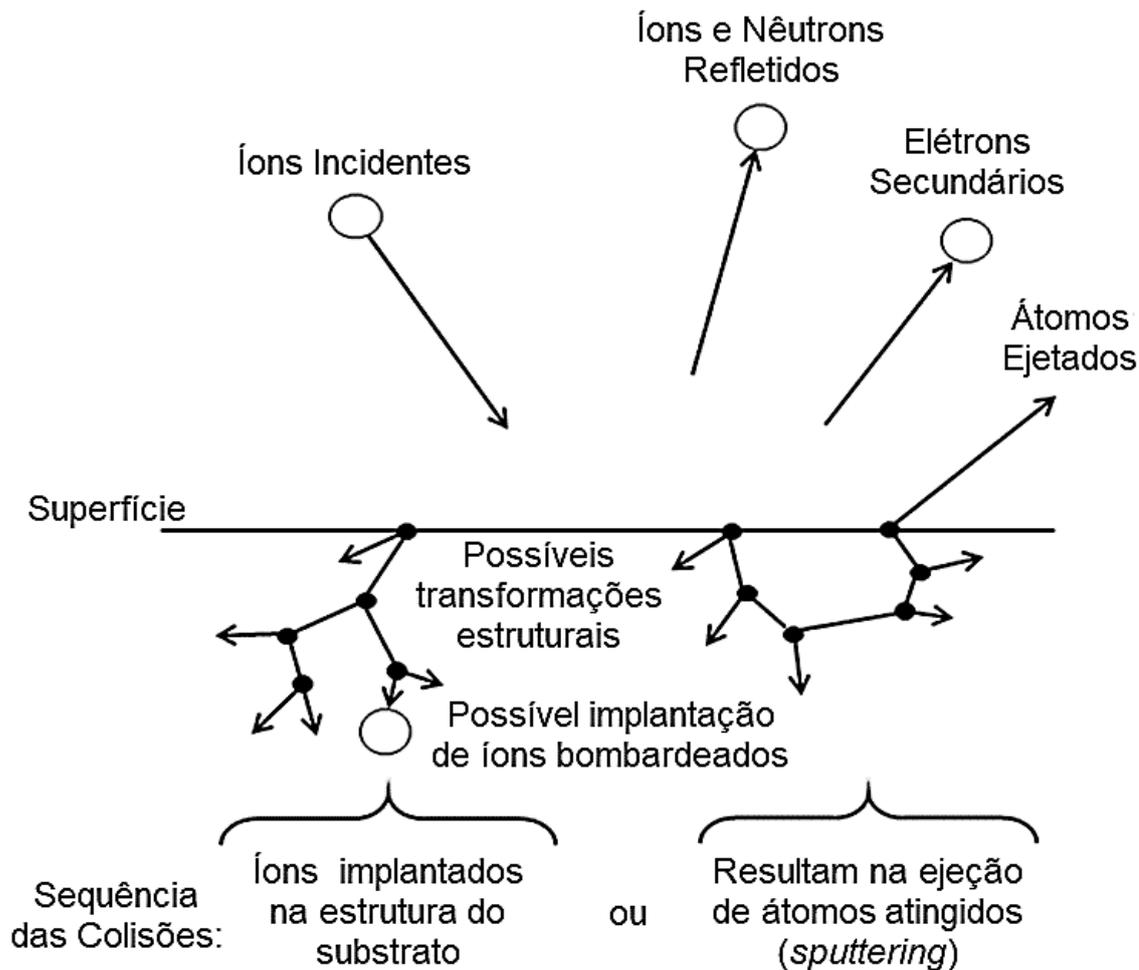
A seleção dos materiais dos eletrodos ferramenta, assim como acontece na composição química dos fluidos, também é determinante no resultado do processo de tratamentos de superfície por EDM. As principais variáveis a serem consideradas como critérios de seleção de um eletrodo ferramenta são: alta condutividade elétrica, alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, disponibilidade do material, facilidade de fabricação e custo. Os materiais mais comumente empregados como eletrodos ferramenta são grafite e cobre eletrolítico (HO *et al.*, 2003).

## 3.2 Implantação Iônica

Implantação iônica é um processo no qual partículas ionizadas são projetadas em direção a um substrato sólido, penetrando-o. Durante o processo de implantação, a energia carregada por cada partícula ionizada varia na ordem entre keV e MeV, a depender dos parâmetros e resultados almejados – em especial a profundidade da implantação iônica no substrato (RAUTRAY *et al.* 2011). Esse nível de energia é suficiente não só para que ocorra a penetração dos íons, mas também para provocar mudanças nos microconstituintes das camadas superficiais do material base (CHAPMAN *et al.* 1981).

A Figura 3 apresenta um modelo esquemático que ilustra as interações físico-químicas que ocorrem entre a superfície do substrato e as partículas ionizadas durante o processo de implantação iônica.

Figura 3 – Interações íon-substrato em um processo de implantação iônica



Fonte: Chapman; Vossen (1981) – Adaptada.

As partículas ionizadas, ao penetrarem no substrato, perdem energia devido às colisões elásticas e inelásticas entre íons projetados e os átomos do material base. Tais colisões deslocam os átomos, movendo-os, temporária ou permanentemente, de sua posição de equilíbrio dentro da microestrutura do sólido. Átomos mais próximos à superfície podem até receber energia suficientemente alta a ponto de serem ejetados do substrato. O acúmulo de

descontinuidades provocadas pelas colisões entre partículas ionizadas e átomos constituintes do substrato é o principal mecanismo de transformação microestrutural do material base (RAUTRAY *et al.* 2011).

Diversas são as técnicas existentes para implantação iônica. Estudos recentes realizados por Sierakowski *et al.* (2020), Nikolskaya *et al.* (2021) e Kaur *et al.* (2022) apontam para novas possibilidades, especialmente nas áreas de circuitos elétricos em microprocessadores e energia fotovoltaica.

De acordo com Kulka *et al.* (2019) as técnicas de implantação iônica que se destacam como mais amplamente utilizadas são:

- **Implantação iônica por feixe de partículas** (comumente chamada BLII, do inglês *Beam Line Ion Implantation*): íons do plasma são acelerados por um campo elétrico e direcionados em um feixe altamente energético que bombardeia a superfície da peça (CHANG *et al.*, 2018). Técnica mais tradicional, ainda amplamente aplicada na indústria de microprocessadores, mas encontra-se em desuso para outros processos industriais devido ao alto custo e dificuldades técnicas de aplicação em superfícies com geometrias complexas (MILÉSI *et al.*, 2017).
- **Implantação iônica por imersão a plasma** (*plasma immersion ion implantation* – PIII): técnica relativamente mais avançada, ideal para modificação de superfícies de peças com geometrias complexas à baixo custo (TORREGROSA *et al.*, 2004). Permite implantação iônica tridimensional uma vez que o material fica completamente imerso em um plasma e, devido à diferença de potencial gerada em pulsos, os íons do plasma são implantados no substrato (MELLO *et al.* 2009).

A partir de adaptações em seus parâmetros de operação, a usinagem por descargas elétricas se apresenta como técnica alternativa para realização de implantação iônica em materiais condutores (SEN *et al.*, 2005; EKMEKCI *et al.*, 2005). Durante o processo de EDM, os elementos químicos presentes no fluido são ionizados no canal de plasma e projetados em direção à

peça usinada, penetrando em sua superfície (KLOCKE *et al.*, 2016; CHAKRABORTY *et al.* 2015). Desta forma, ainda que partindo de uma técnica de usinagem não-convencional, trabalhos como os de Yan *et al.* (2005), Khan *et al.* (2012) e Lima *et al.* (2022) apresentaram resultados semelhantes às técnicas mais tradicionais de implantação iônica.

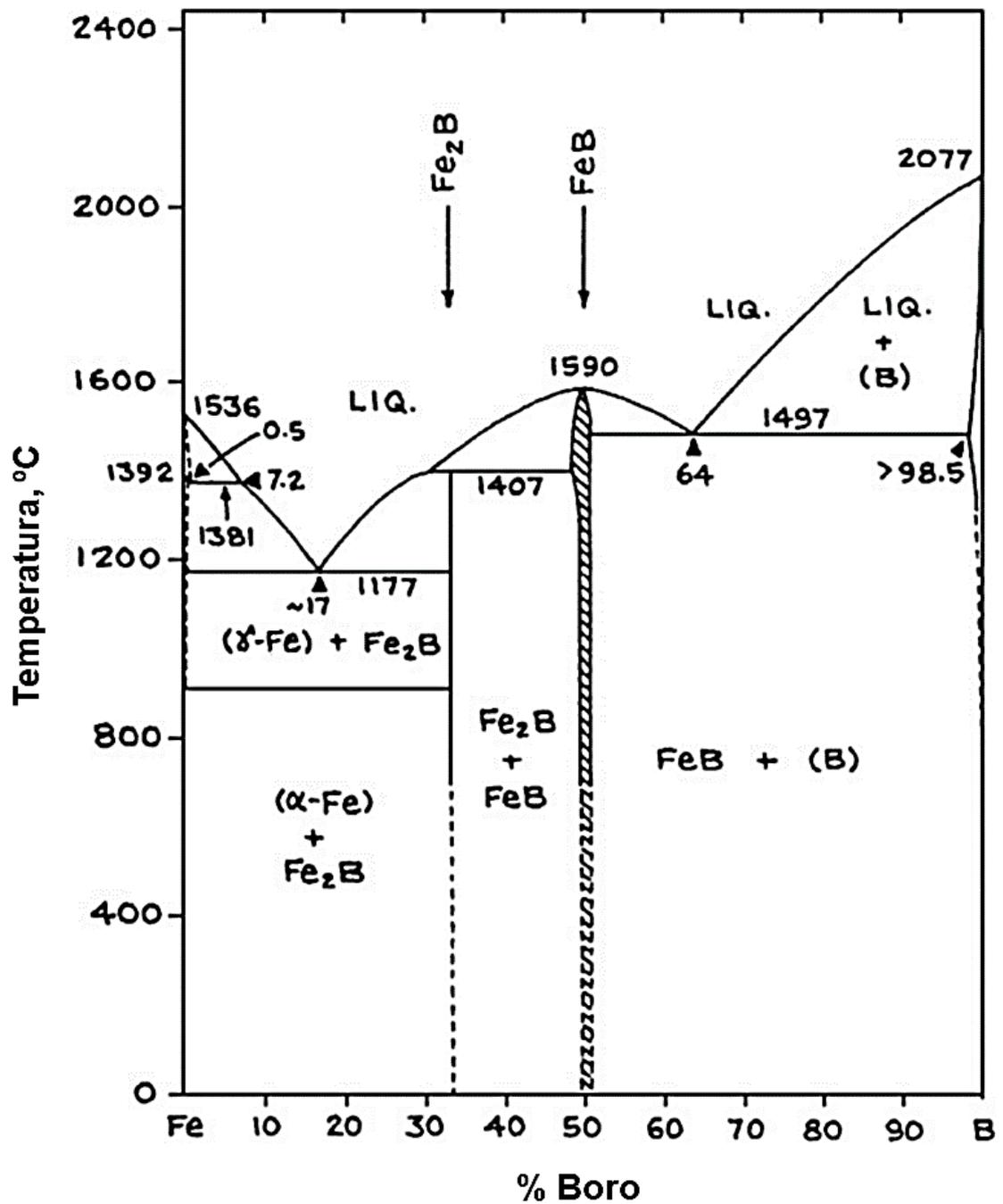
### 3.3 Boretação

Boretação é um tratamento termoquímico no qual átomos de boro são adicionados a substratos metálicos gerando uma camada superficial rica em boretos (GUNES *et al.*, 2013). Átomos de boro são partículas relativamente pequenas cujo raio atômico tem valor de  $8,7 \times 10^{-11}$  metros (87 picômetros) aproximadamente (CHEN *et al.*, 2021). Devido a seu tamanho reduzido, é possível verificar a difusão do boro em uma grande variedade de materiais metálicos – incluindo ligas ferrosas, não ferrosas e super-ligas (KEDDAM *et al.*, 2017).

De acordo com o diagrama de fases Ferro-Boro, boretos ortorrômbicos (FeB) e tetragonais (Fe<sub>2</sub>B) podem se formar em camadas boretadas de ligas ferrosas (HALLEMANS *et al.*, 1994). Grande parte das técnicas de boretação resultam na formação de fases mistas FeB + Fe<sub>2</sub>B ou constituídas por Fe<sub>2</sub>B apenas (POMEL'NIKOVA *et al.* 2011). Outros tipos de boretos também podem ser obtidos como resultado em alguns processos específicos de boretação: boretos hexagonais (FeB<sub>2</sub>) são formados após boretação por difusão via estado líquido, enquanto métodos classificados como de altas energias (boretação à laser, por exemplo) podem resultar na formação de misturas eutéticas de boretos (FeB, Fe<sub>2</sub>B e FeB<sub>2</sub>) e martensita (KULKA *et al.* 2013). A camada boretada, mesmo quando apresenta espessura relativamente pequena, demonstra ser suficientemente efetiva em melhorar propriedades tribológicas de materiais metálicos (YAO *et al.*, 2016).

A Figura 4 apresenta uma ilustração de um diagrama de equilíbrio de fases Ferro-Boro adaptada de Allaoui *et al.* (2006).

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases Ferro-Boro.



Fonte: Allaoui *et al.* (2006) – Adaptada.

A difusão de boro para o interior das camadas superficiais dos materiais, porém, apresenta desafios. Sen *et al.* (2005), demonstra que para desencadear reações de formação de boretos metálicos, os tratamentos necessários demandam uma grande quantidade de energia térmica (temperaturas na faixa

de 1246 °C à 1546 °C). Diante deste cenário, ao longo dos últimos anos, foram realizados estudos para encontrar alternativas que possibilitassem uma diminuição na temperatura e no tempo necessários para realização de tratamentos térmicos de boretação (KULKA *et al.*, 2019).

Atualmente são diversas as técnicas de tratamentos termoquímicos que podem ser aplicadas com objetivo de adicionar boro às camadas superficiais dos materiais. A Figura 5 apresenta uma adaptação de um esquema proposto por Kulka *et al.* (2019) para a classificação das técnicas de boretação.

Figura 5 – Classificação das principais técnicas de boretação



Fonte: Kulka *et al.* (2019) – Adaptada.

Primeiramente, divide-se as técnicas entre processos químicos e processos físicos. As técnicas químicas de boretação foram subdivididas nos grupos: difusão por meio sólido, difusão por meio líquido e difusão por meio gasoso. As técnicas físicas de boretação foram subdivididas nos grupos: boretação por descargas elétricas, implantação iônica e técnicas de alta energia. Para a realização do agrupamento das técnicas de boretação foram

considerados os seguintes aspectos: mecanismos de fornecimento dos átomos de boro necessários; composição, estrutura e propriedades da fonte de boro; temperatura de processamento e aplicação da técnica; especificidades tecnológicas.

Ainda de acordo com a proposta de classificação das técnicas de boretção apresentada por Kulka *et al.* (2019), a avaliação dos resultados do processo baseia-se: (a) na qualidade da camada boretada, (b) suas propriedades mecânicas, (c) a eficiência no custo-benefício e (d) os impactos ambientais do processo.

Cada uma das diferentes técnicas de boretção apresentam aspectos positivos e negativos em seus processos de aplicação. Difusão por meio sólido, por exemplo, é bastante abrangente e muitas vezes aplicada devido à relativa simplicidade do processo e disponibilidade de material como fonte de boro (BRAKMAN *et al.*, 1989; CAMPOS-SILVA *et al.*, 2013). Difusão por via gasosa, entretanto, se mostra mais eficiente na formação de camadas boretadas mais homogêneas (KULKA *et al.*, 2013). A técnica de boretção por descargas elétricas apresenta também vantagens quando comparada com processos de boretção convencionais: além de evitar o uso de reagentes de elevado custo financeiro e alto risco ( $B_2H_6$  e  $BCl_3$ , por exemplo, gases tóxicos e explosivos), este processo demanda uma menor energia de ativação para formação da camada boretada (GUNES *et al.*, 2013).

### 3.3.1 Octaborato Dissódico Tetrahidratado

O octaborato dissódico tetrahidratado (também comumente chamado *octaborato de sódio*) é um sólido branco inodoro. Amplamente utilizado como fertilizante na agro-indústria, também encontra aplicação como ratardador de chamas e fonte de boro para reações químicas em soluções aquosas (SCHUBERT, 2003; SHEN 2021).

O ponto de fusão da substância é 813°C. O ponto de ebulição não pode ser estabelecido, pois o composto se decompõe antes de mudar de fase. Assim como a solubilidade em água, a constante de dissociação e a tensão superficial

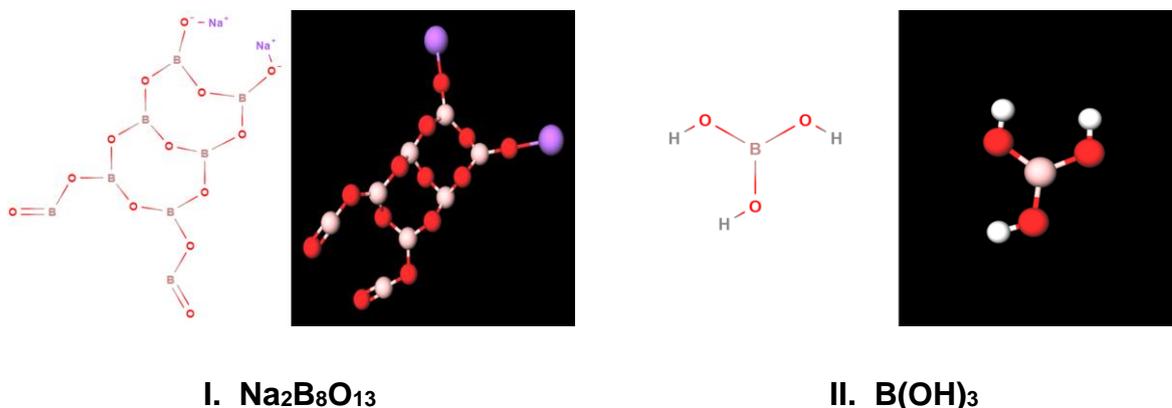
também não podem ser determinadas diretamente, pois o octaborato de sódio tetra hidratado se converte em ácido bórico quando dissolvido em água (HELLER, 1986):



Neste meio aquoso, o ácido comporta-se como um típico ácido de Lewis (receptor de ânions hidroxila) e não como um ácido de Bronsted (doador de prótons). Por isso, a fórmula molecular  $\text{B(OH)}_3$  é utilizada (LOPALCO *et al.* 2020).

A Figura 6 apresenta um desenho esquemático das fórmulas estruturais do octaborato de sódio tetra hidratado (a) e do ácido bórico.

Figura 6 – Octaborato Dissódico (I) e Ácido Bórico (II)



Fonte: Próprio autor. Modelagem online [molview.org](http://molview.org)

Nas soluções aquosas de octaborado de sódio tetra hidratado estabelece-se um equilíbrio químico, onde o ácido bórico se liga às hidroxilas provenientes da auto-ionização das moléculas de água.

Em baixas concentrações de boro ( $\text{B} < 0,025\text{M}$ ), o equilíbrio é descrito segundo a equação:



Em concentrações maiores de boro ( $B > 0,025M$ ), o equilíbrio se estabelece entre o ácido bórico e ânions polinucleares mais complexos, como  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ,  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ ,  $B_5O_6(OH)_4^-$  e  $B(OH)_4^-$ . Em resumo, pode-se representar tais condições na equação:



Na presença de íons metálicos (como o  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc), o equilíbrio é deslocado para formação dos pares cátion[metálico]+ânion[boratos], segundo a equação:

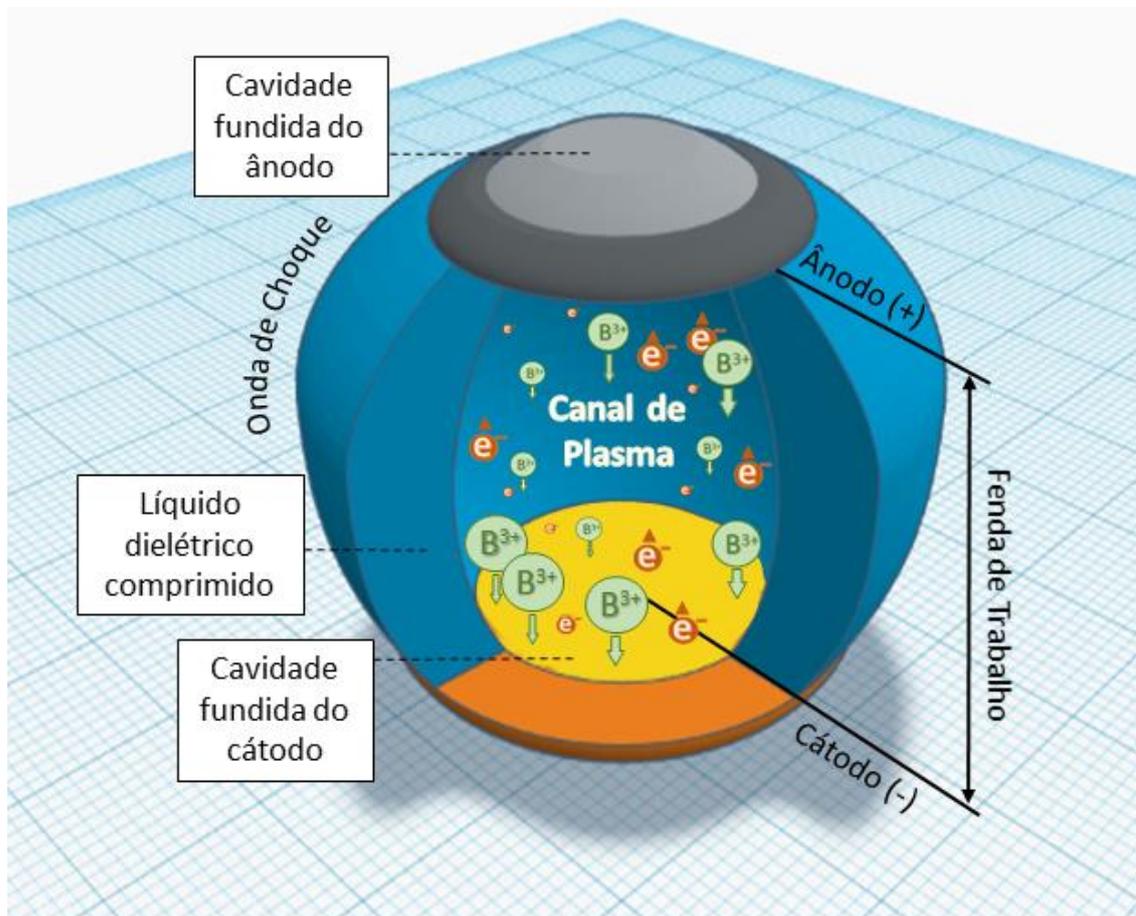


Desta forma, percebe-se que no fluido eletrolítico constituído pela solução aquosa de octaborato de sódio tetrahidratado, a presença de cátions  $Na^+$  desloca o equilíbrio em favor da dissociação, o que diminui a concentração de ácido bórico molecular (indissociado) e aumenta a concentração de íons boro dissolvidos no meio aquoso (HELLER, 1986; PENIN *et al.*, 2002).

### 3.3.2 Modelagem do Processo de Boretação Por Plasma Eletrolítico

No momento da ignição do canal de plasma no início do processo de usinagem por descargas elétricas, a diferença de potencial gerada no campo elétrico acelera os elétrons provenientes do cátodo que, em seu caminho na direção do ânodo, colidem com as moléculas presentes no fluido eletrolítico. Tais colisões são suficientemente energéticas para ionizar os compostos presentes no meio aquoso (ionização por impacto). A partir do momento que o canal de plasma é estabelecido, os íons  $B^{3+}$  (provenientes do deslocamento do equilíbrio e também da ionização por impacto) são acelerados em direção ao cátodo (o eletrodo peça ABNT 4140) provocando, assim, a boretação por descargas elétricas do material (CHOUDHARY *et al.*, 2014; HO *et al.*, 2003). A Figura 7 mostra um modelo proposto para representar os fenômenos descritos.

Figura 7 – Representação do processo de boretação por descargas elétricas.



Fonte: LIMA *et al.* (2022) – Adaptada.

### 3.4 Aço ABNT 4140

As propriedades mecânicas dos aços estão diretamente relacionadas à sua composição química e microestrutura. Essas ligas metálicas são comumente identificadas pelos sistemas SAE-AISI em um padrão internacional de classificação numérico com quatro dígitos, também adotados pela ABNT. O aço AISI 4140 (no padrão nacional: ABNT 4140) é um aço cuja composição química contém os elementos Cromo, Molibdênio e Manganês – além da matriz com Ferro e Carbono, elementos comuns a outros tipos de aço. Este aço é considerado um aço de baixa liga uma vez que a soma dos teores dos elementos de liga é inferior 5% (GARDNER, 2019).

Por apresentar boa performance na resistência à tensão, fadiga, impacto e abrasão, o aço ABNT 4140 tem amplo uso na indústria, frequentemente encontrado em linhas de produção do setor automotivo, aeroespacial e indústria de manufatura (ULUTAN *et al.*, 2010). A presença dos elementos de liga cromo e molibdênio contribui para que o aço ABNT 4140 apresente valores de dureza e resistência relativamente elevados, quando comparado com outros tipos de aço. Tais características fizeram deste material um dos mais importantes para aplicações de desgaste abrasivo, muito utilizado como engrenagens em aeronaves, virabrequins (eixo de manivela) em automóveis, entre outros componentes que demandam materiais de elevada dureza (ŞAHINOĞLU *et al.*, 2021).

A escolha do aço ABNT 4140 como eletrodo peça se justifica, pois este material apresenta em sua composição química, elementos tais como cromo e molibdênio. Estes elementos favorecem a formação de nitretos e boretos como tratamento de enriquecimento superficial através da usinagem por descargas elétricas (SANTOS, 2013; SANTOS *et al.*, 2016)

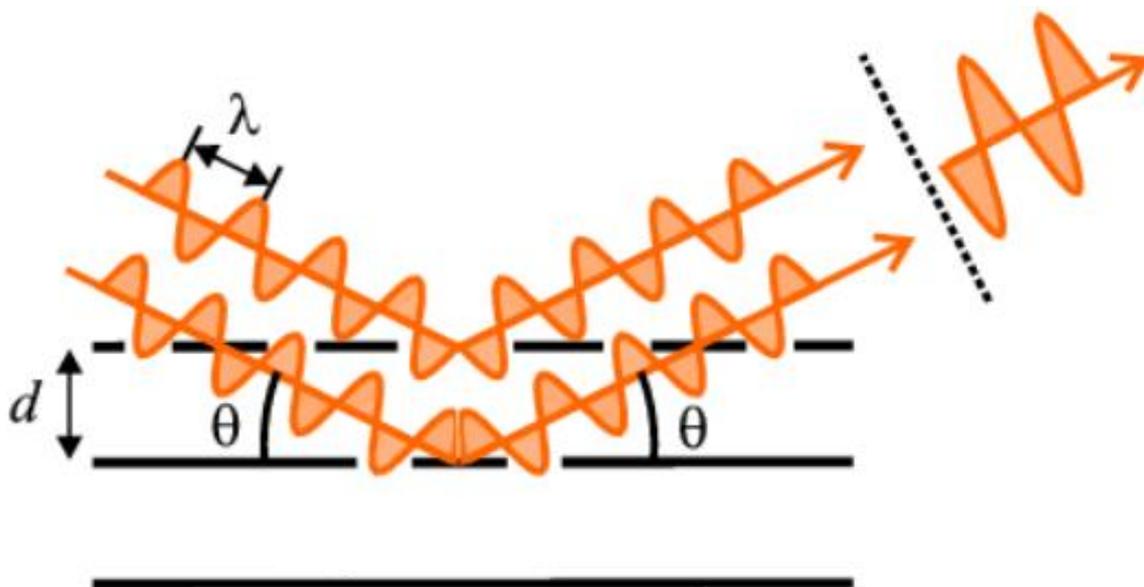
### **3.5 Difração de Raios-X**

Mais de um século já se passou desde que Wilhelm Conrad Roëntgen descreveu pela primeira vez fenômenos relativos à radiação de raios-X, em 1895. Pouco tempo depois, ainda na virada do século XIX para o século XX, a partir da colaboração de outros pesquisadores, constatou-se que os raios-X eram um tipo de onda eletromagnética de alta frequência, com comprimento de onda na ordem de  $10^{-10}$ m e energia suficiente para penetrar a estrutura de materiais no estado sólido. Em 1912, Max von Laue descobriu o fenômeno da difração de raios-x em sólidos, cujos retículos cristalinos apresentam espaços entre os átomos na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios incidentes. No ano seguinte, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg foram capazes de determinar a estrutura cristalina de sólidos como NaCl e ZnS, a partir da difração de raios-x (BUNACIU *et al.*, 2015). Com base nessas descobertas, ao longo do

século XX e até hoje, várias técnicas foram – e continuam sendo – desenvolvidas, aperfeiçoadas e aplicadas na análise da estrutura dos materiais. Hoje a Difração de Raios-X é amplamente utilizada em estudos sobre estruturas cristalinas na ciência e engenharia de materiais (STANJEK *et al.*, 2004; ROBINSON *et al.*, 1992).

A difração de raios-x é uma técnica de caracterização que se baseia no resultado do espalhamento elástico de fótons de raios-x, a partir da sua interação com átomos em uma estrutura cristalina. A radiação incide sobre o cristal e é refletida periodicamente por cada um dos planos de átomos paralelos entre si, produzindo interferências construtivas que formam os feixes difratados (BUNACIU *et al.*, 2015). A Figura 8 ilustra a maneira como os raios-x difratados por uma estrutura cristalina são usados para calcular o espaçamento entre os planos atômicos, usando a equação da Lei de Bragg.

Figura 8 – Ilustração da Lei de Bragg.



Fonte: Queiroz *et al.* (2013) – Adaptada.

Considerando-se uma rede cristalina com espaçamento  $d$  entre seus planos atômicos, como ilustrado na na Figura 7, a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos pelos planos adjacentes pode ser calculada por  $2d \sin\theta$ . Sabendo-se o comprimento de onda  $\lambda$  dos feixes de raios-x incidentes na rede

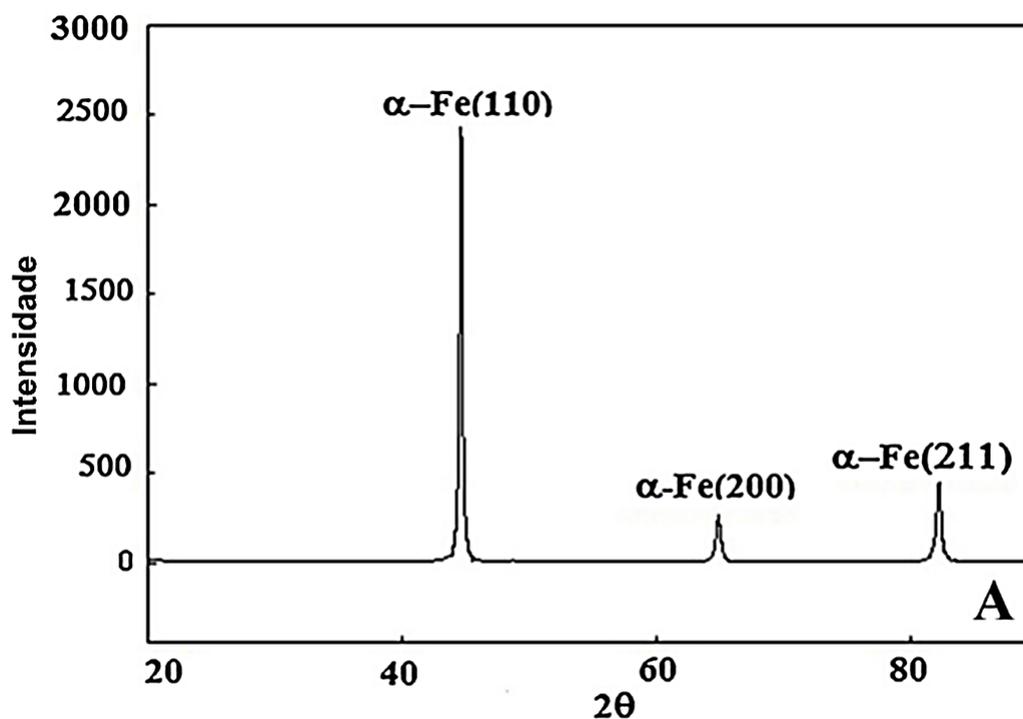
crystalina, a interferência construtiva ocorre quando o valor da diferença de caminho óptico é igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda, conforme a equação:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

Desta forma, ao medir o valor do ângulo dos raios-x difratados, é possível determinar a distância interplanar de cada fase cristalográfica que compõe o material analisado (BUNACIU *et al.*, 2015).

A Figura 9 apresenta padrões de difração de raios-x típicos para uma amostra de aço ABNT 4140.

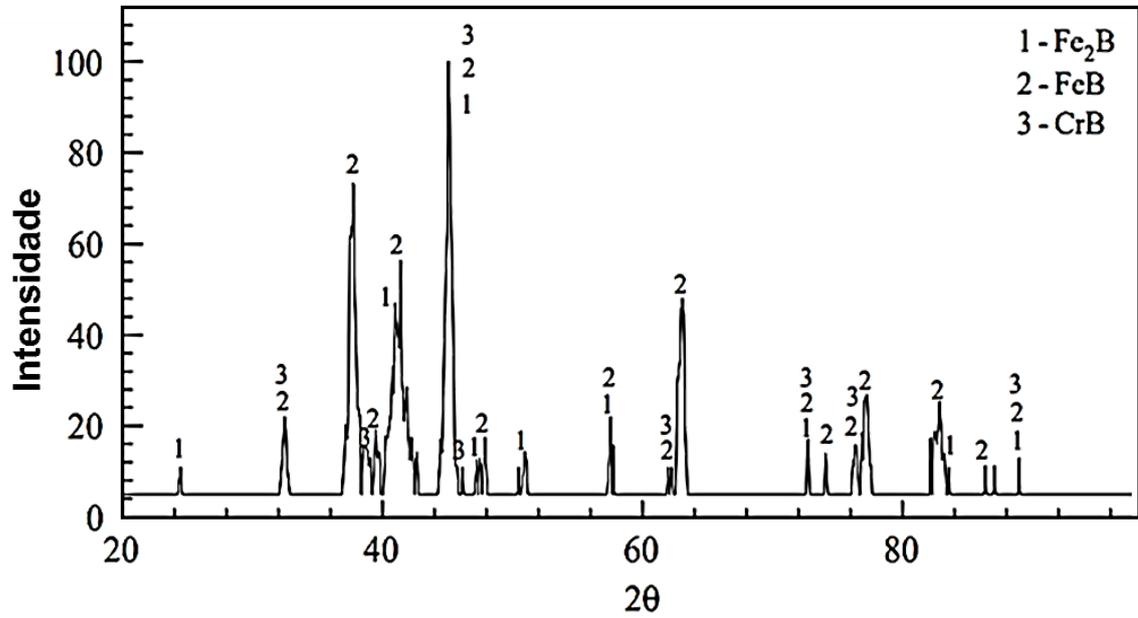
Figura 9 – Padrão de Difração de Raios-X de amostra de aço ABNT 4140.



Fonte: Ozbek (2020) – Adaptada.

A Figura 10 apresenta padrões de difração de raios-x típicos para boretos de ferro FeB e Fe<sub>2</sub>B formados em amostra de aço ABNT 4140, após tratamento de boretação realizado por Sen *et al.* (2005).

Figura 10 – Padrão de DRX de amostra de aço ABNT 4140 boretada.

Fonte: Sen *et al.* (2005) – Adaptada.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos processos de usinagem por descargas elétricas foram utilizados: máquina de EDM, eletrodos ferramenta de cobre, amostras em aço ABNT 4140 e 30 litros de fluido eletrolítico composto por solução aquosa de octaborato dissódico. Após os testes, foram realizados ensaios de caracterização para avaliar os resultados: microscopia óptica e eletrônica de varredura, microdureza Vickers e DRX. A Figura 11 apresenta um fluxograma geral com as etapas da pesquisa

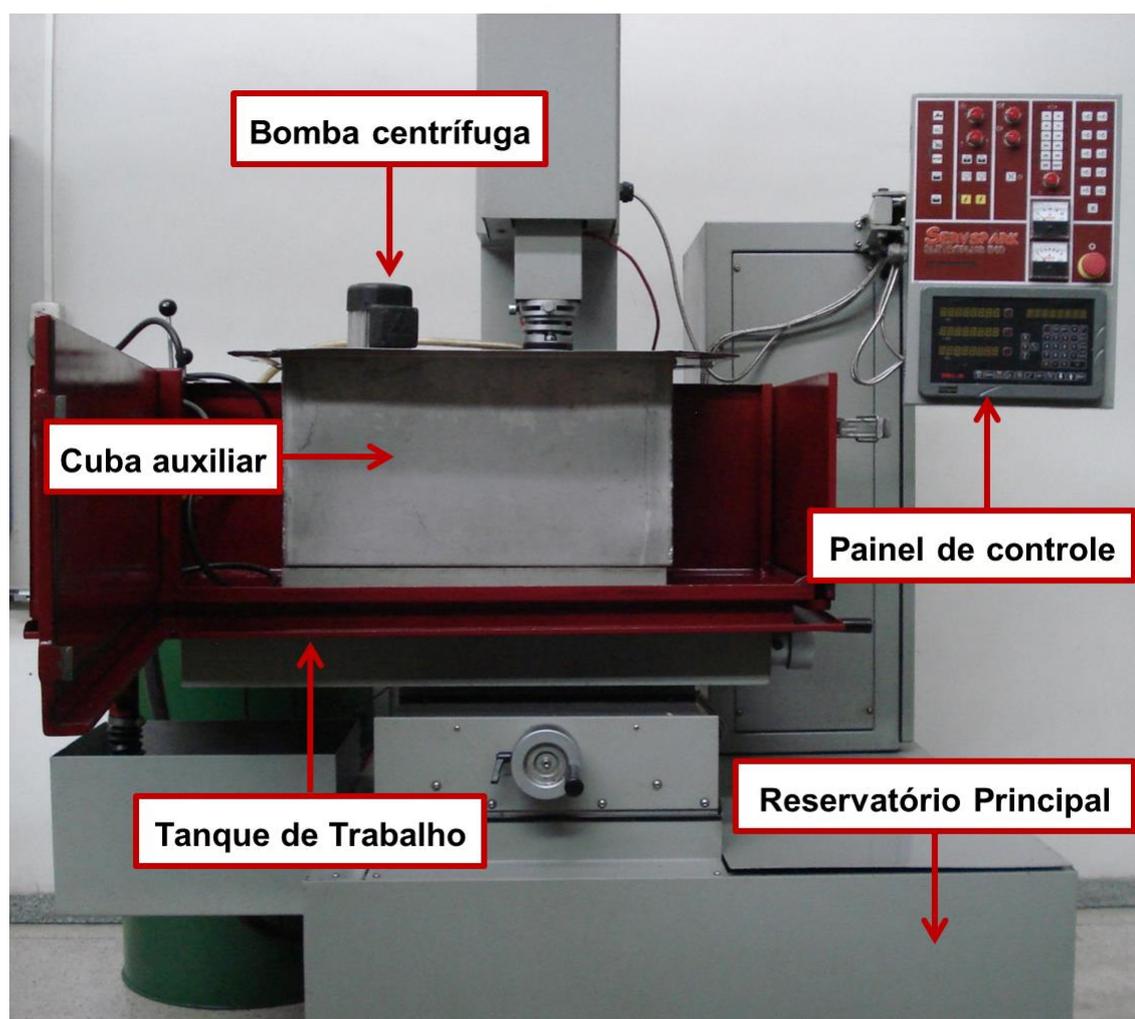
Figura 11 – Fluxograma das etapas realizadas



Fonte: Próprio Autor.

O projeto de pesquisa está centrado no processo de EDM realizado em uma máquina de usinagem por descargas elétricas por penetração convencional modelo Servspark Eletroplus 540. Foram necessárias adaptações na máquina de EDM para viabilizar a aplicação do processo de boretação por descargas elétricas, como as realizadas por Santos et al. (2016) e Da Silva et al. (2020), os quais aplicaram metodologia análoga em processos de nitretação por descargas elétricas. A Figura 12 ilustra uma imagem da máquina com as adaptações necessárias. Adaptações semelhantes foram utilizadas por Gunes *et al.* (2013) em sua pesquisa, que utilizou pó condutor misturado ao fluido dielétrico para melhorar o desempenho do processo de EDM.

Figura 12 – Imagem da máquina de EDM adaptada.



Fonte: Próprio autor.

As adaptações consistem em: cuba auxiliar de aço inoxidável austenítico ABNT 304, instalada no interior do tanque de trabalho da máquina, para evitar a contaminação do fluido dielétrico (óleo mineral) da própria máquina com a solução aquosa usada nos ensaios propostos; bomba centrífuga posicionada na cuba auxiliar com o objetivo de circular a solução eletrolítica para proporcionar a limpeza da fenda de trabalho.

A máquina possui cabeçote porta eletrodo ferramenta com movimento no eixo Z através de guias lineares e fuso de esferas recirculantes, acionados por motor de passo e capacidade para eletrodos ferramenta de até 60kg. A bandeja de trabalho, também denominada de cuba principal, tem abertura lateral e frontal, com capacidade máxima de 180 litros. A potência total, descrita no manual, é de 6,5kVA.

#### 4.1 Confeção dos Eletrodos Peça e Ferramenta

Os eletrodos ferramenta foram confeccionados em cobre eletrolítico, usinados em um torno convencional, no formato cilíndrico com dimensões de 22mm de diâmetro e 30mm de comprimento.

Os eletrodos peça foram confeccionados em aço ABNT 4140, usinados em torno CNC no formato cilíndrico com dimensões de 19 mm de diâmetro e 13mm de comprimento. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço ABNT 4140.

Tabela 1 – Análise química (% em peso) do aço ABNT 4140

| Elemento           | C     | Mn    | P     | S     | Si    | Cr    | Mo    | Fe      |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| <b>Valor médio</b> | 0,402 | 0,803 | 0,012 | 0,003 | 0,327 | 0,893 | 0,183 | Balanço |

Fonte: SILVA (2016)

#### 4.2 Preparação da Solução Eletrolítica

A solução eletrolítica foi preparada com 30 litros de água deionizada e 500 gramas de octaborato de sódio. A água deionizada foi obtida a partir do sistema

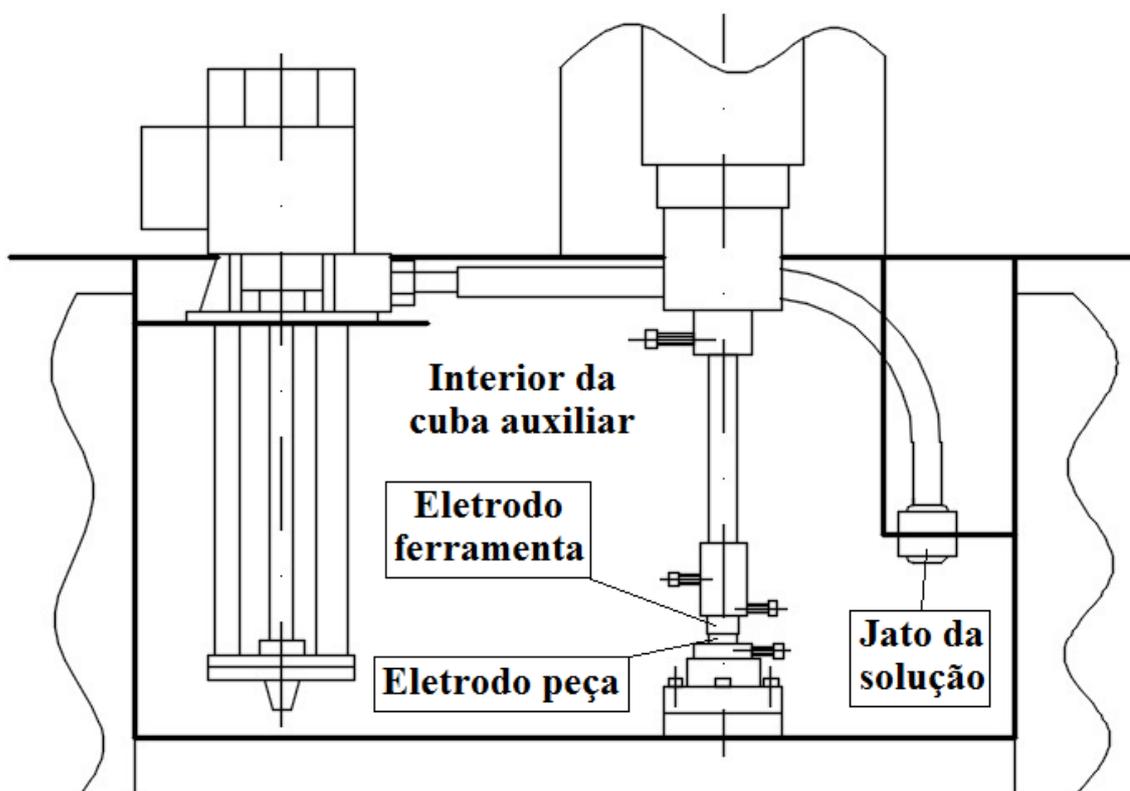
de abastecimento público de água, após passar por um processo de deionização. Para deionizar a água foi utilizado um deionizador portátil à base de resina. A condutividade elétrica da água antes da deionização era de  $160\mu\text{S}/\text{cm}$  aproximadamente e, após a deionização, o valor da condutividade foi reduzido a  $0\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Com a adição do octaborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), após adequada homogeneização para sua completa diluição na água deionizada, formou-se a solução aquosa do fluido eletrolítico com concentração de 16,6 gramas por litro.

### 4.3 Realização dos testes de boretação via EDM

Os testes de boretação por EDM foram realizados na cuba auxiliar adaptada à máquina de usinagem por descargas elétricas por penetração. A Figura 13 ilustra esquematicamente o interior da cuba auxiliar.

Figura 13 – Desenho esquemático do interior da cuba auxiliar.

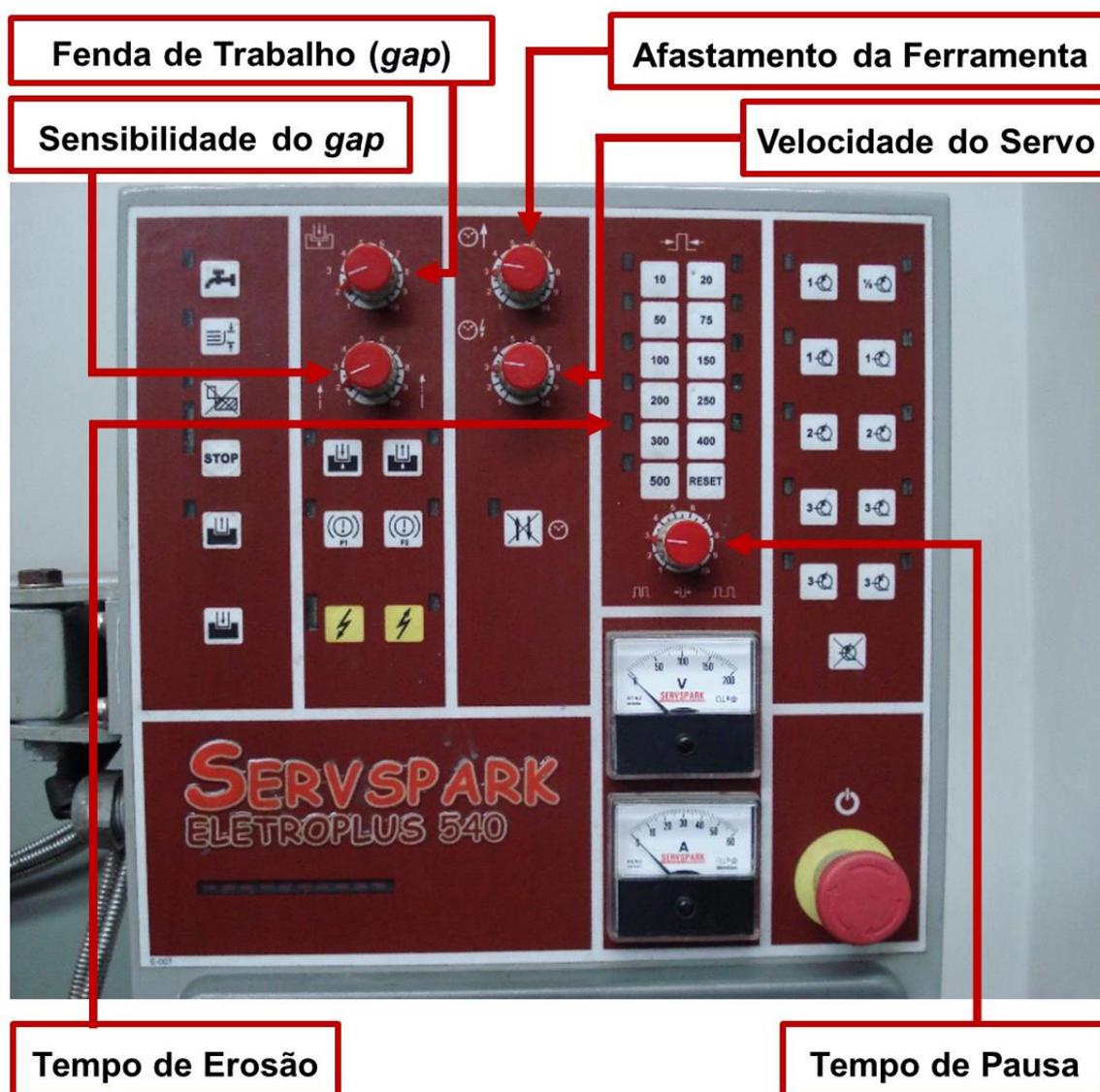


Fonte: Próprio autor.

No interior da cuba auxiliar da máquina de EDM, o eletrodo ferramenta e o eletrodo peça foram fixados no porta eletrodo e porta amostra, respectivamente. Em seguida, a cuba foi preenchida pela solução preparada como fluido eletrolítico.

Para iniciar os testes, os parâmetros operacionais do processo de usinagem por descargas elétricas foram configurados no painel de controle da máquina. Como se pode observar na fotografia apresentada na Figura 14, a máquina possui teclas individuais e *display* de visualização.

Figura 14 – Painel de controle da máquina Servspark Eletroplus EDM-540



A Tabela 2 apresenta os parâmetros operacionais adotados nos testes. O tempo de usinagem foi de 10 minutos para cada amostra. Foram usinadas três amostras com eletrodos ferramenta distintos.

Tabela 2 – Parâmetros operacionais usados na máquina de EDM

| PARÂMETRO                           | ESPECIFICAÇÃO |
|-------------------------------------|---------------|
| Polaridade do eletrodo ferramenta   | Positiva      |
| Corrente                            | 40A           |
| Tempo de pulso ( $T_{ON}$ )         | 500 $\mu$ s   |
| Tempo de pausa ( $T_{OFF}$ )        | 75 $\mu$ s    |
| Fenda de trabalho ( <i>Gap</i> )    | 1,0*          |
| Afastamento periódico da ferramenta | 5,0*          |
| Velocidade do servo                 | 5,0*          |
| Sensibilidade do <i>gap</i>         | 5,0*          |

\*Parâmetros ajustados nos botões no painel de controle da máquina.

Fonte: Elaborado pelo Autor

## 4.4 Ensaios e análises das amostras após testes

### 4.4.1 Análise Metalográfica

Após os testes na máquina de EDM, os corpos de prova foram seccionados por meio de *cutoff* e preparados para realização de ensaios de metalografia. No embutimento foi utilizada resina epóxi termoendurecedora. Essa resina possui baixa contração e boa aderência para minimizar abaulamento e preservar as bordas, evitando o desprendimento da camada refundida durante a preparação metalográfica da amostra.

Para o ataque químico foi utilizado o reagente Nital 3% (3mL de ácido nítrico –  $HNO_3$  – e 98mL de álcool etílico). As micrografias e avaliações da camada refundida e da camada intermediária foram realizadas em microscópio óptico com micrômetro incorporado. As imagens foram capturadas por meio de câmera digital acoplada.

#### 4.4.2 Microdureza

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers para determinar a dureza das camadas refundida e intermediária, bem como do substrado. O ensaio foi realizado em um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2T E com capacidade de carga de 10gf a 100gf.

Para o ensaio, utilizou-se carga de 25gf por 15 segundos. As indentações foram realizadas na seção transversal das amostras, em conjunto de três e espaçadas igualmente em torno de 20 $\mu$ m. Um perfil de dureza foi realizado com o objetivo de coletar dados para analisar a variação dos valores de dureza, à medida que as indentações se afastam das camadas superficiais das amostras. Incorporado ao durômetro há um microscópio óptico com *software* Easy Test HMV-AD que, utilizando uma câmera digital integrada ao equipamento, capturou imagens.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizando equipamento modelo SSX-150 da marca Shimadzu foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal dos corpos de prova com o objetivo de avaliar alterações nas camadas superficiais das amostras, após o processo de EDM.

#### 4.4.4 Difração de Raios-X

Com o objetivo de identificar a presença de boretos nas amostras usinadas foram realizados ensaios de difração de raios-x convencional, Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Antes da realização da análise de DRX, as amostras foram limpas com álcool em aparelho de ultrassom por 15 minutos. A Tabela 3 apresenta os parâmetros de varredura e as especificações técnicas do difratômetro.

Tabela 3 – Parâmetros adotados no ensaio de DRX

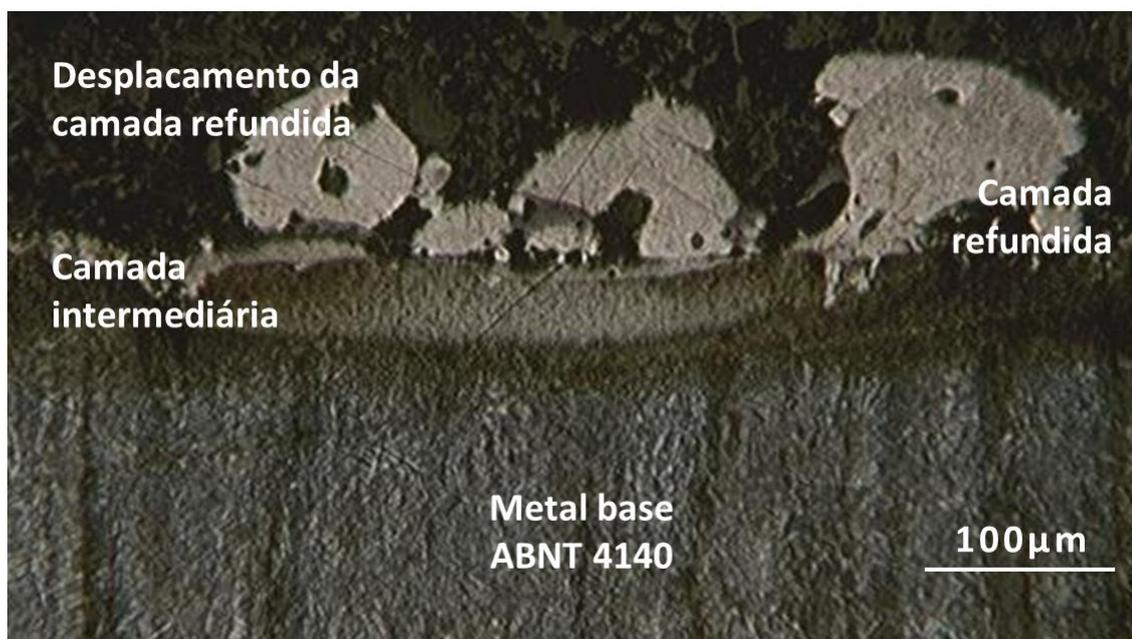
| <b>PARÂMETRO</b>             | <b>ESPECIFICAÇÃO</b> |
|------------------------------|----------------------|
| Radiação                     | CuK $\alpha$         |
| Tensão                       | 40kV                 |
| Corrente                     | 30mA                 |
| Tipo de varredura            | $\theta - 2\theta$   |
| Ângulo inicial de varredura  | 20°                  |
| Ângulo final de varredura    | 120°                 |
| Modo de varredura            | Tempo fixo           |
| Passo de amostragem          | 0,04°                |
| Tempo de varredura por ponto | 1s                   |

Fonte: Elaborado pelo Autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 15 ilustra imagem de microscopia óptica da seção transversal da amostra de aço ABNT 4140, usinada por EDM em fluido eletrolítico composto por solução aquosa de octaborato de sódio, utilizando cobre eletrolítico como eletrodo ferramenta.

Figura 15 – Microscopia óptica da seção transversal da amostra usinada.



Fonte: Próprio autor.

A imagem ilustra a formação das camadas refundida e intermediária de maneira semelhante ao que foi observado por SANTOS *et al.* (2016) no processo de nitretação por descargas elétricas. Observa-se que a camada refundida não é uniforme, pois parte dela se despreendeu da superfície. Segundo Mehmood (2016) a camada refundida não possui espessura uniforme ao longo da superfície usinada. Já a camada intermediária atinge toda a seção transversal da amostra, alcançando sobre toda superfície.

A Tabela 4 apresenta os resultados da microdureza Vickers (com carga de 25gf a 15 segundos de permanência). Foram alcançados ganhos de 146% e

185% na dureza das camadas intermediária e refundida da amostra, respectivamente.

Tabela 4 – Valores de microdureza Vickers da amostra de aço ABNT 4140 após tratamento termoquímico por EDM.

| <b>MICRODUREZA VICKERS</b> | <b>Material Base ABNT 4140</b> | <b>Camada Intermediária</b> | <b>Camada Refundida</b> |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| <b>Valor Dureza (HV)</b>   | 288,8 ± 18,2                   | 712,8 ± 83,1                | 825,4 ± 73,4            |
| <b>Aumento Relativo</b>    | - -                            | 146%                        | 185%                    |

Fonte: Elaborado pelo Autor

O aumento da dureza na camada refundida provém das mudanças metalúrgicas proporcionadas por choque térmico, consequência do intenso aquecimento pelo arco elétrico seguido de resfriamento brusco pelo fluido eletrolítico (GHANEM *et al.*, 2002). Segundo Chen *et al.* (2016) a estrutura e dureza da camada refundida difere do material original, devido ao choque térmico durante o processo de resfriamento. Além disso, de acordo com Ghanem *et al.* (2011) o efeito térmico induz nas camadas superficiais modificações mecânicas, metalúrgicas e químicas. Já o aumento da dureza observado na camada intermediária é um forte indicativo da inserção do boro via EDM por plasma eletrolítico, uma vez que o endurecimento pode ser atribuído às fases FeB e Fe<sub>2</sub>B, tipicamente formadas no processo de boretação (GUNES *et al.*, 2013). De acordo com Amorim *et al.* (2019) a camada refundida é formada pelo material fundido durante a descarga que, não sendo expelido pelo processo quando o canal de plasma entra em colapso ou arrastado pelo movimento do fluido dielétrico, solidifica-se novamente na superfície. Já a camada intermediária, localizada logo abaixo da refundida, não sofre fusão durante a descarga. Todavia, também apresenta modificações na composição química provocadas pela migração de átomos e íons positivos implantados.

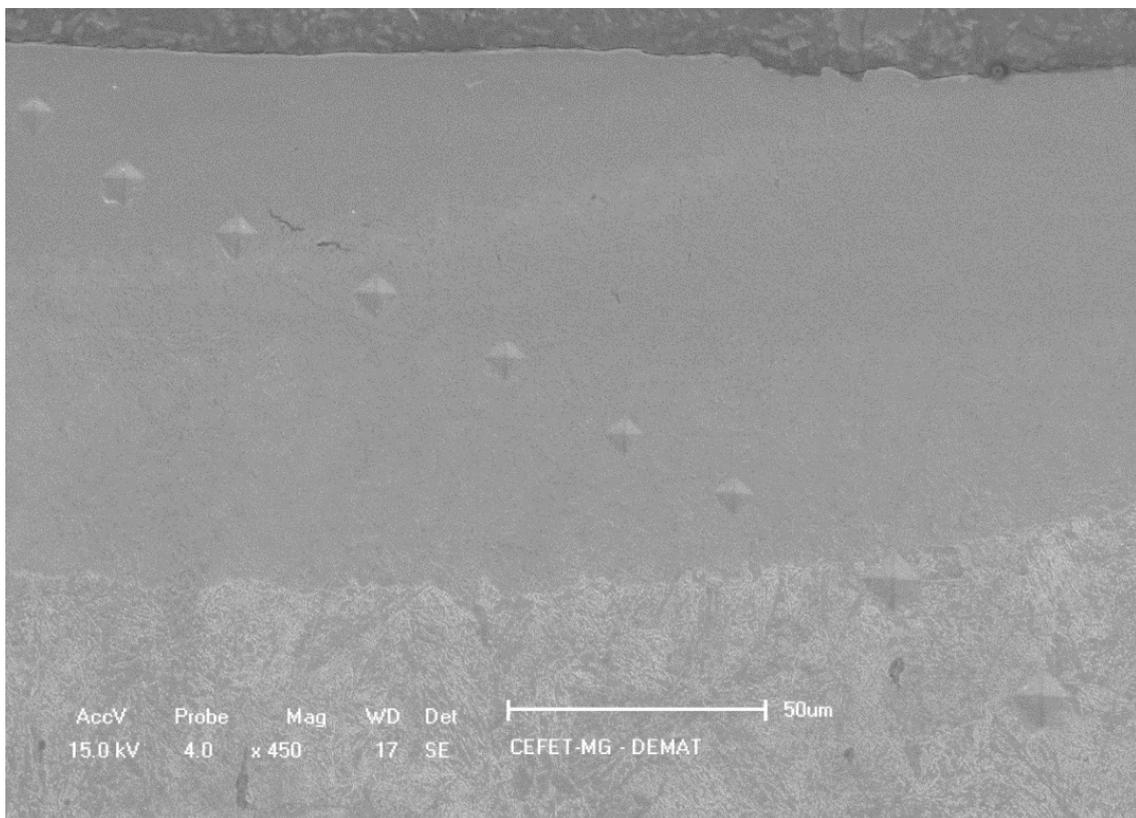
A Figura 16 ilustra imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra, onde é possível se observar as indentações

produzidas pelo ensaio de microdureza Vickers. A imagem de MEV evidencia diferenças entre os tamanhos das indentações produzidas pelo ensaio de microdureza.

Na figura destacam-se as duas indentações realizadas no metal base, cujos tamanhos são significativamente maiores quando comparados com as demais indentações – confirmando as expectativas de que o processo de usinagem por descargas elétricas aumenta a dureza das camadas intermediária e refundida.

Os resultados obtidos no ensaio de microdureza se apresentam como um forte indício da implantação de boro na camada intermediária da amostra usinada. Outros pesquisadores como Sen *et al.* (2005), Ulutan *et al.* (2010) e Lou *et al.* (2009) apresentaram resultados semelhantes em seus trabalhos realizando processos de boretação.

Figura 16 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra usinada.

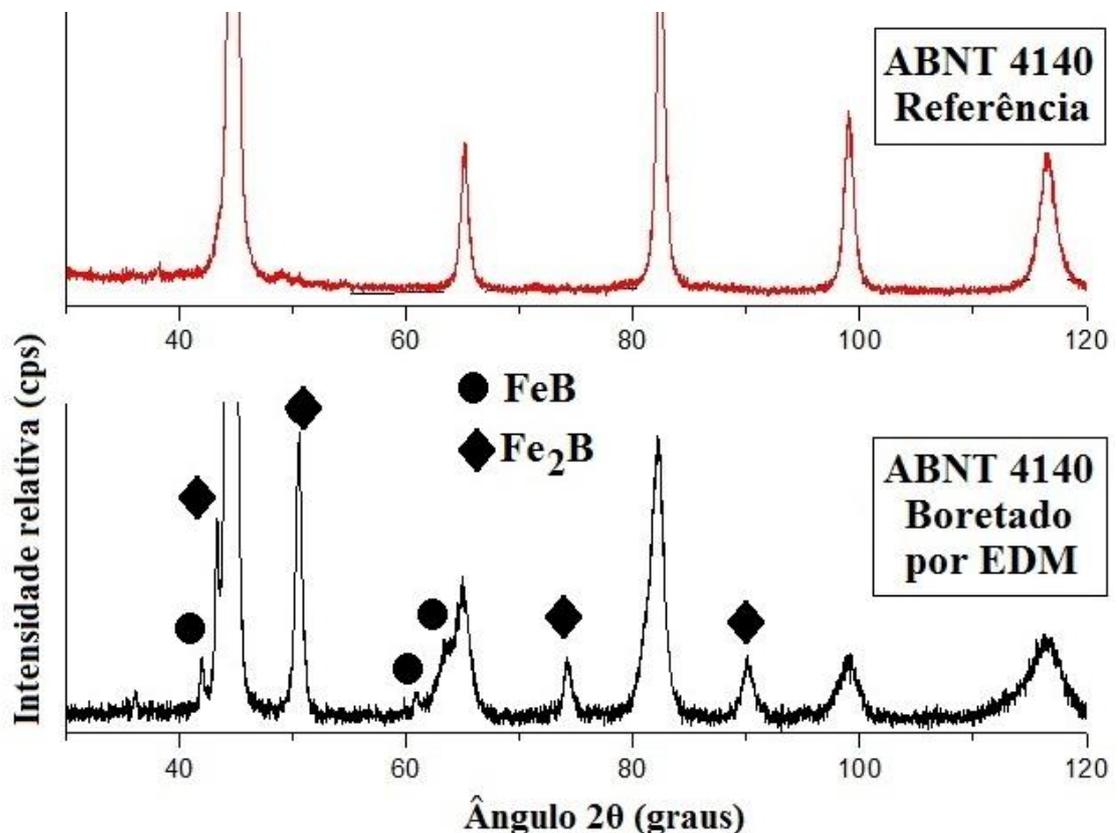


Fonte: Próprio autor.

A verificação da formação da camada intermediária, via análise metalográfica, juntamente com o aumento significativo da dureza e o perfil de indentação revelados pelos ensaios de microdureza são resultados promissores. Porém não se configuram como evidência direta da presença de boretos como resultado do processo de usinagem por descargas elétricas. A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-x da amostra usinada em comparação com o aço ABNT 4140 como referência.

A partir da análise comparativa entre difratogramas do aço ABNT 4140 referência e da amostra de aço ABNT 4140 usinada por EDM, verificou-se a formação de novos picos no resultado da amostra usinada em relação à referência. Tais picos se encontram em ângulos onde tipicamente se caracterizam boretos de ferro FeB e Fe<sub>2</sub>B (SEN *et al.*, 2005). Tal resultado, semelhante ao observado por Ulutan *et al.* (2010), confirma que a camada intermediária da região superficial da amostra usinada foi boretada.

Figura 17 – Difratograma de raios-x da amostra usinada e do aço ABNT 4140.



Fonte: Próprio autor.

Esperava-se que, durante o processo de usinagem por descargas elétricas, o mecanismo de colisões entre íons e elétrons (causando a ruptura da rigidez dielétrica do fluido e com energia suficientemente alta a ponto de decompor e ionizar os constituintes da solução aquosa de octaborato de sódio) possibilitaria a implantação de boro na superfície da amostra, por meio do canal de plasma (CHOUDHARY *et al.* 2014; HO *et al.* 2003). A detecção de boretos na amostra de aço ABNT 4140, após realização do processo de usinagem por descargas elétricas em fluido eletrolítico formado por solução aquosa de octaborato de sódio, confirma a possibilidade de tal hipótese.

O processo de EDM pode ser usado para enriquecimento de materiais por meio das descargas elétricas. É possível promover a transferência do elemento químico, neste caso, o boro, contido na solução aquosa utilizada em substituição ao fluido dielétrico (Santos *et al.* 2016). Para Santos *et al.* (2017) o requisito fundamental para o enriquecimento por implantação de íons pelo processo de EDM é obter solução aquosa contendo o elemento que se deseja implantar. Os íons do elemento são incorporados ao canal de plasma, possibilitando a implantação dos mesmos. Para Nicesio *et al.* (2016) a técnica de enriquecimento de superfícies metálicas com elementos químicos como carbono, nitrogênio e boro, utilizando descargas elétricas, vem se tornando atrativa e economicamente viável. A principal inovação encontrada neste método de tratamento superficial utilizando o processo de EDM por penetração, de acordo com Santos *et al.* (2016), é que toda a cavidade da peça sujeita ao processo é tratada, independente de sua complexidade. E além disso, a máquina de EDM não sofre qualquer tipo de mudança definitiva na sua forma original, somente algumas adaptações simples.

Trabalhos de outros pesquisadores, utilizando a mesma máquina de EDM e realizando procedimentos semelhantes, também foram bem-sucedidos ao realizarem a nitretação do aço ABNT 4140 (SANTOS *et al.*, 2017) e a boretação do aço ABNT 8620 (NASCIMENTO *et al.*, 2022).

## 6 CONCLUSÕES

A metodologia adotada na realização deste projeto de pesquisa foi bem-sucedida ao cumprir o objetivo de obter uma camada boretada por plasma eletrolítico na superfície do aço ABNT 4140, por meio do processo de usinagem via descargas elétricas por penetração, utilizando uma máquina de EDM adaptada.

As camadas refundida e intermediária foram observadas por meio de imagens de microscopia óptica, com destaque para a uniformidade da camada intermediária (camada boretada), enquanto a camada refundida se desprende com facilidade da superfície da peça.

Observou-se um ganho de 146% e 185% nos valores de microdureza das camadas boretada e refundida, respectivamente, em relação ao material base.

A presença de boretos de ferro nas fases FeB e Fe<sub>2</sub>B, formados a partir da implantação de íons boro na superfície usinada, foi verificada por meio de análise de difração de raios-x.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise de espectrofotometria do fluido eletrolítico, buscando comprovação experimental e maior precisão quanto à composição química da solução formada pela diluição do octaborato dissódico em água deionizada.
- Retificar a superfície de algumas amostras para investigar seu impacto nos resultados do processo de boretação por plasma eletrolítico. Comparar os valores de rugosidades obtidos para as amostras retificadas com os de um grupo controle.
- Investigar a homogeneidade da distribuição de boretos de ferro ao longo da superfície do material usinado, uma vez que heterogeneidade pode comprometer os ganhos de resistência mecânica almejados no processo de boretação.
- Avaliar o impacto de diferentes tipos de materiais como fonte de boro na composição química do fluido eletrolítico e na eficiência do processo de boretação por usinagem por descargas elétricas.
- Comparar a performance de amostras de um mesmo tipo de aço, mas modificadas por diferentes técnicas de boretação: espessura da camada boretada, homogeneidade da distribuição de boretos, ganhos em resistência mecânica, etc.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AMORIM, Fred Lacerda *et al.* Tecnologia de eletroerosão por penetração da liga de Alumínio AMP 8000 e da Liga de Cobre CuBe para ferramentas de moldagem de materiais plásticos. 2002.

AMORIM, Fred Lacerda; TORRES, Ricardo Diego; LAURINDO, Carlos Augusto Henning; REOLON, Luca Watanabe. Performance and Surface Integrity of Wire Electrical Discharge Machining of Thin Ti6Al4V Plate Using Coated and Uncoated Wires. **Materials Research**. v. 22, n. 3, 2019.

AN, J. *et al.* Study of boronizing of steel AISI 8620 for sucker rods. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 53, n. 11, p. 598-602, 2012.

ASHBY, Michael F.; SHERCLIFF, Hugh; CEBON, David. **Materials: engineering, science, processing and design**. Butterworth-Heinemann, 2018.

BILAL, Mian Muhammad *et al.* Effect of austempering conditions on the microstructure and mechanical properties of AISI 4340 and AISI 4140 steels. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5194-5200, 2019.

BLEYS, Philip *et al.* Surface and sub-surface quality of steel after EDM. **Advanced engineering materials**, v. 8, n. 1-2, p. 15-25, 2006.

BORCHERS, Florian *et al.* Comparison of different manufacturing processes of AISI 4140 steel with regard to surface modification and its influencing depth. **Metals**, v. 10, n. 7, p. 895, 2020.

BRAKMAN, C. M.; GOMMERS, A. W. J.; MITTEMEIJER, E. J. Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; boride-layer growth kinetics. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 6, p. 1354-1370, 1989.

BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289-299, 2015.

CAMPOS-SILVA, I. *et al.* Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 237, p. 429-439, 2013.

CHAKRABORTY, S.; DEY, V.; GHOSH, S. K. A review on the use of dielectric fluids and their effects in electrical discharge machining characteristics. **Precision Engineering**, v. 40, p. 1-6, 2015.

CHANG, Feng-Ming *et al.* Damage and annealing recovery of boron-implanted ultra-shallow junction: The correlation between beam current and surface configuration. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 160-165, 2018.

CHAPMAN, Brian; VOSSEN, J. L. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. **Physics Today**, v. 34, n. 7, p. 62, 1981.

CHEN, Tianyi; FOO, Christopher; TSANG, Shik Chi Edman. Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis. **Chemical Science**, v. 12, n. 2, p. 517-532, 2021.

CHEN, Zhe; MOVERARE, Johan; PENG, Ru Lin; JOHANSSON, Sten. Surface Integrity and Fatigue Performance of Inconel 718 in Wire Electrical Discharge Machining. *Procedia CIRP* 45, p. 307-310, 2016.

CHOUDHARY, Sushil Kumar; JADOUN, R. S. Current advanced research development of electric discharge machining (EDM): a review. **International Journal of Research in Advent Technology**, v. 2, n. 3, p. 273-297, 2014.

CRUZ, Claudionor; MALAQUIAS, E. S.; FERNANDES, Luciano Antônio. Introdução à usinagem não tradicional. **DEEME, UFU, Uberlândia-MG**, p. 7-19, 1999.

DA SILVA, Sinval Pedroso *et al.* Surface modification of AISI H13 steel by die-sinking electrical discharge machining and TiAlN coating: a promising hybrid technique to improve wear resistance. **Wear**, v. 462, p. 203509, 2020.

DO NASCIMENTO, Claudinei Alfredo *et al.* Estudo da aplicação do octaborato de sódio como fonte de boro no tratamento termoquímico de boretção por eletroerosão no aço abnt 8620. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693**, v. 14, 2022.

EKMEKCI, Bülent; ELKOCA, Oktay; ERDEN, Abdulkadir. A comparative study on the surface integrity of plastic mold steel due to electric discharge machining. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 36, n. 1, p. 117-124, 2005.

FULLER, John E. Electrical discharge machining. **ASM Handbook.**, v. 16, p. 557-564, 1989.

GARCÍA-LÉON, Ricardo Andres; MARTÍNEZ-TRINIDAD, J.; CAMPOS-SILVA, I. Historical review on the boriding process using bibliometric analysis. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 74, n. 3, p. 541-557, 2021.

GARDNER, Leroy. Stability and design of stainless steel structures—Review and outlook. **Thin-Walled Structures**, v. 141, p. 208-216, 2019.

GHANEM, F. *et al.* Effect of near-surface residual stress and microstructure modification from machining on the fatigue endurance of a tool steel. **Journal of materials engineering and performance**, v. 11, n. 6, p. 631-639, 2002.

GHANEM, Farhat; FREDJ, Nabil Ben; SIDHOM, Habib; BRAHAM, Chedly. Effects of finishing processes on the fatigue life improvements of electro-machined surfaces of tool steel. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Springer Verlag, v. 52, p.583-595, 2011.

GRESHAM, Robert M. ASM HANDBOOK Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology. **Tribology & Lubrication Technology**, v. 74, n. 4, p. 84-84, 2018.

GUNES, Ibrahim *et al.* Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste and B<sub>4</sub>C/SiC. **Sadhana**, v. 38, n. 3, p. 513-526, 2013.

HALLEMANS, Bernard; WOLLANTS, Patrick; ROOS, Jef R. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram. **International Journal of Materials Research**, v. 85, n. 10, p. 676-682, 1994.

HELLER, Gert. A survey of structural types of borates and polyborates. **Structural Chemistry of Boron and Silicon**, p. 39-98, 1986.

HO, K. H.; NEWMAN, S. T. State of the art electrical discharge machining (EDM). **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 43, n. 13, p. 1287-1300, 2003.

JOSHI, Akshay A.; HOSMANI, Santosh S. Pack-boronizing of AISI 4140 steel: boronizing mechanism and the role of container design. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 29, n. 9, p. 1062-1072, 2014.

KAUR, Mandeep; GAUTAM, Sanjeev; GOYAL, Navdeep. Ion-implantation and photovoltaics efficiency: A review. **Materials Letters**, v. 309, p. 131356, 2022.

KEDDAM, Mourad; TAKTAK, Sukru. Characterization and diffusion model for the titanium boride layers formed on the Ti6Al4V alloy by plasma paste boriding. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 229-236, 2017.

KHAN, Ahsan Ali *et al.* Surface modification using electric discharge machining (EDM) with powder addition. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 725-733.

KLOCKE, F.; KÖNIG, W.; GERSCHWILER, K. Advanced machining of titanium- and nickel-based alloys. In: **Advanced manufacturing systems and technology**. Springer, Vienna, 1996. p. 7-21.

KLOCKE, Fritz *et al.* Investigations on surface integrity of heat treated 42CrMo4 (AISI 4140) processed by sinking EDM. **Procedia CIRP**, v. 42, p. 580-585, 2016.

KULKA, Michał *et al.* Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> atmosphere. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 196-203, 2013.

KULKA, Michał; KULKA, M.; CASTRO. **Current trends in boriding**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2019.

KULKA, Michał; MAKUCH, Natalia; PERTEK, A. Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel. **Optics & Laser Technology**, v. 45, p. 308-318, 2013.

LIMA, Daniel de Moraes *et al.* Effects of Sodium Octaborate on AISI 4140 Steel Machined by Die-sinking EDM. **Materials Research**, v. 25, 2022.

LOPALCO, Antonio *et al.* Boric acid, a Lewis acid with unique and unusual properties: formulation implications. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 109, n. 8, p. 2375-2386, 2020.

LOU, D. C. *et al.* Microstructure and property investigation of paste boronized pure nickel and Nimonic 90 superalloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 239-244, 2009.

MACIEL, Débora Stefani; ZIMMER, Cíntia Gabriely; ZIMMER, André. BORETAÇÃO: UM TRATAMENTO TERMOQUÍMICO PROMISSOR NA OBTENÇÃO DE ALTAS DUREZAS. In: **5º SALÃO DE PESQUISA, EXTENSÃO E ENSINO DO IFRS**. 2020.

MANFRINATO, Marcos Dorigão. **Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316**. 2006. Tese de Doutorado. São Carlos (SP): Universidade de São Paulo.

MEHMOOD, S. Electric Discharge Machining (EDM) Generated Surface Finish and its Effects on the Fatigue Life of Aerospace Alloys (Dissertation). Pakistan: University of Engineering & Technology Taxila, 2016.

MELLO, C. B. *et al.* Tribological effects of plasma immersion ion implantation heating treatments on Ti-6Al-4V alloy. **Wear**, v. 267, n. 5-8, p. 867-873, 2009.

MILÉSI, Frédéric *et al.* Homojunction silicon solar cells doping by ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 409, p. 53-59, 2017.

NIKOLSKAYA, Alena *et al.* Ion implantation in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Physics and technology. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 39, n. 3, p. 030802, 2021.

ÖZBEK, Yıldız Yaralı. Surface properties of AISI 4140 steel modified by pulse plasma technique. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 2176-2185, 2020.

ÖZERKAN, Hacı Bekir. Simultaneous machining and surface alloying of AISI 1040 steel by electrical discharge machining with boron oxide powders. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 4357-4364, 2018.

PENIN, N.; TOUBOUL, M.; NOWOGROCKI, G. Crystal structure of a new form of sodium octaborate  $\beta$ -Na<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 168, n. 1, p. 316-321, 2002.

POMEL'NIKOVA, A. S.; SHIPKO, M. N.; STEPOVICH, M. A. Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 5, n. 2, p. 298-304, 2011.

QUEIROZ, Alfredo; KUROSAWA, Rodrigo; BARRETO, Rodrigo. Difração de Raios-X. **Universidade Federal de São Paulo (USP). Laboratório Avançado de Física Computacional**, 2013.

RAUTRAY, Tapash R.; NARAYANAN, R.; KIM, Kyo-Han. Ion implantation of titanium based biomaterials. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1137-1177, 2011.

ROBINSON, I. K.; TWEET, D. J. Surface X-ray diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 55, n. 5, p. 599, 1992.

ŞAHINOĞLU, Abidin; RAFIGHI, Mohammad. Investigation of tool wear, surface roughness, sound intensity and power consumption during hard turning of AISI 4140 using multilayer-coated carbide inserts. **Journal of Engineering Research**, v. 9, n. 4B, 2021.

SANTOS, Rogério F. *et al.* Analysis of the surface integrity when nitriding AISI 4140 steel by the sink electrical discharge machining (EDM) process. **Procedia CIRP**, v. 45, p. 303-306, 2016.

SANTOS, Rogério Felício dos *et al.* Influence of the electrode material on the nitriding of medium carbon steel using sink electrical discharge machining. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 90, n. 5, p. 2001-2007, 2017.

SANTOS, Rogério Felício dos *et al.* Nitretação por EDM do aço AISI 4140. 2013.

SATHISH, T. *et al.* Temperature distribution analysis on diffusion bonded joints of Ti-6Al-4V with AISI 4140 medium carbon steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, p. 847-856, 2020.

SCHUBERT, David M. Borates in industrial use. **Group 13 Chemistry III**, p. 1-40, 2003.

SEN, Saduman; SEN, Ugur; BINDAL, Cuma. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel. **Vacuum**, v. 77, n. 2, p. 195-202, 2005.

SHABGARD, Mohammadreza; KHOSROZADEH, Behnam. Investigation of carbon nanotube added dielectric on the surface characteristics and machining performance of Ti-6Al-4V alloy in EDM process. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 212-219, 2017.

SHEN, Kelvin K. Boron-Based Flame Retardants in Non-Halogen Based Polymers. **Non-Halogenated Flame Retardant Handbook**, p. 309-336, 2021.

SIERAKOWSKI, Kacper *et al.* High pressure processing of ion implanted GaN. **Electronics**, v. 9, n. 9, p. 1380, 2020.

SPEIGHT, James G. **Lange's handbook of chemistry**. McGraw-Hill Education, 2017.

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. J. H. I. Basics of X-ray Diffraction. **Hyperfine interactions**, v. 154, n. 1, p. 107-119, 2004.

TORREGROSA, Frank *et al.* Realization of ultra shallow junctions by PIII: application to solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1-2, p. 93-98, 2004.

ULUTAN, Mustafa *et al.* Effect of different surface treatment methods on the friction and wear behavior of AISI 4140 steel. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 3, p. 251-257, 2010.

ULUTAN, Mustafa *et al.* Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method. **Tribology Letters**, v. 38, n. 3, p. 231-239, 2010.

USLU, I; COMERT, H; IPEK, M; CELEBI, FG; OZDEMIR, O; BINDAL, C. A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels. **Materials and Design**, v. 28, p. 1819-1826, 2007.

YAN, Biing Hwa; TSAI, Hsien Chung; HUANG, Fuang Yuan. The effect in EDM of a dielectric of a urea solution in water on modifying the surface of titanium. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 45, n. 2, p. 194-200, 2005.

YAO, Quantong *et al.* An evaluation of a borided layer formed on Ti-6Al-4V alloy by means of SMAT and low-temperature boriding. **Materials**, v. 9, n. 12, p. 993, 2016.

# APÊNDICE: ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO

## Effects of Sodium Octaborate on AISI 4140 Steel Machined by Die-sinking EDM

*Daniel de Moraes Lima<sup>a</sup>, Sinval Pedroso da Silva<sup>b\*</sup> , Claudinei Alfredo do Nascimento<sup>a</sup>,  
Ernane Rodrigues da Silva<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT), Av. Amazonas, 5253, Nova Suiça, 30480-000, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>b</sup>*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais (IFMG), Departamento de Mecânica, Av. Michel Pereira de Souza, 3007, Campinho, 36415-000, Congonhas, MG, Brasil.*

Received: July 09, 2022; Revised: September 08, 2022; Accepted: September 11, 2022

Researchers are constantly developing processes aiming to improve the properties of metal surfaces, especially related to the wear resistance of components, as in the case of the nitrided layer obtained by die-sinking electrical discharge machining (EDM). Following this line of research, this work investigated the effects of sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), mixed into deionized water as a dielectric fluid on AISI 4140 steel surfaces machined by die-sinking EDM. An adapted EDM machine was employed in the process using electrolytic copper as tool. The effects on AISI 4140 steel-machined surfaces were evaluated by optical microscopy, Vickers microhardness, X-ray diffraction, and energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) analyses. The results showed a hardness gain of approximately 146.8% in the modified layer when compared to the AISI 4140 steel (base material). This suggests the formation of a borided layer, such as the  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases identified on sample surfaces, which can be explained by the boron element decomposed from the dielectric solution.

**Keywords:** *AISI 4140 steel, Boriding, Dielectric solution; Die-sinking EDM, Sodium octaborate.*

## 1. Introduction

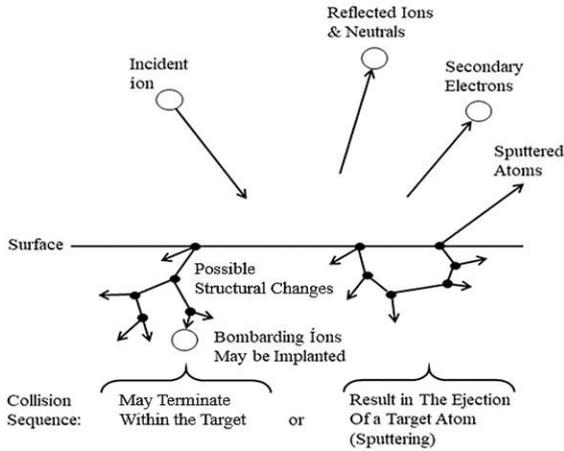
For metals applications where better properties such as wear resistance and corrosion resistance are required, thermochemical treatments (e.g., carburizing, nitriding, and boriding) are generally applied<sup>1</sup>. The boriding aims to diffuse boron (B) on the surface of metallic substrates. Due to its relatively small atomic radius of 87 picometers<sup>2</sup>, the light boron atom diffuses into various metallic materials<sup>3</sup>. The diffusion of boron on the surface of metallic alloys creates a dense region of metallic borides, which effectively generates superior surface properties<sup>4</sup>. The borided layer combines high hardness with a low friction coefficient, which helps to combat the main wear mechanisms (e.g., adhesive, abrasive, and surface fatigue).

Several thermochemical boriding techniques are used on the surfaces of the metallic material such as diffusion by solid, liquid, and gaseous media<sup>3</sup>. In addition, physical techniques are also used, for example, boron ion implantation, glow discharge conditions, and high-energy techniques. According to Kulka<sup>5</sup>, in the boriding high-energy techniques, the high-energy electric field between the voltage supply source and the workpiece generates a beam that accelerates the ions, which deploy the boron as soon they collide with the surface. This thermochemical process provides the necessary conditions to create a boron-modified superficial layer with superior properties, especially related to the wear resistance of the component.

According to Sinha<sup>6</sup>, plasma boriding is applied in industry to increase the surface hardness of ferrous alloys. Plasma can be generated by passing an electrical current through a gas. Even a relatively small percentage of charge is enough to make it electrically conductive<sup>7</sup>. Plasma is an ionized gas, generally electrically neutral, consisting of molecules, atoms, ions, electrons, and photons<sup>8</sup>. Electrical charges are normally used to produce plasma through ionization<sup>9</sup> in the same gas. The plasma treatments are associated with positive ions produced in the gas phase through electron-molecule collisions to the surface to be treated, which occurs through the bombardment of ions, electrons, and photons, produced in the plasma<sup>10</sup>. Figure 1 schematically illustrates the physical-chemical interactions that occurs between the substrate surfaces and the ions-plasma-metal interface<sup>11</sup>.

The collisions of the accelerated electrons in the magnetic field provide enough energy to cause new collisions, and consequently maintain the electrical discharge and ionization of the plasma channel<sup>12</sup>. The kinetic energy that the ions acquire is enough to promote the transport of chemical elements such as nitrogen and carbon that interacts physically and chemically with the surface undergoing diffusion treatment<sup>13</sup>. Plasma boriding enables the boron element diffusion on the surface of metals and metal alloys. The compounds formed on the surface are similar to those obtained by other boriding methods<sup>14</sup>. The interaction between the surface and the dissociation of the ionized gas from the plasma channel results in the release of positive ions that have sufficient

\*e-mail: sinvalpedroso@yahoo.com.br



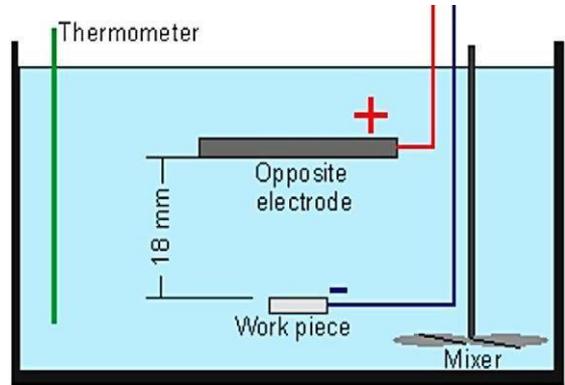
**Figure 1.** Schematic of ions with surfaces interaction [Adapted from Chapman and Vossen<sup>11</sup>].

attractive force to move towards the treated surface<sup>15</sup>. The diffusion mechanism depends on the microstructural type of solution formed with the base metal and the relation between the size of the additional atoms and the size of the matrix's atoms<sup>16</sup>. Due to the small atomic size of the boron element, its diffusion in ferrous materials is favored<sup>17</sup>. Based on that, the atoms are transferred using thermal energy to the lattice of the parent material forming borides together with the atoms in the crystal lattice<sup>18</sup>. The flow of electrons and ions propagates rapidly between the electrodes along a path charged by a primary avalanche, which promotes the formation of more electrons and ions<sup>19</sup>.

Surface treatment of materials has been a subject of high interest in the scientific community. Several efforts have been employed in the findings of new techniques and/or different methods that can promote better and specific properties to surfaces<sup>17</sup>. Plasma electrolysis treatment is one of these methods, which consists of applying a voltage between two electrodes immersed in an electrolyte solution<sup>20</sup>. Taktak<sup>21</sup> used borax and boric acid to form an electrolyte solution and thus study the boriding process in AISI H13 tool steel. The plasma channel is created when an electric field is formed in the space between the electrodes. Once the plasma channel is stable, it concentrates the positive ions near the cathode, enabling electrical, thermal, and chemical interactions with the surface, and then, provides the conditions for the metallic surfaces treatments<sup>22</sup>. Figure 2 illustrates the schematic configuration of the deposition process of boron by plasma electrolysis on AISI 2365 steel used by<sup>23</sup>.

According to Sireli<sup>24</sup>, the process of boriding by electrolytic plasma is a promising alternative. The implantation of boron on the substrate occurs due to electrochemical reactions promoted by the electric current. During electrolytic plasma boriding, the diffusion and reaction of boron atoms with the metallic substrate form interstitial boron compounds, with a resulting layer consisting of metallic borides<sup>25</sup>.

Electrical Discharge Machining (EDM) is a nonconventional machining process of electrically conductive material, which generates thermal energy through a plasma channel from each electrical discharge. During the EDM process, a portion of the material evaporates, and the other forms a



**Figure 2.** Schematic diagram of pulsed plasma electrolysis setup [Adapted from Akyüz and Tek<sup>23</sup>].

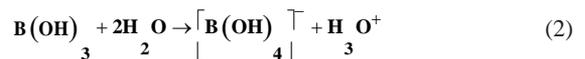
recast layer due to the cooling promoted by the dielectric fluid<sup>26</sup>. Several theories have been formulated about the process of material removal by the EDM process. Among them, the thermoelectric theory is the most accepted by researchers, and according to König<sup>27</sup>, that theory can be described as a sequence of four distinct steps: (a) ignition; (b) discharge; (c) plasma channel formation; (d) ejection and/or waste sublimation, as shown in Figure 3.

The steps takes place in the working gap between the two conducting electrodes submerged in the dielectric fluid. In the ignition phase (Figure 3a), the electrons released by the cathode accelerate and collide with the molecules that constitute the dielectric fluid. The collisions release other electrons and create ions, establishing a cycle of ionization by impact (Figure 3b). Then, the formation of the plasma channel occurs (Figure 3c) due to the energy released by the collision of electrons. The plasma channel is maintained during the discharge time, which is one of the adjustable parameters on the EDM machine. During the fusion phase, the cathode surface material starts to fuse due to the energy of intense bombardment by electrons and ions. At the end of the discharge time, the electric current is interrupted, and the plasma channel is abruptly broken, triggering the next phase, ejection (Figure 3d). The plasma channel causes the fusion and sublimation of the material surface, heated by the high energy of the plasma. However, the dielectric fluid does not completely remove the molten material, and part of it solidifies again in the cavity of the cathode, forming the recast layer<sup>27</sup>.

Disodium octaborate tetrahydrate is an odorless white solid that converts to boric acid when dissolved in water, according to Equation 1:



In aqueous solutions of sodium octaborate tetrahydrate, chemical equilibrium is established where boric acid binds to the hydroxyl groups resulting from the auto-ionization of water molecules. At low boron concentrations ( $B \leq 0.025 \text{ M}$ ), the equilibrium can be described according to Equation 2:



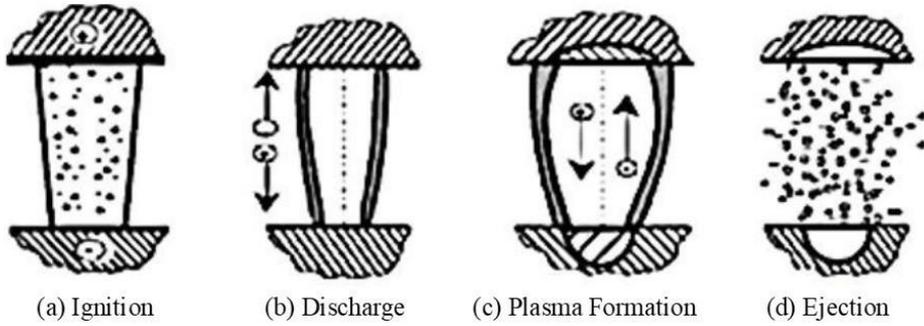
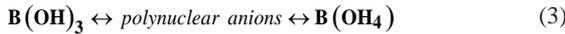
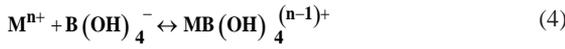


Figure 3. The phases of an electrical discharge in EDM [Adapted from König<sup>27</sup>].

At higher boron concentrations ( $B > 0.025$  M), the equilibrium is established between boric acid and more complex polynuclear anions, such as  $B_3O_3(OH)_3$ ,  $B_3O_3(OH)_4^{2-}$ ,  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ ,  $B_3O_3(OH)_4^-$  and  $B(OH)_4^-$ . In summary, one can represent such conditions in Equation 3:



In the presence of metallic ions, such as  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc., the equilibrium is shifted towards the formation of cation [metallic] + anion [borates], according to Equation 4:



The dielectric fluid is constituted by the aqueous solution of sodium octaborate tetrahydrate. The presence of  $Na^+$  cations shifts the equilibrium in favor of dissociation, which decreases the concentration of molecular boric acid and increases the concentration of ions boron dissolved in the aqueous medium.

Regarding surface treatments, several researchers have studied surface modification through die-sinking electrical discharge machining (EDM), with significant improvements reported<sup>28-30</sup>. For instance<sup>29</sup>, reported that the layer produced on the component surface machined by EDM was enriched with carbon from the hydrocarbon-based dielectric fluid due to the decomposition reaction. Researchers are interested in developing easily manageable and cost-effective surface modification technology<sup>30,31</sup>. Thus, the main goal of this work was to evaluate the effects of sodium octaborate ( $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ ) mixed into deionized water as dielectric fluid during the AISI 4140 steel machining by die-sinking EDM, employing electrolytic copper as a tool. It was used X-ray diffraction (XRD) to identify the formation of a borided layer, whose peaks from diffractograms were analyzed and compared to existing patterns<sup>5</sup>.

## 2. Experimental Procedure

This work was conducted on a conventional die-sinking EDM machine Servspark Eletroplus 540 model. Some modifications were carried out on the machine to enable the application of the boriding process by EDM; similar to what was proposed by other researchers<sup>32,33</sup> when the nitriding method by die-sinking EDM was applied.

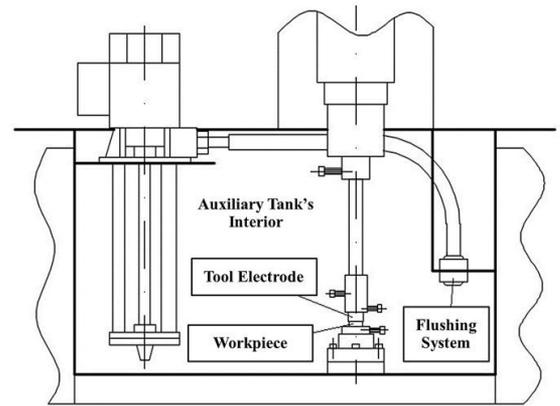


Figure 4. EDM machine's auxiliary tank (Authors, 2022).

### 2.1. EDM machine modifications and preparation for the boriding process

A 304 austenitic stainless steel auxiliary tank was manufactured and installed inside the EDM machine main work tank (Figure 4). The Figure 4 also highlights the schematic drawing of the tank interior with the tool and workpiece assembled to the electrode holder and sample holder, respectively, as well as it shows the flushing system. The auxiliary tank prevents contamination of the dielectric fluid of the machine with aqueous dielectric fluids used during the EDM process. A centrifugal pump was assembled in the auxiliary tank to enable the flushing and cleaning of the work gap using the same dielectric fluid solution, which is deionized water with sodium octaborate ( $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ ).

AISI 4140 steel samples (19.00 mm diameter and 13.00 mm thickness) were used as base material and workpiece, since this material is extensively used in automotive components in the boriding condition<sup>34</sup>. As tool electrodes, it was employed cylindrical electrolytic copper samples (22.00 mm diameter and 30.00 mm length). Table 1 presents the AISI 4140 steel chemical composition (wt. %), performed using an optical emission spectrometer (OES) SPECTROMAXx, model LMXM5M-BT.

The dielectric fluid was prepared with 30 liters of water obtained from public supply, which had high initial electrical conductivity ( $160 \mu S \text{ cm}^{-1}$ ) and was therefore deionized using a resin-based portable deionizer, reaching the value

**Table 1.** Chemical composition (wt. %) of AISI 4140 steel used as base material.

| Element | C     | Mn    | P     | S     | Si    | Cr    | Mo    | Fe      |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Wt. %   | 0.402 | 0.803 | 0.012 | 0.003 | 0.327 | 0.893 | 0.183 | Balance |

of  $0 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) was diluted in deionized water to form an aqueous solution at a concentration of  $16.6 \text{ g L}^{-1}$ .

Table 2 shows the operating parameters adjusted in the die-sinking EDM machine that enabled the application of the EDM boring process. The test duration for each sample was 10 minutes.

## 2.2. Techniques and mechanical tests used in the work after the EDM process

The recast and intermediate layers hardness, as well as the substrate hardness, were measured by the Vickers method in a Shimadzu HMV-2T E microhardness tester with a load of  $25 \text{ gf}^{30,35}$  and dwell time of 15 seconds. The hardness indentations were performed in the sample's cross-sections following a minimum indent spacing of  $20 \mu\text{m}$  and were repeated three times. Hardness profiles were performed with the aid of images obtained by optical microscope with Easy Test HMV-AD software incorporated into the microhardness tester in order to verify the behavior of the hardness when moving away from the surface. Micrographs of the recast layers and intermediate layers were obtained using an optical microscope incorporated at the microhardness tester.

X-ray diffraction with Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) configuration was used to identify the presence of iron borides. Table 3 shows the diffractometer technical specifications used in the work. Before performing the XRD analyses, the samples were previously cleaned with alcohol in an ultrasound device for 15 min.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed to obtain images of the samples cross-section using the Shimadzu SSX-150 model to evaluate the altered layers after the EDM process. The Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analyses were performed in regions of the recast and intermediate layers to investigate the presence of the boron element.

## 3. Results and Discussion

Figure 5 shows the proposed model to represent the boring phenomena through die-sinking electrical discharge machining. At the beginning of the process (ignition phase of the plasma channel), the potential difference or voltage (Volts) generated in the electric field accelerates the electrons from the cathode, which on their way towards the anode, collide with the molecules present in the dielectric fluid. Such collisions are energetic enough to ionize the compounds present in the aqueous medium. Consequently, from the moment that the plasma channel is established, the  $\text{B}^{3+}$  ions (originated from the impact ionization process) are accelerated towards the cathode (AISI 4140 steel), thus resulting in the workpiece surface boring by EDM.

According to Yerokhin et al.<sup>36</sup>, in the electrolytic plasma process, nitrogen and carbon atoms are transferred from the electrolyte to the surface. The diffusion of the elements that

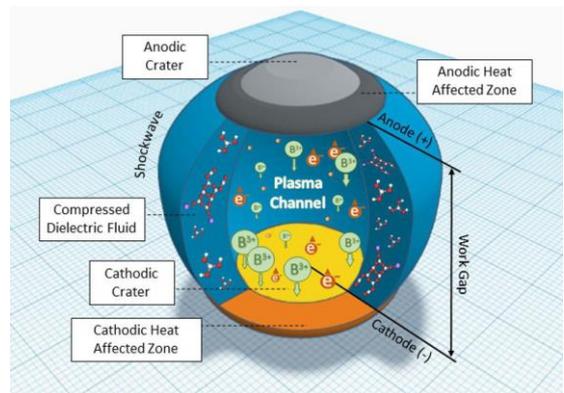
**Table 2.** Operational parameters used for the EDM process.

| Parameter                           | Specification   |
|-------------------------------------|---|
| Dielectric fluid                    | Sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) |
| Dielectric concentration            | $16.6 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$  |
| Tool                                | Electrolytic copper   |
| Tool polarity                       | Positive [+]  |
| Peak current                        | $40 \text{ [A]}$  |
| Pulse-on time ( $T_{\text{ON}}$ )   | $500 \text{ [}\mu\text{s]}$   |
| Pulse-off time ( $T_{\text{OFF}}$ ) | $1.5^*$   |
| Gap                                 | $1.0^*$   |
| Periodic tool retraction            | $5.0^*$   |
| Servo speed                         | $5.0^*$   |
| Erosion time                        | $5.0^*$   |
| Test duration per each sample       | $10.0 \text{ [mm]}$   |

\* Fixed values adjusted on the EDM machine panel.

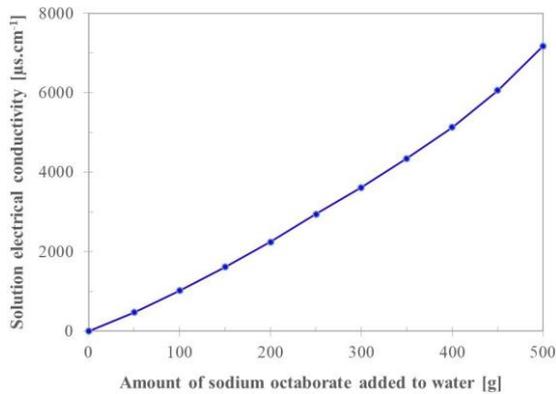
**Table 3.** Selected parameters for XRD analyses.

| Parameter           | Specification  |
|---------------------|--|
| X-ray source        | Cu $\text{K}\alpha 1$ radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) |
| X-ray tube voltage  | $40 \text{ kV}$  |
| X-ray tube current  | $30 \text{ mA}$  |
| Method              | Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ )                            |
| Range ( $2\theta$ ) | $20^\circ$ to $120^\circ$  |
| Scan mode           | Fixed time   |
| Scan step size      | $0.04^\circ$   |
| Collection time     | $1 \text{ s}$  |

**Figure 5.** Schematics of the proposed model for the boring process by EDM. (Authors, 2022).

compose the electrolytic fluid is possible due to the plasma channel created along the electrode surface, allowing the formation of metastable phases in the microstructure due to thermochemical reactions. The hypothesis of implantation of boron in the material is pertinent since there is a source of boron in the aqueous solution formed by sodium octaborate diluted in deionized water. The plasma channel energy is sufficient to decompose the constituents present in the boric acid solution and release the positive boron ions according to the reactions presented in the introduction of this article. During the discharge period, the energy irradiating from the plasma channel causes ionization, dissociation, and vaporization of the molecules in the electrolytic fluid surrounding the channel. When discharge time ends, due to the decrease in energy flow reaching the electrodes, the molten craters begin to solidify. The model represented in the figure is similar to the boron transfer mechanism presented in the conventional plasma boriding process. The positive ions accelerated towards the surface of the cathode, promoting heating and discontinuity in the network due to the bombardment of the ions, which are implanted in the microstructure of the treated material.

Özkan<sup>37</sup> conducted a study on the EDM machining process using boron powder, and obtained good results with

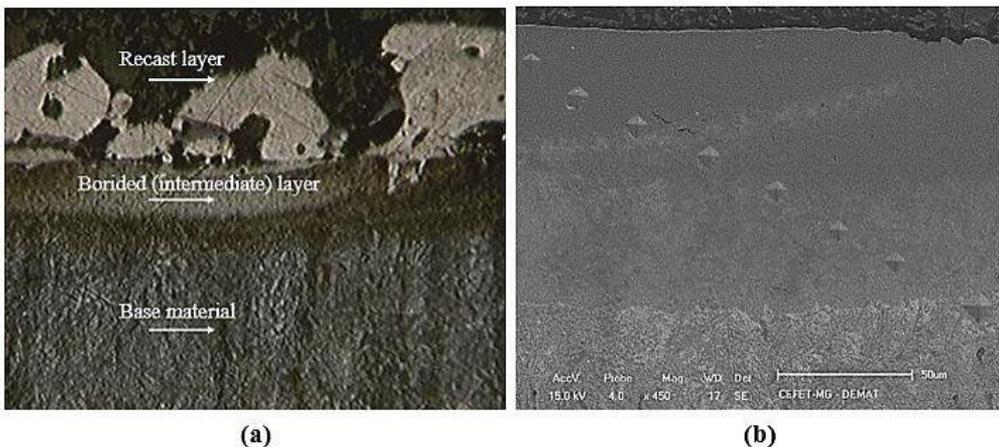


**Figure 6.** Variation of solution electrical conductivity as a function of the amount of sodium octaborate added to deionized water.

the boron implantation on the machined by EDM material surface. The EDM boriding process takes place in short times ( $\mu\text{s}$ ), simultaneously reconciling boriding with the machining of the workpiece. The process is simple, easy to manage and requires little maintenance, depending on just a few adaptations in the EDM machine. The EDM boriding process had to act in a dielectric fluid with high conductivity, composed of deionized water and sodium octaborate. Despite using deionized water ( $0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), when sodium octaborate (source of boron) was added in the fluid, the conductivity of the solution grows exponentially (Figure 6), reaching a value of  $7000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , approximately; Santos et al.<sup>38</sup>, faced a similar challenge, as when they mixed up to  $12.5 \text{ g l}^{-1}$  urea in deionized water, they found electrical conductivity of 4 to  $1570 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Figure 7 shows the AISI 4140 steel cross-section borided by EDM with dielectric fluid composed of sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) added to deionized water and using electrolytic copper as a tool electrode. Figure 7(a) shows the formation of the recast and borided (intermediate) layers, similar to what<sup>38</sup> observed in the nitriding by EDM process. Part of the recast layer fractured and detached from the sample surface, and its layer was not uniform. Instead, the intermediate layer appeared in the entire sample cross-section. Figure 7(b) shows the SEM image of the AISI 4140 steel sample cross-section borided by EDM. The authors also noted the difference between the indentation sizes produced by Vickers microhardness, with emphasis on the two indentations in the base material, whose sizes are larger than the ones on the modified layer. This occurs due to the increase in hardness provided by the boriding process, as also reported by<sup>39</sup>.

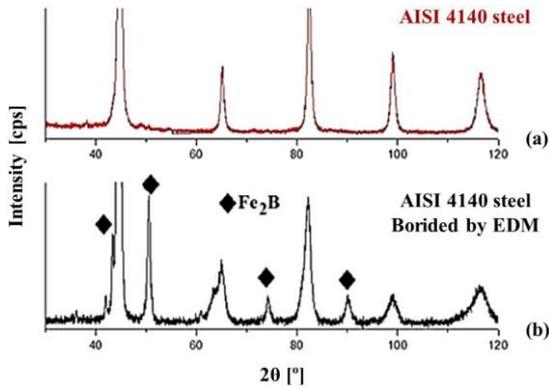
Table 4 shows the Vickers microhardness (25 gf, 15 s) of the AISI 4140 steel layer borided by EDM with an electrolytic copper tool. Note that there are gains of 146.8% and 185.8% in the hardness of the borided (intermediate) and recast layers, respectively. The increase in hardness of the recast layer is due to metallurgical changes provided by heating followed by suddenly cooling that comes from dielectric fluid, as reported by<sup>40</sup>.



**Figure 7.** Cross-section of AISI 4140 steel borided by EDM with electrolytic copper tool electrode: (a) optical microscopy image (Nital 3%); (b) SEM image.

**Table 4.** Vickers microhardness of AISI 4140 steel (base material), and of borided and recast layers.

|                      | AISI 4140 steel (base material) | Borided (intermediate) layer | Recast layer |
|----------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|
| Microhardness (HV)   | 288.8 ± 18.2                    | 712.8 ± 83.1                 | 825.4 ± 73.4 |
| Increase in hardness | -                               | 146.8%                       | 185.8%       |

**Figure 8.** X-ray diffractograms of the AISI 4140 steel (base material) and of the borided by EDM sample with a copper too

In order to investigate the reason for the hardness increase on the AISI 4140 steel borided by EDM, it was performed X-ray diffraction on the samples cross-sections, as shown in Figure 8. Note that the iron boride peaks are shown in the EDM processed sample when compared to AISI 4140 steel (base material), which is similar to that reported by<sup>3</sup>. The most intense peaks of the diffractogram are similar to the ones observed by<sup>41</sup>, which found the  $\text{Fe}_2\text{B}$  iron borides, as well as similar results were found by<sup>42</sup>. This occurs due to the collision mechanism of ions and electrons that caused the rupture of the dielectric fluid, with enough energy to decompose the constituents present in the solution (sodium octaborate mixed in deionized water) and enable the addition of boron to the surface through the plasma channel. The insertion of boron, which resulted in iron borides, can explain the increase in surface hardness<sup>3</sup>, as reported by<sup>4</sup>, an increase of up to 5 times the surface hardness as a result of the boriding process at 1000 °C for 4 h. The increase in hardness values shown in Table 3 can be attributed to the borided layer produced, as also noted by<sup>43</sup>. A borided layer thickness of approximately 50.6  $\mu\text{m}$  can also be seen in Figure 4, corroborating the data from<sup>35</sup>, which obtained a borided layer of approximately 51  $\mu\text{m}$  on PM HSS AISI M2 steel. While<sup>44</sup> obtained experimentally a  $\text{Fe}_2\text{B}$  boriding layer thickness from 20 to 160  $\mu\text{m}$  when both the process temperature and treatment time varied from 850 to 1000 °C and from 2 to 8 hours, respectively. Zuno-Silva et al.<sup>45</sup>, obtained equivalent results and noted a  $\text{Fe}_2\text{B}$  layer thickness increase with treatment time, and obtained a layer thickness from 41.93 ± 8.25  $\mu\text{m}$  for 2 h to 95.48 ± 17.4  $\mu\text{m}$  for 8 h at 900 °C.

Corroborating the data from<sup>41,46</sup>, the results indicated that the boriding process is possible by employing adapted EDM equipment, similar to what was observed by<sup>32</sup> when they used the EDM machine to nitride AISI 4140 steel, and by<sup>30</sup> when they investigated the formation of the nitride

layer in AISI H13 steel machined by die-sinking EDM. The borides produced by the chemical reaction between the AISI 4140 steel and the boron element, decomposed from sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) in deionized water, indicated the feasibility of surface modification of the AISI 4140 steel through the EDM adapted machine.

## 4. Conclusions

Based on the results obtained in this work, it can be drawn the following conclusions:

- The methodology applied in this work by using adapted die-sinking Electrical Discharge Machining (EDM) equipment, with sodium octaborate ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) as dielectric fluid, allowed obtaining higher hardness in the AISI 4140 steel surface and subsurface compared to the base material.
- It was able to obtain microhardness gains of 146.8% and 185.8% for the intermediate and recast layers, respectively, compared to AISI 4140 steel (base material), which suggests the presence of iron borides ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) identified by X-ray diffraction.
- The presence of this phase can be explained by the chemical element boron (decomposed from sodium octaborate,  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mixed with deionized water), which was observed in the produced layers through the obtained SEM-EDS spectrum.
- It was able to use optical microscopy images to observe the uniformity of the borided (intermediate) layer, which differed from the recast layer that detached from the AISI 4140 steel sample surface.
- The high electrical conductivity value obtained for the sodium octaborate diluted in deionized water (approximately 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) resulted in difficulty in carrying out the process. However, it did not prevent the boriding by EDM in AISI 4140 steel.

## 5. Acknowledgments

The authors thank the Postgraduate Program in Materials Engineering (POSMAT) of the Federal Center for Technological Education of Minas Gerais (CEFET-MG), Brazil, for the provision of laboratory facilities.

## 6. References

1. Türkmen İ, Yalamaç E. Effect of alternative boronizing mixtures on boride layer and tribological behavior of boronized SAE 1020 steel. *Met Mater Int.* 2022;28(5):1114-28.
2. Chen T, Foo C, Tsang SCE. Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis. *Chem Sci.* 2021;12(2):517-32.
3. Gunes I, Taktak I, Bindal C, Yalcin Y, Ulker S, Kayali Y. Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of  $\text{B}_2\text{O}_3$  paste and  $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ . *Sadhana Acad Proc Eng Sci.* 2013;38(3):513-26.

4. Sen S, Sen U, Bindal C. An approach to the kinetic study of borided steels. *Surf Coat Tech.* 2005;191(2-3):274-85.
5. Kulka M. Current trends in boriding. Cham: Springer International Publishing; 2019.
6. Sinha AK. Boriding (boronizing). In: ASM International, editor. ASM handbook. Materials Park; 1991. p. 437-47. (vol. 4).
7. Pfender E, Boulos M, Fauchais P, Feinman J. Methods and principles of plasma generation. In: Feinman J, editor. Plasma technology in metallurgical processing. Warrendale: Iron and Steel Society; 1987. p. 27-47.
8. Fauchais P, Boulos M, Pfender E. Physical and thermodynamic properties of thermal plasmas. In: Feinman J, editor. Plasma technology in metallurgical processing. Warrendale: Iron and Steel Society; 1987. p. 11-26.
9. Frank-Kamenetskii D. Plasma: the fourth state of matter. New York: Springer Science & Business Media; 2012.
10. Santos CA. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio [thesis]. Porto Alegre: Curso de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1984.
11. Chapman B, Vossen JL. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. *Phys Today.* 1981;34(7):62.
12. Basso RLO. Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13. [thesis]. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas; 2007.
13. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Berlin: Springer Science & Business Media; 2007.
14. Kaestner P, Olfe J, Rie KT. Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4. *Surf Coat Tech.* 2001;142:248-52.
15. Dearnley PA, Farrell T, Bell T. Developments in plasma boronizing. *J Mater Energy Syst.* 1986;8(2):128-31.
16. Porter DA, Easterling KE. Phase transformations in metals and alloys. Boca Raton: CRC Press; 2009.
17. Keddani M, Taktak S. Characterization and diffusion model for the titanium boride layers formed on the Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy by plasma paste boriding. *Appl Surf Sci.* 2017;399:229-36.
18. Martini C, Palombarini G, Carbuicchio M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *J Mater Sci.* 2004;39(3):933-7.
19. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge University Press; 2008.
20. Gupta P, Tenhundfeld G, Daigle EO, Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: science and engineering: an overview. *Surf Coat Tech.* 2007;201(21):8746-60.
21. Taktak S. Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels. *Mater Des.* 2007;28(6):1836-43.
22. Gupta P, Tenhundfeld G, Daigle EO, Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: science and engineering - An overview. *Surf Coat Tech.* 2007;201(21):8746-60.
23. Akyüz O, Tek Z. Mechanical properties of boronized 2365 steel by pulsed plasma-electrolysis technique. *Mater Sci Eng B.* 2015;5(1-2):50-7.
24. Sireli GK. Molten salt baths: electrochemical boriding. In: Colás R, Totten GE, editors. Encyclopedia of iron, steel, and their alloys. Boca Raton: Taylor & Francis; 2016. p. 2284-300.
25. Jiang Y, Bao Y, Wang M. Kinetic analysis of additives on plasma electrolytic boriding. *Coatings.* 2017;7(5):61.
26. Ekmekci B. Residual stresses and white layer in electric discharge machining (EDM). *Appl Surf Sci.* 2007;253(23):9234-40.
27. König W. Fertigungsverfahren 3: abtragen und generieren. Berlin: Springer-Verlag; 2013.
28. Kumar S, Singh R, Singh TP, Sethi BL. Surface modification by electrical discharge machining: a review. *J Mater Process Technol.* 2009;209(8):3675-87.
29. Ekmekci B, Elkoca O, Erden A. A comparative study on the surface integrity of plastic mold steel due to electric discharge machining. *Metall Mater Trans, B, Process Metall Mater Proc Sci.* 2005;36(1):117-24.
30. da Silva SP, Abrão AM, Weidler PG, Silva ER, Câmara MA. Investigation of nitride layers deposited on annealed AISI H13 steel by die-sinking electrical discharge machining. *Int J Adv Manuf Technol.* 2020;109(7-8):2325-36.
31. Yan BH, Tsai HC, Huang FY. The effect in EDM of a dielectric of a urea solution in water on modifying the surface of titanium. *Int J Mach Tools Manuf.* 2005;45(2):194-200.
32. Santos RF, Silva ER, Sales WF, Raslan AA. Influence of the electrode material on the nitriding of medium carbon steel using sink electrical discharge machining. *Int J Adv Manuf Technol.* 2017;90(5-8):2001-7.
33. Silva SP, Abrão AM, Silva ER, Câmara MA. Surface modification of AISI H13 steel by die-sinking electrical discharge machining and TiAlN coating: a promising hybrid technique to improve wear resistance. *Wear.* 2020;462-463:203509.
34. Ulutan M, Yildirim MM, Çelik ON, Buytoz S. Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method. *Tribol Lett.* 2010;38(3):231-9.
35. Arcego ML, Milan JCG, da Costa CE, de Almeida EA S. Effect of boride layer on PM HSS AISI M2 on the mechanisms acting in the transverse. *Mater Res.* 2018;21(1):e20170160.
36. Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Doney SJ. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf Coat Tech.* 1999;122(2-3):73-93.
37. Özerkan HB. Simultaneous machining and surface alloying of AISI 1040 steel by electrical discharge machining with boron oxide powders. *J Mech Sci Technol.* 2018;32(9):4357-64.
38. Santos RF, da Silva ER, Sales WF, Raslan AA. Influence of urea content blended with deionized water in the process of nitriding using electrical discharge machining on AISI 4140 steel. *Int J Adv Manuf Technol.* 2016;89(1-4):1251-7.
39. Lou DC, Solberg JK, Akselsen OM, Dahl N. Microstructure and property investigation of paste boronized pure nickel and Nimonic 90 superalloy. *Mater Chem Phys.* 2009;115(1):239-44.
40. Ghanem F, Braham C, Fitzpatrick ME, Sidhom H. Effect of near-surface residual stress and microstructure modification from machining on the fatigue endurance of a tool steel. *J Mater Eng Perform.* 2002;11(6):631-9.
41. Yao Q, Sun J, Fu Y, Tong W, Zhang H. An evaluation of a borided layer formed on Ti-6Al-4V alloy by means of SMAT and low-temperature boriding. *Materials.* 2016;9(12):993.
42. An J, Li C, Wen Z, Yang YL, Sun SJ. A study of boronizing of steel AISI 8620 for sucker rods. *Metal Sci Heat Treat.* 2012;53(11-12):598-602.
43. Ulutan M, Celik ON, Gasan H, Er U. Effect of different surface treatment methods on the friction and wear behavior of AISI 4140 steel. *J Mater Sci Technol.* 2010;26(3):251-7.
44. Mebarek B, Benguelloula A, Zanoun A. Effect of boride incubation time during the formation of Fe<sub>2</sub>B phase. *Mater Res.* 2018;21(1):1-7.
45. Zuno-Silva J, Keddani M, Ortiz-Domínguez M, Elias-Espinosac MC, Cervantes-Sodi F, Oseguera-Peña J, et al. Kinetics of formation of Fe<sub>2</sub>B layers on AISI S1 steel. *Mater Res.* 2018;21(5):1-10.
46. Joshi AA, Hosmani SS. Pack-boriding of AISI 4140 steel: boronizing mechanism and the role of container design. *Mater Manuf Process.* 2014;29(9):1062-72.1.