

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE METAIS TRATADOS POR BORETAÇÃO A PLASMA UTILIZANDO PASTA SÓLIDA

ROSSINO, L. S.

*Fatec Sorocaba - Processos Metalúrgicos
luciana.rossino@fatec.sp.gov.br*

Study of corrosion resistance of metals treated by plasma boriding using solid paste

Eixo Tecnológico: Controle e Processos Industriais

Resumo

A boretação é um tratamento termoquímico que envolve a difusão de boro na superfície tratada, elevando a resistência ao desgaste e corrosão dos metais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida em diferentes tipos de metais (Ti6Al4V, aço inox AISI 304 e aço SAE 1045) e estudar o efeito do tratamento na resistência à corrosão dos metais tratados. O tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida foi realizado a 650°C por 4 horas com as amostras apoiadas diretamente no eletrodo de tratamento. Realizou-se um tratamento no aço inox AISI 304 apoiado sobre uma cerâmica isolante. Os materiais com e sem tratamento foram caracterizados por metalografia e ensaio de corrosão por polarização cíclica. Observou-se a formação de uma camada quebradiça de maior espessura para a liga Ti6Al4V, com resistência à corrosão ligeiramente superior comparado ao material base. A camada do aço inox AISI 304 sem isolamento apresentou espessura intermediária com resistência à corrosão inferior ao material base, enquanto a camada do aço SAE 1045 apresentou menor espessura, com comportamento corrosivo semelhante ao material sem tratamento. A camada do aço inox AISI 304 tratada com isolamento cerâmico apresentou espessura 40% menor que o mesmo material tratado sem isolamento, com maior resistência à corrosão comparado ao material sem tratamento. Conclui-se que o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida foi eficiente e o tipo de substrato e condições de tratamento influenciam significativamente nas propriedades superficiais dos metais estudados.

Palavras-chave: *polarização cíclica, boro, camada composta, plasma*

Abstract

Boridation is a thermochemical treatment that involves the boron diffusion on the treated surface, increasing the wear and corrosion resistance of metals. The objective of this work is to develop the plasma boriding treatment using solid paste on different types of metals (Ti6Al4V, AISI 304 stainless steel, and SAE 1045 steel) and to study the effect of the treatment on the corrosion resistance of the treated metals. The plasma boriding treatment using solid paste was carried out at 650°C for 4 hours with the samples supported directly on the treatment electrode. A treatment was carried out on AISI 304 stainless steel supported on an insulating ceramic. The treated and untreated materials were characterized by metallography and cyclic polarization corrosion testing. The formation of a thicker brittle layer was observed for the Ti6Al4V alloy, with slightly higher corrosion resistance compared to the base material. The AISI 304 stainless steel layer without insulation had an intermediate thickness with lower corrosion resistance than the base material, while the SAE 1045 steel layer had a lower thickness, with corrosive behavior like the untreated material. The AISI 304 stainless steel layer treated with ceramic insulation was 40% thinner than the same material treated without insulation, with greater corrosion resistance compared to untreated material. It is concluded that the plasma boriding treatment using solid paste was efficient, and the type of substrate and treatment conditions significantly influenced the surface properties of the studied metals.

Key-words: *cyclic polarization, boron, compound layer, plasma*

1. Introdução

A importância de melhorar o desempenho de materiais, aumentar a vida útil, diminuir o desgaste e reduzir impactos ambientais tem inspirado pesquisas em várias áreas da engenharia. Se por um lado há necessidade de desenvolvimento de novos materiais, por outro lado, a

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

inovação de tratamentos de superfícies pode ser uma alternativa viável para atingir tal objetivo em materiais já existentes [1].

A superfície é a área mais exposta a ataques do ambiente principalmente pela corrosão e desgaste, que podem causar enormes problemas de peças em serviço [2]. Assim, há a necessidade de desenvolver tratamentos de superfície que melhorem as propriedades superficiais dos metais, que podem ser conseguidos através da produção de revestimento duros e resistentes, realizados por diferentes técnicas, a fim de incrementar as características e propriedades dos metais em serviço.

Seguindo esta linha, a boretção vem se destacando, sendo realizada para melhorar as propriedades de peças metálicas produzidas tanto por técnicas tradicionais como por métodos recentes como a manufatura aditiva [3]. Especificamente, a boretção corresponde ao tratamento termoquímico realizado em meio rico em boro, o qual difunde para a peça tratada produzindo boreto ao se combinar com o metal base ou seus elementos de liga [1,4]. Estes boretos apresentam alta dureza e comportamento anti-corrosiva, podendo ser aplicado em diversas áreas, inclusive como biomaterial [5].

O tratamento de boretção pode ser realizado na maioria dos metais [6,7] e por vários métodos, incluindo a boretção sólida [8,9] boretção com pasta a plasma [10,11], boretção líquida [12,13], boretção a gás [14–16] e boretção a plasma [16–18].

A boretção utilizando pasta sólida em meio de plasma tem se mostrado uma técnica atraente para a produção de camada de boretos devido a difusão de boro em metais facilitada pela alta energia fornecida pelo plasma. Este processo de boretção apresenta baixo custo de execução em comparação aos demais processos [7]. A boretção com pasta sólida em plasma é realizado geralmente com uma pasta composta por agente de boretção e um ativador, fluxos gasosos envolvendo argônio e nitrogênio, e agente de ligação para a formação de pasta. A temperatura do processo é de 800°C a 1100°C e o aquecimento é principalmente indutivo ou resistivo. Uma camada com mais de 50 µm de espessura pode ser obtido após aquecimento indutivo ou resistivo a 1000 °C por 2 horas [19].

Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar o tratamento de boretção a plasma utilizando pasta sólida em menor temperatura comparado á literatura, estudar o efeito do tratamento na camada formada em três tipos de liga metálica, sendo o aço comum ao carbono SAE 1045, um metal ferroso alta liga (aço inox AISI 304) e uma liga não ferrosa Ti6Al4V, e verificar o efeito do tratamento nas propriedades anti-corrosivas dos metais estudados. Com isto, foi possível verificar se os elementos de liga e tipo de metal estudado tem influência nas características da camada formada dos metais submetidos a tratamento de boretção. Por exemplo, o aço inox é resistente á corrosão, porém quando expostos a alta temperatura podem formar carbonetos de cromo que comprometem as características anti-corrosivas deste material, exigindo algumas especificidades na realização de tratamentos de superfície destes metais. Já o aço SAE 1045 apresenta baixa resistência á corrosão, cujas propriedades podem ser melhoradas com tratamentos de superfície. As ligas de titânio apresentam excelente resistência á corrosão, e os tratamentos de superfície realizados para aumentar a resistência ao desgaste não devem prejudicar o comportamento em corrosão do material.

2. Materiais e métodos

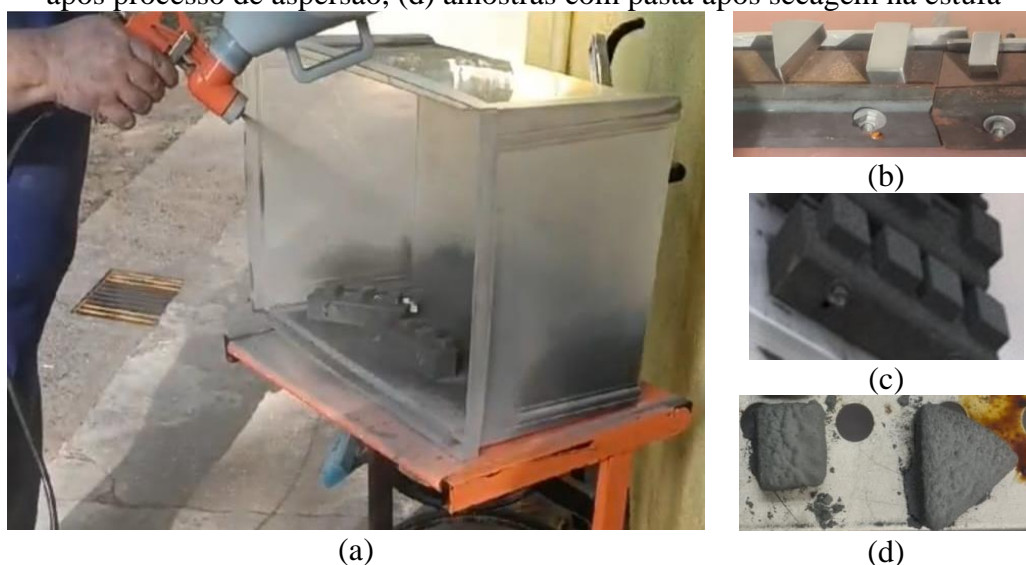
Os materiais de estudo deste trabalho são o aço SAE 1045 (0,43-0,50%pC; 0,30-0,60%pMn; 0,15-0,35 %pSi), aço inox AISI 304 (0,08 %pC max; 2,0 %pMn max; 18-20 %pCr; 8-10,5 %pNi) e Ti6Al4V (3,5-4,5 % pV; 5,5-6,75 %pAl). As amostras polidas, limpas em detergente

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ

e álcool e secas passam pelo processo de deposição e secagem da pasta de boretação sobre a amostra e submetidas a tratamento de superfície.

A pasta composta por 160 g de EKABOR[®], 40 g de tetraborato de sódio e 100 ml de álcool etílico foi aspergida sobre a superfície das amostras utilizando compressor a 50 lb/in² e bocal de 4 mm de abertura. A Fig. 1 mostra o processo de aspersão, as amostras polidas no suporte prontas para a aspersão, as amostras no suporte pós-aspersão e as amostras com a pasta após 20 h de secagem na estufa a 140°C.

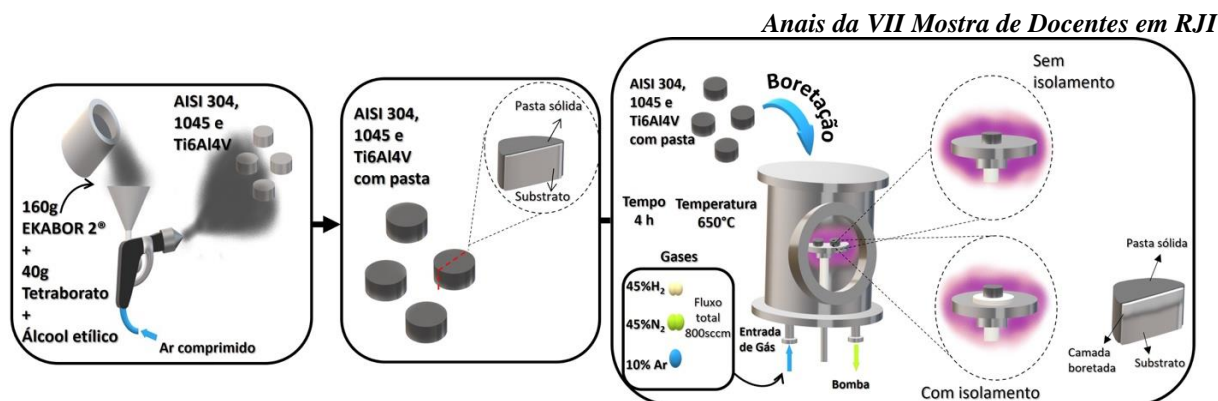
Fig. 1 – Deposição da pasta de boretação sobre as amostras (a) processo de aspersão da pasta, (b) amostras polidas sem pasta posicionadas no suporte para aspersão, (c) amostras após processo de aspersão, (d) amostras com pasta após secagem na estufa



Fonte: própria

Após secagem da pasta, realizou-se o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida em um sistema de tratamento a plasma conforme descrito em [20]. Os tratamentos com o aço SAE 1045, AISI 304 e Ti6Al4V apoiados diretamente no eletrodo de tratamento (prato ou cátodo), ou seja, sem isolamento, foram realizados utilizando 45% de N₂, 45% H₂ e 10% Ar, com fluxo total dos gases de 800 sccm, pressão de 6,5 torr por 4 horas a 650°C. Para o aço inoxidável AISI 304, realizou-se um tratamento com a amostra apoiada sobre uma cerâmica isolante, nas mesmas condições de tratamento realizada nas amostras sem isolamento. A Fig. 2 apresenta um esquema representativo do tratamento a plasma.

Fig 2 – Esquema ilustrativo do tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida



Fonte: própria

Após o tratamento, as amostras foram lixadas em lixa fina para remover o excesso de pasta aderida à superfície da amostra e caracterizou-se os materiais com e sem tratamento por metalografia e ensaio de corrosão por polarização cíclica.

As amostras foram cortadas, embutidas, lixadas, polidas e atacadas para análise das camadas formadas. As análises metalográficas foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada Hitachi modelo 3000 em modo de sinal retroespalhado com 15 kV alocado na UFSCar Campus Sorocaba. Utilizou-se o módulo de análise química semi-quantitativa EDS (*eletronic dispersive spectroscopy*) com detector de sinal de raio-X Bruker modelo Quantasx70 para análise química semi-quantitativa das camadas formadas.

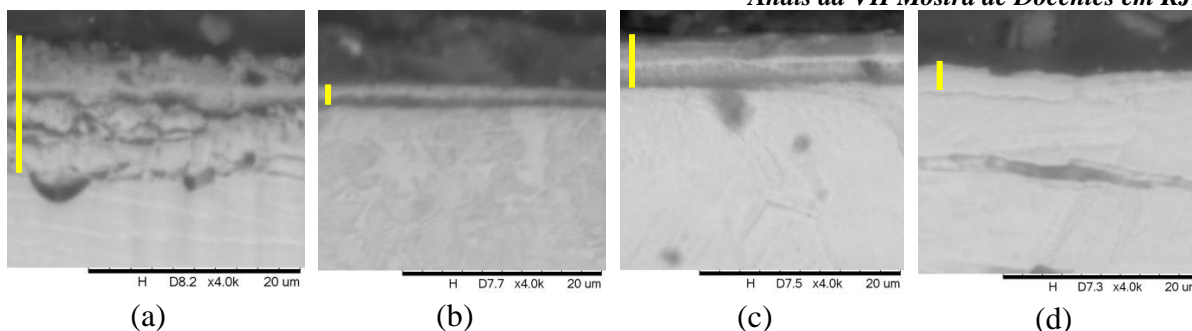
Os ensaios de corrosão foram realizados nos metais com e sem tratamento de superfície em meio eletrolítico de NaCl (3,5 % w/w NaCl) à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ através de curvas de potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential - OCP) e curvas de polarização potenciodinâmica (Potentiodynamic Polarization Curves - PP). Os ensaios de PP foram realizados a partir do potencial de circuito aberto (Eocp), tanto na direção anódica, quanto na catódica, utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB presente no laboratório LaPTEC da Unesp Campus Sorocaba. Para esse ensaio utilizou-se uma célula eletroquímica contendo um único compartimento de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET) constituído do metal de estudo com uma área exposta de $0,8 \text{ cm}^2$, contra – eletrodo (CE) de platina e eletrodo de referência (ER) Ag/AgCl.

3. Resultados e Discussão

A camada formada em cada metal estudado, indicada pela linha amarela, é apresentada na Fig. 3. Observa-se a formação de uma camada de maior espessura, $11,8 \mu\text{m}$, para a liga Ti6Al4V com característica quebradiça e porosa. O aço SAE 1045 apresentou a camada mais fina com espessura de $2,5 \mu\text{m}$. O isolamento do aço inox AISI 304 durante o tratamento influenciou a espessura da camada formada, com $4,6 \mu\text{m}$ para a amostra tratada sem isolamento e $2,8 \mu\text{m}$ para a amostra tratada com isolamento, cujas camadas se apresentam densas e regulares.

Fig. 3 – Camadas obtidas nos metais boretados a plasma com pasta sólida (a) Ti6Al4V, (b) aço SAE 1045, (c) aço inox AISI 304 sem isolamento, (d) aço inox AISI 304 com isolamento

Anais da VII Mostra de Docentes em RJ



Fonte: própria

As camadas obtidas apresentam morfologia plana. Conforme discutido por Casteletti et al. (2013) (21), a morfologia “dente de serra” é característica de camada boretada em aço baixa liga e baixo carbono. Com o aumento da porcentagem dos elementos de liga e/ou carbono, a morfologia da camada se torna plana devido a complexidade de difusão gerada por estes elementos no metal (21,22). Neste caso, além do carbono do substrato, a pasta sólida apresenta alto teor de carbono, o que pode se difundir para o substrato e influenciar na morfologia das camadas produzidas.

Comprova-se a difusão do boro em todos os metais tratados através da maior porcentagem atômica deste elemento na camada produzida nos metais estudados comparado ao substrato, resultado obtido pela análise de EDS via MEV apresentado na Tab. 1.

Tab. 1 – Análise química de B e C encontrados na camada e substrato dos metais estudados.

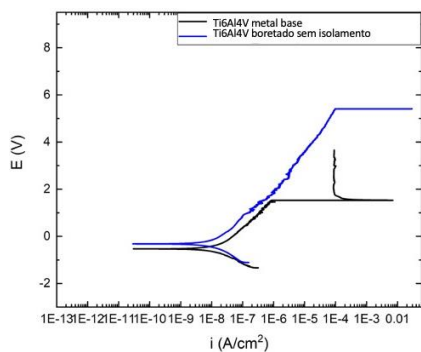
Metal	Substrato		Camada	
	%atB	%atC	%atB	%atC
Ti6Al4V	4,6	13,2	12	50,1
1045	6,2	39,4	19,5	33,2
304 sem isolamento	8,9	14,9	17,6	37,2
304 com isolamento	9,9	22,2	13,6	29,3

Fonte: próprio

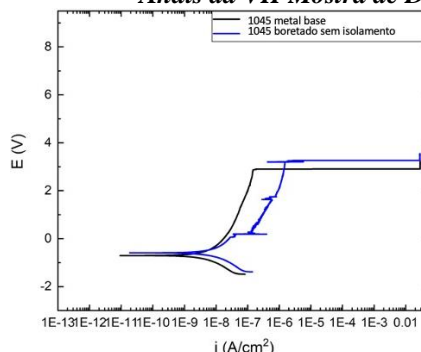
Analisando a Fig. 4, observa-se que a liga Ti6Al4V boretado apresentou comportamento anti-corrosivo ligeiramente superior comparado ao material base, enquanto o aço inox AISI 304 boretado com isolamento apresentou aumento na resistência á corrosão comparado ao metal base. Já o aço SAE 1045 boretado apresentou comportamento corrosivo semelhante ao material sem tratamento, enquanto o aço inox AISI 304 boretado sem isolamento apresentou comportamento anti-corrosivo inferior ao material sem tratamento.

Fig. 4 – Curva de polarização cíclica para os metais com e sem tratamento (a) Ti6Al4V, (b) aço SAE 1045 e (c) aço inox AISI 304

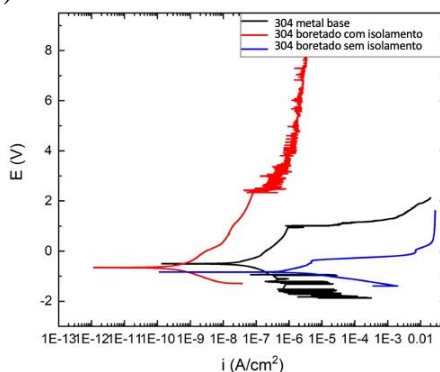
Anais da VII Mostra de Docentes em RJI



(a)



(b)



(c)

Fonte: própria

Conforme comentado por [23], a precipitação de carbonetos de cromo em aços inox ocorrem quando estes são expostos a uma faixa temperatura entre 400°C e 850°C, o que gera empobrecimento de cromo nas regiões vizinhas à formação destes carbonetos, comprometendo a resistência à corrosão destes metais. A formação de nitreto de cromo e boreto de cromo também são observados na camada nitretada ou boretada a altas temperaturas [24–26], o que pode comprometer a resistência à corrosão destes metais [25,26] não somente pelo empobrecimento do cromo nas regiões vizinhas aos precipitados mas também pela geração de par galvânico devido às características das diferentes fases formadas na camada.

A realização do tratamento de boretação a plasma com a amostra apoiada diretamente no eletrodo de tratamento expõe o aço inox à alta temperatura de tratamento, facilitando a precipitação do cromo na camada formada, o que diminuiu a resistência à corrosão deste metal. A utilização da cerâmica como isolante diminuiu a temperatura à qual a amostra é exposta durante o tratamento, o que provavelmente evitou a formação de precipitados com cromo na camada, o que aumentou a resistência à corrosão do aço inox AISI 304 quando tratado nesta condição. Mesmo com a amostra isolada, observou-se a formação da camada composta de boreto devido à alta energia e as espécies ativas do plasma, que interagiram com a amostra mesmo com isolamento. Este resultado pode indicar uma alternativa para realizar tratamentos a altas temperaturas sem prejudicar a resistência à corrosão dos aços inox.

4. Considerações finais

O tratamento de boretação utilizando pasta sólida se mostrou viável e eficaz. Observou-se a formação da camada de boreto em todas as amostras tratadas e que o tipo de substrato influenciou na espessura da camada composta formada. O boro se difundiu com mais eficácia na liga Ti6Al4V formando uma camada mais espessa comparada às ligas ferrosas. Apesar do

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

tratamento ter sido realizado a plasma e em vácuo, a camada produzida na liga Ti6Al4V apresentou porosidade que não comprometeu a resistência á corrosão do material tratado. O cromo e a estrutura CFC presentes no aço inox favoreceram a difusão do boro no aço inox comparado com a estrutura CCC característico do aço SAE 1045. Observou-se que a resistência á corrosão do aço SAE 1045 tratado foi similar ao metal sem tratamento. A boretação a plasma realizada com o aço inox AISI 304 apoiado diretamente no eletrodo de tratamento produziu camadas mais espessas comparada com as amostras tratadas apoiadas sobre a cerâmica isolante, porém a utilização da cerâmica propiciou maior estabilidade ao tratamento e maior resistência á corrosão do metal tratado.

Conclui-se que o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida foi efetivo na produção de camada de boreto dos metais estudados e o tipo de substrato influenciou de forma significativa nas características da camada produzida.

Agradecimentos

Agradeço á CPRJI e CPS pelo apoio á pesquisa.

Referências

- [1]. ATIK, E.; YUNKER, U.; MERIÇ, C. The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. **Tribol Int**, v. 36, n. 3, p. 155-161, 2003.
- [2]. ERDOGAN, A. Boriding Temperature Effect on Micro-Abrasion Wear Resistance of Borided Tool Steel. **J Tribol**, v. 141, n. 12, p. 121702-1-121702-7, 2019.
- [3]. SONG, J. et al. Effects of boronizing treatment on microstructural development and mechanical properties of additively manufactured TC4 titanium alloys. **J Iron Steel Res Int**, v. 26, n. 3, p. 329-334, 2019.
- [4]. CABEO, E. R. et al. Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge. **Surf Coatings Technol**. v. 116-119, p. 229-233, 1999.
- [5]. UZUN, Y. et al. Effect of boronizing on the structural, mechanical and tribological properties of CoCrW dental alloy produced by selective laser melting. **Ind Lubr Tribol**, v. 71, n. 3, p. 348-356, 2019.
- [6]. HUNGER, H. J.; TRUTE, G. Boronizing to produce wear-resistant surface layers. **Heat Treat Met**, v. 21, n. 2, p. 31-39, 1994.
- [7]. KRASTEVA, D. Improvement of Corrosion Resistance of Steels by Surface Modification. In: Guduru, R. K. and Mohanty, P. S., **Corrosion Resistance**. London: InTech, 2012. p. 295-316.
- [8]. KUL, M. et al. Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel. **Mater Lett**. v. 279, p.128510-1-128510-4 2020.
- [9]. TRIANI, R. M. et al. Production and Characterization of Boride and Carbide Layers on AISI 15B30 Steel. **J Mater Eng Perform**, v. 29, n. 6, p. 3534-3541, 2020.
- [10]. GUNES, I.; ULKER, S.; TAKTAK, S. Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures. **Prot Met Phys Chem Surfaces**. v. 49, n. 5, p. 567-573, 2013.
- [11]. YOON, J.; JEE, Y.; LEE, S. Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304. **Surf Coatings Technol**. v. 112, n. 1-3, p. 71-75, 1999.
- [12]. KEDDAM, M. et al. Liquid Boriding of Cp-Ti and Ti6Al4V Alloy: Characterization of Boride Layers

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

and Tribological Properties. **Surf Eng Appl Electrochem**, v. 56, n. 3, p. 348-357, 2020.

[13]. SIMONENKO, A. N.; SHESTAKOV, V. A.; POBOINYA, V. N. Liquid boriding in induction salt baths. **Met Sci Heat Treat**, v. 24, n. 5, p. 360-361, 1982.

[14]. KULKA, M.; MAKUCH, N.; PIASECKI, A. Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced by gas boriding of Armco iron. **Surf Coatings Technol**, v. 325, p. 515-532, 2017.

[15]. NASS, K. C. F. **Produção e caracterização de filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) depositados por plasma à partir de precursores líquidos sobre liga de titânio (Ti-6Al-4V)**. 2015. 79p. Mestrado - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2015.

[16]. MAKUCH, N.; KULKA, M., PACZKOWSKA, M. Nanomechanical properties of gas-borided layer produced on Nimonic 80A-alloy. **Ceram Int**, v. 43, n. 11, p. 8255-8261, 2017.

[17]. MAKUCH, N.; DZIARSKI, P. Importance of trimethyl borate temperature used during gas boriding for microstructure, nanomechanical properties and residual stresses distribution on the cross-section of the produced layer. **Surf Coatings Technol**, v. 405, n. 1, p. 126508, 2021.

[18]. BARTSCH, K.; LEONHARDT, A. Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes. **Surf Coatings Technol**, v. 116-119, p. 386-390, 1999.

[19]. GUNES, I.; ULKER, S.; TAKTAK, S. Plasma paste boronizing of AISI 8620, 52100 and 440C steels. **Mater Des**, v. 32, n. 4, p. 2380-2386, 2011.

[20]. CRUZ, D. et al. Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Rev Bras Apl Vácuo**, v. 37, n. 3, p.102-113, 2019.

[21]. CASTELETTI, L. C.; LOMBARDI, A. N.; TOTTEN, G. E. Encyclopedia of Tribology. In: Wang, Q. J. and Chung Y-W., **Boriding**. Boston: Springer, p. 249-255, 2013.

[22]. YUSUF, K.; AHMET, Y. Investigation of Wear Behavior of Borided Materials Produced by the Powder Metallurgy Method in Different Compositions. **Prot Met Phys Chem Surfaces**, v. 57, n. 4, p. 771-778, 2021.

[23]. ZANETIC, S. T.; ALONSO, N. F. Determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos pelo método DL-EPR. **Bol Técnico da Fac Tecnol São Paulo**, v. 10, p. 107-114, 2001.

[24]. KAYALI, Y. Investigation of the diffusion kinetics of borided stainless steels. **Phys Met Metallogr**, v. 114, n. 12, p. 1061-1068, 2013.

[25]. SHEN, H.; WANG, L.; SUN, J. Characteristics and properties of Cr N compound layer produced by plasma nitriding of Cr-electroplated of AISI 304 stainless steel. **Surf Coatings Technol**, v. 385, p. 125450, 2020.

[26]. ARAÚJO JUNIOR, E. et al. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels. **J Mater Res Technol**, v. 8, n. 2, p. 2180-2191, 2019.