

INSTITUTO FEDERAL DE SANTA CATARINA

ALEXCIER KRAWCZUK CAPITANI  
EDUARDO SAMUEL AGUILERA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CAMADAS DE BORETO SOBRE  
LIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

Joinville - SC

Data

ALEXCIER KRAWCZUK CAPITANI  
EDUARDO SAMUEL AGUILERA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CAMADAS DE BORETO SOBRE  
LIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Mecânica do Instituto Federal de Santa Catarina para a obtenção do diploma de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Anael Preman Krelling, Jefferson Luiz Jerônimo.

Joinville - SC

Data

Capitani, Alexcier Krawczuk

Caracterização Microestrutural de Camadas de Boreto sobre Liga de Níquel Inconel 718 / Alexcier Krawczuk Capitani, Eduardo Samuel Aguilera – Joinville, SC, 2021.

51 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Curso de Bacharel em Engenharia Mecânica, Joinville, 2021.

Orientador: Dr. Anael Preman Krelling.

1. Liga Inconel 718. 2. Tratamento termoquímico. 3. Boretção. I. Aguilera, Eduardo Samuel. II. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina. III. Título.

ALEXCIER KRAWCZUK CAPITANI  
EDUARDO SAMUEL AGUILERA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CAMADAS DE BORETO SOBRE  
LIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

Este trabalho foi julgado adequado para obtenção do título em (Nome da  
Habilitação), pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa  
Catarina, e aprovado na sua forma final pela comissão avaliadora  
abaixo indicada.

Joinville - SC, 05 de Agosto de 2021.

---

Prof. Anael Preman Krelling, Dr  
Orientador  
Instituto Federal de Santa Catarina

---

Prof. Jefferson Luiz Jerônimo, Me.  
Orientador  
Instituto Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ivandro Bonetti, Dr  
Instituto Federal de Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus primeiramente, posteriormente, a mim, por ter acreditado, lutado, não desistido e por ter vencido todas as barreiras que foram impostas, assim, descobrindo um novo caminho com desafios ainda maiores, mas com recompensas incríveis. Também agradeço à minha família, em especial, minha mãe e meu pai e aos amigos de verdade que sempre entenderam a minha dedicação e não me abandonaram, pelo contrário, me deram suporte no meio dessa batalha. Agradecemos aos professores por toda sua dedicação e compromisso de nos passar os conhecimentos adquiridos e em especial, ao Prof. Dr. Anael Preman Krelling e ao Prof. Me. Jefferson Luiz Jerônimo que nos acompanhou de perto nessa batalha. Agradeço ao companheiro de equipe Eduardo Samuel Aguilera – Alexcier Krawczuk Capitani.

Agradeço a Deus, por me proporcionar tamanha oportunidade, onde não só aprendi muito, mas também conheci pessoas incríveis. Com muito carinho agradeço à minha família, pais e irmãos, que me apoiaram e fortaleceram em cada momento aliviando meus fardos em todos os momentos da minha vida. Agradeço a Alexcier Krawczuk Capitani, uma grande pessoa que tive orgulho de ter como companheiro nessa jornada.

Com muito amor dedico esse momento a minha esposa Regiane Corrêa, que não foi somente minha grande incentivadora e maior inspiração, foi o meu caminho e luz. Você esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, foi a grande responsável e quem me deu forças para ir até o fim com determinação. Meu amor, essa vitória dedico a você, ela é tão sua quanto minha, obrigado por sempre acreditar e confiar em mim. – Eduardo Samuel Aguilera.

## RESUMO

Neste trabalho foi utilizado como matéria prima liga Inconel 718. Foi realizado tratamento termoquímico de boretação por via sólida com a mistura 90%p B<sub>4</sub>C e 10%p KBF<sub>4</sub>. O tratamento de boretação foi feito a temperatura de 800, 900 e 1000°C por 2, 4 e 6 horas. Esse tratamento teve por objetivo analisar a microestrutura formada e verificar como o tratamento de boretação se comporta em relação a resistência ao desgaste, aplicado na liga Inconel 718. Também foi avaliado se os elementos de liga contidos no Inconel 718 apresentam alguma influência nos resultados obtidos. Foi avaliado a topografia do material antes e após o tratamento termoquímico definindo o comportamento da rugosidade superficial, com o auxílio do microscópio confocal. Após a topografia as amostras foram cortadas transversalmente para avaliação metalográfica através de microscopia óptica e microdureza. Difratometria de raios-X foi utilizada para a comprovação da camada formada. Os resultados mostram que todos os tratamentos apresentam as seguintes formações de fases NiB, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, NiCr<sub>3</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>B, FeB, Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> e Cr<sub>2</sub>B, sendo confirmado por difratometria de raio-X. A maior espessura de camada obtida para a liga Inconel 718 foi de 368,0 µm para 6h de exposição. A durezas mais elevadas foram identificadas nas amostras de 900 e 1000 °C para 6h de exposição com 2516 e 2520 HV, respectivamente.

Palavras-Chave: Liga Inconel 718. Tratamento termoquímico. Boretação sólida. Microestrutura. Elementos de liga.

## ABSTRACT

In this work, Inconel 718 alloy was used as raw material. Thermochemical treatment of solid via boration was carried out with a mixture 90%p B<sub>4</sub>C and 10%p KBF<sub>4</sub>. Boration treatment was carried out at temperatures of 800, 900 and 1000°C for 2, 4 and 6 hours. This treatment aimed to analyze the microstructure formed and verify how the boron treatment behaves in relation to wear resistance, applied in the Inconel 718 alloy. It was also evaluated whether the alloy elements contained in the Inconel 718 have any influence on the results obtained. The topography of the material was evaluated before and after the thermochemical treatment, defining the behavior of surface roughness, with the aid of a confocal microscope. After topography, the samples were cut transversely for metallographic evaluation using optical microscopy and microhardness. X-ray diffraction was used to confirm the formed layer. The results show that all treatments have the following phase formations NiB, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, NiCr<sub>3</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>B, FeB, Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>B, being confirmed by X-ray diffraction. The highest layer thickness obtained for the Inconel 718 alloy was 368.0 µm for 6 hours of exposure. The highest hardnesses were identified in the 900 and 1000 °C samples for 6h exposure with 2516 and 2520 HV, respectively.

Keywords: Alloy Inconel 718. Thermochemical treatment. Solid boronation. Microstructure. Alloy elements.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - XRD patterns obtained at the surface of borided Inconel 718 superalloy using (a) scan normal procedure, (b) glancing angle of $1^\circ$ . The boriding condition was 1223 K with 6 h of exposure.....	23
Figura 2 – Fluxograma do procedimento experimental. ....	29
Figura 3 – Materiais utilizados para boretação. (a) Mistura boretante e Cadinho, (b) Forno tipo mufla. ....	31
Figura 4 – Rugosidade das amostras tratadas e não tratadas termicamente. ....	34
Figura 5 – Perfis de espessura das camadas de boreto. ....	35
Figura 6 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 800 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).....	36
Figura 7 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 900 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).....	38
Figura 8 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 1000 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).....	40
Figura 9 – Difractogramas de Raio-X para identificação dos elementos presentes nas camadas formadas durante as fases de tratamento térmico na liga Inconel 718.....	42
Figura 10 – Perfis de microdureza das amostras boretadas em Liga Inconel 718 sendo geral(a) e por 2, 4 e 6h à 800 (b) , 900 (c) e 1000 (d) °C.....	44
Figura 11 – Área da espessura da camada de boreto versus tempo de boritação em diferentes temperaturas. ....	26
Figura 12 – Dependência da constante de taxa de crescimento com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius.....	46



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal da super liga Inconel 718.....	28
--	----

## LISTA DE SIGLAS

DRX – Difração de Raio-X .....	15
PVD – Deposição Física de Vapor .....	20
CVD – Deposição Química de Vapor .....	20
FCC – Face Centrada Cubica .....	22
BCT – Corpo Tetragonal Centrado .....	22
EDS – Detector de Energia Dispersiva .....	23
FBT – Tecnologia de Leito Fluidizado.....	26
JCPDSICDD – Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data.....	32

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
1.1 Objetivos .....	15
1.1.1 Objetivo geral .....	15
1.1.2 Objetivo específico .....	15
2 DESENVOLVIMENTO .....	17
2.1 Ligas de Níquel .....	17
2.2 Tratamento Termoquímico .....	19
2.1.1 Boretação .....	20
2.1.2 Boretação em Ligas de Níquel 718 .....	22
2.1.3 Cinética de Difusão em Ligas de Níquel 718.....	24
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 Materiais.....	28
3.2 Equipamentos .....	28
3.3 Métodos Experimentais .....	29
3.3.1 Preparação das Amostras .....	30
3.3.2 Tratamentos Termoquímicos .....	30
3.3.3 Microscopia e Microdureza.....	32
3.3.4 Difração de Raio-X .....	32
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	33
4.1 Topografia.....	33
4.2 Caracterização Microestrutural.....	34
4.2.1 Microscopia optica.....	34
4.2.2 Difração de Raios-X .....	42
4.2.3 Microdureza.....	43
4.3 Cinética de Difusão .....	46
5 CONCLUSÃO.....	48
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	49
REFERÊNCIAS .....	50



## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de níquel têm sido aplicadas com significância na indústria de processos químicos, metalurgia de extração e em aplicações de alta temperatura, como o de óleo cru e reservatórios de gás (CURTIS, 1993). A liga Inconel 718, uma das mais populares em aplicações de ambientes severos (VERNIER; ANDRIEU; LAFFONT, 2021). A alta na busca por este tipo de liga ocorre devido a sua resistência à corrosão nesse tipo de ambiente, visto que ligas tradicionais a base de ferro não possui esta resistência e acabam se deteriorando mais rapidamente. A liga 718 pode ser tratada termicamente por endurecimento de precipitação na faixa de dureza Rockwell C40 (CURTIS, 1993).

As ligas de níquel são suscetíveis ao desgaste, porém, em situações onde há um contato moderado sob pressão, como em portas, atuadores lineares roscados e esferas podem sofrer alto desgaste. Estes problemas são mais agudos em aplicações que expõem os componentes a eletrólitos ácidos quentes que podem remover a camada superficial de óxido de níquel. De acordo com Curtis, 1993, o problema se aplica para qualquer processo que possa penetrar ou remover a camada superficial de óxido de níquel, não se limitando apenas a ambientes úmidos. Como por exemplo, deslizamento com contato, pode romper a camada de óxido. Este problema pode ser resolvido através do processo conhecido como boretação.

A boretação é um tratamento termoquímico no qual átomos de boro se difundem para o interior da matriz metálica (CURTIS, 1993). Existem muitas propriedades favoráveis das camadas boretadas, como alta dureza e morfologia da forma de dente de serra, dando origem a uma boa resistência ao desgaste e excelente resistência de adesão (DENG et al., 2015). A faixa de temperaturas para boretação em pó, normalmente, está entre 840 e 1050°C (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002; BÉJAR; MORENO, 2006) e pode ser realizada em uma variedade de meios como: pós, sais, óxidos fundidos, gases e pastas (PETROVA; SUWATTANANONT, 2005; SAHIN, 2009). Esse tratamento termoquímico permite a possibilidade da criação de uma camada composta por  $Ni_2B$  e  $Ni_4B_3$ , aumentando assim a dureza e a resistência ao desgaste corrosivo do Inconel 718. Esse processo executado também permite a difusão do boro no interior da amostra aumentando assim a profundidade da camada boretada e o surgimento de dois novos boretos ( $Fe_2B$ ,  $CrB$ ), de acordo com Deng et al., 2015.

Neste caso, a boretação é um processo de difusão que converte uma camada da superfície de um componente de liga de níquel em um complexo composto intermetálico de boreto de níquel (CURTIS, 1993). Essa camada de boreto atua como uma barreira mecânica de alta integridade para o contato direto de metal com metal, evitando assim desgastes como gripagem ou atrito característico dos componentes de ligas de níquel aplicados em ambientes severos.

Na boretação em pó, as peças a serem tratadas são colocadas no interior de caixas de aço e cobertas com o pó que fornece o boro. Os agentes boretantes contêm usualmente, como substâncias que cedem o boro, boro cristalino, amorfo ou boráx. Esse pó pode ser o Ekabor comercial ou uma mistura como foi utilizado neste trabalho, composta de composta de  $B_4C$  e  $KBF_4$ . As caixas são então aquecidas e mantidas a temperaturas de 800 a 1100°C. Esta forma de boretação tem várias aplicações industriais devido a sua simplicidade e por ser ambientalmente menos agressiva. O resfriamento é feito a ar. Como diluentes, utiliza-se carboneto de silício ou óxido de alumínio, não tomando parte da reação, e como ativador, cloreto de amônia ou tetrafluorcarbonato de potássio.

Desta forma, o processo a ser seguido será a aplicação de uma camada boretada ao Inconel 718 pelo processo de boretação em meio sólido, que deve fornecer uma combinação significativa de alta dureza, excelente resistência ao desgaste e boa resistência à corrosão. As amostras serão estudadas por microscopia ótica, difração de raios X (DRX), ensaio de microdureza e microtribômetro

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

O objetivo da pesquisa é avaliar a formação da camada de boretos quanto a sua homogeneidade e alteração da rugosidade, microestrutura, análise de fases formadas, microdureza e análise da energia de ativação do boro sobre substratos de ligas Inconel 718 através do tratamento termoquímico de boretação por via sólida.

### **1.1.2 Objetivo específico**

Como objetivos específicos para se alcançar o objetivo geral podem ser

destacados:

- Obter camadas de boreto em substrato a base de níquel (Inconel) através de tratamento termoquímico de boretação;
- Caracterizar micro estruturalmente as camadas de boreto obtidas;
- Analisar a rugosidade das camadas de boreto formadas através da microscopia confocal.
- Observar a espessura das camadas de boreto através de microscopia óptica para as condições estudadas;
- Verificar as fases presentes nas amostras após os tratamentos termoquímicos de boretação através do ensaio de Difração de Raio-X.
- Realização de testes para análise de microdureza das camadas;
- Análise de cinética de difusão das camadas de boreto na liga Inconel 718.

## 2 DESENVOLVIMENTO

Neste capítulo será apresentado a revisão bibliográfica para consolidação do tema em relação à tratamento termoquímico de boretação e a influência deste tratamento termoquímico referente a resistência ao desgaste abrasivo em ligas de níquel.

### 2.1 Ligas de Níquel

As ligas de níquel são suscetíveis ao desgaste adesivo. O problema é particularmente agudo em aplicações que expõem componentes a eletrólitos ácidos quentes que podem remover a camada superficial de óxido de níquel / cromo (CURTIS, 1993). Superligas são a principal classe de materiais usados para o alto temperaturas no fato de serem os únicos materiais disponíveis comercialmente capazes que mantem suas propriedades mecânicas e resistência a corrosão / oxidação em altas temperaturas (até 0,9T<sub>m</sub>, ou seja, até 90% da sua temperatura de fusão) (ELTTAYEF; ABASS; ABD AL-LATIF, 2019). Superligas são usadas atualmente em muitos campos de alta temperatura como turbinas a gás usadas em aeronaves, aplicações marinhas e industriais para veículos espaciais, reatores nucleares, usinas a vapor, e equipamentos petroquímicos.

Este estudo se concentrará em superligas à base de níquel, no presente estudo, a liga de níquel Inconel 718. Superligas à base de níquel são definidas como aquelas ligas que têm Ni como seus constituintes primários (30 –75%) (ELTTAYEF; ABASS; ABD AL-LATIF, 2019).

As principais adições de elementos de liga podem incluir Al, Co, Fe, Mo, Nb, Ta, Ti e W. Superligas à base de níquel extraem sua resistência do fortalecimento de solução sólida e por precipitação intermetálica de segunda fase. A liga de Inconel foi usada neste estudo, caracterizada por sua alta resistência à corrosão e ao calor, além de suas excelentes propriedades mecânicas como resistência a corrosão, alta dureza e resistência à altas temperaturas (ELTTAYEF; ABASS; ABD AL-LATIF, 2019).

Ligas de níquel são amplamente utilizadas como materiais resistentes à corrosão em alta temperatura e melhorias em sua resistência ao desgaste podem aumentar ainda mais o uso potencial dessas ligas (ANTHYMIDIS; STERGIODIS; TSIPAS, 2002).



As ligas de níquel encontraram aplicações significativas em processamento químico, metalurgia extrativa e reservatórios de petróleo e gás mais quentes e ácidos. A corrosão de ligas tradicionais à base de ferro nesses ambientes severos é responsável pelo interesse nessas ligas relativamente caras. Há cerca de uma dúzia de ligas de níquel candidatas; as ligas 625, 625 + e 718 são atualmente as mais populares para ambientes agressivos ou corrosivos (CURTIS, 1993). A adição de molibdênio a essas ligas (nominalmente 8% para o caso das ligas 625 e 625+ e 3% para a liga 718) é particularmente eficaz na inibição da corrosão geral em ácidos quentes. As ligas 625+ e 718 podem ser tratadas termicamente por endurecimento por precipitação na faixa de dureza Rockwell C40. (CURTIS, 1993).

Apesar desta propriedade superior, seus campos de utilização são limitados, pois apresenta e baixo desempenho ao desgaste. A resistência ao desgaste superficial é a principal desvantagem das ligas à base de Ni (MAKUCH; KULKA; PACZKOWSKA, 2017). Por este motivo, é necessário melhorar sua resistência ao desgaste e à corrosão por meio de tratamentos de endurecimento superficial (GUNES et al., 2015).

Qualquer processo que possa penetrar ou remover a superfície superficial do óxido de níquel / cromo criará um sério problema em serviço. Por exemplo, abrasão de partícula ou contato deslizante pode romper a camada de óxido. Da mesma forma, um gás de redução quente pode degradar o óxido protetor, levando ao desgaste do adesivo e altos coeficientes de atrito (MUHAMMAD et al., 1999).

Em tais tratamentos de superfície, a cementação e nitretação do níquel são difíceis, porque o níquel tem uma solubilidade muito baixa para carbono e nitrogênio no estado sólido. A boretação, por outro lado, é apropriada para o níquel devido a sua suscetibilidade ao tratamento de boretação e a camada de boreto é espessa. (MU et al., 2009)

Em resumo, ligas de níquel sofisticadas estão encontrando novas aplicações importantes em ambientes severos onde a instabilidade da camada de óxido de níquel que normalmente atua para minimizar o contato metal com metal pode se tornar um problema. O processo de boretação pode ser usado para criar uma camada superficial de boreto de níquel dura, resistente e complexa, um caso que é estável em muitas das aplicações mais severas. (CURTIS, 1993).

## 2.2 Tratamento Termoquímico

Elementos com raio atômico relativamente pequeno (como boro, carbono, nitrogênio) são difundidos na superfície em altas temperaturas para formar boretos, carbonetos ou nitretos com o substrato, dependendo da composição química do substrato e outros agentes de pó de revestimento difundidos (GÜNEN et al., 2017).

Conforme a indústria vai se desenvolvendo, vão surgindo novas demandas do setor para materiais que sejam aprimorados e apresentem melhores características estruturais, como resistência superficial ao desgaste por abrasão, sendo uma delas. Os tratamentos superficiais possibilitam o desenvolvimento do material de forma que o mesmo adquira melhores propriedades superficiais, o que não poderia ser obtido pelo material separadamente (ATIK, 2003).

Os tratamentos de superfície buscam alterações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. As propriedades mecânicas mais frequentemente procuradas são a elevação da dureza e, em decorrência, a elevação da resistência ao desgaste e a diminuição da força de atrito (SINATORA e TSCHIPTSCHIN, 2004).

A boretação do níquel foi alcançada usando o método de cementação de pacote. A camada obtida era espessa e consistia principalmente de  $Ni_3B$ . Boretando através de leitos fluidizados é um método promissor para melhorar as propriedades de desgaste e corrosão do níquel e suas ligas (ANTHYMIDIS; STERGIODIS; TSIPAS, 2002).

Os processos de degradação da superfície, como desgaste, oxidação, corrosão e fadiga, causam falhas em muitos componentes de engenharia em circunstâncias variadas. Embora uma variedade de técnicas, como deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD), etc., estejam disponíveis para a engenharia da superfície para transmitir as características desejáveis, os processos de galvanização eletrolítica têm recebido ampla aceitação por sua baixa complexidade de aplicação e baixo custo. Os revestimentos de níquel obtidos através do banho eletrolítico são amplamente utilizados em aplicações de engenharia. A liga de fósforo ou boro junto com níquel melhorou a dureza, resistência à corrosão e resistência ao desgaste (KRISHNAVENI; SANKARA NARAYANAN; SESHADRI, 2006).

Existem diversos tipos de tratamentos que buscam aumentar a dureza e a

resistência ao desgaste como, nitretação, cementação, boretação e também PVD (Deposição Física de Vapor) (KRELLING, 2012). Onde nesse caso, a superfície a ser tratada, o substrato e o recobrimento superficial, são desenvolvidos para obterem melhores propriedades mecânicas (HECK, 2010).

Dentre esses diversos métodos, nesse trabalho será utilizado o processo de boretação por via sólida.

### 2.1.1 Boretação

Boretação é um processo de endurecimento de superfície termoquímico que ocorre com a difusão de átomos de boro na superfície da matriz. Os átomos de boro introduzidos reagem com o material e formam vários boretos. Como resultado dessas formações, a boretação da superfície dos materiais permite reduzir essencialmente uma taxa de corrosão, oxidação ou formação de trincas por fadiga que ocorrem em um resultado de sua operação. Mas a principal vantagem da boretação de metais é a possibilidade de ligar uma superfície de alta dureza com um baixo coeficiente de atrito (AYTEKIN; AKÇIN, 2013).

Isso leva a uma boa resistência ao desgaste. Porque a relação entre a dureza da superfície e as taxas de desgaste das amostras boretadas também confirma que a resistência ao desgaste é melhorada com o aumento da dureza.

Os tratamentos de difusão, como cementação, nitretação e boretação são geralmente usados para aumentar a dureza da superfície e melhorar a resistência ao desgaste de materiais de engenharia. A cementação e nitretação em ligas de níquel, entretanto, não são tão eficazes quanto a boretação devido à baixa solubilidade do carbono e do nitrogênio no estado sólido. O tratamento termoquímico boretante é, neste sentido, uma alternativa para aumentar a dureza superficial e, muitas vezes, a resistência ao desgaste de ligas à base de níquel. (KRELLING et al., 2019).

O processo de boretação envolve aquecimento o material na faixa de temperatura de 973-1273 K durante 1–12 h, em contato com um pó sólido de boro, pasta, líquido, gasoso, plasma, pasta de plasma e leito fluidizado boretante. Átomos de boro, devido ao seu tamanho relativamente pequeno (raio atômico de 0,9 Å) pode facilmente se difundir no substrato (raio atômico de 1,24 Å) para formar uma dura camada de boreto. A espessura da camada de boreto é influenciada por elementos

de liga no substrato de metal (Cr, V e Mo) que pode modificar o fluxo ativo de boro ao entrar na matriz metálica (GUNES et al., 2015).

O endurecimento superficial de aços com o auxílio do pó boretante comercial Ekabor é um processo de difusão termoquímica que tem sido praticado com sucesso por muitos anos. Boretação é uma excelente escolha para uma ampla gama de aplicações tribológicas onde o controle de atrito e desgaste é a principal preocupação (ÖZBEK et al., 2000).

O processamento termoquímico por difusão, como boretação em leitos fluidizados, é um método promissor para melhorar a resistência à oxidação do Ti e de suas ligas, pois é um método flexível e de baixo custo, gerando camadas de boreto de excelente qualidade e uniformidade (ANTHYMIDIS; STERGILOUDIS; TSIPAS, 2002).

Este tratamento térmico de boretação por via sólida é o mais viável no que diz respeito aos fatores toxicológicos e econômicos (KEDDAM; CHENTOUF, 2005; HECK, 2010). Ao ser comparado com o mesmo tratamento em meio gasoso, que é mais complicado e demorado, automatização de processos e controles difíceis, o que impedem a aplicação em escala desse recurso (MARTINI; PALOMBARINI; POLI; et al., 2004; SILVA; MEI, 2006).

Estudos recentes mostram que a boretação pode fornecer melhores propriedades em termos de dureza superficial e espessura do revestimento. Uma das deficiências comuns da boretação em ligas à base de níquel é a formação de uma camada de siliceto causada pela reação com SiC contido no agente de boretação (GÜNEN et al., 2017).

O processo de boretação pode ser aplicada em materiais ferrosos (aço inoxidável, aço ferramenta, ferro fundido, etc.) ou não ferrosos (níquel, titânio, ligas à base de cobalto, etc.) e algumas superligas. Na literatura, a boretação foi realizada em aço carbono, aço inoxidável, aço de baixa liga, ferros cinzentos, vermicular e dúcteis, bem como materiais não ferrosos, como ligas de níquel, ligas de cobalto, nióbio, tungstênio e cromo (AYTEKIN; AKÇIN, 2013).

O processo de boretação foi realizado em superligas à base de níquel para melhorar suas propriedades mecânicas e químicas (ou seja, dureza a quente, resistência ao desgaste e à corrosão) devido à formação de boretos de níquel na superfície do material. De acordo com o diagrama de fase Ni-B, boretos de níquel como  $Ni_4B_3$ , NiB,  $Ni_2B$  e  $Ni_3B$  podem ser obtidos por diferentes métodos de

boretação (pasta, embalagem de pó, gás, eletroquímico, laser) conduzidos em diferentes temperaturas e em diferentes períodos de tempo de exposição.(CAMPOS-SILVA et al., 2018). E a partir desse processo, obter as camadas de boreto na superfície do substrato.

Embora tenha sido observado que componentes de níquel boretados melhoram a resistência à corrosão, não é possível prever com certeza o desempenho dos metais boretados nos inúmeros ambientes corrosivos encontrados no campo. Foi observado que a boretação no níquel melhorara sua resistência à corrosão. Os boretos de níquel são muito estáveis em gases de exaustão de redução a quente e exibem excelente resistência à remoção por desgaste por deslizamento ou abrasão severa de partículas finas. (CURTIS, 1993).

### 2.1.2 Boretação em Ligas de Níquel 718

Inconel 718 é uma liga a base de níquel endurecível por precipitação, reforçada principalmente pela fase ordenada centrada cúbica (FCC)  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  e corpo ordenado tetragonal centrado (BCT)  $\gamma''$   $(\text{Ni}_3\text{Nb})$ (DENG et al., 2015a) (SONAR et al., 2021). Com base em sua alta resistência, excelente soldabilidade, resistência favorável à corrosão e excelente estabilidade da microestrutura em temperatura elevada (650°C), o Inconel 718 é amplamente utilizado em turbinas a gás, motores de foguete, espaçonaves, reatores nucleares e bombas (CONTLA-PACHECO et al., 2021).

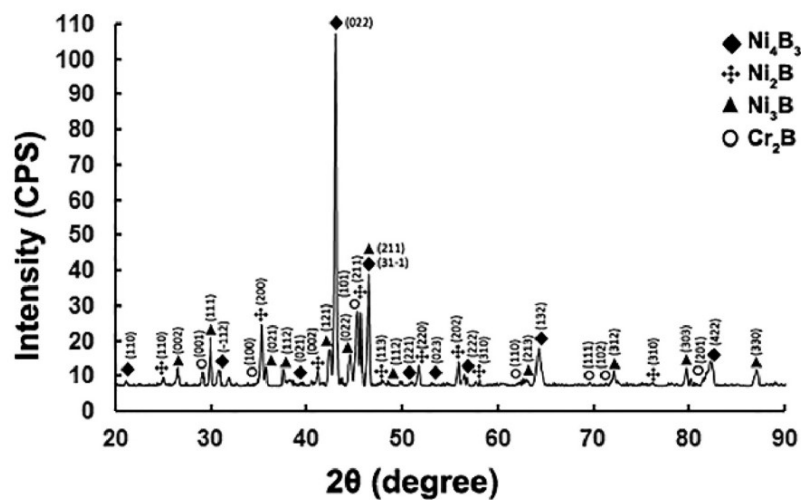
Os resultados mostraram que a dureza da camada de  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  aumentou em função de exposição à boretação, em que os valores variaram entre 1100  $\text{HV}_{0,025}$  a 1700  $\text{HV}_{0,025}$ . Da mesma forma, a resistência ao desgaste relativa das amostras de boreto, que foram obtidas em diferentes tempos de exposição, foi relacionada com a presença da camada porosa de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  que diminuiu a resistência ao desgaste da amostra de boreto tratada por maior tempo de exposição (12 h). Foi estabelecido que a presença de  $\text{SiC}$  na mistura de pó tende a promover a formação da camada externa de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , o que, provavelmente, tem um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas das superligas boretadas (CAMPOS-SILVA et al., 2018).

Os resultados da análise DRX na superfície da superliga de Inconel 718 boretada conduzida pelo procedimento de varredura normal, como pode ser observado na Figura 1 (a), mostraram a presença de  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$  e  $\text{Cr}_2\text{B}$ . No

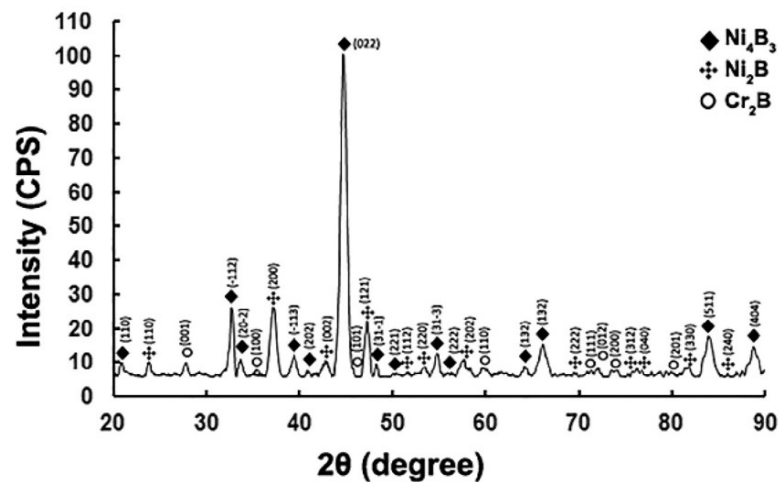
ângulo de visão, os raios-X desviaram de planos cristalográficos orientados adequadamente preferidos na seção mais externa da camada de boreto de níquel, em que a presença de  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$  e  $\text{Cr}_2\text{B}$  foram detectados como mostrado na Fig.1 (b) (CAMPOS-SILVA et al., 2018).

A presença de  $\text{Cr}_2\text{B}$  na camada de boreto de níquel pode ser explicada pela alta afinidade de cromo a boro (zona 1 e zona 2 do espectro EDS), e tende a se dissolver na camada de boreto. Da mesma forma, os principais elementos de liga do substrato, como Fe, Nb, Si, Mo e Ti, foram detectados na camada de boreto de níquel; alguns deles têm a intenção de reagir com o boro e formar boretos complexos. A presença de C e F na camada de boreto de níquel é causada pela reação de  $\text{B}_4\text{C}$  e  $\text{KBF}_4$  da mistura em pó durante a boretação, induzindo esses elementos na camada de boreto. (CAMPOS-SILVA et al., 2018).

Figura 1 - Padrões de XRD obtidos na superfície da superliga de Inconel 718 boretada usando (a) procedimento normal de varredura, (b) ângulo de visão de  $1^\circ$ . A condição de boretação foi de 1223 K com 6 h de exposição



(a)



(b)

Fonte: (CAMPOS-SILVA et al., 2018).

### 2.1.3 Cinética de Difusão em Ligas de Níquel 718

Neste estudo, os efeitos da temperatura de processamento e o tempo de boretação na cinética de crescimento da camada de boretação também foi investigado. Parâmetros cinéticos, como temperatura de processamento e o tempo deve ser conhecido para o controle do tratamento de boretação e as constantes da taxa de crescimento foram calculadas usando as equações apresentadas anteriormente.

De acordo com (TORUN, 2008) a constante taxa de crescimento de boro pode ser calculada para cada temperatura usando a equação 1. A cinética de crescimento da camada de boreto é geralmente controlada pela difusão do boro. A partir da análise dimensional da segunda lei de Fick (1, 2),

$$C_{(x,t)} = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

$$x^2 = \left[ 2\sqrt{D} \operatorname{erf}^{-1}\left(\frac{C_{(x,t)} - C_s}{C_0 - C_s}\right) \right]^2 t \quad (2)$$

onde  $C(x, t)$  é a concentração na distância  $x$  para o tempo  $t$ ,  $C_s$  é a concentração de superfície,  $C_0$  é a concentração inicial do substrato,  $x$  é a espessura da camada de boreto,  $t$  é o tempo e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Desta forma, com base em Günes, 2017, calculamos a energia de ativação do boro através da espessura de camada de boreto formada após o tratamento térmico de boretação.

A espessura da camada de boreto varia parabolicamente na direção do fluxo de difusão e perpendicularmente à superfície do substrato (TÜRKMEN; YALAMAÇ, 2018). Portanto, a dependência do tempo da espessura da camada de boreto pode ser descrita como mostrado (3),

$$x^2 = Kt \quad (3)$$

K é a constante da taxa de crescimento que inclui o coeficiente de difusão (D) e gradiente de concentração. Deve ser considerado que a temperatura é um parâmetro significativo no fato de difusão. Quando a temperatura do processo aumenta, o coeficiente de difusão suficiente de elemento em um material aumenta, ou seja, a difusão desse elemento ocorre muito mais facilmente.

A relação entre a constante K da taxa de crescimento, temperatura e energia de ativação podem ser declarados pela equação de Arrhenius, Equação 4,

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

onde  $K_0$  é uma constante ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), Q é a energia de ativação ( $\text{J/mol}^{-1}$ ), T temperatura absoluta (K) e R é a constante do gás ( $\text{J/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

A energia de ativação do boro na camada de boreto é determinada pela inclinação obtida ao plotar o gráfico através de  $\ln D$  vs.  $1/T$ . Aplicando logaritmo natural de cada lado da Eq. (3) dá a Eq. (4) da seguinte forma:

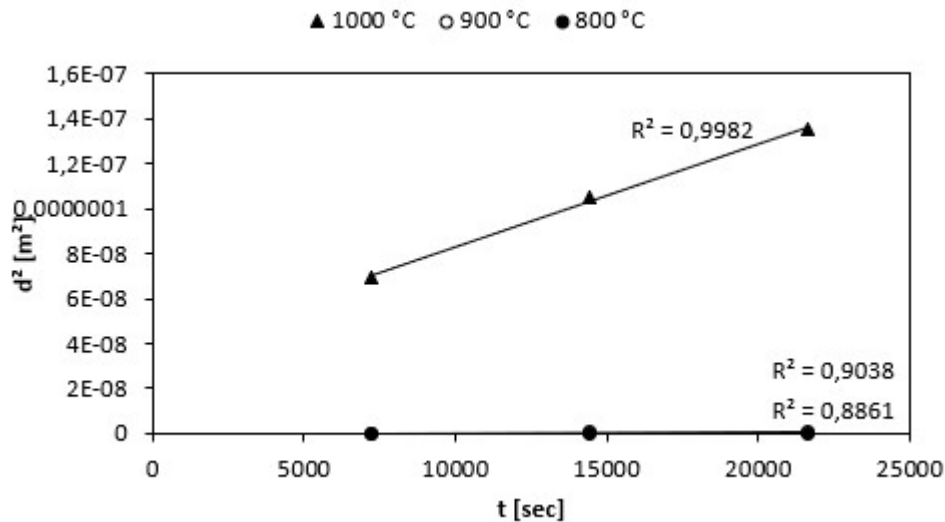
$$\ln K = \ln K_0 - \left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

$K_0$  é detectado a partir da interseção da linha reta em T para o gráfico entre  $\ln K$  e o inverso da temperatura absoluta de boritação ( $T^{-1}$ ) como visto na Fig. 2. Q é a energia de ativação que especifica a quantidade de energia ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) necessário para consistir na reação.  $-Q/R$  é determinado pela inclinação do gráfico desenhado com Valores  $\ln K$  contra  $T^{-1}$  valores. A energia de ativação (Q) necessária para a formação da camada de boreto é calculada multiplicando Q/R com a constante de gás (R). Conseqüentemente, a energia de ativação é especificado pela inclinação



alcançada ao traçar  $\ln K$  versus  $T^{-1}$ , usando Eq. (4)

Figura 2 – Área da espessura da camada de boreto versus tempo de boritação em diferentes temperaturas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Uma das deficiências comuns da boretação em ligas à base de níquel é a formação de uma camada de siliceto causada pela reação com o SiC contido no agente de boreação. Uma vez que a camada de silicida também impede a formação de camada de boreto, uma diminuição na resistência ao desgaste é comumente observada. Esta desvantagem pode ser evitada em ligas à base de níquel pelo uso de agentes de boreação patenteados, como Ekabor-Ni, mas a espessura da camada de boreto obtida é novamente limitada (GÜNEN et al., 2017).

Anthymidis et al. usou a tecnologia de leito fluidizado (FBT) para depositar revestimentos de boreto em ligas a base de níquel. Verificou-se que apenas Ni<sub>3</sub>B foi formado durante o tratamento e a espessura do revestimento foi de até 35  $\mu\text{m}$ . No entanto, leitos fluidizados requerem maiores custos de capital e operação do que o processo convencional de boretação. O método mais frequentemente utilizado é a boretação por via sólida, um processo semelhante ao processo de cementação. Especialmente, a boretação através de pó ou via sólida tem algumas vantagens importantes em termos de fácil manuseio, flexibilidade com relação à composição da energia, equipamento mínimo e baixo custo. No entanto, devido à composição dos pós de boretação que contêm SiC e KBF<sub>4</sub> como diluente e ativador, respectivamente, experimentos e cálculos termodinâmicos dos processos de reação

envolvidos mostram que dois processos concorrentes ocorrem durante a boretação de ligas à base de níquel, a saber, boretação e siliconização. Durante este processo, um revestimento de camada dupla consistindo em uma camada externa de siliceto e uma camada interna de boreto é formado. Para evitar isso, alguns poderes especiais de boretação sem SiC como diluente são desenvolvidos para o endurecimento superficial de ligas de Ni e Níquel. Em altas temperaturas, no entanto, a difusão interfacial entre o substrato e o revestimento acelera, levando a uma redução em muitas das propriedades de proteção do revestimento. É necessário usar um revestimento multicamadas para melhorar esses desempenhos. (MU et al., 2009).

No presente trabalho, foram estimados novos resultados sobre a cinética de crescimento das camadas de níquel boretado em uma superliga inconel 718 considerando difusão. Os coeficientes da difusão de boro em camadas de liga de níquel foram estimados na faixa de temperatura de 800, 900 e 1000 °C em 2, 4 e 6 h de exposição, o que resultou em diferentes espessuras de camadas de boreto. A camada de boreto foi caracterizada por microscopia óptica, microscopia confocal para análise de rugosidade, técnica de difração de raios-X e microdureza Vickers.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, equipamentos e parâmetros dos tratamentos termoquímicos e ensaio de desgaste por deslizamento do tipo pino-sobre-disco. Todo o trabalho experimental foi realizado nos laboratórios do Instituto Federal de Santa Catarina, campus Joinville.

#### 3.1 Materiais

O material utilizado para elaboração deste trabalho foi a liga de níquel 718. A composição química desse material é descrita na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química nominal da super liga Inconel 718.

#### Composição química nominal da super liga Inconel 718

Ni (+Co)	50.00–55.00	Mn	0.35 max.
Cr	17.00–21.00	Si	0.35 max.
Nb (+Ta)	4.75–5.25	P	0.015 max.
Mo	2.80–3.30	S	0.002 max.
Ti	0.65–1.15	B	0.006 max.
Al	0.20–0.80	Cu	0.30 max.
Co	1.00 max.	N	0.01 max.
C	0.05 max.	Fe	Balance

Fonte: (CONTLA-PACHECO et al., 2021).

Para o tratamento termoquímico foi utilizado a boretação com mistura como agente boretante. Essa mistura foi apresentada na literatura cuja composição é descrita com maiores detalhes no item que trata dos tratamentos termoquímicos específicos.

#### 3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

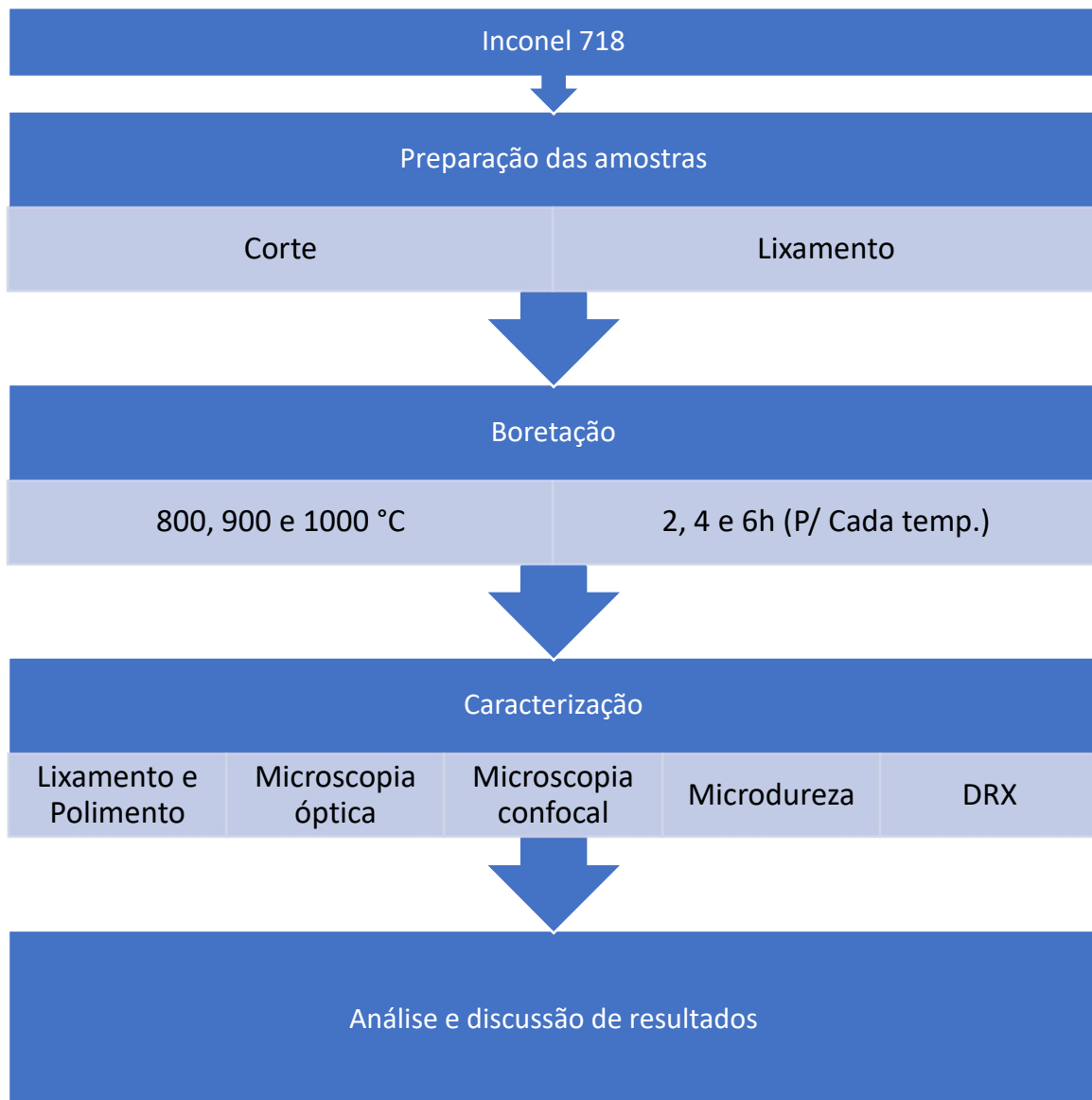
- Forno tipo mufla;
- Tribômetro pino-sobre-disco;
- Microscópio confocal;
- Microscópio óptico;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV);

- Microdurômetro;
- Difratorômetro de raio-X.

### 3.3 Métodos Experimentais

A Figura 3 apresenta um fluxograma com as principais etapas do trabalho experimental.

Figura 3 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Produção do próprio autor.

A liga de níquel foi escolhida por se tratar de um material utilizado com frequência pela indústria naval, aeroespacial, setores que exigem alta resistência sob altas temperaturas.

Após a escolha do material procedeu-se a preparação das amostras. Na sequência da preparação e limpeza das amostras, submeteu-se as mesmas ao tratamento termoquímico de boretação por via sólida. Posteriormente ao tratamento termoquímico, as amostras foram submetidas à caracterização microestrutural por microscopia óptica, confocal, microdureza e análise de raios-X.

### 3.3.1 Preparação das Amostras

Uma barra com dimensão de 3/4 pol de diâmetro foi cortada em amostras em forma de disco com 6 mm de espessura por meio de um corte a fio (Eletroerosão), sendo 1 amostra para cada condição totalizando num total de 9 amostras. As amostras foram lixadas para a padronização da superfície antes do tratamento termoquímico.

### 3.3.2 Tratamentos Termoquímicos

Com as amostras polidas em suspensão de alumina de 1 $\mu$ m e identificadas, realizou-se o tratamento de boretação por via sólida. O tratamento de boretação foi feito em forno tipo mufla a 800, 900 e 1000 °C por 2, 4 e 6 horas. Após o tratamento as amostras foram resfriadas ao ar. O objetivo era obter uma camada de difusão. As amostras foram colocadas em cadinhos de aço inoxidável. Os cadinhos foram selados com areia e uma tampa, também de aço inoxidável, que tem por objetivo dificultar o escape de gases e evitar a oxidação das amostras. O pó comercial utilizado para boretação apresenta composição aproximada de 90%p B<sub>4</sub>C e 10%p KBF<sub>4</sub>.

Figura 4 – Materiais utilizados para boretção. (a) Mistura boretante e Cadinho, (b) Forno tipo mufla.



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.3.3 Microscopia e Microdureza

Com o objetivo de avaliar a espessura e morfologia da camada de boretos foram realizadas análises de microdureza e microscopia óptica. Os testes de microdureza foram realizados em um microdurômetro Future-Tech FM-800. Em cada profundidade realizou-se, no mínimo, 3 identificações para cada distância analisada, e realizada a média entre os valores, obtendo-se então o valor de microdureza médio na posição estudada. A carga utilizada foi de 25 gf ( $HV_{0,025}$ ), tempo de identificação de 15 segundos. A preparação metalográfica foi realizada através de lixamento de 320 até lixa 600 e polimento com suspensão de alumina ( $Al_2O_3$ ) de 1  $\mu m$ . Após a preparação as amostras foram atacadas com Marble (10g  $CuSO_4$  + 50ml HCL + 50ml  $H_2O$  destilada).

### 3.3.4 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada de modo a verificar as fases presentes nas amostras após os tratamentos termoquímicos de boretação.

Foi utilizado um tubo de cobre de radiação monocromática  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  Ångstrons). Os difratogramas foram obtidos com ângulo de varredura ( $2\theta$ ) compreendido na faixa de  $20 - 120^\circ$ , com uma velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ . Foi utilizado como referência o banco de dados JCPDSICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data) e software X-Pert High Score onde foi possível verificar os picos.

## 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

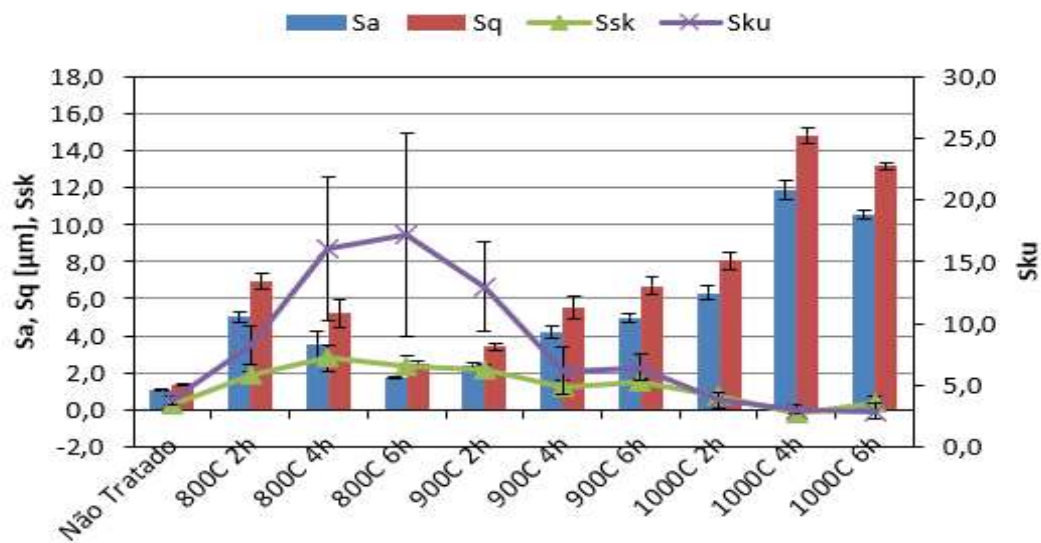
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos testes realizados. Primeiramente serão apresentados os resultados de rugosidade superficial, micrografias do Inconel 718 tratado termoquimicamente, difração de raios-X, microdureza e, por fim, o cálculo de energia de ativação do boro para determinação da difusão.

### 4.1 Topografia

A rugosidade superficial foi medida antes e depois do tratamento termoquímico para que pudesse ser avaliada a influência desse. A dimensão da área de varredura nas amostras utilizadas neste estudo foi de 1,8 x 2,4mm, 4,32mm<sup>2</sup>. Todas as amostras foram polidas, apresentando uma média ( $S_a$ ) de 1,038  $\mu\text{m}$  antes do tratamento. Na figura 5 podemos observar que todas as condições estudadas apresentaram um aumento na rugosidade após o tratamento de boretação. Aumentar o tempo de tratamento também aumenta a superfície rugosidade, exceto  $S_{ku}$  (KRELLING et al., 2019). Esse aumento de rugosidade é visto com frequência em outros trabalhos relacionados a ligas à base de níquel. Foi analisado a média da diferença de altura para a superfície média ( $S_a$ ), o valor RMS que é o desvio padrão da distribuição da altura ( $S_q$ ), a assimetria do perfil que está relacionado à distribuição da altura no plano ( $S_{sk}$ ) e a curtose que está relacionada à geometria da ponta de picos e vales da superfície que está em contatos com outros objetos ( $S_{ku}$ ). Uma distribuição gaussiana é indicada por  $S_{ku} = 3$ . Um perfil com poucos picos altos e vales baixos ou com muitos picos altos e vales baixos está associado a  $S_{ku} < 3$  e  $S_{ku} > 3$ , respectivamente (BROWN, 2012). Seguindo esse raciocínio, observamos que para as amostras de 800 a 900 °C apresentam muitos picos altos,  $S_{ku} > 3$ , e as amostras de 1000 °C apresentam uma distribuição Gaussiana (Uma distribuição ideal),  $S_{ku} = 3$  ou poucos picos altos,  $S_{ku} < 3$ . A menor rugosidade média ( $S_a$ ) foi identificada nas amostras de 800 °C e 6h, sendo 1,737  $\mu\text{m}$ , e a maior rugosidade média ( $S_a$ ) observada foi para a amostra tratada à 1000 °C e 4h, sendo 11,860  $\mu\text{m}$ . Isso nos revela que a rugosidade é uma tendência estritamente relacionada a temperatura e tempo de exposição, com base no gráfico apresentado neste trabalho.



Figura 5 – Rugosidade das amostras tratadas e não tratadas termicamente.



Fonte: Produção do próprio autor.

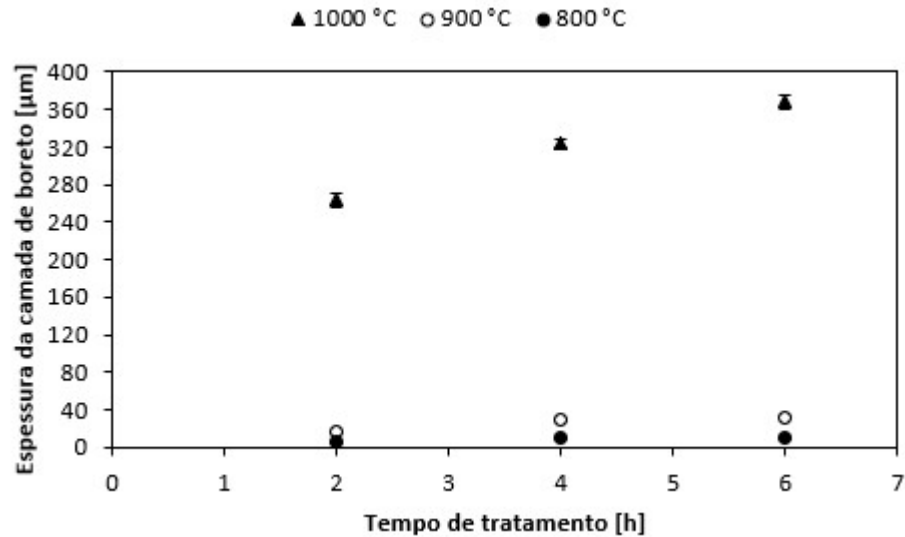
## 4.2 Caracterização Microestrutural

### 4.2.1 Microscopia optica

A Figura 6 mostra em gráfico o aumento de camada de boreto ( $\mu\text{m}$ ) em função do tempo (h) para todas as condições estudadas. Uma camada de boreto de níquel uniforme pode ser observada nos cortes transversais. Essas camadas aumentam em função do tempo de deposição do boro na superfície da liga, enquanto uma zona de difusão abaixo da camada de boreto também pode ser observada nas seções transversais, conforme também observado por Deng et. al., 2015a. A boretação é um processo de superfície termo-difusional. É difusão de átomos de boro na superfície do material e formação de boretos com os átomos do material de base via energia térmica (AYTEKIN; AKÇIN, 2013). De acordo com o diagrama de fases NiB, diferentes tipos de intercompostos metálicos (NiB, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>B) podem ser formados na superfície do material, em que sua formação está relacionada ao pó-pack composição, ou seja, tipo de fonte B, a quantidade dos diferentes ingredientes da mistura em pó, e assim por diante, que envolve a amostra, a temperatura de boretação e o tempo de exposição (CAMPOS-SILVA et al., 2018). Ainda de acordo com Campos-Silva et al., 2018, essa mistura de boretos é distribuída aleatoriamente pela camada e onde há a presença das fases de NiB, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>B a dureza registrada varia de 2400 e 1700 HK e o módulo de Young também é incrementado, porém, nesse estudo o módulo de Young não foi analisado.

A presença de elementos de liga, como cromo e molibdênio retarda o crescimento da camada de boreto e diminui a espessura da camada.

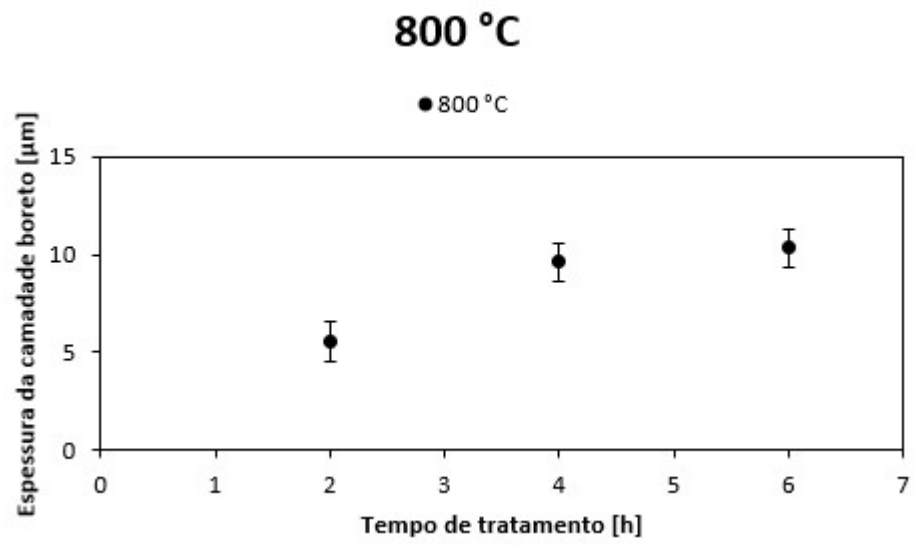
Figura 6 – Perfis de espessura das camadas de boreto.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir das vistas transversais da Superliga de Inconel 718 boretada representada na figura 7, as espessuras do níquel camada de boreto + zona de difusão foram estabelecidas, por meio de medição através da microscopia óptica, na faixa de 5,5  $\mu\text{m}$  para 2 h, 9,6  $\mu\text{m}$  para 4 h e 10,3  $\mu\text{m}$  para 6 h de exposição à 800 °C. Analisando os gráficos, podemos perceber que o aumento da espessura de camada está diretamente relacionado ao tempo de exposição do tratamento térmico.

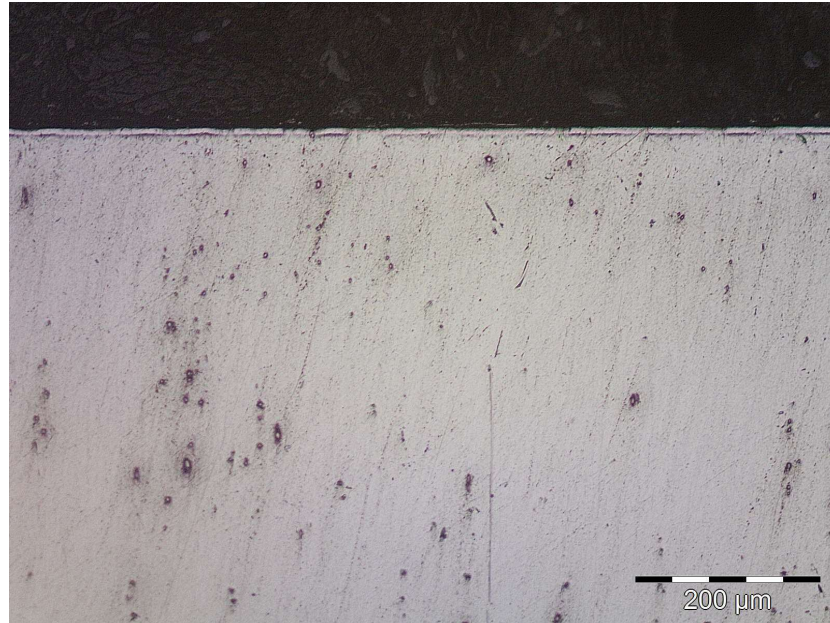
Figura 7 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 800 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).



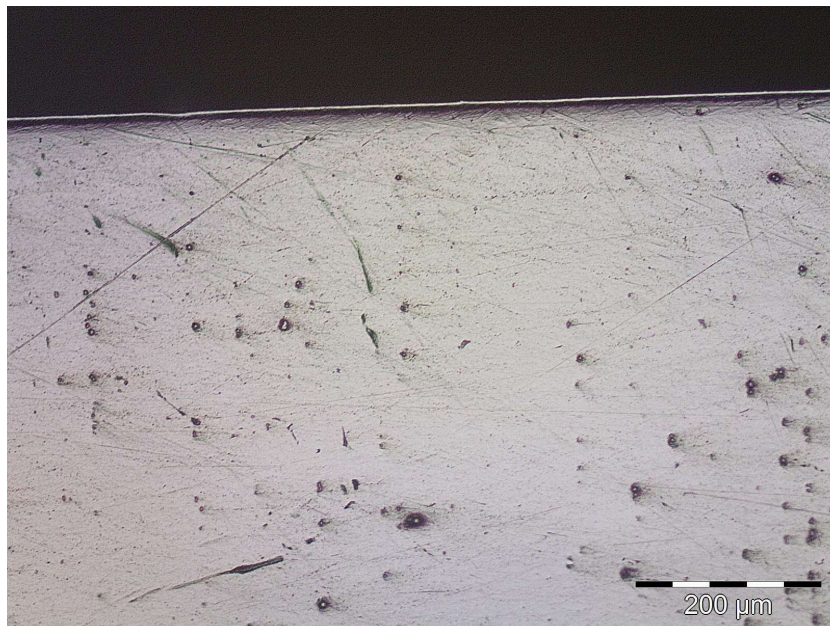
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

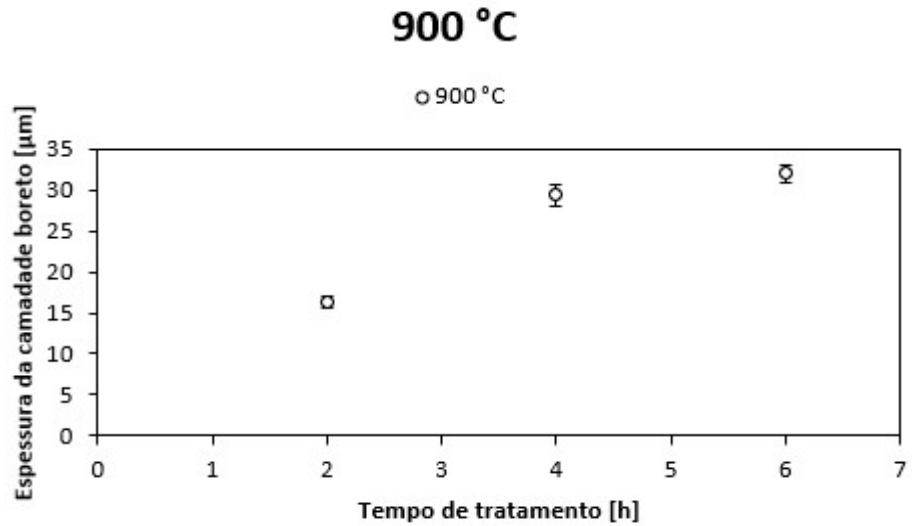
A Figura 8 mostra o corte transversal de microscopia óptica de Inconel 718 boretado a 900 °C por 2, 4 e 6 h. O tratamento térmico padrão tem o efeito de fazer o boro se difundir no substrato, formando boretos. As espessuras grda camada composta são 16,4, 29,7 e 32,0 μm para 2, 4 e 6 h respectivamente. É evidente que o tratamento térmico padrão pode aumentar a profundidade da camada boretada.

Uma camada de boreto de níquel com uma espessura de  $19 \pm 2 \mu\text{m}$  foi obtida para a condição de boretação a 1173 K ou 900 °C por 2 h de exposição, e uma

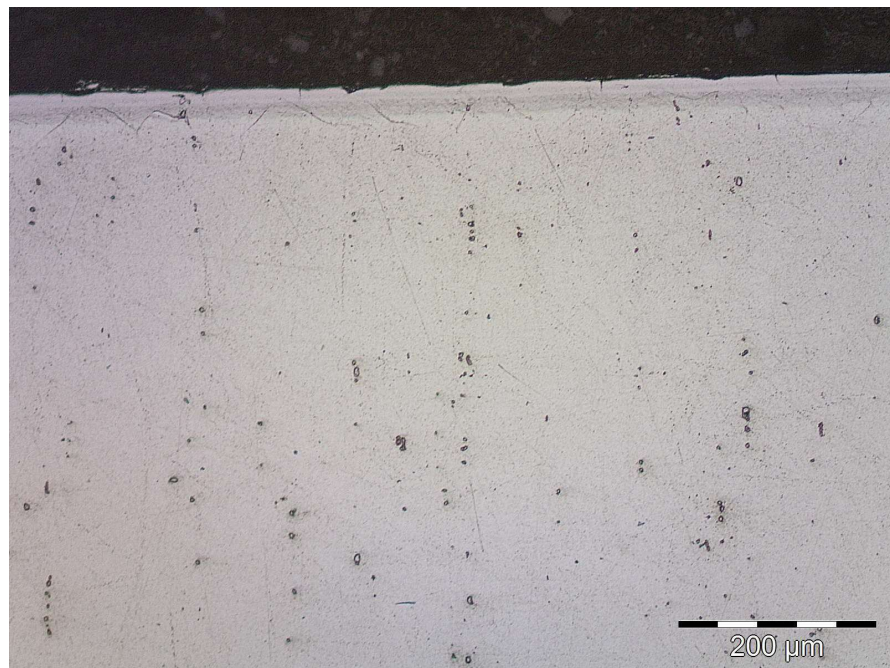


camada de boreto de  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  foi obtida para a condição a 1223 K ou 950 °C por 6 h de exposição na superfície da superliga Inconel 718 (CAMPOS-SILVA et al., 2019).

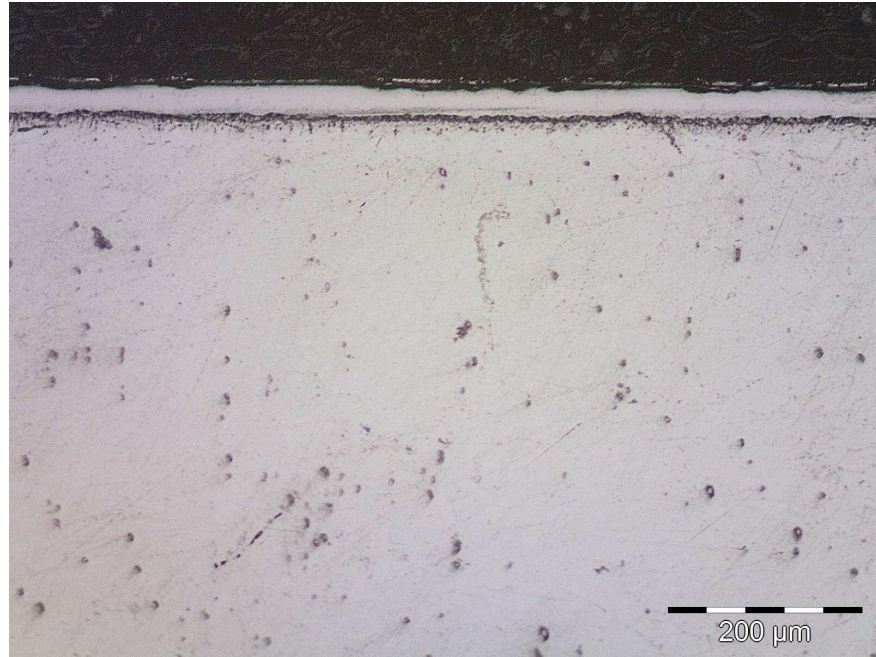
Figura 8 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 900 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).



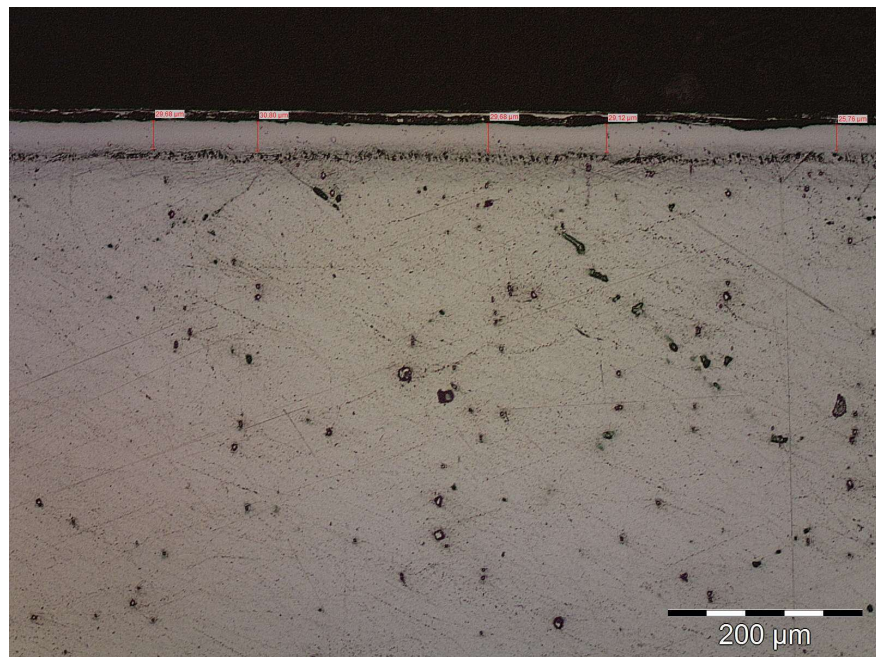
(a)



(b)



(c)

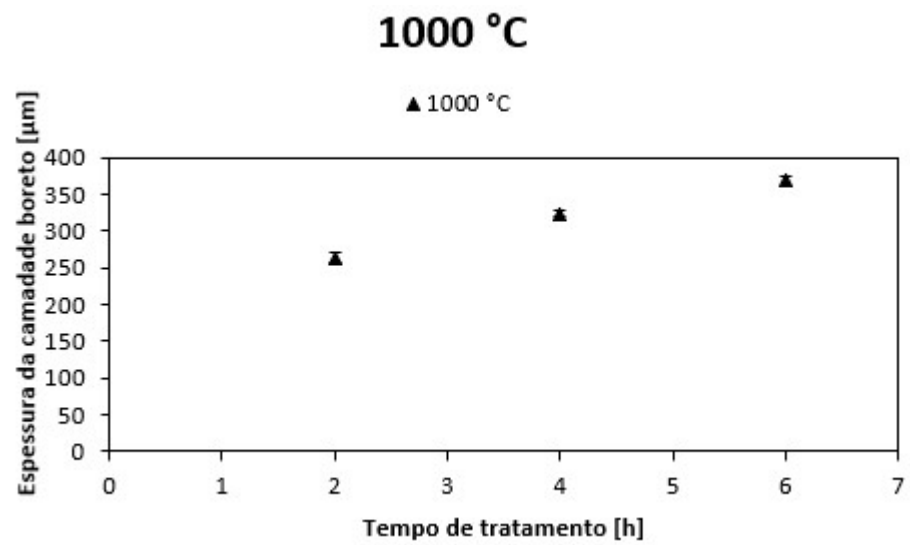


(d)

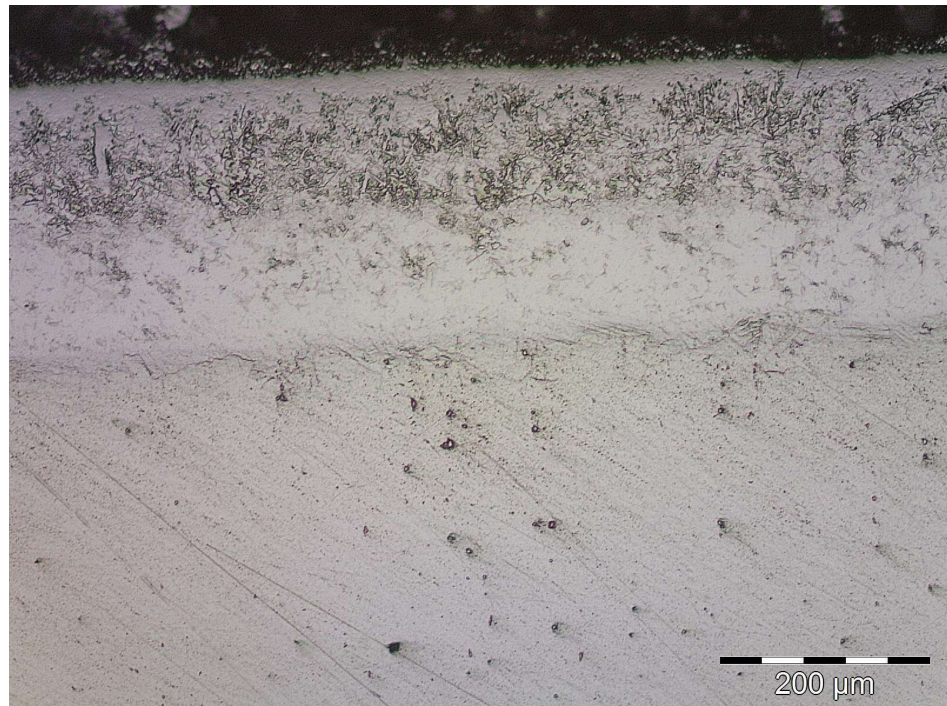
Fonte: Produção do próprio autor.

As vistas em corte transversal das camadas de boreto de níquel formadas em Superliga de Inconel 718 boretada a 1000 °C, são mostradas na figura 9. As espessuras da camada de boreto de níquel ficaram na média de 5 medições com 263,2, 323,7 e 368,0 μm para 2, 4 e 6 h de exposição, respectivamente.

Figura 9 – Perfis de espessura das camadas de boreto à 1000 °C (a) em 2(b), 4(c) e 6h(d).

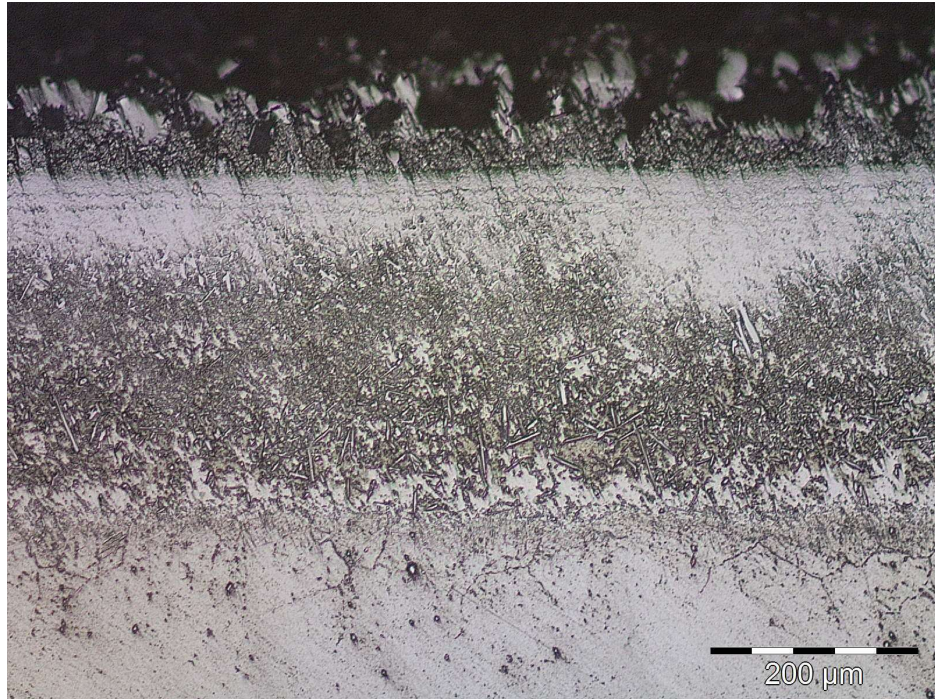


(a)

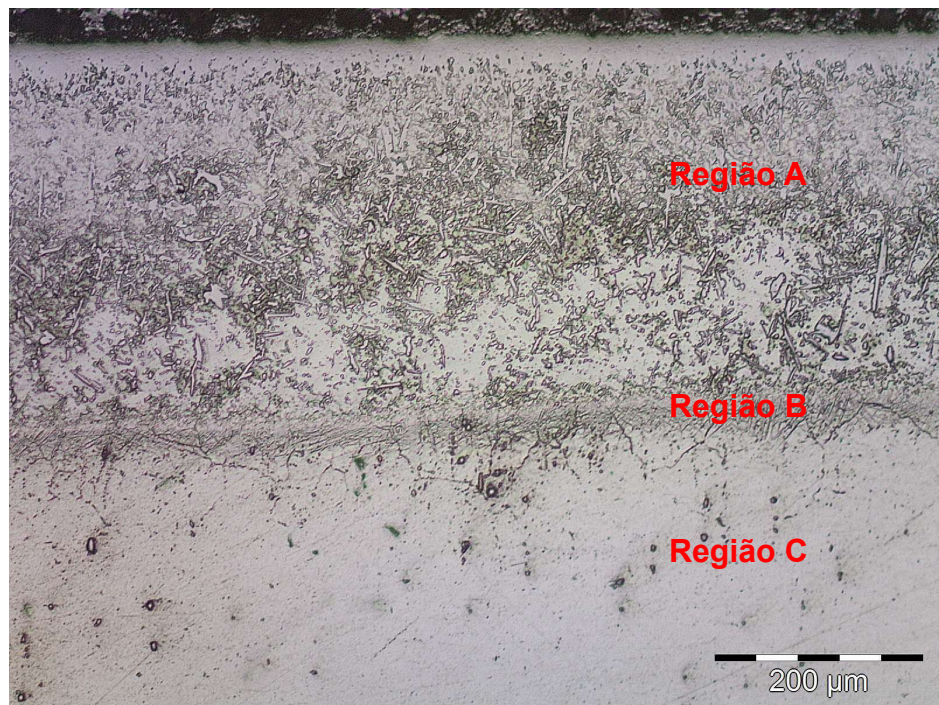


(b)





(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

Nas amostras de 1000 °C, apresentadas na figura 9, fica evidente a camada composta (Região A), a zona de difusão de boro (Região B) e o interior ou substrato (Região C). É evidente que o tratamento térmico padrão pode aumentar a profundidade da camada boretada (DENG et al., 2015a).

Essa característica de aumentar a espessura de camada conforme aumenta o





são dissolvidos na camada de boretos (CAMPOS-SILVA et al., 2018). A presença de  $\text{Ni}_2\text{Cr}_3$ ,  $\text{FeNi}_3$  e  $(\text{Fe,Ni})$  é devido à composição química do Inconel 718, estando presentes no substrato. A presença dos boretos  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{FeB}$ , por sua vez, pode contribuir para o aumento da camada boretada, atingindo valores da ordem de 2000 HV (AYTEKIN; AKÇIN, 2013).

Não se verificou a presença de silicetos na camada de boretos. Estes silicetos diminuem a dureza da camada, conforme apresentado por Deng e colaboradores (2015) prejudicando, por exemplo, a resistência ao desgaste. Este é um ponto positivo do trabalho e justifica a utilização de agentes boretantes sem a presença de  $\text{SiC}$  como diluente.

#### 4.2.3 Microdureza

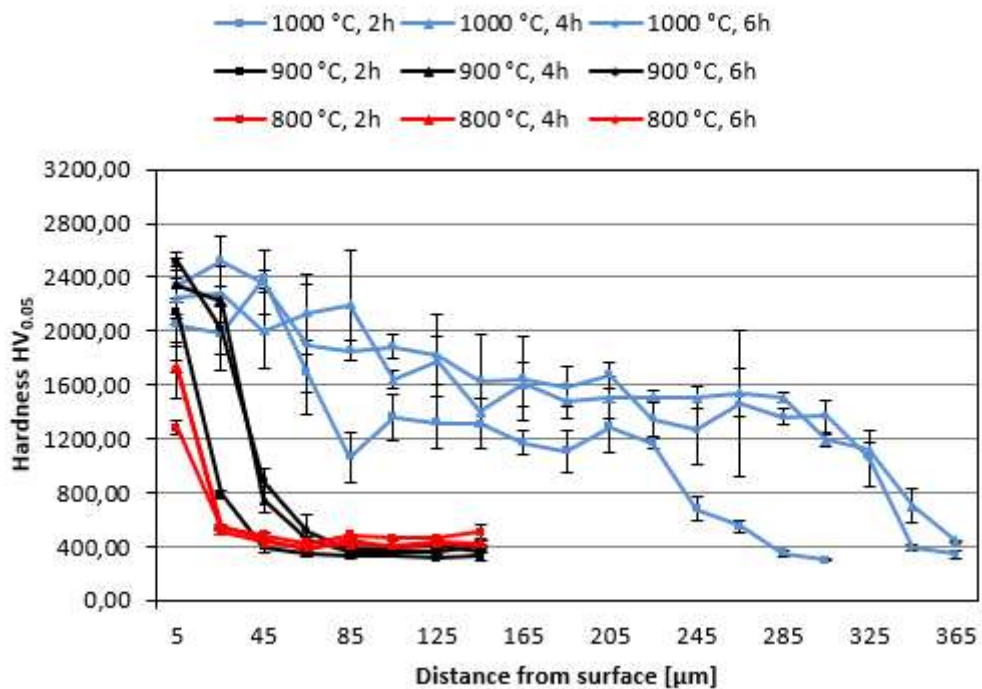
A Figura 11 apresenta os perfis de dureza para as amostras estudadas. A maior dureza da camada de boretos foi obtida para as amostras boretadas a temperatura de 900 e 1000 °C, entre 2044 e 2520  $\text{HV}_{0,05}$ , bem como para as boretadas à 800 °C atingiram dureza média da camada da ordem de 1575  $\text{HV}_{0,05}$ . A dureza inferior (1500 - 1700 HV) correspondeu às manchas com percentual predominante de mistura de boretos de níquel ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  e  $\text{NiB}$ ). Simultaneamente, a maior porcentagem de boretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{B}$  e  $\text{CrB}$ ) causaram o aumento local da microdureza (MAKUCH; KULKA, 2016).

Os resultados de microdureza na camada de boreto de níquel foram satisfatórios utilizando uma carga de indentação de 25 gf e tempo de 15 segundos. Os resultados apresentados foram obtidos através de uma camada boretada que consiste  $\text{NiB}$ ,  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2\text{B}_6$ ,  $\text{NiCr}_3\text{B}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{B}$  de acordo com os resultados do DRX. A dureza da camada boretada é muito superior ao do interior do substrato devido à presença de boretos duros (DENG et al., 2015b). Através do ensaio de DRX foi identificado também a presença de  $\text{Cr}_2\text{B}$  na camada formada, o que segundo (CAMPOS-SILVA et al., 2018) tende a aumentar a dureza na zona mais externa da amostra boretada. A influência do cromo em relação a dureza também é citada por (KULKA et al., 2014) onde em sua pesquisa, a presença do mesmo componente foi identificada e relacionada ao grande aumento da dureza da camada em relação à pontos onde o cromo não estava presente. A grande quantidade de boreto de cromo apresentada na matriz pode ser relacionada

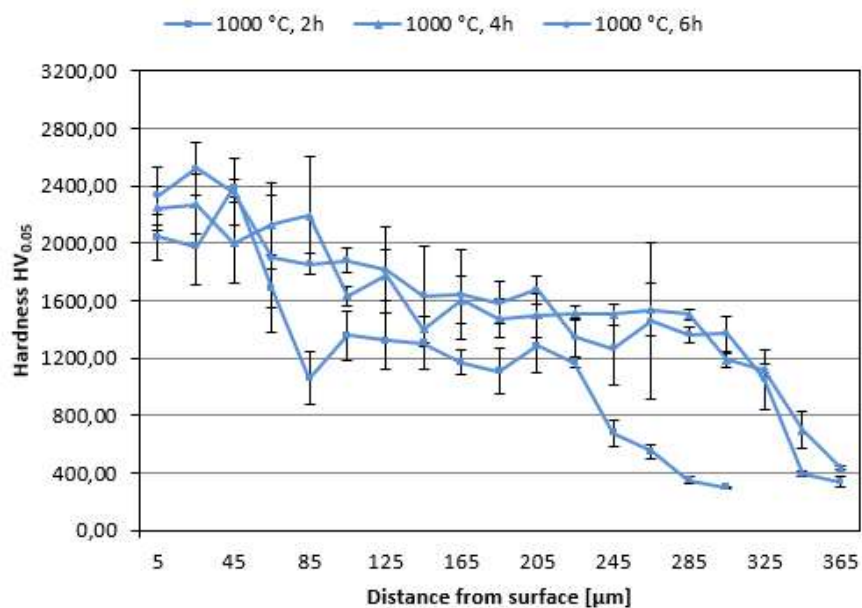
ao aumento da temperatura, o que também foi constatado por (LOU et al., 2009).

De acordo com o teor de boro da camada, a microdureza tende a diminuir com a profundidade da superfície para o interior da amostra. A dureza na superfície chegou a ser superior em até 6 vezes em relação ao interior da amostra. O substrato era caracterizado por microdureza de 300 – 400 HV.

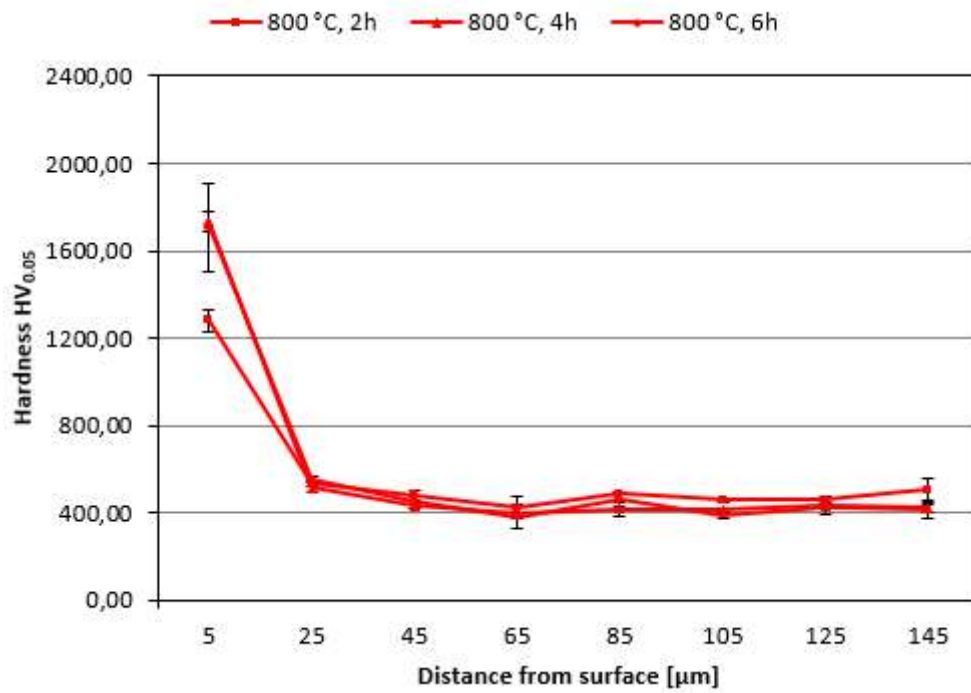
Figura 11 – Perfis de microdureza das amostras boretadas em Liga Inconel 718 sendo geral(a) e por 2, 4 e 6h à 800 (b) , 900 (c) e 1000 (d) °C.



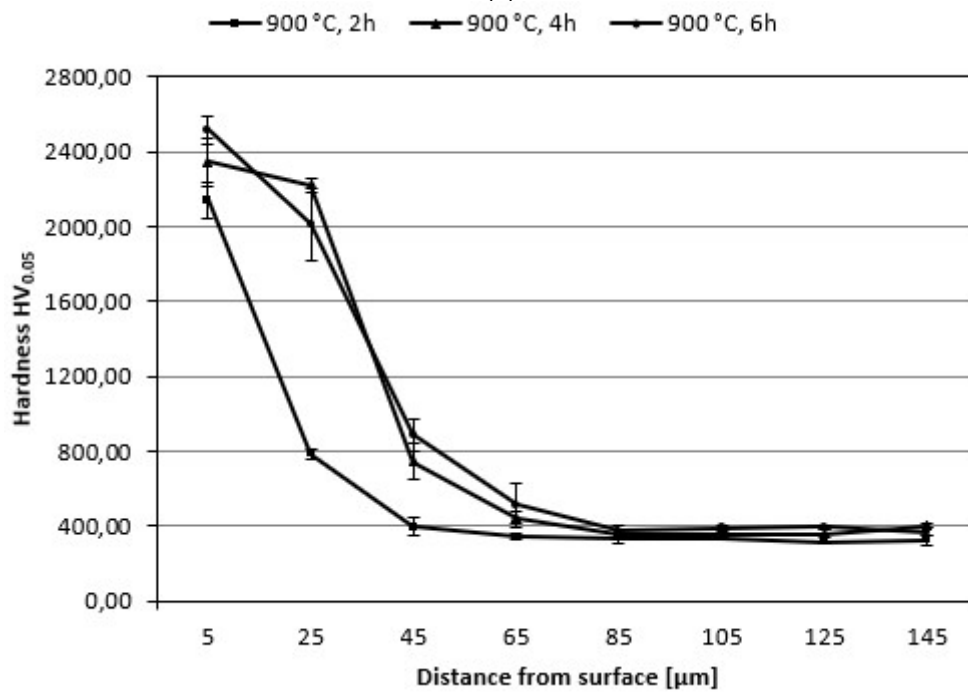
(a)



(b)



(c)



(d)

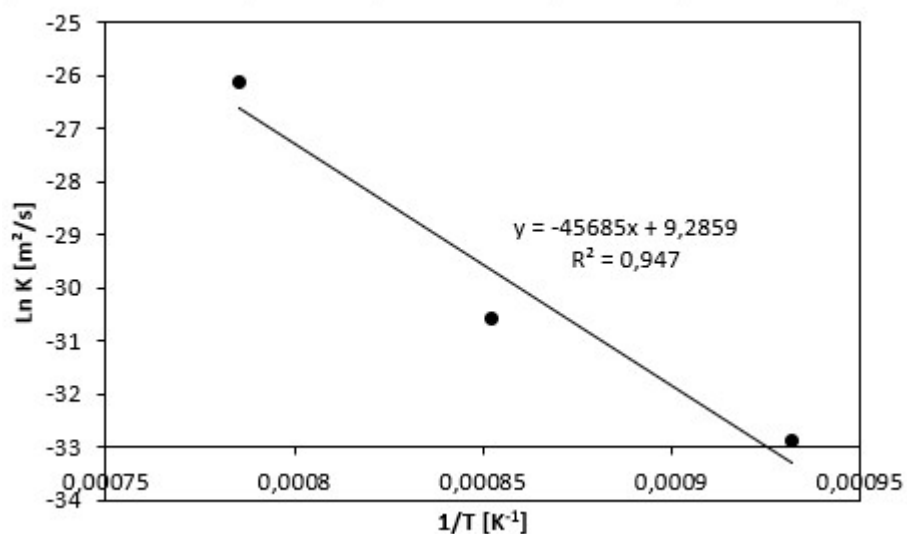
Fonte: Produção do próprio autor.

### 4.3 Cinética de Difusão

Deduz-se que os valores relatados de ativação de boro a energia dependiam de vários fatores, como o método de boretação, os agentes de boretação e a composição química do substrato de liga Inconel 718. Além de vários fatores afetaram a ativação energia do boro, a precisão da medição da espessura da camada de boreto também é importante para estudar a cinética e determinar a energia de ativação do boro.

O gráfico da constante da taxa de crescimento versus temperatura absoluta usando a Eq. (5) exibe uma relação linear (Fig.12) Uma energia de ativação de 379,83 kJ / mol para o processo foi calculado a partir da inclinação da linha reta na Fig.12 . Comparar energia de ativação calculada, nenhuma investigação foi relatada em relação à cinética de boretação de níquel e ligas de níquel na literatura. Nos trabalhos anteriores feitos sobre cinética de metais ferrosos foram relatados que elementos de liga, por exemplo, cromo e o níquel dos aços boretados afetou os resultados cinéticos ((TÜRKMEN; YALAMAÇ, 2018). A energia de ativação mais baixa é obtida na mais longa espessura da camada (KAYALI; GÜNEŞ; ULU, 2012). Desse modo supõe-se que a energia de ativação aumenta conforme a espessura da camada de boreto diminui.

Figura 12 – Dependência da constante de taxa de crescimento com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius.



Fonte: Produção do próprio autor.

Em teoria, dois fatores controlam a cinética da reação de crescimento: (1) o gradiente químico no produto de reação que leva a difusão para a interface de reação e (2) uma barreira química para o transporte de as espécies reagentes através da interface de reação. Se a cinética fosse controlado puramente por barreiras de reação (controlado por reação), as camadas cresceriam proporcionalmente ao tempo. Se a cinética fosse dominado pelo mecanismo de difusão controlada, a camada cresce proporcionalmente à raiz quadrada do tempo de reação. A partir deste ponto, foi comprovado no presente estudo que a formação de camada de boreto é um processo controlado por difusão (OZBEK; BINDAL, 2011). A partir disso, pode-se afirmar que a formação de camada de boreto é um processo controlado por difusão (SEN; SEN; BINDAL, 2005)(ZUNO-SILVA et al., 2018).

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados, pode-se concluir que:

- O tratamento termoquímico de boretação na liga Inconel 718 apresentou uma camada fina de boreto à 800 °C, 5,5 µm para 2 h e essa espessura aumentou conforme a temperatura foi aumentada, apresentando uma camada espessa à 1000 °C sendo 368,0 µm à 6h.
- As camadas de boreto apresentaram elevada microdureza, atingindo valores de entre 2044 e 2516 HV<sub>0,05</sub> para as temperatura de 900 e 1000 °C.
- A menor rugosidade apresentada foi para a amostra de 800 °C à 6h, 1,737 µm, e a maior foi registrada para a amostra de 1000 °C à 4h, sendo 11,860 µm.
- Podemos verificar a presença dos boretos NiB, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, NiCr<sub>3</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>B, FeB, Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> e Cr<sub>2</sub>B na camada boretada.
- A energia de ativação do boro obtido a partir dessa pesquisa na liga de níquel 718 foi de 379,83 kJ / mol.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Utilizar o presente trabalho para analisar os mecanismos de desgaste.

Utilizar o presente trabalho para analisar os mecanismos de oxidação.

Variar os parâmetros de tratamento como: tempo, temperatura e até mesmo o substrato, para análise da microestrutura.

Utilizar o presente trabalho para analisar as amostras através do MEV.



## REFERÊNCIAS

ANTHYMIDIS, K. G.; STERGIODIS, G.; TSIPAS, D. N. Boride coatings on non-ferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 3, n. 4, p. 303–311, 2002.

ATIK, E. The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. *Tribology International*, v. 36, n. 3, p. 155-161, 2003.

AYTEKIN, H.; AKÇIN, Y. Characterization of borided Incoloy 825 alloy. **Materials and Design**, v. 50, p. 515–521, 2013.

BROWN, C. A. Roughness. **Handbook of Lubrication and Tribology, Volume II: Theory and Design, Second Edition**, v. 123, p. 3-1-3–13, 2012.

CAMPOS-SILVA, I. et al. Effects of scratch tests on the adhesive and cohesive properties of borided Inconel 718 superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, n. June, p. 917–927, 2018.

CAMPOS-SILVA, I. et al. Sliding wear resistance of nickel boride layers on an Inconel 718 superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 378, n. February, p. 124862, 2019.

CONTLA-PACHECO, A. D. et al. Application of the Heat Balance Integral Method to the growth kinetics of nickel boride layers on an Inconel 718 superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 420, n. May, p. 127355, 2021.

CURTIS, D. Case hardening nickel alloys. **Materials and Design**, v. 14, n. 6, p. 349–350, 1993.

DENG, D. W. et al. Effect of standard heat treatment on microstructure and properties of borided Inconel 718. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 2, p. 437–443, 2015a.

DENG, D. W. et al. Effect of standard heat treatment on microstructure and properties of borided Inconel 718. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 2, p. 437–443, 2015b.

ELTTAYEF, A. K.; ABASS, L. N.; ABD AL-LATIF, L. G. Improvement mechanical properties of Inconel and Monel alloys synthesis by laser coating. **Optics and Laser Technology**, v. 109, p. 49–54, 2019.

GÜNEN, A. et al. Effect of borotitanizing on microstructure and wear behavior of Inconel 625. **Surface and Coatings Technology**, v. 311, p. 374–382, 2017.

GUNES, I. et al. Growth kinetics of boride layers formed on 99.0% purity nickel. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 4, p. 1113–1118, 2015.

HECK, S. C. Influência da boretação com pó na resistência ao desgaste, corrosão e

oxidação dos aços AISI 1060 e AISI H13, 2010. Universidade de São Paulo.

KAYALI, Y.; GÜNEŞ, I.; ULU, S. Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels. **Vacuum**, v. 86, n. 10, p. 1428–1434, 2012.

KRELLING, A. P. et al. Microstructure and properties of borided Monel 400 alloy. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, 2019.

KRELLING, A. Estudo do comportamento tribológico do aço AISI H13 submetido a tratamento termoquímico de boretação, 2012. UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina.

KRISHNAVENI, K.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; SESHADRI, S. K. Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2–3, p. 300–308, 2006.

KULKA, M. et al. A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 6083–6094, 2014.

LOU, D. C. et al. Microstructure and property investigation of paste boronized pure nickel and Nimonic 90 superalloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 239–244, 2009.

MAKUCH, N.; KULKA, M. Fracture toughness of hard ceramic phases produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3275–3289, 2016.

MAKUCH, N.; KULKA, M.; PACZKOWSKA, M. Nanomechanical properties of gas-borided layer produced on Nimonic 80A-alloy. **Ceramics International**, v. 43, n. 11, p. 8255–8261, 2017.

MU, D. et al. Microstructure analysis of boronized pure nickel using boronizing powders with SiC as diluent. **Vacuum**, v. 83, n. 12, p. 1481–1484, 2009.

MUHAMMAD, W. et al. Evaluation of halide-activated pack boriding of INCONEL 722. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30, n. 3, p. 670–675, 1999.

ÖZBEK, I. et al. The characterization of borided 99.5% purity nickel. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, n. 2–3, p. 166–170, 2000.

OZBEK, I.; BINDAL, C. Kinetics of borided AISI M2 high speed steel. **Vacuum**, v. 86, n. 4, p. 391–397, 2011.

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. An approach to kinetic study of borided steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 274–285, 2005.

SONAR, T. et al. An overview on welding of Inconel 718 alloy - Effect of welding processes on microstructural evolution and mechanical properties of joints. **Surface and Coatings Technology**, v. 15, n. June, p. 1–5, 2021.

TORUN, O. Boriding of nickel aluminide. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3549–3554, 2008.

TÜRKMEN, İ.; YALAMAÇ, E. Growth of the Fe<sub>2</sub>B layer on SAE 1020 steel employed a boron source of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> during the powder-pack boriding method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 658–666, 2018.

VERNIER, S.; ANDRIEU, E.; LAFFONT, L. Flash oxidation tests to evidence the segregation of boron at the grain boundaries of superalloy Inconel 718. **Materialia**, v. 15, n. August 2020, 2021.

ZUNO-SILVA, J. et al. Kinetics of Formation of Fe<sub>2</sub>B Layers on AISI S1 Steel. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p. 1–10, 2018.