



13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

COTEQ2015 - 221

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO UNS S32760 BORETADO

Cesar R. K. Santaella¹, Marina F. Pillis²

Copyright 2015, ABENDI, ABRACO, ABCM e IBP.

Trabalho apresentado durante a 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

SINOPSE

A boretação é um processo termoquímico de difusão do elemento químico boro em um substrato metálico, que produz camadas de boretos extremamente duras na superfície do material, resultando em elevada resistência ao desgaste abrasivo. Essas camadas de boretos alteram localmente a composição química do material, influenciando diretamente a resistência à corrosão. Neste trabalho foi investigada a resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32760 após boretação, por meio do ensaio de corrosão acelerada segundo a norma ASTM G48 e por análises de metalografia e espectrometria de fluorescência de raios X. Os resultados de resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32760 boretado revelaram-se inferiores ao material não boretado, como evidenciado pelo surgimento de corrosão por pites no ensaio de corrosão acelerada. Este fato parece estar associado à redução do teor de cromo na superfície, como mostraram análises de espectrometria de fluorescência de raios-X realizadas na superfície da amostra.

¹ Mestre, Engenheiro Mecânico – Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda, IPEN

² Doutora, Engenheira Metalurgista – IPEN

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética global tem aumentado de maneira significativa desde meados do século XX e as projeções indicam a continuidade dessa tendência para as próximas décadas. Entretanto, com o cumprimento dos diversos acordos globais de limitação de emissões de CO₂, surgem projeções para 2035 que indicam uma estabilização da produção de energia a partir de óleo e gás em níveis pouco acima dos atuais (1).

Essa demanda de óleo e gás das próximas décadas, com o progressivo esgotamento dos campos de produção de petróleo de mais fácil acesso atualmente em exploração, será suprida pela produção em áreas consideradas anteriormente menos atrativas, como por exemplo, nas águas ultra-profundas da plataforma continental brasileira (pré-sal), nas águas geladas do mar de Behring (2,3), ou nas rochas betuminosas das planícies do meio oeste americano (4,5).

Essa nova “fronteira” de exploração de petróleo tem em comum a exposição dos equipamentos de exploração a cloretos e ácidos diversos, como o sulfúrico e o acético (6-8).

Diversas normas de ampla aceitação na indústria de óleo e gás como API, ASTM e NACE (9) estabelecem os requisitos específicos de resistência à corrosão dos materiais metálicos mais empregados, como os aços inoxidáveis austeníticos, dúplex, superdúplex e as ligas de cobre, de níquel e de titânio. Entretanto, a resistência à corrosão, em muitos casos, tem se mostrado insatisfatória (6,8), o que despertou o interesse para revestimentos e camadas superficiais anticorrosivas, como filmes finos de tântalo (10) ou de camadas termodifundidas de boretos (11).

A boretação é um processo termoquímico pouco difundido na indústria, principalmente quando comparado com o largo emprego dos demais processos de endurecimento superficial por difusão no estado sólido, como a nitretação. Historicamente, tal situação se deve ao fato de que a boretação produz camadas endurecidas pouco espessas, embora de elevada dureza, limitadas pela baixa velocidade de difusão do boro nos metais. Essa difusão do boro a partir da superfície altera localmente a composição química do material, com influência direta na sua resistência à corrosão (12). A crescente utilização de metais e ligas especiais na indústria de óleo e gás, entretanto, tem renovado o interesse por este processo, uma vez que a boretação é praticamente a única alternativa viável de endurecimento por tratamento termoquímico de uma ampla variedade de metais (13).

A boretação é realizada, usualmente, entre 900 e 1050°C em meios boretantes diversos, como granulados, banhos de sais e gases (14). Recentemente, novos processos foram desenvolvidos, como boretação a plasma (15), boretação a laser (16) e boretação superplástica (17). Entretanto, a boretação em granulados e a boretação a gás ainda continuam como as técnicas mais empregadas na indústria. Em todos esses processos, para um dado substrato, a espessura e a morfologia da camada boretada são controladas pela oferta de boro do meio boretante, pela temperatura empregada e pelo tempo de tratamento (18). Em aços baixo-carbono, por exemplo, encontram-se usualmente boretos de ferro FeB e Fe₂B, e em aços inoxidáveis, além desses boretos de ferro, encontram-se boretos de cromo CrB, e níquel NiB (19).

A resistência à corrosão dessas camadas de boretos em diferentes meios ácidos foi estudada por diversos autores (20-23) e os resultados obtidos sugerem que a resistência à corrosão é influenciada pela morfologia da camada, ou seja, pelo tipo de boretos formados, bem como pela redução do teor de cromo disponível na superfície (24).

Neste trabalho foi investigada a resistência à corrosão do aço inoxidável superdúplex UNS S32760 após boretação, através do ensaio de corrosão acelerada segundo a norma ASTM G48 e por análises de metalografia e espectrometria de fluorescência de raios-X.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais utilizados

Foi utilizado neste trabalho o aço inoxidável superdúplex UNS S32760, cuja composição química está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição Química do aço UNS S32760

Composição Nominal (% peso)					
C	Mn	Si	P	S	
0,013	0,57	0,35	0,020	0,0022	
Cr	Ni	Mo	Cu	W	N
25,05	7,31	3,52	0,579	0,585	0,239

2.2 Processo de boretação

Foram utilizados na boretação corpos-de-prova retirados de uma barra forjada, laminada e solubilizada a 1393 K. Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões 5x15x50 mm, lixados em lixas d'água de carbetto de silício até grana 600 e polidos com pasta de diamante até 1 µm em todas as faces.

O processo de boretação foi realizado sob atmosfera de argônio e os corpos-de-prova imersos em uma mistura de B₄C, KBF₄ e SiC (12). A temperatura utilizada foi de 1323 K e o tempo de 4 horas.

2.3 Análises realizadas

Após a boretação, a amostra foi analisada por fluorescência de raios-X em equipamento Shimadzu EDX 720, com 15 kV para Na-Si e 50 kV para Ti-U, tubo de raios-X com alvo de Rh, filtro Mo/Ni, colimador ajustado para 5 mm de diâmetro, detector de estado-sólido tipo Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido e câmara de análise sob vácuo.

O ensaio de corrosão foi realizado através da imersão do corpo-de-prova em solução de cloreto férrico 6% a 40°C por 24 horas, seguida de balanço de massas e análise macrográfica da superfície, segundo a norma ASTM G48 método A (25).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos químicos presentes na superfície da amostra antes e após o processo de boretação foram analisados por fluorescência de raios-X e os resultados obtidos para cromo, níquel, molibdênio e tungstênio estão apresentados nas Figuras 1 e 2, e na Tabela 2.

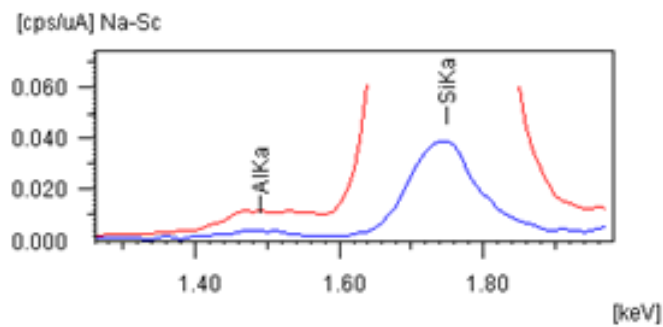


Figura 1 – Curva de intensidades de alumínio e silício sobrepostas, em azul antes da boretação e em vermelho após a boretação.

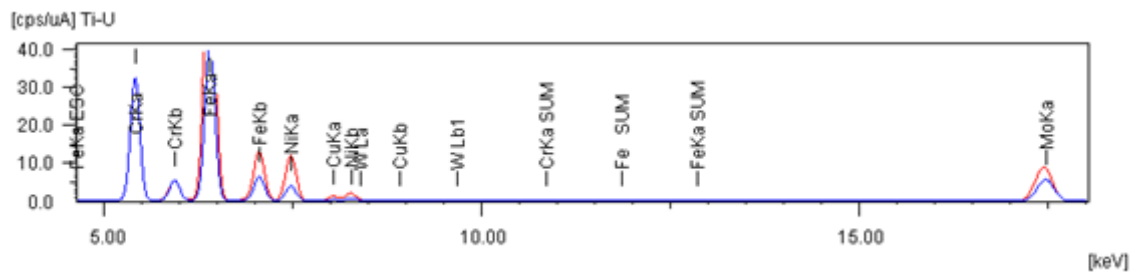


Figura 2 – Curva de intensidades sobrepostas, em azul antes da boretação e em vermelho após a boretação.

Tabela 2 – Análise química de cromo, níquel, molibdênio e tungstênio antes e após boretação.

	Composição Nominal (%peso)					PREN
	Fe	Cr	Ni	Mo	W	
Antes Bo	59,07	26,49	7,54	4,01	0,46	44,31
Após Bo	59,47	12,22	13,13	3,81	0,43	29,34

Nota-se dos resultados obtidos que a concentração dos elementos ferro e molibdênio permaneceu praticamente inalterada, enquanto que a concentração de cromo caiu para menos da metade e a do níquel quase dobrou de valor.

Esses dados, utilizados na fórmula para o cálculo do PREN (“Pitting Resistance Equivalent Number”) indicam que a resistência à corrosão por pites foi reduzida após boretação.

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3(\text{Mo} + 0,5\text{W}) + 16\text{N}$$

De fato, o ensaio de corrosão acelerada confirmou essa perda de resistência à corrosão com a boretação, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48, em corpo-de-prova de aço UNS S32760 boretado.

Ensaio de Corrosão Acelerada		
Características de Controle	Resultados	
Área da superfície da amostra	7,41	cm ²
Massa inicial	26,981	g
Densidade mássica inicial	3,6412	g/cm ²
Massa final	26,984	g
Densidade mássica final	3,6416	g/cm ²
Perda de Densidade Mássica	0,0004	g/cm ²
Especificado	≤	0,0001 g/cm ²

A taxa de perda de densidade mássica do material na solução de 6% FeCl₃ a 40°C após 24 horas foi superior a 0,0001g/cm² e a corrosão por pites pode ser identificada na análise macrográfica, como mostrado na Figura 3.

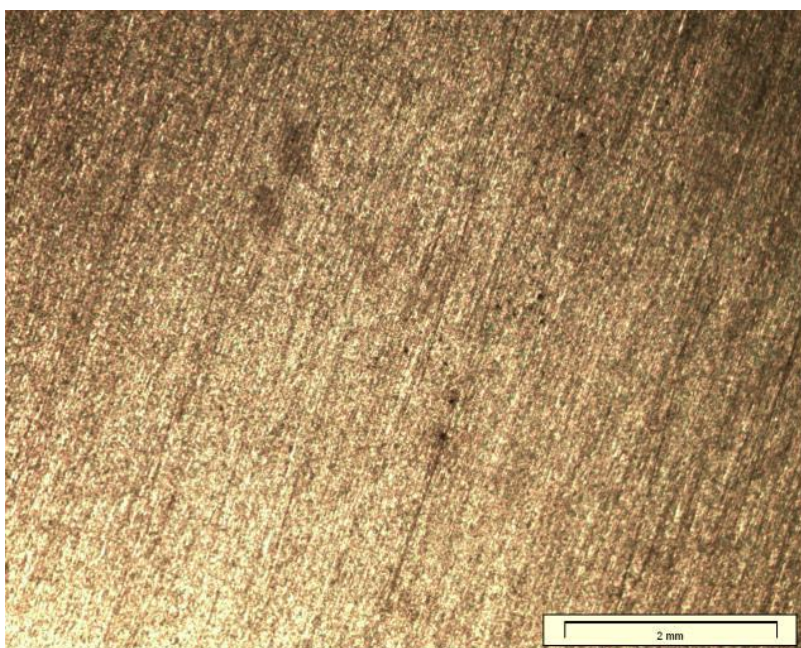


Figura 3 – Aspecto visual do corpo de prova após ataque químico com duração de 24 horas em temperatura de 40°C. Ampliação 20x

O processo convencional de boretção aqui utilizado não se mostrou satisfatório para aços inoxidáveis superdúplex. Temperaturas e meios boretantes não convencionais devem ser estudados, o que será alvo de futuros trabalhos.

4. CONCLUSÕES

O aço inoxidável superdúplex UNS S32760 foi submetido ao processo de boretção através da imersão de corpos-de-prova em uma mistura de B₄C, KBF₄ e SiC. Foi investigada a

resistência à corrosão das amostras após boretação, através do ensaio de corrosão acelerada segundo a norma ASTM G48, por análises de metalografia e por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados obtidos mostraram que a concentração de ferro e molibdênio na superfície da amostra permaneceu praticamente inalterada, enquanto que a concentração de cromo caiu para menos da metade, enquanto a de níquel praticamente dobrou de valor. Observou-se que a resistência à corrosão por pites foi reduzida após boretação, confirmada pelo ensaio de corrosão acelerada. A taxa de perda de densidade mássica do material na solução de 6% FeCl₃ a 40°C após 24 horas foi de 0,0004 g/cm², superior à especificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Key World Energy Statistics 2013. International Energy Agency. [http:// www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html) acessado em 06/02/2014
- (2) Petroleum resources on the Norwegian continental shelf 2013. Norwegian Petroleum Directorate website <http://npd.no/en/Publications/Resource-Reports/2013/> acessado em 06/02/2014
- (3) Lista de Concessões. ANP Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bio Combustíveis, <http://www.anp.gov.br/?id=2654> acessado em 06/02/2014
- (4) Tar Sands Resources <http://ostseis.anl.gov/guide/tarsands/> acessado em 14/11/2014
- (5) UTAH'S OIL SANDS <http://www.usoilsandsinc.com/> acessado em 14/11/2014
- (6) Joia C.J.B.M., Brito R. F., Barbosa B. C., Moraes F.D., Pereira A.Z.I, Marques L.C.C.– “Performance of Corrosion Inhibitors for Acidizing Jobs in Horizontal Wells Completed with CRA Laboratory Tests”. CORROSION/2001, paper no. 01007, (Houston, TX: NACE International, 2001).
- (7) Qun L., Tingxue J., Yun X., Yunhong D. e Xin W. – “The Application of Hydraulic Fracturing and Acidizing Stimulation Technology and Its Future Trend in Complex Natural Gas Fields in China”. Paper apresentado no 24th World Gas Conference, Argentina, 2009
- (8) Yadav M, Sumit K, Yadav P.N. “Corrosion Inhibition of Tubing Steel During Acidization of Oil and Gas Wells”. Journal of Petroleum Engineering. Vol 2013 Article ID 354630
- (9) NACE Standard MR0175-2003 Item No. 21302 “Metals for Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking Resistance in Sour Oilfield Environments”
- (10) Hinshaw E., Gambale D., Chambers B. “Evaluation of Corrosion Resistant Alloys for Deep Well Acidizing Environments”. Proceedings of Corrosion Solutions Conference 2011
- (11) EndurAlloy Corrosion and Abrasion Resistant Solutions Folder
- (12) Kunst H. e Schaaber O.: Borieren von Eisenwerkstoffen und Titan. Harterei-Technische Mitteilungen, 4 18-20 (1971).
- (13) Matsuda F., Nakata K., Tohmoto, K “Surface Hardening of Various Metals with Boronizing Technique” Trans JWRI 13 123-29, (1984).
- (14) Matuschka A. G. “Borieren”. VIII, 92 S., 66 Abb., 20 Tab., Carl Hanser Verlag München, Wien 1977. Brosch. DM 32,–ISBN 3-446-12462-4
- (15) Küper A., Qiao X., Stock H.R. Mayr P. “A novel approach to gas boronizing”. Surface and Coatings Technology 130 87-94 feb (2000).
- (16) Nakata K., Tomoto K., Matsuda F. “Laser Boronizing of Copper Alloy” Trans JWRI 25 37-41 (1996).
- (17) Hasan R. “Development of Superplastic Boronizing using Duplex Stainless Steel” Diss. Faculty of Engineering University of Malaya, Kuala Lumpur 2006
- (18) Milinovic A., Krumes D., Markovic R. “An Investigation of Boride Layers Growth Kinetics on Carbon Steels” UDC/UDK [621.785.53:669.14]:620.186 ISSN 1330-3651

- (19) Matsuda F., Nakata K, Nishio Y: “Surface Hardening of Ni-Base Alloys with Boronizing Technique”. Trans JWRI 145-157 (1987).
- (20) Shibuya Y. “Corrosion Resistivity of Boronized Steel”. The Society of Materials Science, Japan, 120-126 (1976).
- (21) An J., Tian X., Lu Y., Sun S. J., Wang Z. G., Hao W. Q., Zhu X. D., Yang Y. L. “Effect of boronising on mechanical properties, wear and corrosion of N80 steel” Materials Science and Technology 24 (2008).
- (22) Ahlatci H., Yargül G., Çug H., Cevik E., Yasin S. e Sun Y. “Corrosion and Wear Behaviour of Boronized high Carbon and Chromium Cast Steel” ISIJ International 53 887–93 (2013).
- (23) Kayali Y., Büyüksagis A., Günes I, Yalçin Y – “Investigation of Corrosion Behavior at Different Solutions of Boronized AISI 316L Stainless Steel”. Journal Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 49 348-58.
- (24) Byungchul C., Hyunbae B. Hyungho J., Uoochang J. “Characteristics of Boronized 316L Austenitic Stainless Steel by Powder Boronizing”. Journal of the Korean Institute of Surface Engineering. 444 (2011).
- (25) ASTM Designation: G 48 – 03 “Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution”.