

CARACTERIZAÇÃO DO AÇO AISI 4140 SUBMETIDO AO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE BORETAÇÃO COMO SUBSTITUTO DO REVESTIMENTO DE NÍQUEL QUÍMICO

Steffen Alexandre da Costa Aichholz, ste.aichholz@hotmail.com¹

Ricardo Diego Torres, ricardo.torres@pucpr.br¹

Michelle Sostag Meruvia, meruvia@fisica.ufpr.br¹

Paulo César Soares Junior, pa.soares@pucpr.br¹

Andressa Damião de Almeida, andressa-damiao@hotmail.com¹

¹Pontifícia Universidade Católica, PUC-PR, Rua Imaculada Conceição, 1155 CEP 80215-901, Curitiba, PR - Brasil

Resumo: Um dos desafios impostos pela exploração do pré-sal é o desenvolvimento de novos materiais que suportem as condições adversas em águas ultraprofundas. As bacias brasileiras estão entre os ambientes mais agressivos do mundo para ação de agentes corrosivos nos equipamentos de produção de óleo e gás, em função de suas diferentes temperaturas, pressões e profundidades. Na indústria de petróleo e gás, as válvulas e flanges são fabricados em aço AISI 4140. Para melhorar as propriedades de corrosão do aço AISI 4140 aplica-se um revestimento de níquel químico sobre sua superfície. O revestimento de níquel químico é amplamente utilizado por apresentar uniformidade na espessura de recobrimento, boa resistência à abrasão, erosão e excelente resistência à corrosão. Mas para que ocorra a interdifusão e cristalização do revestimento de níquel químico (NiP), é necessário um pós-tratamento térmico que causa o amolecimento do aço. Tendo em vista que o pós-tratamento causa a diminuição das propriedades mecânicas do aço, esse trabalho teve como objetivo produzir uma camada boretada monofásica sobre o aço AISI 4140 utilizando o processo de boretação termoquímica em meio sólido e realizar a caracterização dessa camada como substituto do revestimento de níquel químico. As características microestruturais e químicas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). Através da Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal foi possível observar uma camada boretada com espessura uniforme de 23,86 μm . Os resultados dos difratogramas das amostras boretadas, revelaram a presença de uma fase de boreto ferro (Fe_2B). Pode-se concluir que a partir do controle dos parâmetros do processo de boretação é possível produzir camadas boretadas com espessura uniforme e com composição definida, características similares a da deposição autocatalítica do níquel.

Palavras-chave: Boretação Termoquímica, AISI 4140, Caracterização, Níquel Químico

1. INTRODUÇÃO

Os equipamentos da indústria de petróleo e gás estão expostos a condições adversas durante seu funcionamento. Para que os equipamentos mantenham sua integridade física e atendam os níveis de resistência requeridos pelos códigos API (American Petroleum Institute), é necessário o desenvolvimento de materiais e estratégias de proteção para esses equipamentos.

Quando se desenvolve materiais e estratégias de proteção para esses equipamentos deve-se levar em conta também o fator econômico, devido a alta competitividade nesse setor industrial. Atualmente o aço AISI 4140 está entre os aços mais utilizados na indústria de petróleo, onde há necessidade de alta resistência, como em flanges, válvulas castelo, corpos pressurizados, pistões de operação, entre outras (Lima, 2006). Além de ser um aço de fácil tratamento térmico, economicamente acessível e possuir bastante disponibilidade no mercado.

Para melhorar as propriedades do aço AISI 4140, ele é aplicado na condição temperado e revenido. Em campo esse material é exposto a água do mar, H_2S , CO_2 , areia, lama, entre outros elementos altamente corrosivos e abrasivos. Para proteger o aço é utilizado um revestimento de níquel químico. O revestimento de níquel químico (NiP) é amplamente utilizado por apresentar uniformidade na espessura de recobrimento, boa resistência à abrasão, erosão e excelente resistência à corrosão (Mainier, 2013). O revestimento de níquel químico precisa passar por um tratamento térmico para que ocorra a cristalização e a interdifusão do revestimento, esse tratamento causa o amolecimento do aço.

Um possível substituto para o revestimento de NiP é a proteção do aço a partir da boretação. A boretação é um processo termoquímico no qual átomos de boro se difundem para o interior da matriz metálica, formando uma camada com elevada dureza superficial (1400 a 1800HV_{0,1}) (Sen, 2005). Vários trabalhos mostram que esse processo tem grande potencial para aplicações onde há necessidade de resistência ao desgaste e proteção à corrosão (Campos, 2006; Campos-Silva, 2010; Kayali, 2010; Tabur, 2009 e Ulutan, 2010).

Apesar da boretação ter grande potencial de aplicação na área de extração de petróleo, ainda existem alguns desafios. Um deles é o controle dos parâmetros de boretação (tempo, temperatura e agente boretante) durante o

processo, que influenciam diretamente a formação das camadas de boretos de ferro, a espessura e a uniformidade da camada formada.

Este trabalho teve como objetivo produzir uma camada boretada monofásica sobre o aço AISI 4140 utilizando o processo de boretção termoquímica em meio sólido e avaliar as características microestruturais e químicas da camada boretada e compara-las com as do revestimento de níquel químico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para fazer um comparativo eficaz entre as duas estratégias de proteção à corrosão, foi feito um controle dos parâmetros do processo de boretção e do processo de deposição autocatalítica do níquel, para se obter camadas com composição definida e com espessura similar e uniforme. Para manter a conformidade entre os processos, os tratamentos térmicos seguiram a mesma metodologia, sendo realizados em temperaturas semelhantes, mas sem prejudicar as propriedades de cada processo. A otimização do processo de boretção, para que formasse uma camada com espessura e composição desejada, foi feita durante vários processos de boretção, onde se alterou o tempo, temperatura e resfriamento, até serem obtidos os parâmetros ideais do processo de boretção, que estão descritos na Seção 2.1. A Deposição do revestimento de níquel químico foi baseada em trabalhos já existentes (Neiva, 2006 e Song e Yu, 2002).

Para desenvolver este trabalho foram utilizadas amostras cilíndricas com 10 mm de comprimento e 25,4 mm de diâmetro, usinadas a partir de uma barra de aço AISI 4140, cuja composição química é apresentada na Tab. (1).

Tabela 1. Composição química do aço AISI 4140 (Gerdau).

% C	% Mn	% Si	% Cr	% Mo	% P	% S
0,40	0,84	0,23	1,04	0,17	0,018	0,027

Para caracterizar a superfície e a seção transversal da camada boretada e do revestimento de NiP, as amostras foram cortadas usando uma cortadeira modelo Struers Discotrom-2 e foram preparadas utilizando técnicas metalográficas convencionais, mas sem ataque químico após o polimento final. As características microestruturais e químicas da seção transversal e a topografia da superfície foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - TESCAN-VEGA3) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A identificação das fases presentes foi avaliada por Difração de Raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando com radiação de cobre (Cu-K α). Os difratogramas foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,5°/min e ângulo de varredura (2 θ) de 10 a 100°. A identificação dos picos de difração foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

2.1. Tratamento Termoquímico de Boretção

As superfícies superior e inferior das amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 500 e em seguida lavadas em água corrente. A boretção termoquímica foi realizada utilizando um agente boretante comercial, Ekabor® 1-V2, em forma de pó. As amostras foram posicionadas dentro de um cadinho de aço inox, conforme Fig. (1). A boretção foi executada a 900°C durante 45 min e após a boretção o cadinho foi aberto e as amostras foram retiradas e resfriadas ao ar.

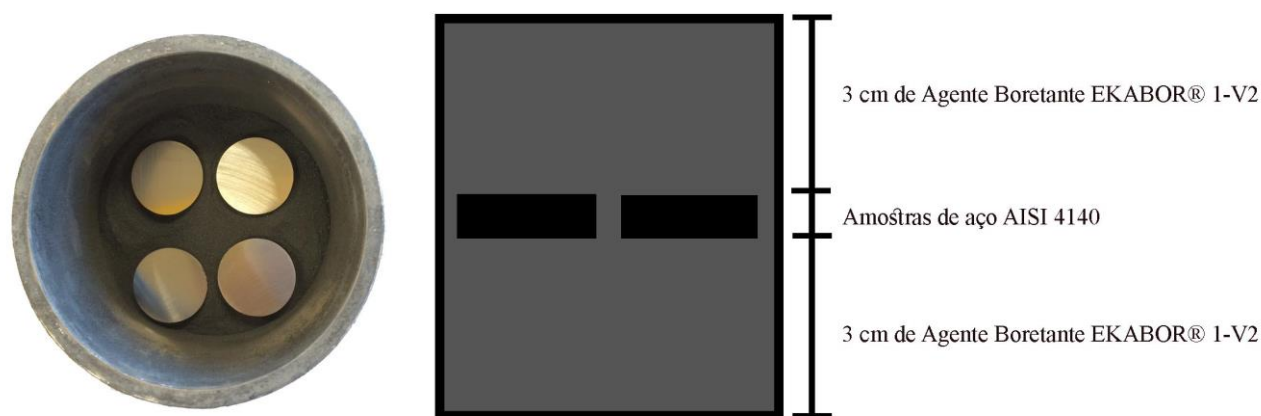


Figura 1. Esquema do arranjo das amostras dentro do cadinho para boretção.

2.2. Revestimento Níquel Químico

As superfícies superior e inferior das amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 500 e em seguida foram limpas em banho ultrassônico por 10 min com álcool etílico e por 10 min com acetona. Na sequência as amostras foram mergulhadas durante 2h em um banho aquecido a $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com pH mantido a $4,8 \pm 0,1$ e com composição conforme Tab. (2).

Tabela 2. Composição do banho de NiP (Neiva, 2006).

Composição do banho	
Componente	Concentração
Sulfato de Níquel (g/L)	34
Hipofosfito de Sódio (g/L)	35
Ácido Málico (g/L)	35
Ácido Succínico (g/L)	10
Hidróxido de Amônio (ml)	50
Tiouréia (g/L)	0,001

2.3. Tratamentos Térmicos

Após a boretção as amostras foram submetidas ao processo de têmpera e revenimento. A têmpera ocorreu a 850°C durante 1h e resfriamento em óleo. Em seguida foi feito o revenimento a uma temperatura de 600°C , durante 1h e resfriamento ao ar.

As amostras que foram revestidas com NiP, foram previamente temperadas a 850°C , durante 1h e resfriadas em óleo para então o NiP ser depositado sobre sua superfície. Após a deposição do níquel químico os corpos de prova passaram por um pós-tratamento, onde as amostras foram mantidas a 600°C durante 4h, para que ocorresse a cristalização e a interdifusão do revestimento. O pós-tratamento também aumenta a dureza, a resistência à abrasão, a adesão e a resistência à corrosão do revestimento. (ISO 4527, 2003, Sahoo, 2011; León, 2010; Rabizadeh, 2010; Sribalaji, 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A topografia da superfície da amostra boretada é apresentada na Fig. (2a). Pode-se verificar que a superfície da amostra boretada apresenta uma camada uniforme, com baixa porosidade e ausência de trincas. Na Fig. (2b) pode-se observar a superfície da amostra revestida com NiP, sem trincas, mas com alta porosidade.

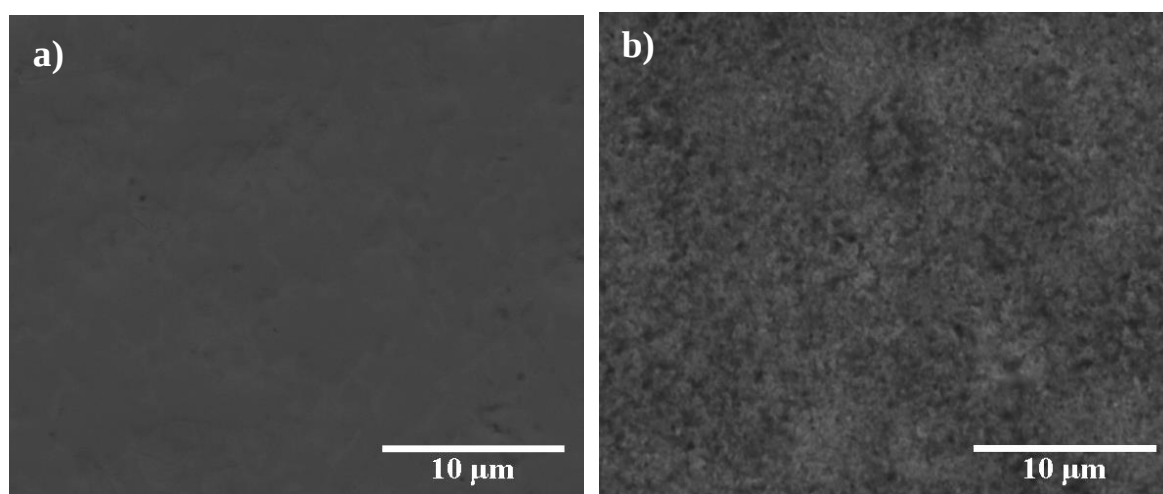


Figura 2. (a) À esquerda, superfície da amostra boretada. (b) À direita, superfície da amostra revestida com NiP.

Os Difratogramas de Raios-X normalmente revelam a presença de duas fases de boreto ferro (FeB e Fe_2B) em amostras submetidas ao processo de boretção (Jain, 2002; Tabur, 2009 e Uslu, 2007). A presença de uma camada com duas fases não é desejável para aplicações industriais, pois cada camada possui propriedades muito diferentes. Na

Tabela (3) são apresentadas algumas dessas propriedades das fases Fe_2B e FeB . A propriedade que mais afeta a interface dessas duas fases é o coeficiente de expansão volumétrica. A diferença entre os coeficientes de expansão volumétrica facilita a formação e propagação de trincas na interface das fases.

Tabela 3. Propriedades das fases Fe_2B e FeB (ASM INTERNATIONAL, 1991).

Propriedades	Fe_2B	FeB
Microdureza (GPa)	18-20	19-21
Módulo de elasticidade (GPa)	285-295	590
Densidade (g/cm^3)	7,43	6,75
Estrutura Cristalina	Tetragonal de corpo centrado	Ortorrômica
Parâmetros de rede	$a = 5,078 \text{ \AA}$ e $c = 4,249 \text{ \AA}$.	$a = 4,053 \text{ \AA}$, $b = 5,495 \text{ \AA}$ e $c = 2,946 \text{ \AA}$
Coef. de expansão volumétrica	$5,1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$23 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

A presença de apenas uma fase de boreto de ferro (Fe_2B) pode ser constatada a partir do difratograma da superfície da amostra boretada apresentado na Fig. (3). Esse resultado foi obtido através do controle do tempo de boretação e da taxa de resfriamento do processo de boretação.

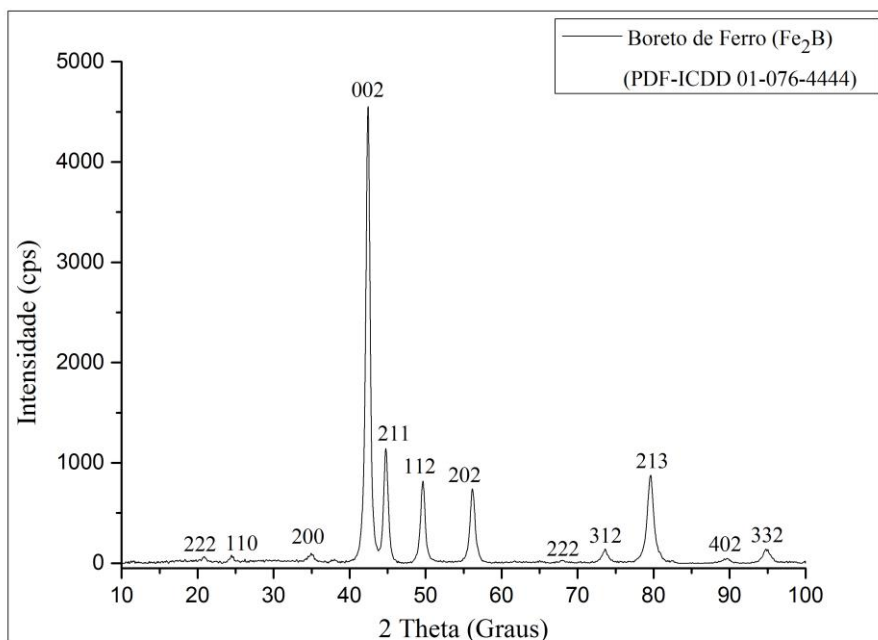


Figura 3. Difratograma da amostra boretada.

Nos resultados dos ensaios do DRX da amostra revestida com Ni_3P , na Fig. (4), pode-se identificar picos de difração bem definidos da fase de Ni_3P , NiO e Ni indicando que o pós-tratamento induziu a cristalização e a precipitação do intermetálico Ni_3P do revestimento, pois de acordo com a literatura, revestimentos que foram depositados usando os mesmos parâmetros desse trabalho, mas sem o pós-tratamento térmico, apresentaram picos de difração largos, característicos de materiais amorfos (Song e Yu, 2002).

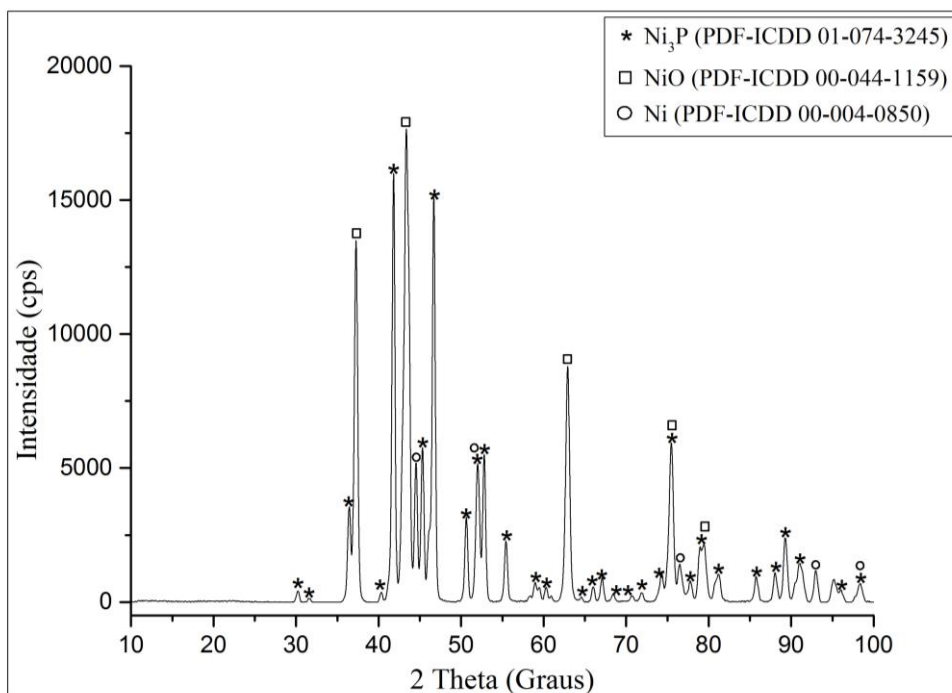


Figura 4. Difratoograma da amostra revestida com NiP.

Na seção transversal, Fig. (5a), a camada boretada exibe uma morfologia de dente de serra com espessura média de $23,86\mu\text{m} \pm 1,38\mu\text{m}$. A espessura final foi menor que a esperada ($30\mu\text{m}$). Essa diferença se deve ao lixamento das amostras após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, executado para a remoção de impurezas provenientes do resfriamento em óleo. Foi observada uma camada uniforme de boreto de ferro em toda extensão da seção transversal. Na Fig. (5b) verifica-se a seção transversal da amostra revestida com NiP, com espessura média de $30,75\mu\text{m} \pm 0,26\mu\text{m}$. Nota-se que espessura da camada de NiP tem um desvio padrão menor que a camada boretada, mostrando um bom controle dimensional da deposição autocatalítica do níquel, sendo esse um dos pontos fortes desse processo de deposição, até mesmo quando um objeto possui uma geometria irregular é possível fazer a deposição de uma camada com espessura uniforme. Também pode ser observado na Fig. (5b) a camada de interdifusão entre o revestimento e substrato.

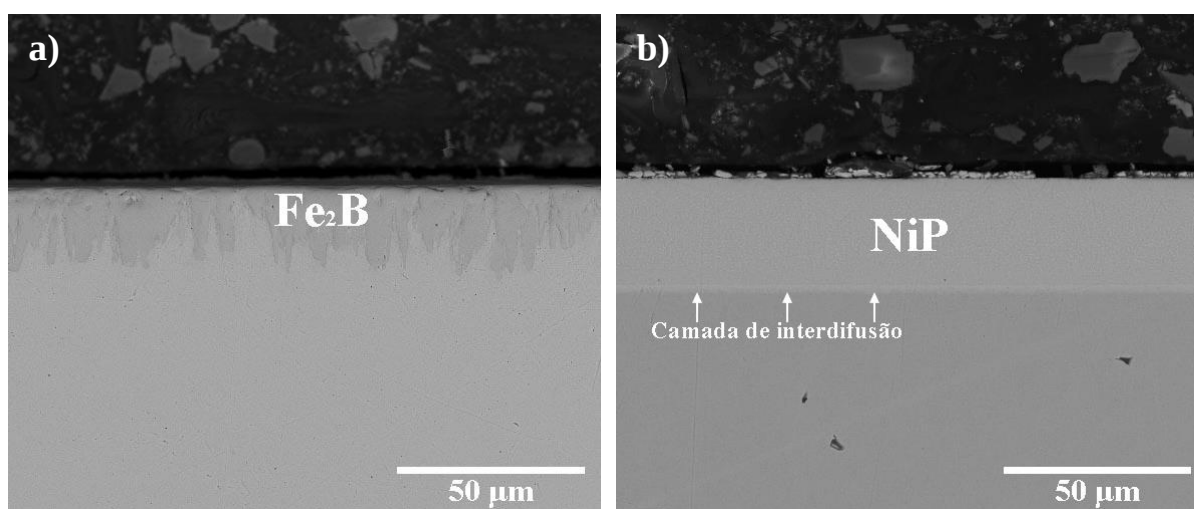


Figura 5. (a) À esquerda, seção transversal da amostra boretada. (b) À direita, seção transversal da amostra revestida com NiP.

A partir da análise química semi quantitativa obtida via EDS, percebe-se no escaneamento em linha na Fig. (6) que no início do revestimento existe uma região onde Ni e O coexistem, formando uma camada de óxido de níquel. Apesar dessa camada apenas ter uma espessura de aproximadamente $2\mu\text{m}$, ela é fundamental na proteção à corrosão. Outro

aspecto importante do revestimento autocatalítico de níquel fósforo é a formação da camada de interdifusão, essa camada ocorre entre o níquel do revestimento e o ferro do substrato. Conforme Parker, 1981 e Beer, 1983 essa camada é bastante resistente e melhora a adesão do revestimento. Como pode-se observar na Fig. (6) essa camada tem de 2 a 3 μm .

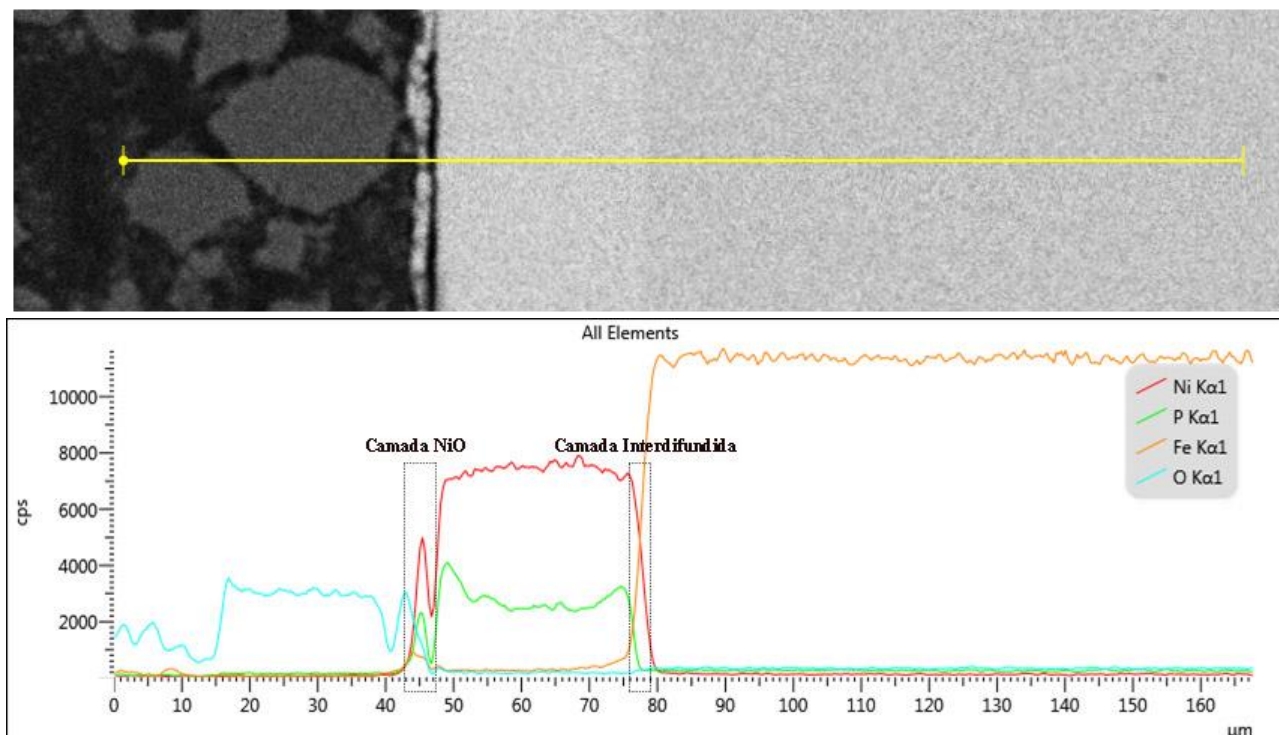


Figura 6. Escaneamento em linha da concentração dos elementos presentes na seção transversal da amostra revestida com NiP.

4. CONCLUSÕES

Com o processo de boretação termoquímica em meio sólido, com Ekabor® 1-V2, a 900°C por 45min sobre o aço AISI 4140, obteve-se camadas boretadas contendo apenas a fase de boreto de ferro (Fe_2B) com espessura uniforme de $23,86\mu\text{m} \pm 1,38\mu\text{m}$, com morfologia superficial sem trincas e com baixa porosidade. A partir dos resultados obtidos conclui-se que o processo de boretação termoquímica tem potencial como substituto do revestimento de níquel químico. Trabalhos futuros envolverão a avaliação comparativa da resistência ao desgaste e corrosão das camadas boretadas em relação ao revestimento de níquel químico.

5. AGRADECIMENTOS

À PUCPR pelo incentivo à prática de pesquisa no meio acadêmico.

6. REFERÊNCIAS

- Beer, C.F., 1983, "The effect of heat treatment on the corrosion resistance of electroless-phosphorus deposits", in: ELECTROLESS NICKEL CONFERENCE, Cincinnati, EUA.
- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R., & Martinez, J., 2006, "Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process", Surface and Coatings Technology, Vol. 201(6), pp. 2438-2442.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., López-Perrusquia, N., Meneses-Amador, A., Escobar-Galindo, R., & Martinez-Trinidad, J., 2010, "Characterization of AISI 4140 borided steels", Applied surface science, Vol. 256(8), pp. 2372-2379.
- Handbook, A. S. M., 1991, "Vol. 4: Heat Treating", ASM International, Ohio, USA.
- ISO - International Organization for Standardization, 2003, "ISO 4527: Metallic coatings: autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings: specification and test methods", Geneva, Switzerland.

- Jain, V., & Sundararajan, G., 2002, "Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 149(1), pp. 21-26.
- Kayali, Y., Büyüksağış, A., & Yalçın, Y., 2010, "Corrosion behavior of boro-tempered ductile iron", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 46(3), pp. 345-349.
- León, C., García-Ochoa, E., García-Guerra, J., & Gonzalez-Sanchez, J., 2010, "Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ coatings in artificial seawater", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205(7), pp. 2425-2431.
- Lima, F. B., 2006, "Microestrutura e Tenacidade de Aços Baixa Liga Tipo 41XX-Uma Abordagem Quantitativa", Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Mainier, F. B., Fonseca, M. P. C., Tavares, S. S., & Pardal, J. M., 2013, "Quality of Electroless Ni-P (Nickel-Phosphorus) Coatings Applied in Oil Production Equipment with Salinity", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Vol. 1(06), pp. 1.
- Neiva, E. G. D., Moura, C. W., Silva, W. S., Branco, J. R. T., de Minas Gerais-CETEC, C. T., & da Silveira, A. J. C., 2006, "Avaliação da resistência á microabrasão de recobrimentos químicos de Ni-P E Ni-P/Al₂O₃", in: 17º CBECIMat, Foz do Iguaçu, Brazil.
- Parker, K., 1981, "Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits", *Plating and Surface Finishing*, Vol. 68(12), pp. 71-77.
- Rabizadeh, T., Allahkaram, S. R., & Zarebidaki, A., 2010, "An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings", *Materials & Design*, Vol. 31(7), pp. 3174-3179.
- Sahoo, P. and Das, S. K., 2011, "Tribology of electroless nickel coatings – A review", *Materials & Design*, Vol. 32(4), pp. 1760-1775.
- Sen, S., Sen, U., & Bindal, C., 2005, "The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel", *Vacuum*, Vol. 77(2), pp. 195-202.
- Song, J. Y., & Yu, J., 2002, "Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films", *Thin Solid Films*, Vol. 415(1), pp. 167-172.
- Sribalaji, M., Arunkumar, P., Babu, K. S., & Keshri, A. K., 2015, "Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 355, pp. 112-120.
- Tabur, M., Izciler, M., Gul, F., & Karacan, I., 2009, "Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel", *Wear*, Vol. 266(11), pp. 1106-1112.
- Ulutan, M., Celik, O. N., Gasan, H., & Er, U., 2010, "Effect of different surface treatment methods on the friction and wear behavior of AISI 4140 steel", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26(3), pp. 251-257.
- Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Ozdemir, O., & Bindal, C., 2007, "Evaluation of borides formed on AISI P20 steel", *Materials & design*, Vol. 28(1), pp. 55-61.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CHARACTERIZATION OF BORONIZED AISI 4140 STEEL AS A SUBSTITUTE OF ELECTROLESS NICKEL PLATING

Steffen Alexandre da Costa Aichholz, ste.aichholz@hotmail.com¹

Ricardo Diego Torres, ricardo.torres@pucpr.br¹

Michelle Sostag Meruvia, meruvia@fisica.ufpr.br¹

Paulo César Soares Junior, pa.soares@pucpr.br¹

Andressa Damião de Almeida, andressa-damiao@hotmail.com¹

¹Pontifícia Universidade Católica, PUC-PR, Rua Imaculada Conceição, 1155 CEP 80215-901, Curitiba, PR - Brasil

Abstract: One of the challenges posed by the pre-salt exploration is the development of new materials to withstand adverse conditions in ultra-deep waters. The Brazilian basins are among the most aggressive environments in the world for the action of corrosive agents in oil and gas production equipment, due to their different temperatures, pressures and depths. In the oil and gas industry, the valves and flanges are made of AISI 4140 steel. To improve the corrosion properties, the AISI 4140 undergoes a electroless nickel plating process. The electroless nickel plating process is widely used because it exhibits uniformity in coating thickness, good abrasion and erosion resistance and excellent corrosion resistance. However, in the electroless nickel plating process, the steel needs to undergo a subsequent heat treatment so that the interdiffusion and crystallization of the coating occurs, but this heat treatment causes the steel to soften. Considering that the heat treatment causes a decrease in the mechanical properties of the steel, this work had the objective of producing a single-phase boride layer on AISI 4140 steel using the solid-state thermochemical boriding process and perform the characterization of this layer as a substitute for the electroless nickel plating process. The microstructural and chemical characteristics were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). Through Scanning Electron Microscopy of the cross section it was possible to observe a layer of boron with a uniform thickness of 23,86 μ m. The results of the diffractograms of the boron samples show the presence of one iron boride phase (Fe_2B). It can be concluded that it is possible to produce boron layers with uniform thickness and with a defined composition, similar characteristics of those found in the electroless nickel plating process.

Keywords: Thermochemical Boriding, AISI 4140, Characterization, Electroless Nickel Plating