

CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS OBTIDAS NO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 BORETADO EM MEIO LÍQUIDO

¹F. E. Mariani, ¹G. C. Rêgo, ²C. A. Picon, ¹G. Filho-Tremiliosi, ¹L. C. Casteletti
mariani.fabioe@gmail.com*

¹ Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos, Brasil

² Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Ilha Solteira, Brasil

RESUMO

Amostras do aço inoxidável AISI 304 foram boretadas em meio líquido a 950 °C durante 2 e 4 horas. Microscopias óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X e microdureza Vickers, foram utilizadas para caracterizar as camadas produzidas, bem como ensaios de desgaste microadesivo (esfera fixa) e ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica em soluções aquosas de NaCl (3,5% em peso), NaOH (0,5M) e H₂SO₄ (0,5M). As espessuras médias das camadas foram de 37 e 49 µm, para os tempos de tratamento de 2 e 4 horas, respectivamente. Para as duas condições de boretção, foram identificadas nas camadas produzidas as fases FeB e Fe₂B, bem como valores de durezas próximos a 1800 HV. As camadas de boretos apresentaram um grande aumento na resistência ao desgaste, em comparação ao substrato. Quanto a corrosão em meio salino (NaCl), as camadas de boretos apresentaram desempenhos a corrosão inferiores ao do substrato, porém a camada produzida em 4 horas apresentou o maior potencial geral por pite. Em meio ácido (H₂SO₄), ambas as camadas de boretos apresentaram melhores desempenhos à corrosão. Em meio básico (NaOH) o substrato apresentou melhor resistência à corrosão.

Palavras-chave: AISI 304, boretção, ensaio de desgaste microadesivo, corrosão, polarização potenciodinâmica.

INTRODUÇÃO

O aço inoxidável AISI 304 apresenta boa resistência à corrosão em meios agressivos, bem como boa ductilidade e facilidade de conformação a frio. Essas características tornam-no um material muito usado na fabricação de componentes industriais [1]. Um fator limitante desse aço é sua baixa dureza, o que restringe sua aplicação em condições onde a resistência ao desgaste é requerida. Visto que o aço inoxidável austenítico não pode ser submetido a tratamentos térmicos, existe a possibilidade de produzir revestimentos ou camadas para aumentar sua dureza superficial e resistência ao desgaste [2,3]. Dentre os tratamentos disponíveis para tal fim, destacam-se a nitretação, nitrocementação e boretação para produzir camadas com características superiores às do substrato. A boretação líquida é um dos métodos empregados para o tratamento superficial, obtendo-se camadas de boretos de ferro (FeB e/ou Fe₂B) ou de outros elementos de liga, com elevadas durezas (até 2100 HV) [4]. A fase FeB (célula unitária ortorrômbica) possui 16,3% em peso de boro, módulo de elasticidade de 590 GPa e densidade de 6,75 g/cm³, a fase Fe₂B (célula unitária tetragonal de corpo centrado) apresenta 8,83% em peso de boro, módulo de elasticidade entre 285 a 295 GPa e densidade de 7,43 g/cm³. Durante o tratamento de boretação, a medida que os átomos de boro difundem para o substrato a partir da superfície, a fase Fe₂B é formada, seguida da fase FeB [3,5,6]. A simplicidade do tratamento aliado ao baixo custo de operação, fazem da boretação líquida uma alternativa eficiente para aumentar a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis austeníticos [3,5].

O objetivo desse trabalho consistiu na obtenção e caracterização de camadas em um AISI 304, por meio de boretação líquida, visando o melhoramento das suas características tribológicas, bem como a influência do tratamento na resistência à corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do aço inoxidável austenítico AISI 304 foram seccionadas nas dimensões 30x20x4 mm e lixadas em lixas de carboneto de silício até a grana 600 mesh, seguida de limpeza em banho ultrassônico de álcool etílico. A boretação foi

realizada em banho de sal composto de Bórax (borato de sódio - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e alumínio (10% em peso), a 950 °C durante 2 e 4 horas. Após os tratamentos, as amostras boretadas foram, preparadas para as observações metalográficas. Técnicas de microscopias óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X e microdureza Vickers foram utilizadas para caracterizar as amostras, bem como as resistências ao desgaste foram avaliadas por meio do ensaio microadesivo, do tipo esfera presa (*calotest*). Foram utilizadas esferas do aço AISI 52100 temperado (25,4 mm de diâmetro), 60 HRC de dureza, girando com 400 rpm e uma carga de 2,8 N contra a amostra. Não foram utilizados abrasivos ou lubrificantes. Cada amostra foi ensaiada com tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos, equivalentes a 160, 320, 480 e 640 metros, respectivamente, de distâncias percorridas. O ensaio produz uma região desgastada em forma de calota, sendo seu diâmetro usado para a obtenção do volume removido segundo a Equação (A), onde: V : volume removido; d : diâmetro médio da calota formada e R : raio da esfera. Essa equação somente é válida quando a camada não é perfurada durante o ensaio [7].

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot R} \quad (\text{A})$$

Para a avaliação da resistência à corrosão, curvas de polarização potenciodinâmica, conforme a norma ASTM G102 (2010) [8], foram obtidas por meio de um potenciostato/galvanostato. As análises foram realizadas utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ECS), o contra eletrodo de Platina e o eletrodo de trabalho (amostra). Os ensaios foram conduzidos em soluções aquosas aeradas, constituídas de NaCl 3,5 % em peso, NaOH e H_2SO_4 , ambas 0,5 M. Os experimentos foram realizados com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, em temperatura ambiente, utilizando uma área de 0,5 cm² do eletrodo de trabalho. As curvas de polarização foram obtidas por meio de gráficos do potencial aplicado (Potencial E - Volts) em função do logaritmo da densidade de corrente ($\log I - \text{A/cm}^2$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química obtida para o aço AISI 304 foi: 17,79%Cr; 8,12%Ni; 1,38%Mn; 0,62%Cu; 0,29%Mo; 0,03%C - % em peso. Na Figura 1 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do aço AISI 304 após o tratamento de boretação a 950 °C por 4 horas. Verifica-se a presença da camada de boretos com duas regiões, constituídas de FeB e Fe₂B e abaixo da mesma uma região de interface com o substrato, com boretos nos contornos de grãos.

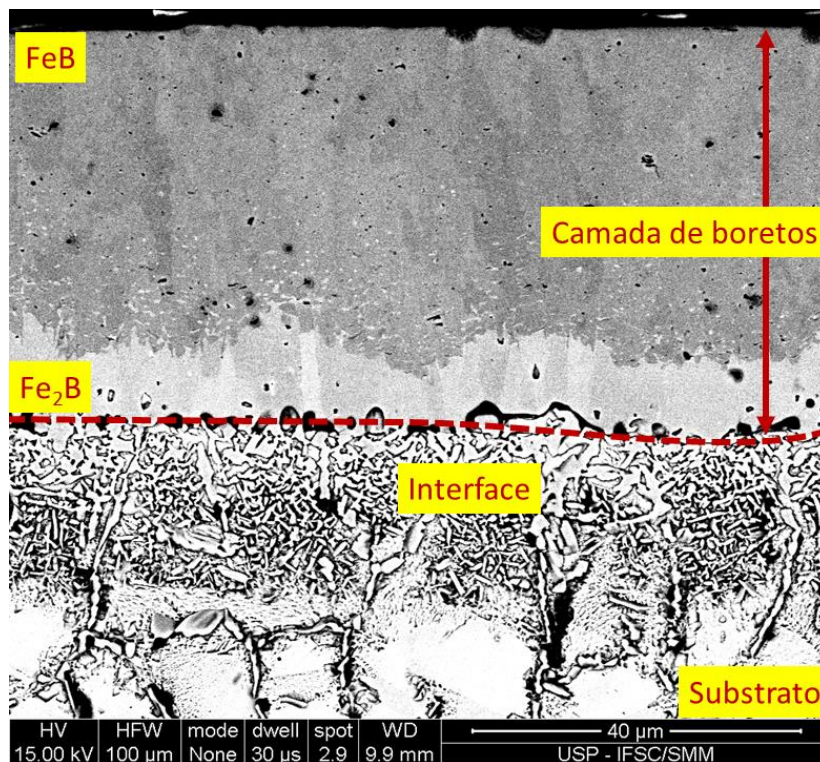


Figura 1 – Imagem obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura para o aço AISI 304 boretado a 950 °C por 4 horas.

O tratamento de boretação realizado no AISI 304 produziu camadas com espessuras médias de 37 e 49 µm para os tempos de 2 e 4 horas, respectivamente. As durezas médias das camadas foram de 1800 HV_{0,25}, para os dois tempos de tratamento. Três regiões distintas foram observadas nas secções transversais das amostras analisadas: (I) camada de boretos; (II) interface entre a camada produzida e o (III) substrato. Essas morfologias são semelhantes as observadas em estudos anteriores de boretação em aços inoxidáveis [3,5,6].

Apresenta-se na Figura 2, os gráficos de perfis de microdurezas Vickers das amostras do aço inoxidável boretado durante 2 e 4 horas.

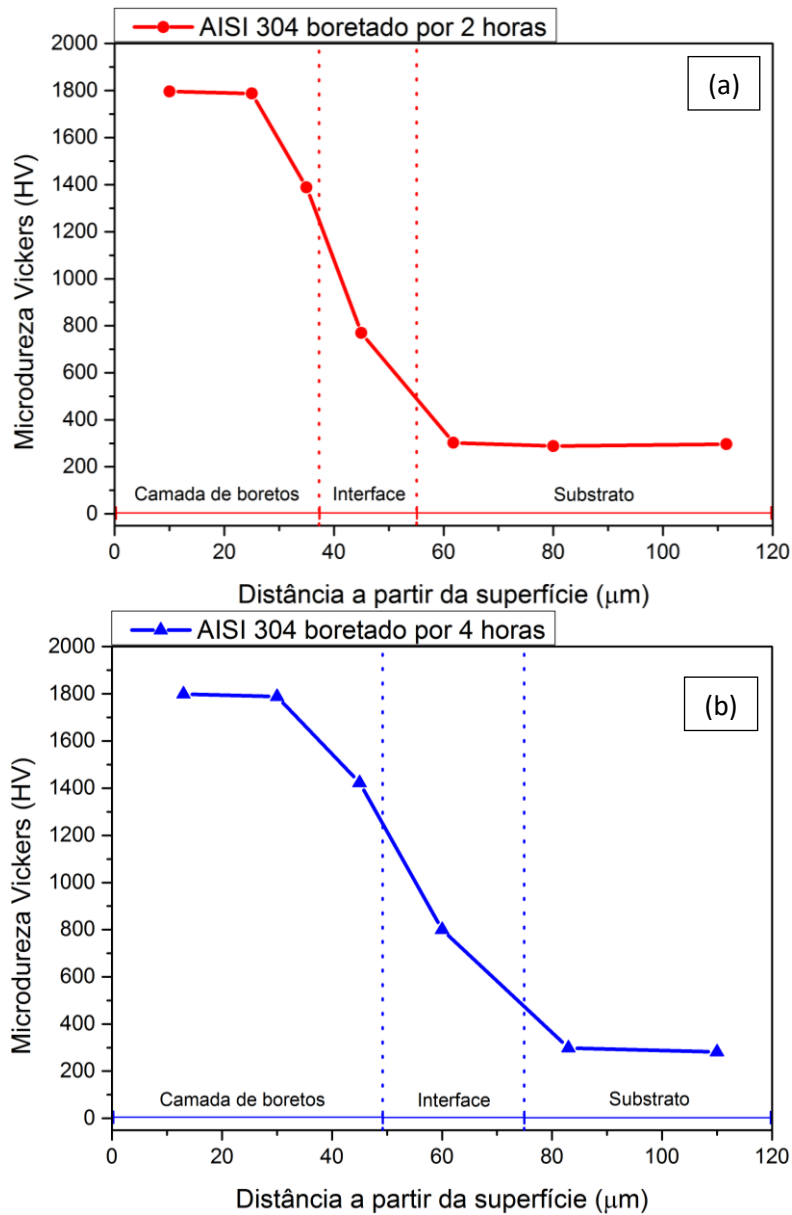


Figura 2 – Perfis de microdurezas Vickers obtidos para o aço AISI 304 boretado a 950 °C por (a) 2 e (b) 4 horas. Carga de ensaio aplicada de 0,5N.

Os tratamentos de boretção produziram camadas com perfis de durezas semelhantes. Nota-se que a dureza da camada foi de 1800 HV_{0,5}, próximo da superfície, decrescendo para 1400 HV_{0,5} próximo a interface, valores estes típicos das fases FeB e Fe₂B, respectivamente, decaindo gradativamente até a dureza do substrato de 300 HV_{0,5} [3,5,6].

Na Figura 3 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido para a amostra do AISI 304 boretado a 950 °C com tempo de tratamento de 4 horas.

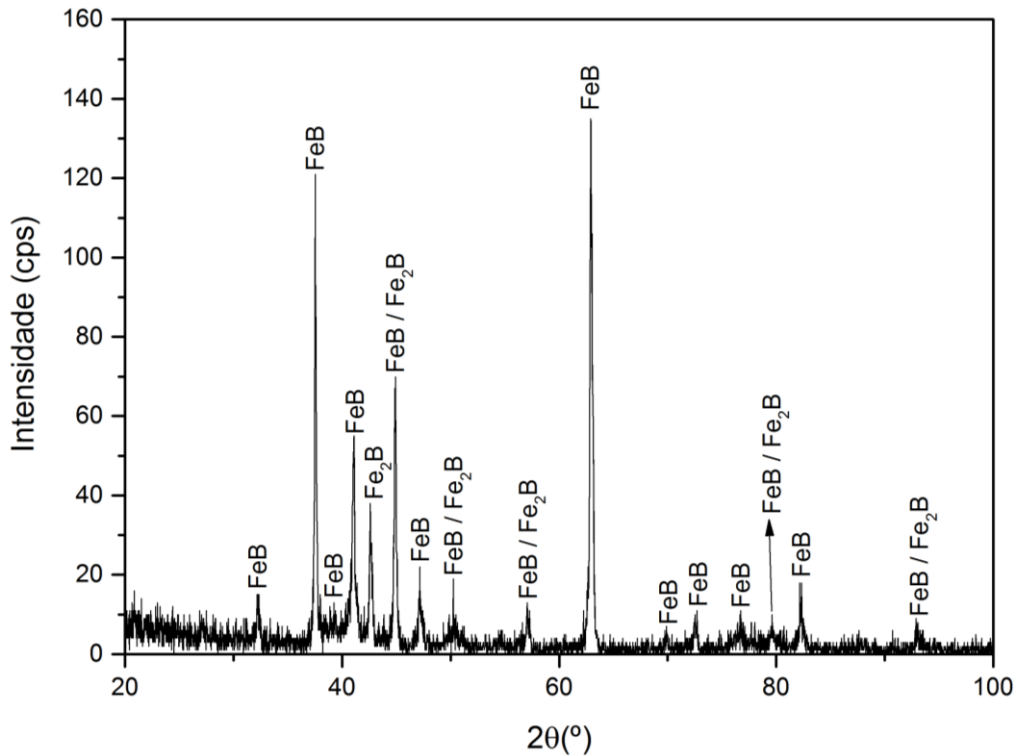


Figura 3 – Difratograma de raios-X obtido para o AISI 304 boretado a 950 °C durante 4 horas.

Verifica-se que a camada produzida no aço AISI 304 é composta pelas fases de FeB e Fe₂B, com predominância da fase FeB. Comportamento semelhante foi observado no difratograma de raios-X obtido para a amostra boretada por 2 horas [3,5,6].

Na Figura 4 são apresentadas as micrografias ópticas dos interiores das calotas de desgaste para o aço inoxidável sem tratamento ou boretado, obtidas para o último tempo de ensaio analisado (20 minutos / 640 metros de distância de deslizamento).

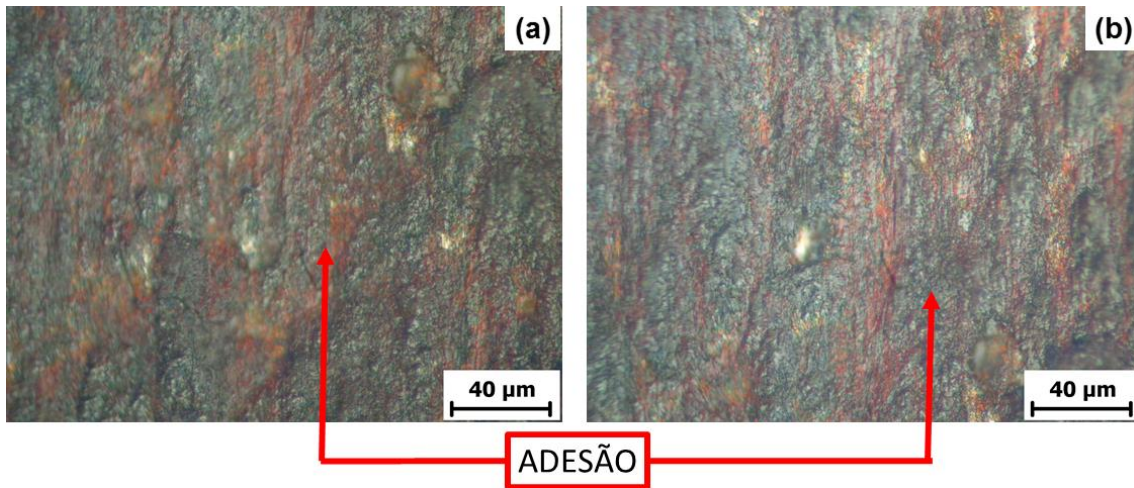


Figura 4 – Interiores das calotas de desgaste obtidas no último tempo de ensaio. Aço AISI 304 (a) sem tratamento ou (b) boretado a 950 °C por 4 horas.

Observa-se, para o aço AISI 304 sem tratamento ou boretado por 4 horas, que o mecanismo de desgaste atuante foi do tipo adesão, caracterizado pela presença de filmes de transferência metálicos. O mesmo comportamento foi verificado no interior da calota de desgaste da amostra boretada por 2 horas.

Apresenta-se na Figura 5, os gráficos obtidos nos ensaios de desgaste microadesivos realizados no aço inoxidável AISI 304 sem tratamento e boretado.

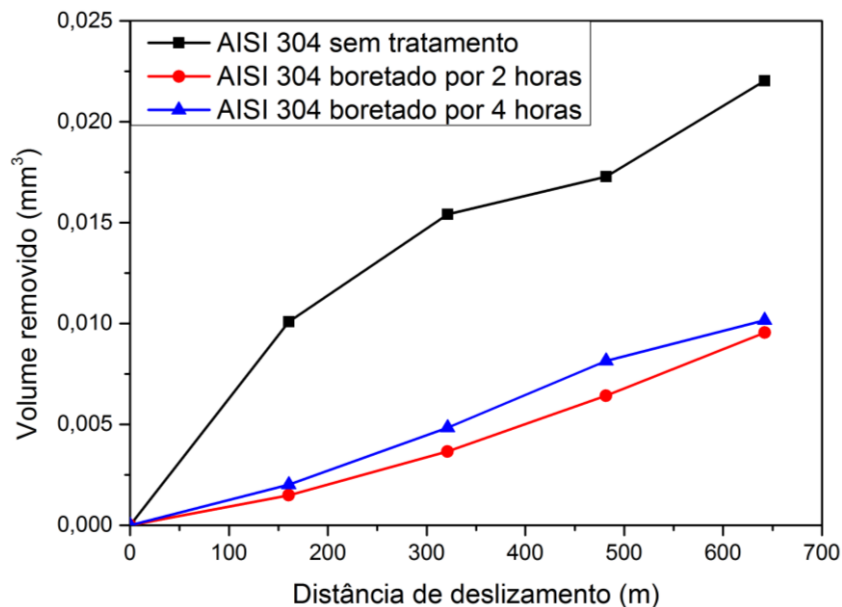


Figura 5 – Gráficos de desgaste microadesivos para o AISI 304 sem tratamento e boretado a 950 °C por 2 e 4 horas.

Verifica-se a grande efetividade do tratamento de boretção no aumento da resistência ao desgaste do aço inoxidável AISI 304. Não foi observada diferença significativa entre as resistências ao desgaste das camadas produzidas nos dois tempos de tratamento, o que está relacionado ao fato das camadas possuírem as mesmas fases de boretos (FeB e Fe_2B), bem como os mesmos valores de dureza (1800 $\text{HV}_{0,25}$). As camadas produzidas aumentaram a resistência ao desgaste adesivo do aço AISI 304 em aproximadamente 2,2 vezes.

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em meios salino (NaCl), ácido (H_2SO_4) e básico (NaOH) das amostras do aço AISI 304 sem tratamento e boretadas por 2 e 4 horas. Quanto a corrosão em meio salino, (Fig. 6 (a)) as camadas de boretos apresentaram desempenhos a corrosão inferiores ao do substrato, porém a camada produzida em 4 horas apresentou o maior potencial geral por pite e conseqüentemente a menor tendência à corrosão por pite. Em meio ácido, ambas as camadas de boretos apresentaram melhores desempenhos à corrosão. Em meio básico o substrato melhor resistência à corrosão.

Em meio ácido H_2SO_4 (Fig. 6 (b)), as camadas de boretos no geral apresentaram melhores desempenhos à corrosão. Em meio básico (Fig. 6 (c)) o substrato exibiu resultados superiores aos das camadas de boretos.

Por meio das resistências de polarização (Tabela 1), observa-se que o meio ácido se mostrou mais agressivo tanto às camadas produzidas, quanto ao substrato.

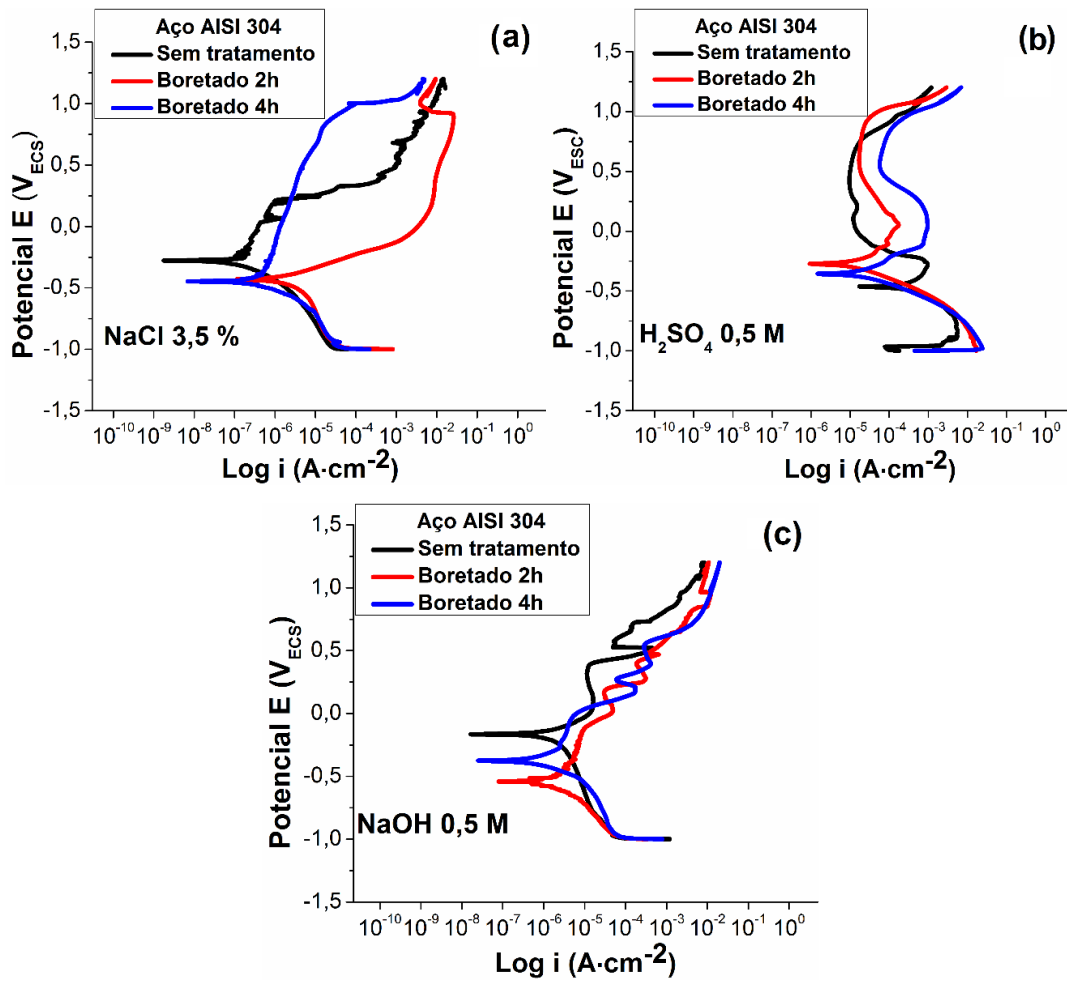


Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 304 sem tratamento e boretadas por 2 e 4 horas ensaiadas em meios: (a) NaCl 3,5 %; (b) H₂SO₄ 0,5 M e (c) NaOH 0,5 M.

Tabela 1 - Parâmetros eletroquímicos das amostras do aço AISI 304 sem tratamento e boretadas, ensaiadas em NaCl (3,5 %), H₂SO₄ (0,5 M) e NaOH (0,5 M).

Eletrólitos	AISI 304	OCP (mV)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A·cm ⁻²)	R _p (Ω·cm ²)
NaCl	Sem tratamento	+10	-277	1,75·10 ⁻⁹	2,88·10 ⁵
	Boretado por 2h	-480	-429	1,14·10 ⁻⁷	3,95·10 ⁴
	Boretado por 4h	-300	-448	6,83·10 ⁻⁹	1,80·10 ⁵
H ₂ SO ₄	Sem tratamento	-550	-463	1,71·10 ⁻⁵	2,03·10 ²
	Boretado por 2h	-210	-272	9,22·10 ⁻⁷	4,67·10 ³
	Boretado por 4h	-430	-355	1,46·10 ⁻⁶	2,93·10 ³
NaOH	Sem tratamento	-60	-165	1,65·10 ⁻⁸	5,33·10 ⁴
	Boretado por 2h	-530	-541	7,93·10 ⁻⁸	7,20·10 ⁴
	Boretado por 4h	-340	-375	2,51·10 ⁻⁸	9,28·10 ⁴

CONCLUSÕES

O tratamento de boretção produziu camadas de boretos que proporcionaram aumentos acentuados nas durezas superficiais. A resistência ao desgaste foi aumentada em aproximadamente 2,2 vezes, em relação a do substrato. Para as condições de ensaio utilizadas, não foram observadas diferenças no comportamento ao desgaste das amostras boretadas, o que está relacionado ao fato das camadas possuírem os mesmos tipos de boretos, bem como valores semelhantes de durezas.

Quanto a corrosão em meio salino (NaCl), as camadas de boretos apresentaram desempenhos a corrosão inferiores ao do substrato, porém a camada produzida em 4 horas apresentou o maior potencial geral por pite. Em meio ácido (H₂SO₄), ambas as camadas de boretos apresentaram melhores desempenhos à corrosão. Em meio básico (NaOH) o substrato apresentou melhor resistência à corrosão.

A produção de camadas de boretos no aço AISI 304 melhoram as propriedades superficiais do substrato, indicando a possibilidade de expandir suas aplicações. O que poderia ser utilizado para reduzir os custos de manutenção, aumentando deste modo a vida útil das peças e componentes em serviço.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHWEITZER, PHILIP A. Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals. Corrosion Engineering Handbook, Second Edition. CRC press, 2006 pp. 158-159.
- [2] CASTRO, G. A. R., TINOCO, L. F. J., MÉNDEZ, J. V. M., VÁZQUEZ, I. A., AMADOR, A. M., GUTIÉRREZ, H. M., AND CAMPOS SILVA, I., "Damage Mechanisms in AISI 304 Borided Steel: Scratch and Daimler-Benz Adhesion Tests," Mater. Res., Vol. 18(6), 2015, pp. 1346-1353.
- [3] WANG, H., SONG, G., AND TANG, G., "Effect of Electropulsing on Surface Mechanical Properties and Microstructure of AISI 304 Stainless Steel During Ultrasonic Surface Rolling Process," Mat. Sci. Eng. A, Vol. 662, 2016, pp. 456-467.
- [4] NOROUZI, E., ATAPOUR, M., SHAMANIAN, M., AND ALLAFCHIAN, A., "Effect of Bonding Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-

4V to AISI 304 Transient Liquid Phase Bonded Joint,” *Mater. Design*, Vol. 99, 2016, pp. 543-551.

[5] CASTELETTI, L. C., NETO LOMBARDI, A., TOTTEN, G. E. “Boriding” in *Encyclopedia of Tribology*, Eds. Q. Jane Wang and Yip-Wah Chung, 2013, Vol. 1, A-C., p. 249-255, Springer Reference, New York, NY, ISBN 978-0-387-92896-8.

[6] MARTINI, C., PALOMBARINI, G., AND CARBUCICCHIO, M. “Mechanism of Thermochemical Growth of Iron Borides on Iron,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, 2004, pp. 933-937.

[7] TREZONA, R. I., AND HUTCHINGS, I. M., “Three-Body Abrasive Wear Testing of Soft Materials,” *Wear*, Vol. 233-235, 1999, pp. 209-221.

[8] ASTM G102 (2010) - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

CHARACTERIZATION OF LAYERS OBTAINED IN LIQUID BORONIZED AISI 304 STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Samples of AISI 304 were boronized in a liquid medium at 950 °C for 2 to 4 hours. Optical microscopy, scanning electron diffraction X-rays, Vickers hardness, microadhesive wear tests (fixed ball) and corrosion tests by potentiodynamic polarization in aqueous solutions of NaCl (3.5 % by weight), NaOH (0.5M) and H₂SO₄ (0.5M) were used to characterize the produced layers. The average thicknesses of layers were about 37 and 49 μm for the treatment times of 2 and 4 hours, respectively. For both conditions of boriding, the FeB and Fe₂B phases were identified in the layers produced and hardness values close to 1800 HV. The boride layers showed a large increase in wear resistance compared to the substrate. For the corrosion in saline medium (NaCl), the boride layers showed corrosion resistance inferior to the substrate, but the layer produced in 4 hours showed the greatest overall potential pitting resistance. Among acid medium (H₂SO₄), both (2 and 4 h) layers presented better corrosion resistance. In basic medium (NaOH), the substrate showed better corrosion resistance.

Key-words: AISI 304, boriding, micro-adhesive wear test, corrosion, potentiodynamic polarization.