

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DESGASTE E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS BORETADOS¹

*Stênio Cristaldo Heck²
Frederico Augusto Pires Fernandes³
Luiz Carlos Casteletti⁴
Carlos Alberto Picon⁵*

Resumo

Desgaste e corrosão são os principais causadores de problemas que levam à substituição de peças e componentes de engenharia. Portanto, é de grande importância o desenvolvimento de técnicas e processos que os minimizem. Neste trabalho foram boretados por imersão em banho de sal um aço inoxidável ferrítico AISI 409, e um aço austenítico AISI 316, para verificação da influência desse tratamento nas resistências ao desgaste e a corrosão desses aços. A boretção produziu camadas que aumentaram significativamente a resistência ao desgaste de ambos os aços. A boretção melhorou consideravelmente a resistência à corrosão em água do mar do aço AISI 409 e a diminuiu no caso do aço AISI 316, nas condições de ensaio utilizadas. Portanto, o tratamento mostrou-se efetivo no caso do aço AISI 409.

Palavras-chave: Boretção; Aço inoxidável; Corrosão; Desgaste.

EVALUATION OF WEAR AND CORROSION BEHAVIOR OF BORIDED STAINLESS STEELS

Abstract

Wear and corrosion are the main problems cause that lead to replacement of engineering components. It is therefore of great importance the development of techniques and processes that minimize it. In this work AISI 409 a ferritic stainless steel, and AISI 316 an austenitic, were borided by salt bath immersion, to verify the treatment influence in wear and corrosion resistance of these steels. The boronizing formed layers that increased significantly the wear resistance in both steels. Boronizing improved considerably the sea water corrosion resistance on AISI 409 steel and decreased in the case of AISI 316 steel, under used test conditions. Therefore, the treatment was effective in AISI 409 steel case.

Key words: Boronizing; Stainless steel; Corrosion; Wear.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Mestrando, Químico - EESC-USP.*

³ *Doutorando, Engenheiro Químico - EESC-USP.*

⁴ *Engenheiro de Materiais, Mestre e Doutor - Professor da EESC-USP.*

⁵ *Físico, Físico-Químico, Mestre e Doutor - Professor do DFQ-FEIS-UNESP.*

1 INTRODUÇÃO

Tomando-se como base as características funcionais de um par tribológico, as ações para a proteção ao desgaste e/ou a corrosão estão diretamente relacionadas à superfície do material. Esta é a razão para o aumento da importância dos sistemas de revestimentos. Desta forma o desenvolvimento e aperfeiçoamento de revestimentos contra desgaste e/ou à corrosão e a sua seleção para usos específicos requerem a caracterização do comportamento do material sob os parâmetros relevantes. Como vantagens dos revestimentos pode-se mencionar:

- reparabilidade dos revestimentos e recuperação de peças;
- peças em materiais de baixo custo ou baixo peso específico podem ser utilizadas juntamente com revestimentos resistentes ao desgaste; e
- propriedades desejáveis, como resistência à corrosão, podem ser obtidas por revestimentos.^(1,2)

Nos setores químico e petroquímico o aumento da demanda produtiva e a agressividade dos produtos processados requerem o uso de materiais que atendam às condições de ciclagem térmica, abrasão, erosão e corrosão, aos quais são submetidos os equipamentos. Os processos de revestimentos permitem a seleção de uma vasta gama de materiais adequados a estas condições.

Os processos de mudança de superfície de um material podem ser definidos como tratamentos nos quais a superfície e o substrato são projetados para produzirem em conjunto propriedades que não são alcançadas por um deles isoladamente.^(1,2)

Um material deve ter propriedades superficiais aceitáveis para poder ser usado eficientemente. A solução para isso é a escolha de um material de engenharia que tenha preço relativamente baixo e que tenha as propriedades estruturais necessárias, e então adicionar as propriedades de superfície necessárias através de tratamentos superficiais. O uso de tratamentos superficiais em materiais de engenharia pode aumentar a resistência ao desgaste, diminuir o coeficiente de fricção e melhorar a resistência à corrosão.^(1,2)

Boretção envolve o processo de difusão do Boro no substrato a altas temperaturas, consistindo de um processo de endurecimento superficial que pode ser realizado nos metais por meio de substâncias gasosas, como diborano ou haletos de boro, em meio líquido, como o bórax fundido, ou alternativamente por meio de agentes boretantes sólidos.^(3,4)

Em camadas boretadas de ferros e aços, as fases FeB e/ou Fe₂B são formados, sendo seus principais constituintes. No entanto não é desejada a formação das duas fases dos boretos devido a grande diferença dos coeficientes de expansão térmica das mesmas.⁽⁵⁾ A fase Fe₂B é preferida por ser menos frágil e formar superfícies com alta tensão compressiva. A densidade das camadas de boretos tem sido relacionada a uma orientação cristalográfica preferencial. Os principais componentes da camada (Fe₂B + FeB) apresentam uma forte orientação preferencial (002). A densidade dos boretos de ferro também é significativamente influenciada pelos tipos de elementos de liga presentes, como por exemplo, o Cromo e o Manganês que se concentram seletivamente na camada externa de FeB.⁽⁴⁾

Durante a boretção, a concentração de átomos de Boro na superfície do material aumenta gradualmente. Após exceder a máxima solubilidade do Boro no reticulado, existe uma força motriz termodinâmica para a formação de boreto de ferro. A cinética de crescimento da camada de boreto é controlada apenas pela temperatura.⁽⁶⁾

Controlando-se o Boro ativo do meio de boretação é possível obter uma microestrutura constituída apenas de Fe_2B .

Com relação ao comportamento de desgaste das camadas boretadas do ferro e aços, inicialmente o coeficiente de desgaste das camadas é alto, tanto em condições não abrasivas como em condições abrasivas, devido à presença de uma camada externa, fina e quebradiça de cristais desordenados. Então o coeficiente de desgaste diminui devido a resistência oferecida inicialmente pelos cristais ordenados do FeB e então pelos cristais de Fe_2B , até alcançar um valor mínimo no interior da camada, devido a presença de camadas muito compactas constituídas de cristais de Fe_2B altamente ordenados.⁽⁷⁾

O comportamento tribológico das camadas de boreto polifásicas pode ser prejudicado por um estado de tensão intenso na interface FeB - Fe_2B , a qual pode conduzir a nucleação e propagação de trincas ao longo da interface, com a formação de fragmentos desgastantes duros e abrasivos.⁽⁷⁾

Neste trabalho foram boretados por imersão em banho de sal um aço inoxidável ferrítico AISI 409, e um aço austenítico AISI 316, para verificação da influência desse tratamento nas resistências ao desgaste e a corrosão desses aços.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova dos aços AISI 316 e AISI 409 foram cortados e lixados até a lixa 600 mesh. Bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) foi fundido em um cadinho de aço inoxidável em forno do tipo poço a $1000^\circ C$ e então foi adicionado ao banho 10% de alumínio. O banho foi homogeneizado e as amostras foram imersas no mesmo por 5 horas a esta temperatura. Após o tempo de tratamento elas foram resfriadas ao ar.

As amostras boretadas foram submetidas a medidas de durezas, análises micrográficas, ensaios de desgaste e corrosão. As análises micrográficas foram realizadas transversalmente às camadas obtidas nas amostras, que foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa 600, polidas e atacadas com água régia.

As microdurezas das camadas e dos substratos das amostras boretadas foram obtidas através de um microdurômetro digital Vickers com carga de 25g.

Os ensaios de microdesgaste foram realizados com máquina do tipo esfera fixa sem o uso de abrasivos. Foram usadas também amostras sem tratamento de boretação, para fins de comparação. Devido à sua menor resistência ao desgaste, tornou-se necessário o uso de uma carga de 2,4 N, enquanto que para as amostras boretadas foi utilizada carga de 6,5 N.

Foram realizados ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica nas amostras com e sem boretação a fim de comparar desempenho, o eletrólito utilizado nos ensaios foi água do mar com PH 8,07.

Foram realizadas análises por EDS em linha dos elementos de liga nas amostras boretadas. Esta análise foi realizada no laboratório do Centro de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC- S. Carlos -USP.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1a e 1b mostram as micrografias do aço AISI 409 boretado por 5 horas a $1.000^\circ C$. Verifica-se sobre o substrato ferrítico uma camada de boreto com espessura de aproximadamente $7 \mu m$ e dureza média de 1214 HV, bem como uma zona de difusão abaixo da mesma.

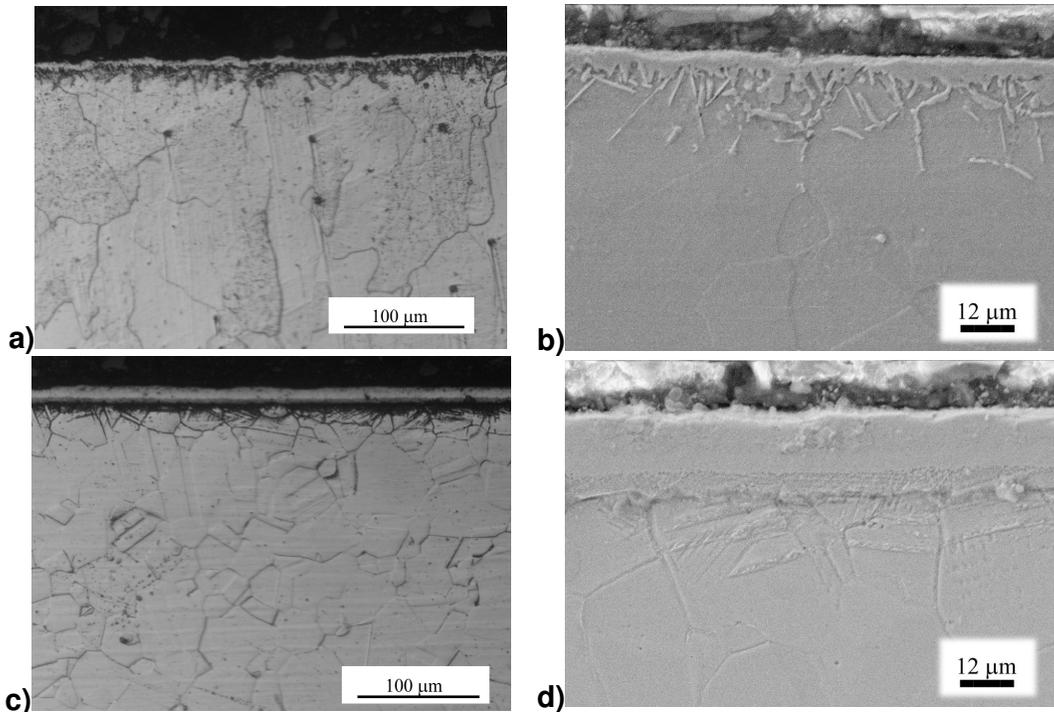
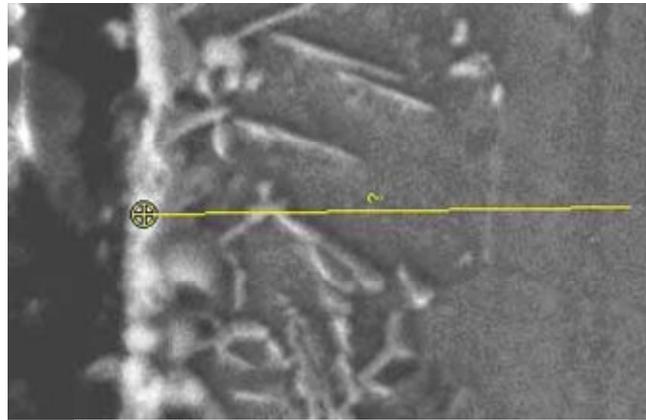


Figura 1. Micrografias: **a)** e **b)** aço AISI 409 boretado e; **c)** e **d)** aço AISI 316 boretado. **a)** e **c)** micrografias ópticas e **b)** e **d)** MEV.

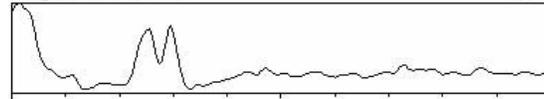
As Figuras 1c e 1d mostram a micrografia do aço AISI 316 boretado nas mesmas condições, ele apresenta no substrato a fase austenítica e uma camada de boreto sobre a mesma, com espessura de aproximadamente 14 μm e dureza média de 1713 HV, com interface camada/substrato lisa. Além disso, também ocorre a formação de uma zona de difusão logo abaixo da camada de boreto.

A camada formada no aço AISI 316 apresentou dureza maior do que no aço AISI 409, este fato pode estar relacionado à maior quantidade de elementos de liga presentes neste aço, formando boretos de elementos de liga que contribuem para a dureza da mesma.

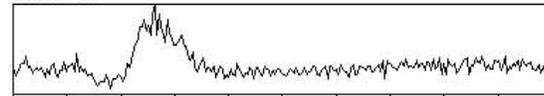
As análises de EDS em linha com os respectivos perfis dos elementos nas amostras boretadas são mostradas nas Figuras 2 e 3. No caso do aço AISI 409 boretado (Figura 2) pode-se observar uma difusão de cromo da superfície para o substrato, ocorrendo uma concentração de cromo logo abaixo da camada de boreto e conseqüentemente, há uma diminuição proporcional da concentração de ferro nesta região. Com relação à concentração de ferro, há também uma diminuição na camada devido ao Boro presente. Já para o aço AISI 316 boretado (figura 2b), nota-se a difusão da superfície para o centro apenas do elemento Níquel e nenhuma variação significativa da concentração de cromo ao longo da linha analisada. Segundo Zbek et al.,⁽⁸⁾ neste caso o Cromo penetra na camada substituindo o ferro nas fases Fe_2B e FeB .



Image, 1.464273E+07



CrKa, 103



FeKa, 159

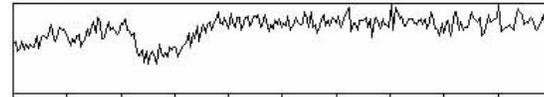
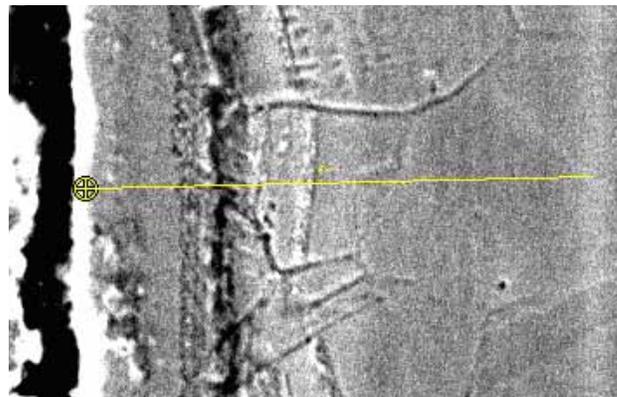
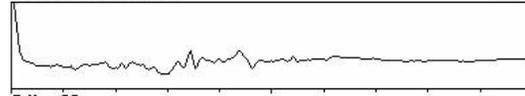


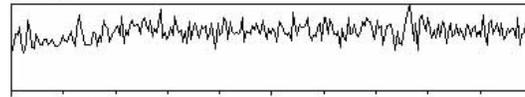
Figura 2. Análise de EDS em linha do aço AISI 409 boretado.



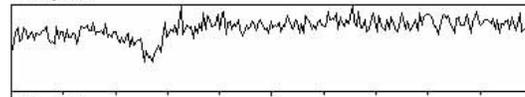
Image, 2.663193E+07



CrKa, 80



FeKa, 163



NiKa, 27

Figura 3. Análise de EDS em linha do aço AISI 316 boretado.

Com relação ao comportamento de desgaste das amostras não revestidas, o aço AISI 316 apresentou desgaste muito menor, em comparação com o aço AISI 409, embora as durezas dos substratos de ambas as mostras sejam semelhantes, 150 HV. Esta diferença de comportamento pode estar relacionada à transformação dos grãos austeníticos do aço AISI 316 em martensita durante o ensaio de desgaste, devido à carga aplicada na amostra durante o ensaio. Este tipo de mecanismo de endurecimento já foi descrito por Zackay et al.⁽⁹⁾ que afirma que pode ocorrer uma transformação martensítica induzida por uma carga aplicada, ou seja, a partir de uma deformação plástica, a austenita se transformaria em martensita. Muitas pesquisas sobre este efeito foram realizadas nos anos 1970, focadas principalmente em aços inoxidáveis austeníticos.

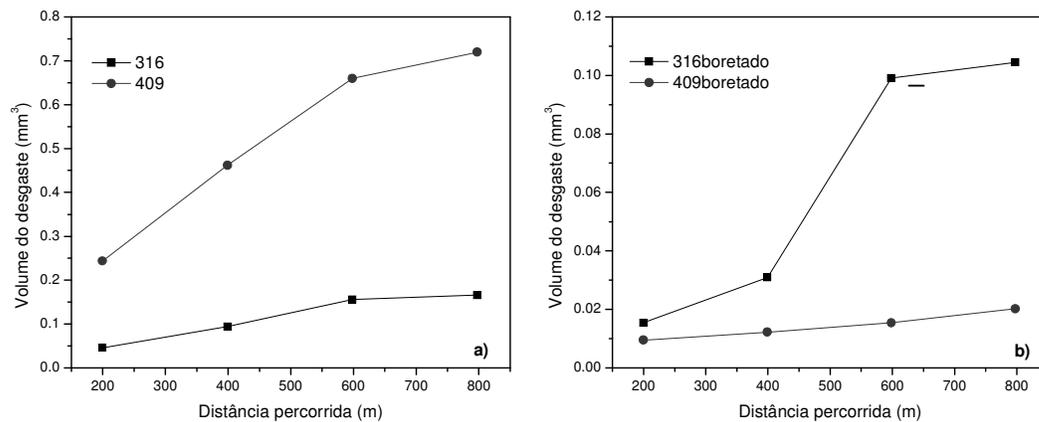


Figura 4. Curvas de desgaste das amostras: **a)** não boretadas; **b)** boretadas.

Já para as amostras boretadas, o aço AISI 409 apresentou menor desgaste, possivelmente devido a uma maior fragilidade da camada de boreto formada no aço AISI 316 com a conseqüente formação de um abrasivo duro formado de micro partículas arrancadas da camada durante o ensaio, este mecanismo de desgaste foi descrito por Martini et al.⁽⁷⁾. Além disso, pode-se observar um aumento brusco no desgaste da amostra do aço AISI 316 boretada após 400 m de ensaio. Esse aumento brusco no volume desgastado se deve ao início do desgaste do substrato após o rompimento da camada de boreto, como pode ser observado na Figura 5a onde é mostrado o uma calota formada após 200 m de ensaio onde há o início do rompimento camada. Já na Figura 5b pode-se observar o anel que corresponde a camada desgastada.

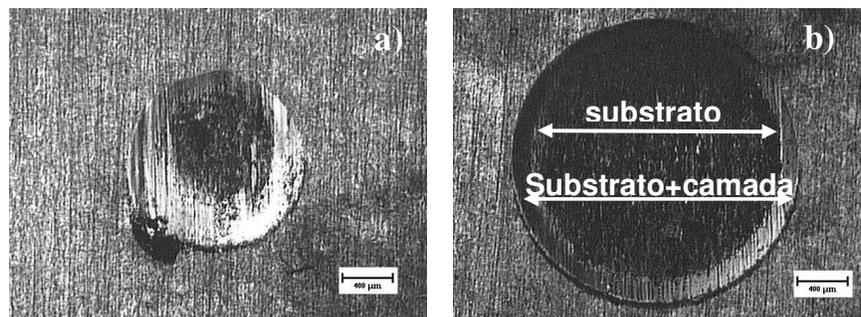


Figura 5. Calotas formadas no aço AISI 316 boretado após: **a)** 200 m; **b)** 800 m de ensaio.

A boretação aumenta significativamente a resistência ao desgaste para ambos os aços, já que foi necessário quase o triplo de carga aplicada no ensaio de micro-desgaste para a formação de calotas com diâmetros adequadas para medição. As cargas utilizadas nos ensaios foram 2,41 N para as amostras não boretadas e 6,51 N para as amostras boretadas.

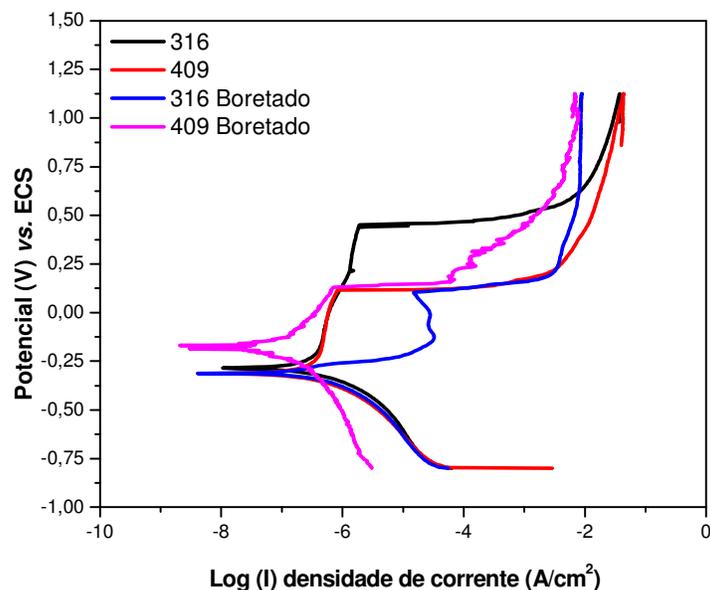


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmicas em água do mar das amostras boretadas e não boretadas.

Pode-se observar na Figura 6 que para a amostra AISI 409 boretada ocorreu aumento nos potenciais de corrosão e diminuição nas correntes de corrosão em comparação com a amostra não boretada, o que caracteriza melhora na resistência à corrosão em água do mar com o processo de boretação. Já para a amostra AISI 316 boretada, o tratamento produziu um aumento acentuado na corrente de passivação, o que indica uma queda na resistência à corrosão.

4 CONCLUSÕES

A boretação por imersão em banho de sal produziu camadas de elevadas durezas em ambas as amostras. As análises de EDS mostraram que à medida que a camada de boreto é formada, alguns elementos de liga migram da superfície para o interior da amostra. Há um grande aumento na resistência ao desgaste após a boretação para ambas as amostras. A resistência à corrosão em água do mar foi aumentada na amostra 409 após a boretação. No caso do aço AISI 316 ocorreu uma queda nessa resistência.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pelas bolsas concedidas a F.A.P. Fernandes e S.C. Heck e ao CNPq (processo PDS 150799/2008-0).

REFERÊNCIAS

- 1 SUBRAMANIAN, C; STRAFFORD, K. N.; WILKS, T.P.;WARD, L.P. On the design of coatings systems: metallurgical and other considerations. *J. Mater. Proc. Technol.*, 56 (1996) 385-397.
- 2 SIDKY, P.S.; HOCKING, M.G. Review of inorganic coatings and coatings processes for reducing wear and corrosion. *British Corrosion Journal*. 34 (1999) 171-183.
- 3 STEWART, K. Boronizing protects metals against wear. *Advanced Materials and Processes*. 3 (1997) 23-25.
- 4 MARTINI, C.; PALOMBARINI, G. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 933-937.
- 5 SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel. *Vacuum* 77 (2005) 195-202.
- 6 KEDDAM, M. A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process. *Applied Surface Science* 236 (2004) 451-455.
- 7 MARTINI, C.; PALOMBARINI, G.; POLI, G.; PRANDSTRALLER, D. Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings. *Wear* 256 (2004) 608-613.
- 8 ZBEK, I. O.; KONDUK, B.A.; BINDAL, C.; UCISIK, A.H. Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant. *Vacuum* 65 (2002) 521-525.
- 9 ZACKAY, V.F., PARKER, E.R.AND BUSCH, R..Enhancement of ductility in steels. *Trans.ASM*, 113 (1967) 321-350.