

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FERRO PURO ENRIQUECIDO  
SUPERFICIALMENTE COM CROMO, NÍQUEL OU TITÂNIO,  
DEPOSITADOS DURANTE A SINTERIZAÇÃO POR PLASMA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ROBERTO MARCHIORI**

**FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2003**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FERRO PURO ENRIQUECIDO  
SUPERFICIALMENTE COM CROMO, NÍQUEL OU TITÂNIO,  
DEPOSITADOS DURANTE A SINTERIZAÇÃO POR PLASMA**

**ROBERTO MARCHIORI**

**Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
SENDO APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JOEL LOUIS RENÉ MUZART, DR. – ORIENTADOR**

**ANA MARIA MALISKA, DRA. ENG. – CO-ORIENTADORA**

**ALEXANDRE LAGO, DR. – COORDENADOR DO CURSO**

**BANCA EXAMINADORA**

**INGEBORG KÜHN, DRA. ENG.**

**ARGEMIRO SOARES DA SILVA SOBRINHO, Ph D.**

**PAULO CÉSAR BORGES, DR. ENG.**

*O que for a profundidade do teu ser,  
Assim será teu desejo.*

*O que for o teu desejo,  
Assim será tua vontade.*

*O que for a tua vontade,  
Assim serão teus atos.*

*O que forem teus atos,  
Assim será teu destino.*

### **Brihadaranyaka Upanishad IV, 4.5.**

*Na medida em que as preposições matemáticas se referem à realidade, não estão certas; e na medida em que estão certas, não se referem à realidade.*

### **Albert Einstein**

*A grande tristeza do homem é a ilusão de separação e multiplicidade.  
Mesmo assim, os caminhos da Física Teórica e da Ciência Espiritual são aparentemente distintos; isto parece contraditório.  
Mas esta contradição nada mais é que falta de entendimento.*

**Roberto Marchiori**

**Dedico esse trabalho à minha avó, que me acompanhou por toda minha vida, e que de fato foi o meu anjo da guarda até dois meses atrás. E continua sendo.**

**Um grande obrigado do seu neto.**

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Joel Luis René Muzart e à minha co-orientadora Ana Maria Maliska, que me ofereceram a oportunidade de efetuar esse trabalho, me auxiliando sempre com a maior disponibilidade e que me ajudaram em outros aspectos da minha vida acadêmica.

Ao Professor Paulo Borges, que acompanhou a parte experimental efetuada em Curitiba, mostrando-se sempre disposto a discutir e me ajudar durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Wagner, que me auxiliou, com espírito de amizade, no trabalho experimental efetuado em Curitiba.

Aos meus colegas, mas, sobretudo, amigos, Henrique, Fabio, Cinthia, Rodrigo, Patrícia, Davi, Collares, Cobos, Jorge, Armando, Galiotto, Wilson, que tornaram o meu ambiente de trabalho muito agradável, me ajudando em qualquer coisa eu precisasse.

À UFSC e ao LabMAT, que me acolheram e possibilitaram meus estudos nessa área.

Ao programa CAPES, pela bolsa de mestrado.

Ao Brasil, por ter me recebido tão bem, me permitindo superar todas as dificuldades que encontrei ao longo desses três anos de permanência neste maravilhoso País. Um obrigado de todo o coração.

Aos meus pais e aos meus avós, que foram para mim como pais também e que estão sempre presentes em meu coração, mesmo que quase não os tenha visto nestes três anos.

A minha noiva, futura esposa, Adriana, que vejo quase todos os dias.

MUITO OBRIGADO

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	(iii)
LISTA DE TABELAS.....	(vi)
RESUMO.....	(vii)
ABSTRACT.....	(viii)
INTRODUÇÃO.....	(1)

## CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE METALURGIA DO PÓ.....	(5)
1.1 Metalurgia do pó.....	(5)
1.2 Sinterização.....	(5)
1.2.1 Mecanismos de densificação.....	(6)
1.3 Processo de difusão.....	(7)
1.4 Sinterização em forno convencional.....	(8)
1.5 Sinterização por plasma.....	(9)
1.5.1 Formação da descarga.....	(9)
1.5.2 Potencial do plasma.....	(11)
1.5.3 Bainha catódica.....	(12)
1.6 Interação plasma-superfície: pulverização catódica.....	(14)
1.7 Dependência da pulverização catódica dos parâmetros de processo.....	(15)
1.8 Rendimento da pulverização catódica de Fe, Cr, Ni e Ti.....	(16)
1.9 Aspectos metalúrgicos e termodinâmicos na deposição de elementos de liga.....	(17)
sobre uma matriz de ferro: sistemas Fe-Cr, Fe-Ni e Fe-Ti.....	(17)
1.9.1 Sistema binário Fe-Cr.....	(18)
1.9.2 Sistema binário Fe-Ni.....	(19)
1.9.3 Sistema binário Fe-T.....	(20)
1.10 Coeficiente de difusão no Fe de Cr, Ni, Ti e Fe.....	(21)

## CAPÍTULO 2

CONCEITOS TEÓRICOS EM CORROSÃO.....	(22)
2.1 Mecanismos de corrosão.....	(23)
2.2 Dinâmica de corrosão.....	(23)
2.3 Mecanismos de inibição da corrosão.....	(25)
2.4 Reações eletroquímicas.....	(26)
2.5 Espontaneidade e velocidade de uma reação.....	(26)
2.6 Ensaio eletroquímico.....	(29)
2.7 $E_{\text{corr}}$ vs tempo.....	(29)
2.8 Comportamento de corrosão ativo-passivo.....	(30)
2.9 Métodos para determinar a taxa de corrosão.....	(32)

## CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	(35)
3.1 OBJETIVOS.....	(35)
3.1.1 Etapas de trabalho.....	(35)
3.2 Escolha dos pós de Fe utilizados.....	(36)
3.3 APARATO EXPERIMENTAL.....	(38)

3.3.1	Obtenção dos compactados de Fe. . . . .	(38)
3.3.2	Cátodos utilizados. . . . .	(38)
3.3.3	Aparato experimental de sinterização por plasma . . . . .	(39)
3.3.4	Circuito para proteção dos multímetros contra picos de potencial . . . . .	(40)
3.4	Procedimento experimental . . . . .	(41)
3.5	Configurações de trabalho no reator. . . . .	(43)
3.5.1	Configuração ânodo-cátodo confinado. . . . .	(43)
3.5.2	Configuração cátodo. . . . .	(44)
3.6	Parâmetros experimentais. . . . .	(45)
3.7	Caracterização das amostras sinterizadas. . . . .	(46)
3.7.1	Medida de densidade geométrica e pelo método de Arquimedes. . . . .	(46)
3.7.2	Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microsonda . . . . . de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) . . . . .	(46)
3.7.3	Análise de Imagens. . . . .	(48)
3.7.4	Difratometria de Raios X (XRD) . . . . .	(49)
3.8	APARATO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CORROSÃO. . . . .	(50)
3.8.1	Procedimento experimental. . . . .	(51)

## CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE 1. . . . .	(52)	
4.1	Estudo e escolha dos pós. . . . .	(52)
4.2	Verificação da temperatura de sinterização. . . . .	(56)
4.3	Estudo da densidade das amostras sinterizadas. . . . .	(57)
4.4	Estudo da eficiência do processo de redução da porosidade superficial. . . . .	(58)
4.5	Ciclos de sinterização com deposição de Ni, Cr ou Ti. . . . .	(61)
4.6	Sinterização das amostras com deposição de Ni. . . . .	(62)
4.7	Perfis de concentração do Ni depositado nas diferentes condições de sinterização. . . . .	(66)
4.8	Sinterização das amostras com deposição de Ti. . . . .	(70)
4.8.1	Análise de fases precipitadas na superfície das amostras de pó CL sinterizadas. . . . .	(73)
4.8.2	Perfis de concentração do Ti depositado nas diferentes condições de sinterização . . . . .	(75)
4.9	Sinterização das amostras com deposição de Cr. . . . .	(79)
4.9.1	Perfis de concentração de Cr, depositado nas diferentes condições de sinterização . . . . .	(81)
4.10	Sinterização das amostras de referencia. . . . .	(84)
4.11	Evolução da concentração dos elementos de liga na camada de difusão e da porosidade superficial, em função da configuração no reator. . . . .	(85)
RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE 2. . . . .	(87)	
4.12	COMPORTAMENTO DE CORROSÃO. . . . .	(87)
4.12.1	Testes preliminares: escolha do eletrólito. . . . .	(87)
4.12.2	Escolha do elemento de liga no estudo de corrosão. . . . .	(90)
4.12.3	Testes de corrosão das amostras enriquecidas superficialmente com Ni. . . . .	(90)
CONCLUSÃO. . . . .	(97)	
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. . . . .	(100)	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	(102)	
APÊNDICE A: Código de identificação das amostras . . . . .	(108)	

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1:</b> Diferença de potencial em função da corrente dos elétrons, em uma descarga de arco [17] .....	(10)
<b>FIGURA 1.2:</b> Distribuição das regiões do plasma (A); andamento do potencial do plasma (B). .....	(12)
<b>FIGURA 1.3:</b> Mecanismo de troca de carga e energia na bainha catódica [16]. .....	(13)
<b>FIGURA 1.4:</b> Interação das espécies do plasma com a superfície do cátodo [23]. .....	(14)
<b>FIGURA 1.5:</b> Pressão correspondente à tensão aplicada para manter a temperatura de sinterização (1150°C). .....	(16)
<b>FIGURA 1.6:</b> Detalhe do diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr, indicando a mudança da fase austenítica à fase ferrítica em função da temperatura e da concentração de Cr no Fe [46]. .....	(18)
<b>FIGURA 1.7:</b> Diagrama binário de equilíbrio Fe-Ni [46]. .....	(19)
<b>FIGURA 1.8:</b> Diagrama binário de equilíbrio Fe-Ti. O detalhe no diagrama indica a passagem da fase austenítica à fase ferrítica em função da temperatura e da concentração de Ti no Fe [47]. .....	(20)
<b>FIGURA 2.1:</b> Fatores que afetam a resistência à corrosão de um material [30]. .....	(23)
<b>FIGURA 2.2:</b> Sumário esquemático das formas de corrosão nos materiais obtidos a partir da metalurgia do pó .....	(24)
<b>FIGURA 2.3:</b> Diagrama de Ellingham, mostrando $\Delta G$ em função da temperatura na oxidação dos metais. .....	(29)
<b>FIGURA 2.4:</b> Eletrodo de hidrogênio .....	(28)
<b>FIGURA 2.5:</b> Comportamento do material em regime de circuito aberto. ....	(31)
<b>FIGURA 2.6:</b> Características de corrosão de um metal ativo-passivo dependendo da energia de ... oxidação (V eletrodo) [30,41]. .....	(32)
<b>FIGURA 3.1:</b> Aparato experimental de sinterização por plasma. ....	(40)
<b>FIGURA 3.2:</b> Circuito de proteção do voltímetro. ....	(41)
<b>FIGURA 3.3:</b> Procedimento experimental adotado na sinterização por plasma. ....	(42)
<b>FIGURA 3.4:</b> (a) Configuração ânodo; (b) fotografia da configuração. ....	(43)
<b>FIGURA 3.5:</b> (a) Configuração cátodo; (b) fotografia da configuração. ....	(44)
<b>FIGURA 3.6:</b> célula eletroquímica; (A) vista lateral; (B) vista frontal; .... (C) eletrodo de trabalho. ....	(50)
<b>FIGURA 4.1:</b> Densidade de compactação dos pós em função do tamanho de partículas .....	(53)
<b>FIGURA 4.2:</b> Variação porcentual de densidade depois da sinterização. ....	(54)
<b>FIGURA 4.3:</b> Micrografias eletrônicas: (a) tamanho das partículas de pó DC 177 (SE 40X); (b) análise química obtida por microsonda; (c) tamanho das partículas de pó CL (SE 40X); (d) tamanho das partículas de pó CL (SE 400X). ....	(55)
<b>FIGURA 4.4:</b> Micrografias eletrônicas: (a) superfície da amostra de pó DC 177 sinterizada	



- (SE 400x); (b) superfície da amostra de pó carbonila CL sinterizada (SE 400x). . .(56)
- FIGURA 4.5:** Pontos de medição de temperatura na configuração ânodo-cátodo confinado. . . (57)
- FIGURA 4.6:** Micrografias das amostras sinterizadas (ampliação 400x): (a) pó DC 177 na configuração ânodo por 60 min.; (b) pó CL na configuração ânodo por 60 minutos. . (58)
- FIGURA 4.7:** Micrografias das amostras sinterizadas (ampliação 400x): (a) pó DC177 na configuração cátodo por 30 minutos; (b) pó DC 177 na configuração cátodo por 60 minutos . . . . . (59)
- FIGURA 4.8:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos, com cátodo de Fe (SE 800x): (a) sinterização na configuração ânodo; (b) sinterização na configuração cátodo. . . . . (60)
- FIGURA 4.9:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos na configuração ânodo com enriquecimento superficial de Ni (400x): (a) amostra de pó fino CL; (b) amostra de pó DC 177. . . . . (62)
- FIGURA 4.10:** Espectro de análise química pontual realizada nas partículas micrométricas . . . (63)
- FIGURA 4.11:** Micrografias de amostras de pó DC 177 sinterizadas com enriquecimento superficial de Ni (400x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . . (63)
- FIGURA 4.12:** Difratomia de raios-X da superfície depois da deposição de Ni na configuração ânodo-cátodo confinado durante 60 minutos. . . . . (64)
- FIGURA 4.13:** Espectro da análise química por microsonda de energia dispersiva (EDS) de uma amostra contaminada com Al. . . . . (65)
- FIGURA 4.14:** Perfis de concentração de Ni nas amostras de pó DC 177 e pó CL sinterizadas nas diferentes configurações. . . . . (67)
- FIGURA 4.15:** Micrografias da camada de difusão superficial nas amostras A2 e A3, mostradas na figura 4.11, de pó DC 177 (MEV: ERE 400x): (a) configuração ânodo (60 min.); (b) configuração ânodo/cátodo (30 min. para cada configuração). . . . . (68)
- FIGURA 4.16:** Camada de difusão superficial nas amostras A2 e A3 (microscopia ótica 500x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . . (68)
- FIGURA 4.17:** Camada de difusão superficial na amostra A1 de figura 4.14: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x). . . . . (69)
- FIGURA 4.18:** Micrografias da amostra, sinterizada na seqüência de trabalho ânodo/cátodo, com enriquecimento superficial de Ti: (a) sinterização inicial em configuração ânodo durante 30 minutos (SE 400x); (b) sinterização sucessiva em configuração cátodo durante 30 minutos (SE 400x); (c) detalhe da superfície (SE 1000x). . . . . (68)
- FIGURA 4.19:** Análise química da superfície obtida pela microsonda no MEV, depois da deposição na configuração ânodo . . . . . (71)
- FIGURA 4.20:** Difratomia de raios-X da superfície da amostra de pó DC 177 sinterizada com . . deposição de Ti. . . . . (72)
- FIGURA 4.21:** Difratogramas de raios-X e análise química de duas amostras obtidas pela compactação de pó carbonila CL sinterizadas com deposição de Ti; (a) amostra 65; (b) amostra 66. . . . . (74)
- FIGURA 4.22:** Perfis de concentração de Ti nas amostras de pó DC 177 sinterizadas nas diferentes configurações. . . . . (76)
- FIGURA 4.23:** Micrografias das camadas de difusão nas amostras de pó DC 177 enriquecidas superficialmente com Ti (MEV; ERE 400x): (a) amostra A2 na figura 4.22, sinterizada na configuração ânodo (60 minutos); (b) amostra A4, sinterizada na configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . . (77)
- FIGURA 4.24:** Micrografias das camadas de difusão nas mesmas amostras de figura

4.17 (Microscopia ótica: 500x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . .	(78)
<b>FIGURA 4.25:</b> Camada de difusão superficial na amostra A1 de figura 4.22: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x). . . . .	(78)
<b>FIGURA 4.26:</b> Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (MEV; SE 400x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . .	(79)
<b>FIGURA 4.27:</b> Análise química da superfície depois da sinterização na configuração ânodo, obtida pela microsonda no MEV. . . . .	(79)
<b>FIGURA 4.28:</b> Análise química da superfície obtida pela microsonda no MEV, depois da sinterização na configuração ânodo/cátodo. . . . .	(80)
<b>FIGURA 4.29:</b> Perfis de concentração de Cr nas amostras sinterizadas nas diferentes configurações. . . . .	(81)
<b>FIGURA 4.30:</b> Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (MEV; ERE 400x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . .	(82)
<b>FIGURA 4.31:</b> Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (Microscopia ótica; 500x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração). . . . .	(83)
<b>FIGURA 4.32:</b> Camada de difusão superficial na amostra A1 de pó CL de figura 4.29: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x) . . . . .	(84)
<b>FIGURA 4.33:</b> Sinterização nas diferentes condições de sinterização: enriquecimento superficial devido à deposição dos elementos de liga . . . . .	(85)
<b>FIGURA 4.34:</b> Sinterização nas diferentes condições de sinterização: porosidade superficial. . . . .	(86)
<b>FIGURA 4.35:</b> Potenciais de circuito aberto no ensaio $E_{corr}$ vs tempo. . . . .	(88)
<b>FIGURA 4.36:</b> Ensaios potenciodinâmicos, usando NaCl 3,5M como eletrólito. . . . .	(89)
<b>FIGURA 4.37:</b> Ensaios potenciodinâmicos das amostras com deposição de Ni, obtidas pela compactação do pó DC 177. . . . .	(92)
<b>FIGURA 4.38:</b> Ensaios potenciodinâmicos das amostras com deposição de Ni, obtidas pela compactação dos dois tipos de pó. . . . .	(93)
<b>FIGURA 4.39:</b> Representação da diminuição da corrosão em função da redução da porosidade superficial e da deposição de Ni. . . . .	(95)

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.1:</b> Mecanismos de densificação no processo de sinterização . . . . .	(7)
<b>TABELA 1.2:</b> Rendimento de sputtering em Fe, Cr, Ni e Ti para uma tensão aplicada de 500 V e 700 V em gás de Ar. . . . .	(17)
<b>TABELA 1.3:</b> Coeficientes de difusão de Fe, Cr, Ni e Ti nas fases ferrita e austenita do Fe <sup>[48]</sup> , a 1150°C. . . . .	(21)
<b>TABELA 1.4:</b> relação $D_{\alpha}/D_{\beta}$ para Fe, Cr e Ti. . . . .	(21)
<b>TABELA 2.1:</b> Serie eletroquímica dos potenciais $E_0$ de oxidação dos elementos <sup>[41]</sup> . . . . .	(30)
<b>TABELA 3.1:</b> Configurações e parâmetros de trabalho na sinterização por plasma. . . . .	(45)
<b>TABELA 3.2:</b> Diferença em porcentagem entre a medida geométrica de densidade e pelo método de Arquimedes. . . . .	(47)
<b>TABELA 4.1:</b> Distribuição no tamanho de partículas dos pós carbonila estudados. . . . .	(52)
<b>TABELA 4.2:</b> Valores de densidade depois da compactação e sinterização . . . . .	(53)
<b>TABELA 4.3:</b> Densidade em função da configuração de sinterização e do material do cátodo. . . . .	(57)
<b>TABELA 4.4:</b> Porosidade superficial dependendo do tipo de pó, da configuração e do tempo de sinterização na configuração cátodo. . . . .	(59)
<b>TABELA 4.5:</b> Porosidade superficial dependendo do tipo de pó e da configuração. . . . .	(60)
<b>TABELA 4.6:</b> Ciclos de sinterização. . . . .	(61)
<b>TABELA 4.7:</b> Porcentagem de Ni e porosidade superficial nas varias configurações. . . . .	(66)
<b>TABELA 4.8:</b> Porcentagem superficial de Ti nas varias configurações. . . . .	(71)
<b>TABELA 4.9:</b> Composição química das amostras sinterizadas com deposição de Ti. . . . .	(73)
<b>TABELA 4.10:</b> Porosidade e porcentagem superficial de Cr nas varias configurações. . . . .	(80)
<b>TABELA 4.11:</b> Porosidade superficial nas amostras de Fe em função da configuração. . . . .	(84)
<b>TABELA 4.12:</b> Descrição das amostras de figura 4.34 e 4.35. . . . .	(87)
<b>TABELA 4.13:</b> Descrição das amostras de figura 4.36 e 4.37. . . . .	(91)

## RESUMO

A não satisfatória resistência à corrosão dos materiais obtidos a partir da metalurgia do pó ferrosa, devido à presença de poros residuais, representa uma grande limitação na aplicação desta tecnologia. O tratamento térmico via plasma vem sendo utilizado cada vez mais graças à possibilidade de se trabalhar com gases puros à baixa pressão, o que garante uma atmosfera de alta qualidade, e também pela redução do tempo de processamento através da ativação dos mecanismos de difusão superficial. Esta tecnologia é aplicada também na busca de uma melhoria na resistência à corrosão dos materiais processados, objetivo que pode ser obtido por meio de dois processos distintos: a deposição, concomitante à sinterização, de um elemento mais nobre na superfície do material, e a redução da porosidade superficial pelo bombardeamento de partículas de alta energia, que ativam a difusão atômica na superfície. Neste trabalho estudou-se ambos os processos, efetuando a sinterização em várias configurações. Foram depositados os elementos de liga Ni, Cr e Ti, amplamente usados na diminuição da corrosão. A deposição foi realizada usando atmosfera de 80%Ar-20%H<sub>2</sub> a 1150<sup>0</sup>C por 30 e 60 minutos. A redução da porosidade superficial foi obtida utilizando a configuração cátodo, onde a amostra foi colocada a um potencial negativo, sofrendo colisões altamente energéticas pelos íons e as espécies ativas do plasma, fortemente aceleradas na bainha catódica. Foram obtidas as curvas de corrosão das amostras, evidenciando-se a diferença na taxa de corrosão dependendo do tipo de pó utilizado, do elemento depositado e da porosidade superficial. Foi verificada a eficiência na redução da corrosão do Fe devido ao enriquecimento da superfície com um elemento de liga e pela redução da porosidade superficial. Foi aprofundado o estudo da resistência à corrosão das amostras enriquecidas superficialmente com Ni, cujo processo de deposição mostrou-se mais eficiente, e que revelou também os melhores resultados em termo de redução à corrosão.

## ABSTRACT

The unsatisfactory corrosion resistance of ferrous powder metallurgy materials, due the residual porosity, is a great limitation in the application of this technology. The plasma thermal treatment is used ever more because of the possibility of working with low-pressure pure gases, that guarantees a high quality atmosphere, and because of time processing reduction by activation of superficial diffusion mechanisms. This technology is also applied to achieve corrosion resistance improvement of processed materials, that could be acquired trough two different processes: the deposition, simultaneous to sintering, of a nobler element on the surface of material, and the reduction of superficial porosity by bombardment of ions and high energy particles, activating the atomic diffusion on the surface.

In this work the two processes were studied, acting sintering on different configurations. Alloy elements Ni, Cr and Ti, often used to corrosion reducing, were deposited. Deposition was obtained trough plasma sintering in 80%Ar 20%H<sub>2</sub>, at temperature of 1150<sup>0</sup>C along 30 and 60 minutes. Decreasing of superficial porosity was carried out using cathode configuration, with the sample at negative potential, suffering collisions by ions and plasma active particles, strongly accelerated in the cathode sheath. Samples corrosion curves were obtained being evidenced the dependence of erosion rate on the type of powder utilized, on the deposited element and on the superficial porosity. The efficiency in corrosion reduction of iron due the enrichment of surface with alloy element and the reduction of surface porosity was verified.

The corrosion resistance due to Ni surface enrichment was studied, because its more efficient deposition process and the most corrosion reduction.

## INTRODUÇÃO

No desenvolvimento tecnológico das últimas décadas a pesquisa sobre novos materiais tornou-se de fundamental importância; objetivos como redução de custos de produção ou aumento de tempo de vida de equipamentos e ferramentas tornaram-se cada vez mais necessários, sendo que os materiais sofrem, ao longo do exercício, solicitações cada vez mais fortes. Estas podem ser divididas em duas diferentes categorias: as solicitações “estruturais”, que afetam o componente na estrutura interna, como, por exemplo, os esforços aos quais o componente é submetido ou a temperatura do ambiente de trabalho; as solicitações “superficiais”, como o atrito, que gera desgaste, ou a agressão química, que causa corrosão e oxidação.

Entretanto, boa precisão da composição química e dimensional dos materiais são prerrogativas essenciais em muitas aplicações; além disso, é preciso reduzir os custos de produção reduzindo o consumo de energia e otimizando a automação de processo, assim como minimizando a matéria prima utilizada.

A metalurgia do pó revelou-se um dos mais simples e eficazes processos para obtenção de componentes que satisfaçam todas essas necessidades. Esta é também a única tecnologia que permite fabricar componentes como filtros metálicos, metais refratários, materiais compósitos; além disso, a metalurgia do pó encontra uma utilização cada vez maior devido à presença de novos elementos de liga no pó. Inicialmente, o pó é misturado com um lubrificante para reduzir o atrito entre as partículas e entre partículas e matriz. Desta forma o lubrificante diminui o desgaste do ferramental, bem como melhora a escoabilidade do pó. O pó pode também ser misturado com um ligante para obter a coesão necessária entre as partículas. A fraca ligação mecânica entre as partículas e a presença de porosidade no material compactado determinam a necessidade de efetuar outros processos, termicamente ativados, que viabilizem a densificação do material, permitindo o alcance das propriedades requeridas aos componentes, tais como elevada resistência à fadiga, ao desgaste mecânico e à corrosão. O processo térmico fundamental na metalurgia do pó é a sinterização, que causa a união entre as partículas do material compactado por meio da difusão atômica; esse fenômeno pode ser acompanhado pela retração do material, com conseqüente redução da porosidade e aumento de densidade.

Recentemente o processo de sinterização por plasma aparece como alternativa aos processos convencionais que utilizam fornos elétricos, tanto na fase inicial de retirada de lubrificante-ligante, tanto na fase de sinterização.

No LabMat da UFSC essa tecnologia está sendo desenvolvida utilizando uma descarga de corrente contínua luminescente anormal [MAT95], [MUZ97], [BAT98], onde a corrente da

descarga é função do potencial aplicado aos elétrodos, permitindo o controle do processo. Além dos resultados recentes na sinterização por plasma [1, 2], os resultados obtidos utilizando uma descarga para retirar o lubrificante ou o óleo usado para armazenar as peças [2] e os mais recentes resultados sobre o enriquecimento superficial de elementos de liga [3, 4, 5], demonstram a validade e a importância de continuar no aprofundamento das aplicações dessa tecnologia. Também estão sendo estudadas as diferentes condições de configuração do plasma, isto é, configuração cátodo, ânodo-cátodo confinado, forno-plasma, assim como os parâmetros da descarga (temperatura e tempo de sinterização, pressão do gás e tensão da descarga) nas diferentes etapas de processamento por plasma [JOR01] [6], em presença de uma atmosfera controlada.

Nesse contexto, impõe-se a necessidade de ampliar a análise do tratamento térmico por plasma, estudando também as propriedades eletroquímicas dos materiais processados; de fato, desde o 1950, é estudado o desempenho quanto à corrosão dos aços sinterizados [OTE96] [KLA] [BOR94] [BOR98] [7-10]. Isto abriu novos campos de aplicação da Metalurgia do Pó, mas a desvantagem de elevado custo dos pós de aço inoxidável limitou a utilização desses materiais. Surgiu assim a necessidade de obter metais sinterizados de menor custo e com suficiente resistência à corrosão.

A sinterização por plasma poderia permitir alcançar este objetivo, escolhendo o processamento térmico mais adequado para melhorar a resistência à corrosão dos materiais processados; este trabalho de mestrado está relacionado com esta área de pesquisa, tendo como objetivo obter materiais sinterizados por plasma com uma satisfatória resistência à corrosão.

A aplicação das demais condições de processamento por plasma para melhorar o comportamento frente à corrosão dos materiais sinterizados representa uma área nova de pesquisa; não existindo ainda referências bibliográficas, não é possível obter resultados quantitativos nesse estudo inicial; este trabalho de mestrado propôs-se então obter uma análise de tipo qualitativo-comparativa dos resultados de corrosão de uma ampla gama de elementos depositados e de condições de sinterização, visando a obtenção da maior quantidade de informações úteis na identificação dos materiais e métodos mais adequados na análise de corrosão. Foram usadas as configurações de trabalho “ânodo-cátodo confinado” e “cátodo”. Na primeira configuração a amostra é colocada no ânodo, sendo aquecida pela radiação emitida do cátodo; simultaneamente ocorre a deposição, na superfície da amostra, do material que compõe o cátodo, arrancado pelo bombardeamento dos íons, acelerados na bainha catódica. O efeito simultâneo de deposição e sinterização é uma das grandes vantagens da utilização de um plasma, reduzindo o tempo de processamento.

No presente estudo, esta configuração foi utilizada com o objetivo de obter um enriquecimento superficial da matriz de Fe, durante a sinterização, com elementos de liga resistentes à corrosão [BOR94] [BOR98] [RAN94] [THU94] [RAN96] [9-13].

Os elementos depositados foram Cr e Ti, por terem a característica de passivarem em meios aerados, e o Ni, por ser mais nobre do que o ferro, aumentando a sua resistência à corrosão. Quando a amostra é posicionada no cátodo, é submetida a um potencial negativo elevado, sofrendo um intenso bombardeamento pelos íons e espécies ativas do plasma; desta forma a amostra é aquecida devido às colisões dessas partículas com a superfície, que aceleram os fenômenos de evaporação–condensação e difusão. Estes fenômenos ocorrem preferencialmente nos poros, “selados” de forma mais ou menos eficaz dependendo dos parâmetros no plasma [MAL01] [MAL03] <sup>[14, 15]</sup>, podendo reduzir drasticamente a porosidade superficial.

Foi efetuada a sinterização por plasma aplicando o conjunto das duas configurações, escolhendo os parâmetros de pressão e voltagem mais adequados [BRU00] [PAV02] [CHA80] [MAS94] <sup>[3, 4, 16, 17]</sup> para obter a camada de difusão mais espessa possível.

Os resultados foram investigados por meio de análise metalográfica, caracterizando a microestrutura das amostras sinterizadas com o auxílio de Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura, Microsonda de Energia Dispersiva, Análise de Imagens e Difratomia de Raio-X.

Para estudar a eficiência frente à corrosão dos tratamentos superficiais efetuados, foi medido o potencial de circuito aberto  $E_{corr}$  vs tempo e utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica.

Foram efetuados ensaios eletroquímicos preliminares para determinar o eletrólito a ser utilizado, sendo que a bibliografia indica vários tipos de eletrólito como: ácido nítrico, sulfúrico, acético, ou também um ambiente básico com nitrato de magnésio, de potássio ou cloreto de sódio, em varias concentrações. Foram utilizados dois tipos de eletrólitos: água do mar sintética (NaCl em concentração 3,5M), e KNO<sub>3</sub> 0,5M, menos agressivo [PAR97], [BOR98].

De forma resumida, foram realizadas as seguintes etapas:

- Sinterização por plasma das amostras de Fe com enriquecimento superficial de Ni, Cr e Ti, utilizando todas as configurações de trabalho.
- Realização dos ensaios eletroquímicos para identificar o eletrólito mais adequado nos testes de corrosão.
- Identificação das configurações a ser utilizadas e do elemento de liga mais eficaz na redução à corrosão.
- Realização da sinterização por plasma nessas configurações, repetindo o processo para 5 amostras em cada configuração, com a deposição do elemento de liga escolhido.
- A sinterização foi efetuada também em Fe puro, sem enriquecimento superficial, para obter amostras de referencia.
- Realização dos ensaios eletroquímicos.



# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE METALURGIA DO PÓ

### 1.1 Metalurgia do pó

Nos últimos trinta anos o desenvolvimento de ligas, a produção de pós e de aditivos (ligantes, lubrificantes), determinou uma aceleração no desenvolvimento da Metalurgia do Pó Ferrosa (MPF), técnica já bastante usada na engenharia de materiais [GOT87], [ZAP87]. Este processo é especialmente indicado na produção de peças de pequeno porte (até 250 gr) em grande serie. Outras vantagens são o baixo consumo de energia e a minimização da perda de matéria prima, além da obtenção de peças de estreita tolerância dimensional. Entre os pós metálicos, o pó a base de ferro representa aproximadamente 70% do mercado [BRU93], fazendo com que a pesquisa nesse setor tenha a aplicação maior, principalmente na industria automobilística, na fabricação de motores e controladores industriais e hidráulicos, de ferramentas elétricas, eletrodomésticos, equipamentos de escritório, armas e implementos agrícolas [KUH92].

Entre os parâmetros que caracterizam o pó e que determinam as propriedades de um material, são fundamentais a densidade, os elementos de liga adicionados ao pó de ferro e o método de formação de liga no pó; a técnica mais comum é misturar o pó por meio de um misturador em rotação para não reduzir a plasticidade em fase de compactação, o que acontece nos pós pré-ligados e ligados [ARR86], [RAN94]; os tratamentos efetuados em seguida conferem as características finais desejadas.

É necessária uma densidade mínima de  $7 \text{ g/cm}^3$  para obter melhores propriedades mecânicas, ou também quando for preciso efetuar, nas peças sinterizadas, sucessivos tratamentos superficiais, porque somente uma porosidade superficial suficientemente reduzida permite controlar a espessura da camada depositada.

### 1.2 Sinterização

Na fase de compactação, as partículas são ligadas mecanicamente, mas esta ligação é muito

fraca e não satisfaz às propriedades mecânicas requeridas dos materiais. A melhor forma para obtê-las, é através de um processo térmico que viabilize a transformação microestrutural do material conferindo-lhe uma maior homogeneidade e densidade. Este processo térmico, chamado sinterização, consiste no aquecimento do material a uma temperatura inferior ao ponto de fusão da matriz (elemento primário). Por meio desta energia térmica viabiliza-se a recristalização do material, eliminando tensões, defeitos e em geral os gradientes químicos, com a conseqüente homogeneização e densificação do material [RAN94], [THU94].

A sinterização é basicamente devida a mecanismos de transporte de matéria e geralmente ocorre em três estágios principais:

1. *Formação de contatos mais estáveis*: no estágio inicial da sinterização, os contatos puramente mecânicos entre as partículas dão origem a contatos com continuidade de matéria.
2. *Densificação*: nesse segundo estágio, o contato entre as partículas cresce, resultando no arredondamento e na redução do tamanho dos poros, além do crescimento de grão. O material começa a apresentar duas fases distintas, a matéria densa e a fase porosa, com perda de identidade das partículas de pó originais.
3. *Isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros*: representa o estágio final da sinterização, com uma taxa de densificação (retração) decrescente, e também com um rápido crescimento de grão.

### 1.2.1 Mecanismos de densificação

A força motriz da transformação microestrutural do material durante o aquecimento é a tendência a abaixar a energia livre do sistema, o que determina a diminuição da superfície específica livre, a eliminação dos defeitos de rede e de qualquer tipo de heterogeneidade, permitindo assim ao material o alcance de maior equilíbrio e estabilidade. Isto ocorre através da difusão dos átomos na superfície, no volume e nos contornos de grão do material. Também é preciso um rearranjo das partículas para obter a densificação no processo de sinterização; isto é produzido por movimento mecânico (fluxo viscoso), mas também por dissolução-reprecipitação dos átomos [RAN94], [RAN96]. Na tabela 1.1 são indicados alguns destes mecanismos de crescimento.

<b>TABELA 1.1: MECANISMOS DE DENSIFICAÇÃO NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO</b>		
<b>CÁUSA</b>	<b>FENÔMENO FÍSICO</b>	<b>EFEITO NA ESTRUTURA</b>
Forças capilares	Fluxo viscoso	Alisamento por contato Diminuição dos poros
Diminuição energia livre	Dissolução e precipitação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Crescimento direcional dos grãos</li> <li>• Mudança de forma</li> <li>• Coalescimento<sup>1</sup>, arredondamento e isolamento dos poros.</li> <li>• Densificação (retração)</li> </ul>

Durante a fase de sinterização, a fase porosa é reduzida até a hipotética eliminação; isto se a temperatura e o tempo de sinterização forem suficientes e os gases contidos nos poros forem solúveis no material, conseguindo sair totalmente durante o processo. Na verdade, a total densificação é termodinamicamente possível, mas o tempo necessário faz com que não seja viável.

A diminuição percentual  $\Delta V/V_0$  de volume, devido à retração pela eliminação dos poros, é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas, porque o pó composto por partículas menores tem mais superfície livre e mais pontos de contato entre as partículas, que tornam-se pescoços (necks) crescendo durante a sinterização, até se tornar uma partícula só. Isso determina uma densificação inversamente proporcional ao tamanho de partículas do pó.

### 1.3 Processo de difusão

A fundamentação teórica da sinterização é baseada na equação de Laplace, que fornece a tensão associada a uma superfície curva:

$$= \tilde{\alpha} \cdot (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.1)$$

<sup>1</sup> O coalescimento é caracterizado pelo crescimento dos poros grandes às custas dos pequenos, uma vez que a solubilidade de vazios é maior junto aos poros menores.

sendo  $\sigma$  a tensão de Laplace,  $\tilde{\sigma}$  a tensão superficial do material,  $R_1$  e  $R_2$  os raios de curvatura principais de uma superfície curva; note-se que a equação (1.1) se torna:

$$\sigma = 2\tilde{\sigma}/R \quad (1.2)$$

se  $R_1=R_2$ , como no caso de uma partícula arredondada;  $\sigma$  representa, nesse caso, uma tensão de tração. No caso de duas partículas arredondadas, ligadas por um “pescoço” (neck), a equação (1.1) fornece a tensão no neck:

$$\sigma = \tilde{\sigma} \cdot (1/R - 1/P) \quad (1.3)$$

sendo  $R$  o raio da partícula e  $P$  o raio de curvatura<sup>2</sup> do neck. Sendo  $R \gg P$ , a equação (1.3) torna-se:

$$\sigma \cong -\tilde{\sigma}/P \quad (1.4)$$

que, sendo negativa, representa uma tensão de compressão, que age no sentido de fechar os poros. Comparando a equação (1.1) com a equação (1.4) pode-se constatar como o gradiente de tensão seja muito maior na região do neck. Durante o processo de difusão entre duas partículas, o neck torna-se maior, aumentando o raio de curvatura  $P$  e diminuindo assim a velocidade de crescimento.

A equação (1.1), no primeiro estágio da sinterização, permite fazer uma estimativa do fluxo total de massa na região do neck, que leva a uma redução da superfície livre dos poros, determinando o coalescimento, arredondamento e isolamento dos poros no estágio final da sinterização; considerando que a concentração de vacâncias  $C$  em uma superfície curva também depende da curvatura, a equação de Kelvin-Thomson se escreve:

$$-dC = (2V_0 C_0 \tilde{\sigma}) / (RkT) \quad (1.5)$$

onde  $C_0$  e  $dC$  representam a concentração inicial e a variação de concentração de fontes de vacâncias,  $V_0$  o volume molar,  $\tilde{\sigma}$  a tensão superficial do material,  $R$  o raio de curvatura,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Esta equação mostra que nos poros pequenos, onde o raio de curvatura é menor e a tensão superficial maior em relação aos poros maiores, a concentração de vazios diminui mais, devido ao fluxo de átomos para esta região, o que promove o arredondamento e isolamento dos poros com conseqüente densificação do material.

---

<sup>2</sup> Este raio de curvatura é negativo, tendo a superfície uma concavidade oposta a respeito da superfície da partícula.

## 1.4 Sinterização em forno convencional

A sinterização em um forno elétrico é até hoje a mais utilizada, e por isso este é considerado o processo convencional, permitindo uma alta produtividade e uma excelente repetibilidade de processo, seja para materiais metálicos ou cerâmicos. O aquecimento ocorre em atmosfera controlada, para otimizar a remoção de lubrificantes ou ligantes no material, e o tratamento térmico. No entanto, a utilização de elementos de liga é limitado, as vezes, pela dificuldade em manter uma atmosfera redutora estável durante a sinterização no forno [BAT98].

## 1.5 Sinterização por plasma

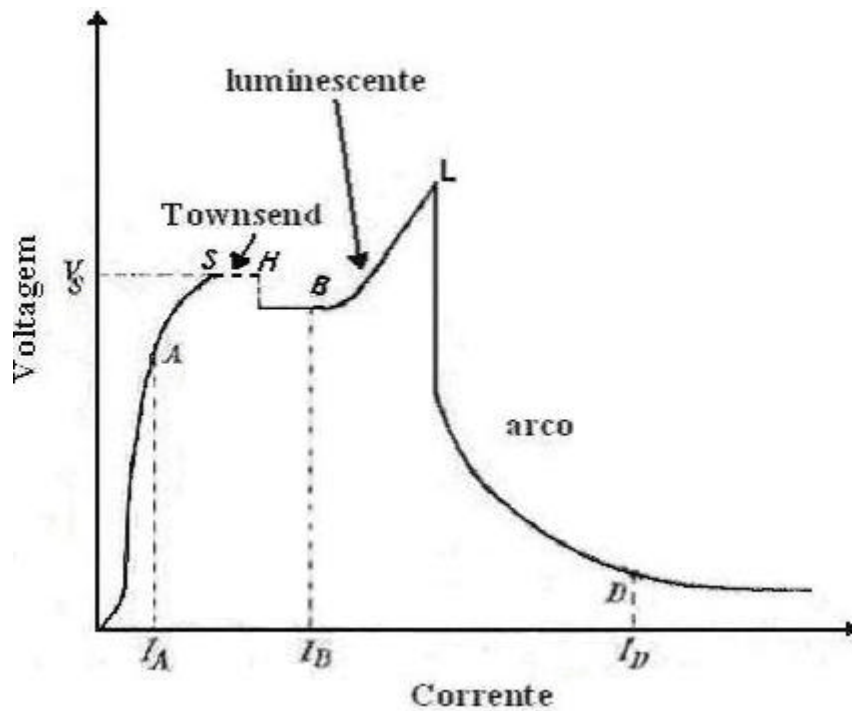
Um plasma é um sistema de partículas carregadas, com carga total igual a zero, caracterizado por ter uma distancia entre as cargas muito menor do que as dimensões do plasma. Um plasma parcialmente ionizado tem um grau de ionização muito baixo, da ordem de  $10^{-5}$ ; no entanto, os elétrons têm alta energia cinética, o que diferencia um plasma de um gás.

A sinterização por plasma é um processo que permite a aplicação direta da energia no material compactado, ativando a difusão atômica, com boa eficiência, também no volume interno do material, [MAS94a], [MUZ97], [BAT98], [CAS00], [BOG02]. Este processo consiste em gerar uma descarga elétrica entre dois eletrodos contidos em um reator, onde o material a ser sinterizado (amostra), dependendo da configuração adotada, pode ser colocado no cátodo ou no ânodo. O ânodo normalmente é aterrado ( $V=0$ ) enquanto que o cátodo é polarizado a um potencial entre  $-100$  e  $-1000$  Volts.

O material é aquecido até a temperatura de sinterização, através do impacto, na superfície do cátodo, dos íons e das partículas neutras de alta energia cinética produzidas na descarga. O regime de descarga chamada “descarga luminescente anormal” é escolhido por ter maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme [CHA80]. Além disso, neste regime de descarga, a densidade de corrente é função da tensão aplicada, o que permite um ajuste da temperatura do processo.

### 1.5.1 Formação da descarga

Dois eletrodos colocados em presença de um gás, submetidos a uma diferença de potencial  $V$ , provocam a geração de uma corrente das cargas presentes (descarga tipo diodo).



**FIGURA 1.1:** Potencial em função da corrente dos elétrons, em uma descarga de arco [CHA80].

Aumentando a tensão a corrente chega a um ponto de saturação, sendo formada por todas as cargas presentes; aumentando ainda a tensão, a corrente aumenta com rapidez devido ao incremento dos mecanismos de ionização da descarga; essa é a região entre o ponto S e o ponto H de figura 1.1, chamada “descarga de Townsend”. Aumentando  $\Delta V$ , a voltagem fica limitada pela impedância de saída da fonte [FON97], enquanto que a corrente aumenta em proporção ao aumento do número de colisões com as espécies neutras do gás. Nessa condição os elétrons têm uma energia cinética  $E_k$  suficiente para ionizar os átomos do gás:

$$E_k = eE\bar{e} > E_{ion} \quad (1.6)$$

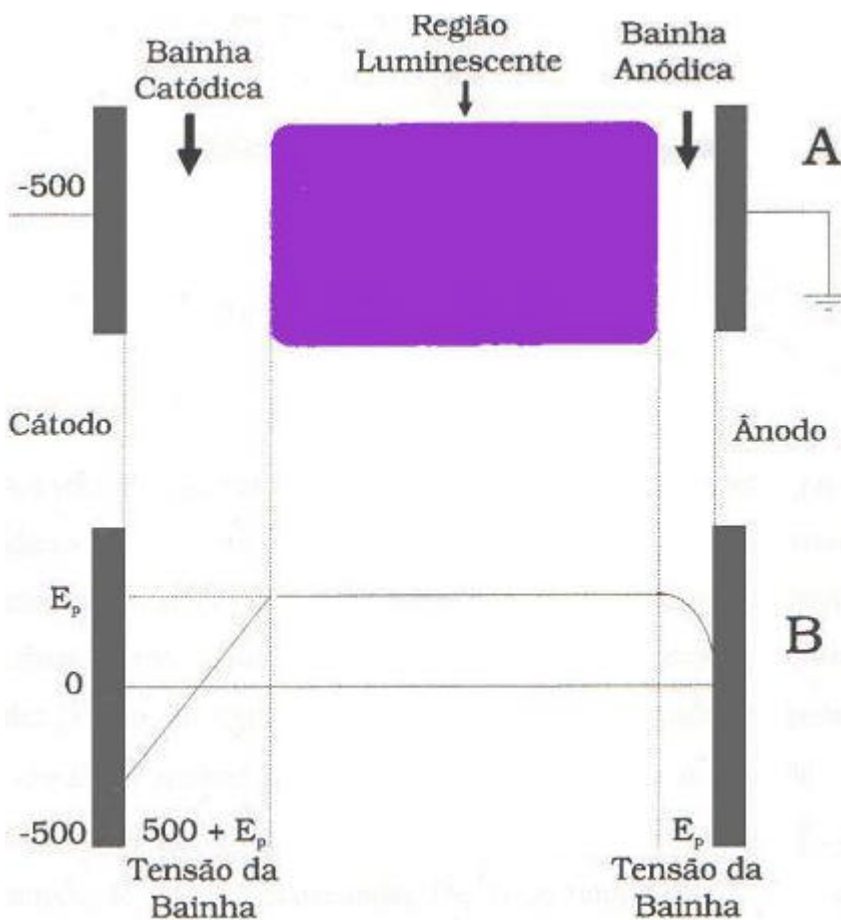
onde “ $e$ ” é a carga do elétron, “ $\bar{e}$ ” é o livre caminho médio, “ $E$ ” o campo elétrico aplicado e “ $E_{ion}$ ” a energia de ionização dos átomos. Chega-se a um ponto de descontinuidade (ponto H), onde a

descarga torna-se luminosa por causa da relaxação atômica dos átomos excitados do gás e o potencial diminui aumentando a corrente; a descontinuidade é devida à emissão de elétrons no cátodo, que ionizam o gás, com conseqüente aumento da condutividade elétrica e diminuição da diferença de potencial entre os eletrodos, resultando na auto-sustentação do processo; isso significa que o número de elétrons gerados produz um número de íons suficiente para regenerar o número de elétrons necessário para compensar a sua neutralização nas paredes do reator e no ânodo durante o processo: gera-se assim um plasma. Entre o ponto *H* e o ponto *B*, na região da descarga luminescente normal, aumentando a transferência de potência ao plasma a corrente aumenta sem um correspondente aumento da tensão, mas proporcionalmente à área do cátodo que participa na emissão de elétrons secundários. Finalmente, uma vez que toda a superfície do cátodo é recoberta pela descarga, chega-se ao regime de descarga luminescente anormal, entre o ponto *B* e o ponto *L*. No ponto *L* o aquecimento é tal que há emissão de elétrons do cátodo por efeito térmico; inicia a descarga de arco, onde o potencial diminui rapidamente enquanto a corrente vai aumentando. A descarga de arco é um plasma com uma temperatura muito alta (3000-6000 K) e por isso é muito luminoso. Essa descarga é caracterizada também pela alta densidade de corrente, e representa um fenômeno não desejável no processamento térmico dos materiais, devido ao perigo de afetar a integridade dos componentes tratados e até de queima da fonte de potência.

Para diminuir este risco, pode-se recorrer ao uso de fontes de tensão contínua pulsada.

### 1.5.2 Potencial do plasma

O comportamento de um plasma é devido à função potencial, que determina a interação entre as partículas no plasma, em particular as colisões. A figura 1.2 esquematiza essa dependência, mostrando como, a partir do valor negativo aplicado ao cátodo, o potencial sobe até o valor constante  $V_p$  do plasma, que se encontra na região luminescente e representa a propriedade característica de um plasma, onde as cargas positivas e negativas, iguais em valor absoluto, são homoganeamente distribuídas. O campo elétrico fica então restrito ao redor dos eletrodos, constituindo a bainha catódica e anódica. Essas regiões de perturbação do plasma são responsáveis pela aceleração das partículas carregadas, até a aquisição da energia suficiente para ionizar o gás, fenômeno acompanhado pelas outras interações principais entre as partículas, como troca de carga, excitação e relaxação das partículas. O plasma é também caracterizado pelo valor mais positivo do potencial, que confina os elétrons no interior da região luminescente, sendo repelidos por ambas as bainhas.

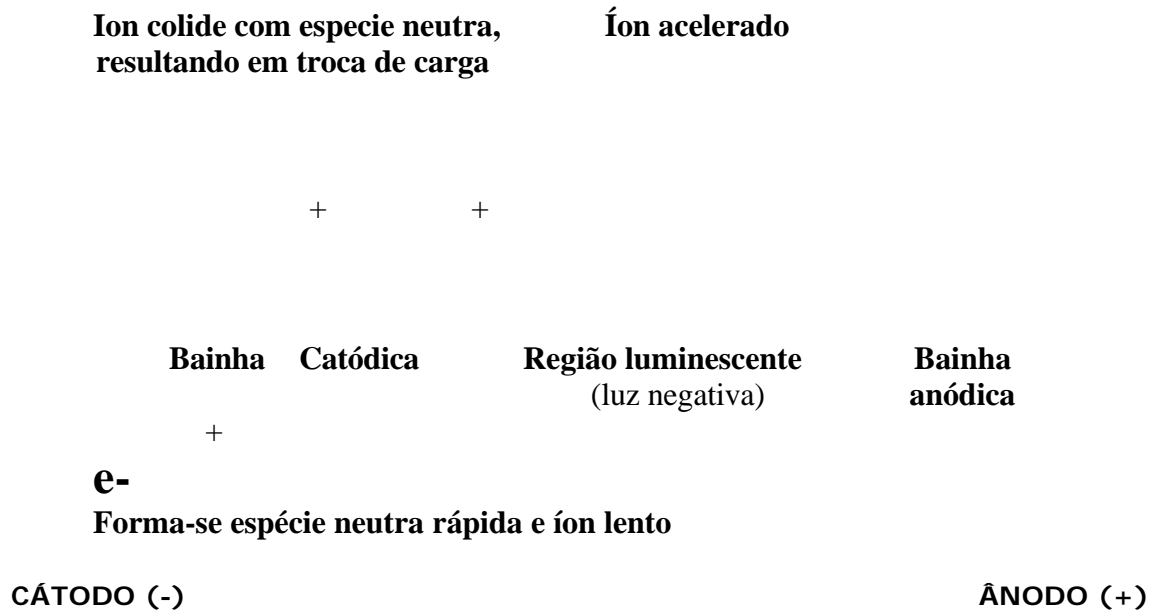


**FIGURA 1.2:** Regiões do plasma (A); comportamento do potencial do plasma (B) [CHA80].

### 1.5.3 Bainha catódica

A figura 1.3 ilustra as interações entre as partículas presentes nas regiões do plasma. As interações realizam-se predominantemente na bainha catódica, onde há a maior diferença de potencial. Os íons são atraídos pelo cátodo, sofrendo colisões no caminho, gerando troca de carga com as partículas neutras ou mudanças na distribuição da energia cinética, tornando relevante o número de partículas neutras de alta energia; finalmente, o cátodo é bombardeado por essas espécies (neutras, excitadas ou ionizadas), causando diversos fenômenos, como liberação de elétrons secundários, reflexão de átomos, implantação de átomos nas camadas superficiais do cátodo ou pulverização catódica (sputtering) e rearranjo microestrutural da superfície do cátodo.





**FIGURA 1.3:** Mecanismo de troca de carga e energia na bainha catódica [CHA80].

Um dos efeitos mais importantes do bombardeamento do cátodo pelos íons e partículas neutras energéticas, é a emissão de elétrons secundários, necessários para a manutenção da descarga elétrica; fortemente acelerados na bainha catódica, os elétrons alcançam a região luminescente, ionizando os átomos da mistura gasosa presente. Considerando a mistura de argônio- hidrogênio, as reações de interação que ocorrem são:

- Ionização:  $e + \text{Ar} \rightarrow 2e + \text{Ar}^+$   
 $e + \text{H}_2 \rightarrow 2e + \text{H}_2^+$
- Excitação:  $e + \text{Ar} \rightarrow 2e + \text{Ar}^*$   
 $e + \text{H}_2 \rightarrow 2e + \text{H}_2^*$
- Dissociação:  $e + \text{H}_2 \rightarrow e + \text{H} + \text{H}$
- Relaxação:  $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + \text{emissão de fótons}$   
 $\text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{emissão de fótons}$
- Recombinação:  $e + \text{Ar}^+ + \text{parede} \rightarrow \text{Ar}$   
 $e + \text{H}_2^+ + \text{parede} \rightarrow \text{H}_2$

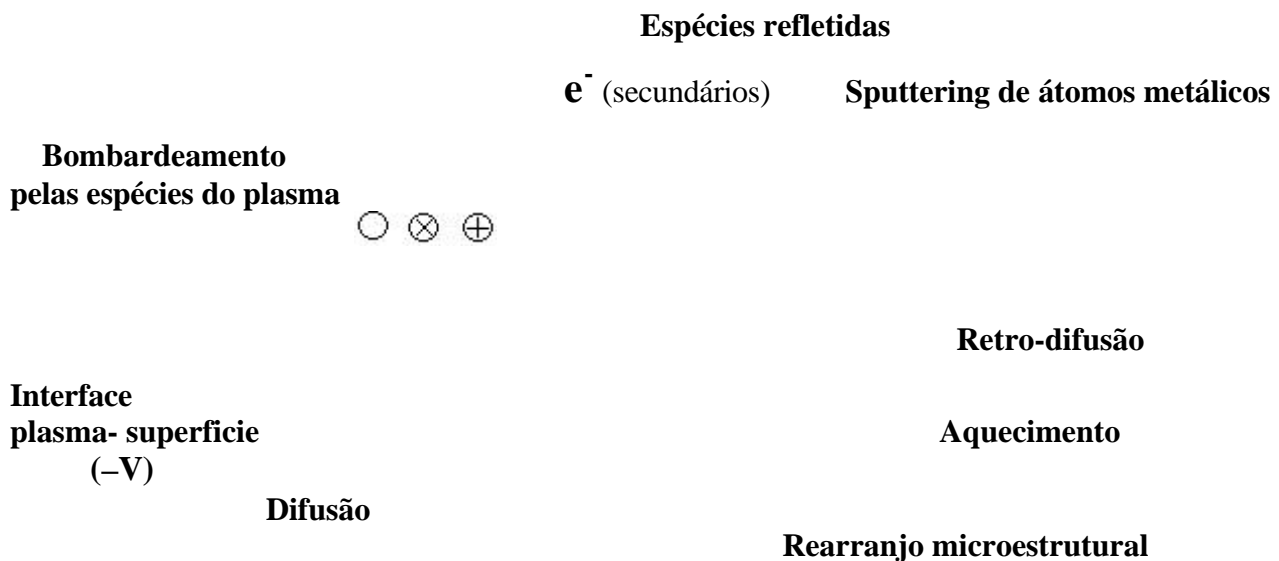
sendo  $\text{Ar}^+$  e  $\text{H}_2^+$  os íons de Ar e  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ar}^*$  e  $\text{H}_2^*$  o átomo de Ar e a molécula de  $\text{H}_2$  em estado excitado.

O caráter luminescente na descarga é devido a emissão de fótons nessa região, que não ocorre nas bainhas catódica e anódica, onde há principalmente troca de carga e de energia entre as partículas.

## 1.6 Interação plasma-superfície: pulverização catódica

O fenômeno de pulverização catódica, que ocorre em seguida ao bombardeamento do cátodo pelos íons e pelas espécies neutras rápidas<sup>3</sup>, merece particular atenção, devido às aplicações que encontra na obtenção de novos materiais utilizando o processamento térmico por plasma.

A taxa de sputtering<sup>4</sup> depende da energia de bombardeamento, da massa e tipo de partículas incidentes e arrancadas. A figura 1.4 apresenta esquematicamente as interações que a superfície de um material em potencial negativo sofre em presença de um plasma.



**FIGURA 1.4:** Interação das espécies do plasma com a superfície do cátodo [CHA80].

<sup>3</sup> As partículas neutras de alta energia cinética ou no estado excitado.

<sup>4</sup> Pulverização catódica.

A energia dos átomos arrancados do cátodo, de 5-10 eV [MAS94a], [BRU00], [MAL03], é insuficiente para que as partículas pulverizadas se afastem do cátodo em descargas à alta pressão ( $>10^2$  Pa), sendo que aproximadamente 90% destas partículas sofre o fenômeno de retro-difusão, voltando ao cátodo. O restante, por difusão na fase gasosa, é depositado na superfície oposta ao cátodo. Em pressão baixa (0,2-10 Pa) a retro-difusão praticamente não ocorre, devido à baixa densidade de espécies no plasma. Entre os elementos inertes, o argônio apresenta a maior eficiência na pulverização catódica [CHA80], [MAS94], tendo massa mais adequada do que os outros; isso é devido à relação entre a massa das partículas incidentes de Ar e a massa das partículas do alvo (cátodo). O impacto entre as partículas arrancadas e os átomos da atmosfera de Ar é de menor energia do que o impacto com os átomos de um gás inerte mais pesado do que o Ar; a utilização de Ar reduz então a retro-difusão e conseqüentemente a retro-deposição no cátodo das partículas arrancadas, aumentando a eficiência da pulverização catódica.

### 1.7 Dependência da pulverização catódica dos parâmetros de processo

A energia das partículas que bombardeiam o cátodo é proporcional à tensão  $V$  aplicada e inversamente proporcional ao número de colisões na bainha catódica [WEH70]:

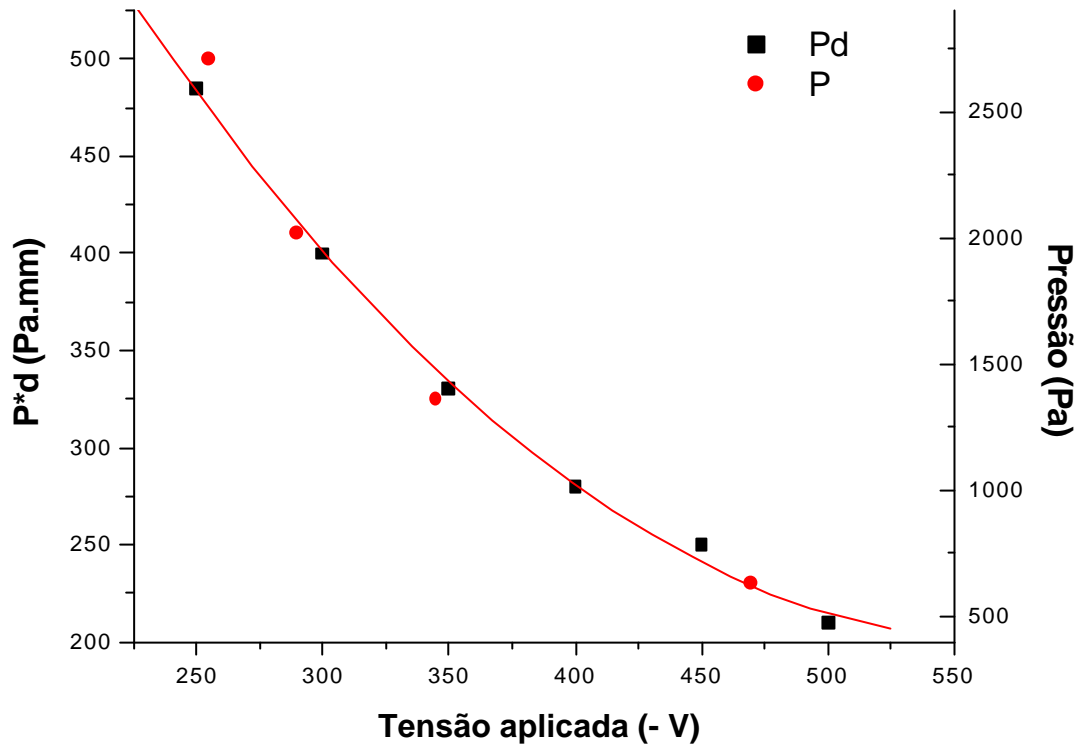
$$E_{\text{ions}} \propto V / N_{\text{coll}}^{\circ} \quad (1.7)$$

O número de colisões dos íons na atmosfera do plasma é proporcional à largura  $d$  da bainha catódica e inversamente proporcional ao livre caminho médio; este é por sua vez, inversamente proporcional à pressão  $P$  do gás; a equação 1.7 pode então ser escrita na forma:

$$E_{\text{ions}} \propto V \cdot (P \cdot d)^{-1} \quad (1.8)$$

Em processos de sinterização por plasma, quando a temperatura é mantida constante, a escolha da pressão de trabalho resulta em um ajuste da tensão a ser utilizada. Como a temperatura é proporcional à corrente iônica que por sua vez é proporcional a pressão e tensão, a manutenção de uma temperatura constante implica em um ajuste dos parâmetros  $P$  e  $V$ . A variação do produto  $P \cdot d$  em função de  $V$  [GRA87], [ENG94], [PAV02], visualizada na figura 1.5, mostra como, diminuindo a tensão aplicada, é preciso aumentar significativamente a pressão para poder alcançar a

temperatura de sinterização, aumentando assim o número de colisões dos íons com as partículas da mistura gasosa [MAS94b].



**FIGURA 1.5:** Pressão correspondente à tensão aplicada para manter a temperatura de sinterização (1150°C) [ENG94].

Considerando a mistura gasosa utilizada de 80% Ar-20% H<sub>2</sub>, o número de colisões com uma tensão aplicada de 700 V é aproximadamente 5 vezes menor do que com 400 V, devido à menor pressão do gás necessária para alcançar a temperatura, o que causa uma energia no impacto dos íons com o cátodo de 3,5 vezes maior [ENG94], [FON97], e conseqüentemente uma maior taxa de sputtering.

A escolha dos parâmetros de trabalho para alcançar a temperatura necessária na sinterização por plasma é então de fundamental importância, uma vez que se queira controlar a deposição do material arrancado do cátodo durante o processo.

## 1.8 Rendimento da pulverização catódica de Fe, Cr, Ni e Ti

As espécies que bombardeiam o cátodo, responsáveis pela pulverização catódica, utilizando argônio e pressão variando entre 130 e 465 Pa, têm uma energia da ordem de 6% da

energia que teriam se não ocorressem colisões. A energia para uma descarga de Ar a 130 Pa de pressão e tensão de 700 V, é de aproximadamente 60 eV para os íons e de 40 eV para as espécies neutras [FON97]. Estas energias são então suficientes para arrancar o material do cátodo, sendo que a energia limiar para o sputtering de átomos de Fe, Cr, Ni e Ti é de aproximadamente 20 eV [CHA80].

O rendimento  $S(E)$  da pulverização catódica, definido como o numero de átomos arrancados do alvo por íon incidente, é expresso pela relação:

$$S(E) = 3\alpha / (4\pi^2) \cdot 4m_i m_t / (m_i + m_t)^2 \cdot E / U_0 \quad (1.8)$$

Onde

- $E$  : energia cinética dos íons;
- $m_i, m_t$  : massas do íon e do átomo que sofre a colisão;
- $\alpha$  : função de  $m_t/m_i$ , monotônica crescente;
- $U_0$  : energia de ligação no átomo na superfície.

Na tabela 1.2 são apresentados os valores do rendimento do processo de sputtering para os metais considerados nesse trabalho; os valores indicados para 700 V são projeções dos valores para 500 V [FON97].

<b>TABELA 1.2: RENDIMENTO DE SPUTTERING S(E) EM Fe, Cr, Ni E Ti PARA UMA TENSÃO APLICADA DE 500 V E 700 V EM GÁS DE Ar</b>		
<b>MATERIAL</b>	<b>500 V</b>	<b>700 V</b>
Fe	1,10	1,54
Cr	1,18	1,65
Ni	1,45	2,03
Ti	0,51	0,71

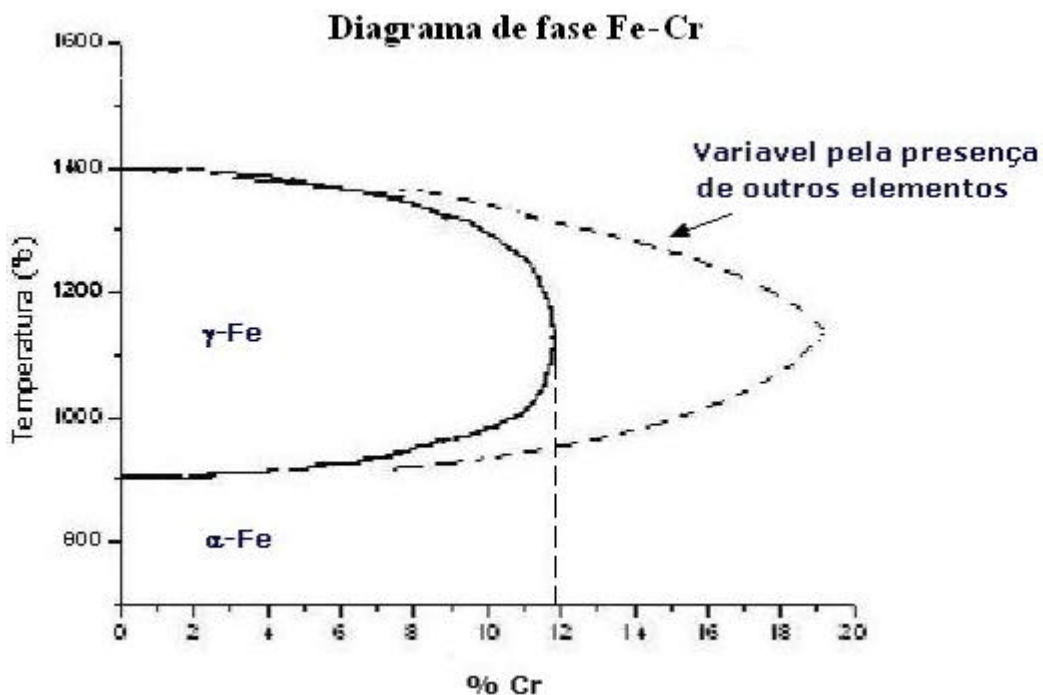
**Nota:** esses valores são validos se o cátodo não for oxidado o contaminado na superfície por outros elementos.

## 1.9 Aspectos metalúrgicos e termodinâmicos na deposição de elementos de liga sobre uma matriz de ferro: sistemas Fe-Cr, Fe-Ni e Fe-Ti

A introdução de elementos de liga no Fe tem por objetivo a melhoria das propriedades do material, ou seja, do seu comportamento mecânico, químico ou termoquímico. Em particular, a alteração da superfície do material com elementos de liga em solução sólida pode garantir uma melhoria significativa nas propriedades superficiais destes materiais, principalmente em termo de resistência ao desgaste e à corrosão [DIL86], [FON86], [RIA94], [GAT94], [CEL94], [FED94], [FED94a], [FED94b], [FED97], [JON96], [ALV96], [SOB96], [MAR97], [WAN99], [LEE00], [VAC01], [ROS00], [ROS02].

No presente trabalho foi estudada a possibilidade de enriquecer superficialmente amostras de ferro sinterizado por plasma, para melhorar a sua resistência à corrosão. Foi estudado o processo de deposição dos elementos Cr, Ni e Ti, escolhendo o Ni como elemento de liga a ser testado na busca de um aumento da resistência à corrosão do ferro.

### 1.9.1 Sistema binário Fe-Cr



**FIGURA 1.6:** Detalhe do diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr, indicando a mudança da fase austenítica à fase ferrítica em função da temperatura e da concentração de Cr no Fe [KUB82].

O Cr, sendo um elemento alfacôneo, tende a estabilizar a fase  $\alpha$  (ferrita) a medida que aumenta a sua concentração no Fe. O detalhe do diagrama de fase (Figura 1.6) mostra que, na temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1150°C), a mudança da fase austenita à fase ferrita ocorre para a concentração de 10-12% de Cr no Fe, e com concentração superior a 12% de

Cr a fase  $\alpha$  passa a ser estável. Esta mudança de fase implica em uma aceleração na difusão dos átomos para o interior da matriz de Fe, sendo que a difusão do Cr na fase ferrita, é de aproximadamente 100 vezes maior do que na fase austenita (ver item 1.10).

### **1.9.2 Sistema binário Fe-Ni**

O Ni, diferentemente do Cr, é um elemento gamagêneo, ou seja, tende a estabilizar a fase austenita ( $\gamma$ ) do Fe. A figura 1.7 apresenta o diagrama de equilíbrio binário Fe-Ni. Na temperatura de trabalho de 1150°C, o sistema está na fase  $\gamma$ , conseqüentemente o coeficiente de difusão será menor.

**FIGURA 1.7:** Diagrama binário de equilíbrio Fe-Ni [KUB82].

### 1.9.3 Sistema binário Fe-Ti

O Ti é um elemento fortemente alfacênico, como mostra o diagrama de equilíbrio (Figura 1.8); nesse sistema, a fase austenita é totalmente suprimida; nessa fase, o Ti tem a solubilidade máxima de 0.8% em concentração, aproximadamente a 1100°C (detalhe de figura 1.8). A solubilidade do Ti na ferrita é máxima (7-8%) a 1340°C. Para valores acima do 3% de solução sólida de Ti, ocorre a saturação do retículo cristalino do Fe, levando à formação do composto intermetálico  $\text{TiFe}_2$ . Nesse sistema binário existem duas outras fases: a fase  $\text{TiFe}$  (~ 45% em concentração de Ti), e  $\text{Ti}_2\text{Fe}$  (~ 62 % em concentração de Ti).



**FIGURA 1.8:** Diagrama binário de equilíbrio Fe-Ti. O detalhe no diagrama indica a passagem da fase austenítica à fase ferrítica em função da temperatura e da concentração de Ti no Fe [HAN58].

### 1.10 Coeficiente de difusão de ferro, cromo, níquel e titânio no ferro

Para a sinterização de materiais ferrosos, os mecanismos de difusão atômica são principalmente:

- Difusão superficial;
- Difusão em contornos de grão;
- Difusão no volume do material.

Para ter uma idéia da diferença entre os processos de difusão do Cr, Ni e Ti no Fe, entre são aqui expostos os coeficientes de difusão na fase ferrita e austenita do Fe para a temperatura de sinterização usada neste trabalho.

**TABELA 1.3:** COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE Fe, Cr, Ni E Ti NAS FASES FERRITA E AUSTENITA DO Fe [ECK80], A 1150°C

	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$
<b>D</b> (cm <sup>2</sup> /s)	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$

**Nota:** D é o coeficiente de difusão.

A análise da tabela 1.3 permite concluir que, na temperatura de 1150°C, o coeficiente de difusão na fase  $\alpha$  é muitas vezes superior ao da fase  $\gamma$ , como mostra a tabela 1.4.

**TABELA 1.4:** RELAÇÃO  $D_{\alpha}/D_{\gamma}$  PARA Fe, Cr e Ti

ELEMENTO	$D_{\alpha}/D_{\gamma}$
Fe	140
Cr	100
Ti	27

## CAPÍTULO 2

### CONCEITOS TEÓRICOS EM CORROSÃO

O estudo da corrosão e da proteção dos materiais que estão sujeitos a este fenômeno é relativamente recente. A associação mais importante atuando neste tema, a National Association of Corrosion Engineers - NACE, foi fundada nos Estados Unidos em 1944; uma previsão considerada realística da perda econômica devida à corrosão, nos Estados Unidos, é de 30 bilhões de dólares por ano [RIA94], e nos países industrializados se traduz em 3-4% do produto interno bruto [DIL86], [JON96]. Isso demonstra como é fundamental uma análise dos fenômenos que causam corrosão, assim como um aprofundamento de técnicas e aplicações para reduzir a corrosão dos materiais. De fato, a enorme variedade de materiais que sofrem corrosão, associada aos demais ambientes corrosivos, torna extremamente complexo o estudo desse processo.

A corrosão é definida como a transformação (normalmente a danificação), de um material pela reação com o meio em que o material se encontra.

O conceito de corrosão aplica-se principalmente nos materiais metálicos, mas também outros materiais, como madeira e materiais plásticos, podem sofrer o processo corrosivo.

Nos metais a corrosão (oxidação) é a transformação de um metal em íon metálico pela sua interação, química ou eletroquímica, com o meio em que se encontra; expressando isso em uma genérica reação de oxidação<sup>1</sup>:



sendo  $M^{n+}$  o produto de corrosão. Associada a esta reação ocorre simultaneamente a reação de redução<sup>2</sup>, onde são recebidos os elétrons liberados na reação de oxidação:




---

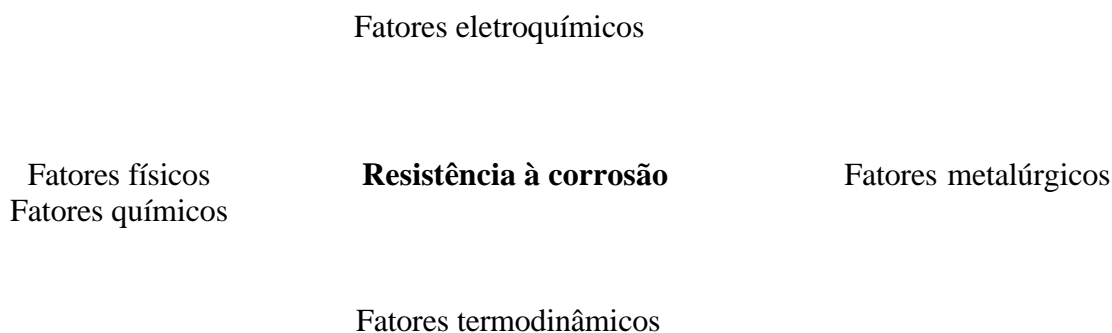
<sup>1</sup> Reação anódica

<sup>2</sup> Reação catódica

Todos os metais, excluindo os metais nobres, se deterioram devido à corrosão; isto se manifesta de varias formas, principalmente na destruição da superfície através da formação de óxidos ou outros compostos que diminuem a resistência mecânica e, em geral, prejudicam as propriedades físicas dos metais. Os agentes atmosféricos são os principais responsáveis da corrosão.

## 2.1 Mecanismos de corrosão

O estudo da termodinâmica e da eletroquímica no processo de corrosão é essencial para controlar e reduzir este fenômeno. A termodinâmica do processo determina se a corrosão é teoricamente possível; a eletroquímica (cinética dos eletrodos), define os parâmetros de corrosão para obter a taxa de corrosão do material.



**FIGURA 2.1:** Fatores que afetam a resistência à corrosão de um material [FON86].

## 2.2 Dinâmica de corrosão

A corrosão pode ocorrer de varias formas; a primeira distinção existe entre corrosão generalizada e corrosão localizada [JON96], que ocorre em posições determinadas no material. Em particular, há: corrosão uniforme (a mais comum), galvânica (entre dois metais), corrosão pontual, intergranular, seletiva, erosiva e devida a stress. Além disso, pode ser feita uma distinção entre corrosão em função de alta ou baixa temperatura. Uma outra distinção existe entre corrosão por combinação direta (oxidação) e corrosão eletroquímica. Uma ulterior classificação interessante é a corrosão em ambiente líquido ou seco.

Na corrosão generalizada toda a superfície é atacada, com uma redução uniforme na espessura do material durante o ataque corrosivo; na corrosão localizada o ataque ocorre preferencialmente em alguns pontos, com remoção seletiva do material. Normalmente a corrosão localizada é dividida em:

- Corrosão galvânica.
- Corrosão por frestas.
- Corrosão por pite.
- Corrosão intergranular.
- Corrosão por erosão.
- Corrosão sob fadiga ou tensão.
- Corrosão devida à danificação por hidrogênio.



**FIGURA 2.2:** Sumário esquemático das formas de corrosão nos materiais obtidos a partir da metalurgia do pó.

Nos materiais obtidos através da metalurgia do pó, encontra-se com mais probabilidade corrosão por pites, por frestas, galvânica e intergranular.

- A corrosão por pites<sup>3</sup>, localizada em alguns pontos, ocorre preferencialmente nos materiais protegidos superficialmente com um elemento de liga que forma uma camada passiva; esse tipo de proteção pode ter defeitos, com conseqüente corrosão devido à exposição do substrato, menos nobre.
- A corrosão galvânica ocorre quando são acoplados dois materiais com diferentes potenciais eletroquímicos, com conseqüente transferência de elétrons. O elemento menos nobre torna-se ânodo da reação, sofrendo corrosão preferencial.
- A corrosão por frestas acontece fundamentalmente devido ao gradiente de concentração de oxigênio, resultante da redução da quantidade de oxigênio no interior da fresta; isto promove

<sup>3</sup> Pites representam uma forma extremamente localizada de ataque corrosivo, resultando em buracos no metal.

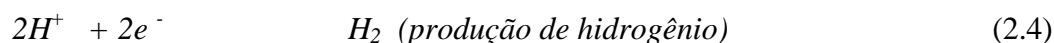
a dissolução anódica do metal dentro da fresta. Este fenômeno ocorre em aberturas onde o eletrólito consegue entrar, mas suficientemente estreitas para promover estagnação; os poros apresentam estas condições, onde a umidade da atmosfera pode induzir à corrosão acelerada, como, por exemplo, quando o material contém Cr ou Ni, que formam soluções com cloreto muito ácidas [FON86], [JON96].

- A corrosão intergranular ocorre, nos materiais sinterizados, devido às heterogeneidades presentes nessas regiões. A precipitação de impurezas reativas nos contornos de grão, pode levar à esse tipo de corrosão. Em presença de elementos passivantes, como por exemplo Cr, pode ocorrer precipitação de carboneto de cromo nos contornos de grão, abaixando a resistência à corrosão [FON86], [JON96].

### 2.3 Mecanismos de inibição da corrosão

O meio mais eficaz para se reduzir a corrosão consiste na utilização de ligas resistentes à corrosão [ITZ97], [WAN99], [VAC01], [ANG94], [GAB77], [MAL96], [ABE01], [TRA94], na aplicação de camadas de materiais inibidores na superfície [ALV96], [FED94a], [FED97], ou por meio de uma proteção catódica [GAT94], [CEL94].

Em um ambiente ácido, um metal sofre corrosão produzindo gás de hidrogênio:



A proteção catódica é obtida fornecendo elétrons à estrutura metálica a ser protegida, aumentando a produção de hidrogênio e impedindo assim a dissolução do metal.

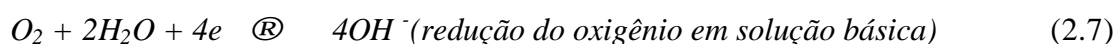
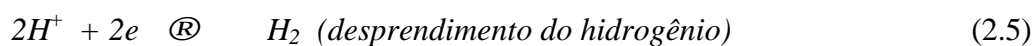
Uma reação eletroquímica pode ser limitada também através do controle da polarização, limitando a redução catódica por meio de vários processos físicos e químicos, na interface entre o metal e o eletrólito (polarização ativada).

Nos metais e nas ligas pode ocorrer a passivação, que de fato é uma oxidação controlada da superfície, que torna o metal inerte como os metais nobres; isto anula a reatividade química dos metais e das ligas, reduzindo assim a corrosão.

### 2.4 Reações eletroquímicas

A corrosão eletroquímica compõe-se, então, de duas reações: a *reação anódica* (ou reação de oxidação), onde ocorre a corrosão do metal devido à oxidação, ou seja, a perda de elétrons com conseqüente liberação de íons; a *reação catódica* (ou reação de redução), onde ocorre a redução, ou seja, o eletrodo adquire elétrons.

Há muitas reações catódicas possíveis que podem acompanhar a corrosão metálica. As mais comuns são:



O desprendimento do hidrogênio (equação 2.5) ocorre em meios ácidos, onde são presentes os cátions  $H^+$ ; a redução do oxigênio em solução ácida (equação 2.6) acontece em soluções ácidas oxigenadas; a *redução do oxigênio em solução básica* (equação 2.7) predomina em meios alcalinos ou neutros em presença de oxigênio; a redução de íons metálicos (equação 2.8) ocorre em presença de cátions metálicos ( $M^{3+}$ ).

As reações devem respeitar a conservação da carga entre o material e o ambiente, que muitas vezes é uma solução ácida. O fenômeno da corrosão pode ocorrer por causa de várias reações ao mesmo tempo.

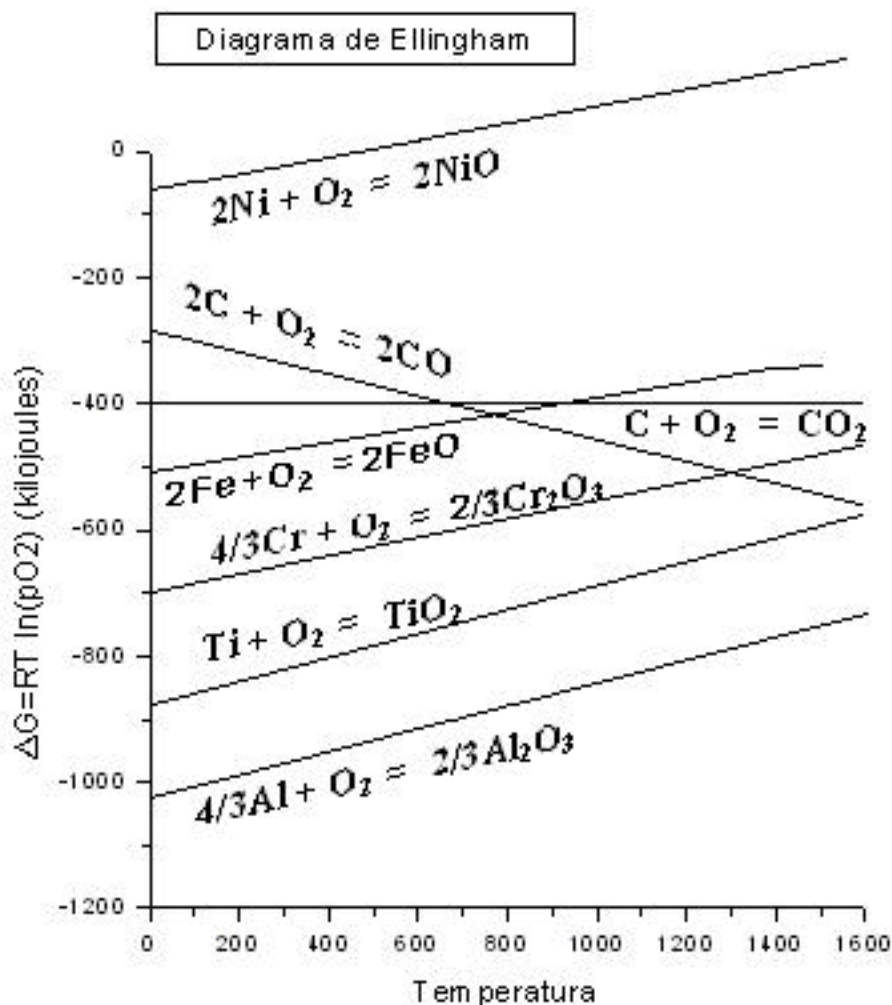
## 2.5 Espontaneidade e velocidade de uma reação

A termodinâmica indica a espontaneidade de uma reação, mas a velocidade dela é independente da espontaneidade, e só pode ser definida pela cinética da reação.

O fator termodinâmico que define se uma reação vai ou não acontecer é a diferença na energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = G \text{ (produtos)} - G \text{ (reagentes)} \quad (2.9)$$

O diagrama de Ellingham (figura 2.3) mostra as reações de oxidação dos metais de interesse nesse trabalho, relacionando o valor  $\Delta G$  em função de temperatura.



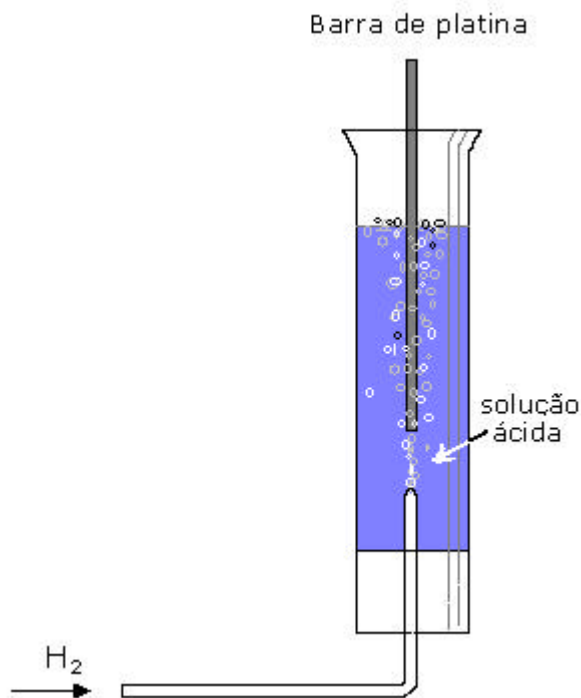
**FIGURA 2.3:** Diagrama de Ellingham, mostrando  $\Delta G$  em função da temperatura na oxidação dos metais [JON96].

Para interpretar o diagrama, é útil lembrar que, acima de cada reta que representa a variação da energia livre da reação em função da temperatura para cada elemento, a reação ocorre com uma concentração de oxigênio maior do que o valor de equilíbrio próprio da reação, o que causa a oxidação do metal, ou seja, a reação ocorre da esquerda para direita.

A posição no diagrama de Ellingham das várias reações está relacionada com os potenciais padrão dos elementos químicos, que definem a tendência à redução ou oxidação, ou seja, em ganhar ou perder elétrons. O potencial padrão de um elemento metálico obtém-se colocando o metal<sup>4</sup> em uma solução molar de seus íons; nessa condição, o metal libera íons, que entram em solução; dessa forma o metal carrega-se negativamente, atraindo os íons que estão na solução, com conseqüente deposição deles na superfície. Quando a pressão osmótica igualar a

<sup>4</sup> Normalmente em forma de uma barra metálica.

tensão eletrolítica de dissolução do metal, alcança-se um ponto de equilíbrio, onde a velocidade dos íons entrando em solução é igual à velocidade de deposição no metal. A medição desse potencial (potencial normal  $E_0$ ), é feita utilizando um eletrodo de referencia, o eletrodo normal de hidrogênio (ENH), atribuindo o valor zero ao potencial deste eletrodo; sendo o hidrogênio um gás, para poder comparar o potencial dele com o de uma solução, utiliza-se um suporte de platina por ser um material inerte. A barra de platina é porosa, podendo adsorver o hidrogênio e tendo na prática o comportamento de um eletrodo de hidrogênio.



**FIGURA 2.4:** Eletrodo de hidrogênio.

A diferença de potencial entre o hidrogênio adsorvido na barra de Pt e os íons  $H^+$  em solução representa o potencial normal de hidrogênio, considerando-o igual a zero quando comparado com o potencial dos outros elementos.

Obtém-se assim a serie dos potenciais padrão de oxidação, que mede então a facilidade dos vários elementos em se oxidarem, ou seja, a reatividade deles. Na tabela 2.1, os potenciais dos elementos considerados. Quanto mais negativo o potencial, mais facilmente ocorrerá a oxidação do elemento e mais negativo será o  $\Delta G$  da reação.



**TABELA 2.1: SERIE ELETROQUÍMICA DOS POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO ( $E_0$ ) DOS ELEMENTOS [GEN03]**

Elemento	Íon	Potencial standard $E_0$ (V)
Al	$Al^{3+}$	- 1,66 *
Ti	$Ti^{2+}$	- 1,63
$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	-0,77
Zn	$Zn^{2+}$	- 0,76
Cr	$Cr^{3+}$	- 0,74
Fe	$Fe^{2+}$	-0,44
Ni	$Ni^{2+}$	- 0,25
$1/2H_2$	$H^+$	0,0
Cu	$Cu^{2+}$	0,34
Ag	$Ag^+$	0,8
Au	$Au^{3+}$	1,3

\* **NOTA:** Na tabela os potenciais a partir do mais ativo (Al), até o mais nobre (Au).

## 2.6 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos que mais se aplicam no estudo da corrosão são o ensaio  $E_{corr}$  vs tempo e os ensaios potenciodinâmicos.

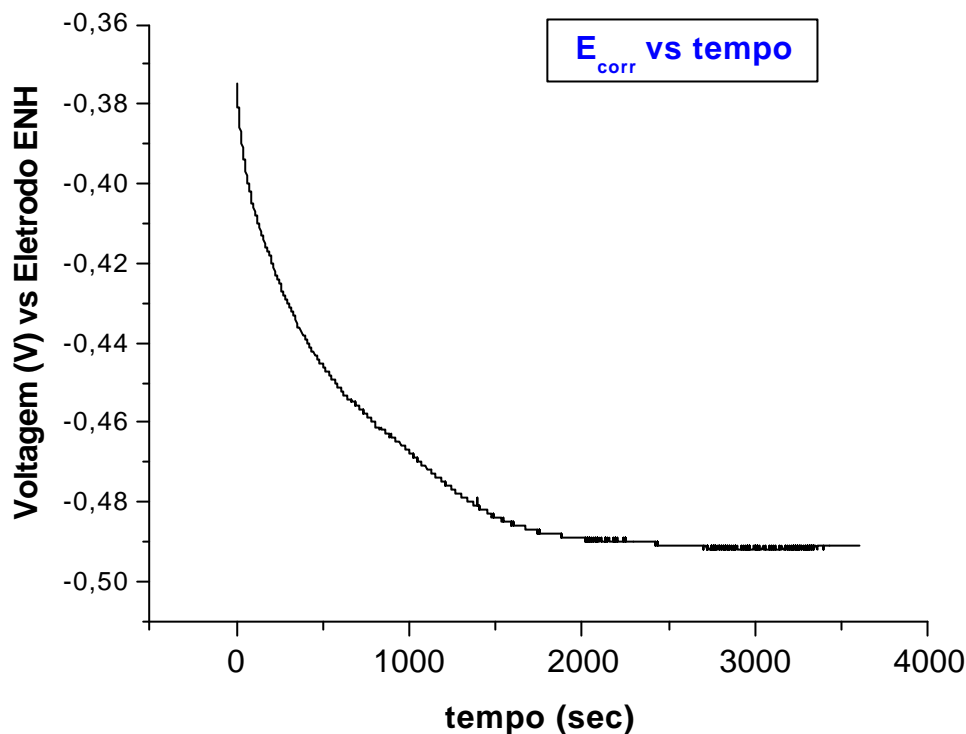
$E_{corr}$  vs tempo consiste na medição, em função do tempo, do potencial de corrosão do material, posto no eletrólito mais adequado, em regime de circuito aberto.

Os ensaios potenciodinâmicos permitem a obtenção do comportamento ativo-passivo do material em função do potencial aplicado.

## 2.7 $E_{corr}$ vs tempo

Colocando o material na solução teste (eletrólito), mede-se o potencial do material em função do tempo, para se determinar a tendência à dissolução ou à formação de filme passivante,

bem como para medir a variação do potencial do material ensaiado. A figura 2.5 mostra o andamento típico do Fe como material ensaiado, com o alcance do ponto de equilíbrio entre a dissolução do material, devido à entrada em solução dos íons liberados, e a deposição na superfície dos íons atraídos pela polarização negativa do material.

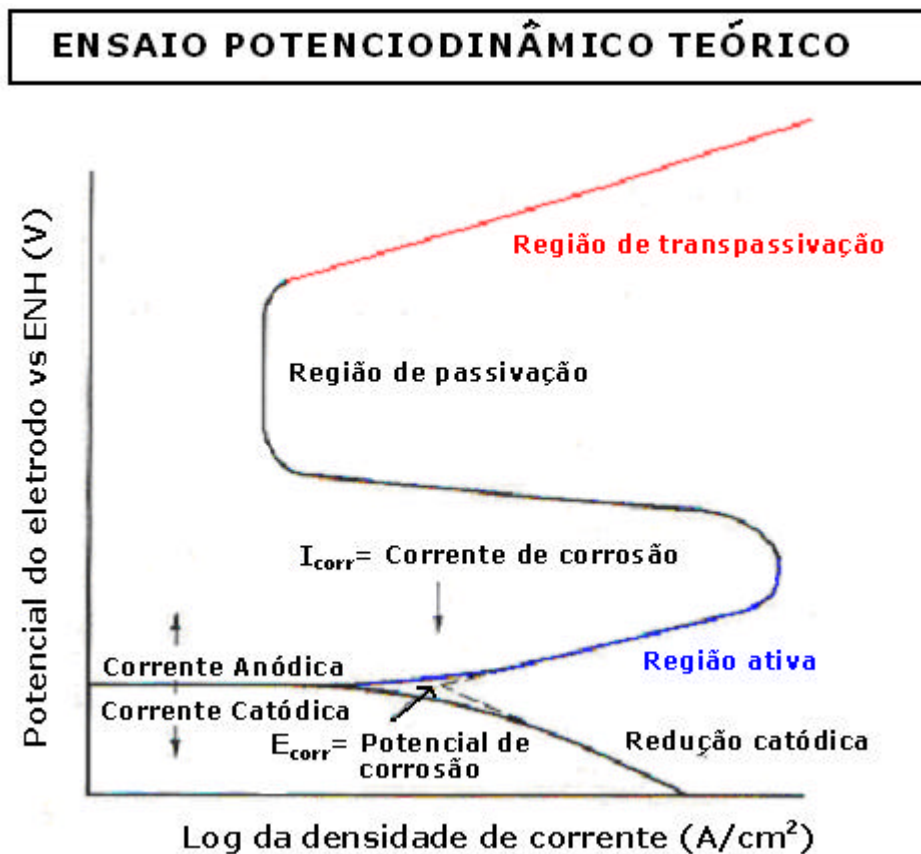


**FIGURA 2.5:** Comportamento do material em regime de circuito aberto.

## 2.8 Comportamento de corrosão ativo-passivo

O estudo da corrosão está relacionado ao comportamento ativo-passivo de um material, ou seja, às condições que levam o material a se corroer (comportamento ativo) ou a não se corroer (comportamento passivo).

O ensaio potenciodinâmico envolve uma varredura do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho<sup>5</sup> medindo a corrente gerada, que representa a quantidade de íons liberada pelo material durante a sua corrosão.



**FIGURA 2.6:** Características de corrosão de um metal ativo-passivo dependendo da energia de oxidação (V eletrodo) [FON86], [JON96].

Inicialmente aplica-se um potencial negativo<sup>6</sup> em relação ao valor obtido no ensaio de circuito aberto ( $E_{corr}$ ), com conseqüente redução da superfície do material; aumentando o potencial, alcança-se o valor de equilíbrio de  $E_{corr}$ , onde a corrente de corrosão é nula. Aumentando ainda o potencial aplicado, entra-se na região ativa, onde a corrente anódica<sup>7</sup> aumenta com o potencial (potencial de oxidação); o filme passivo, que está se formando nos materiais que têm esse comportamento, torna-se estável alcançando um certo valor do potencial, causando a redução da corrosão à valores bem menores (a corrente alcança, na região passiva, valores até  $10^6$  vezes menores, e por isso é necessária uma escala logarítmica no gráfico). Aplicando um potencial maior, o filme recém formado quebra-se, aumentando novamente a corrente anódica (transpassivação).

<sup>5</sup> O eletrodo de trabalho é o material a ser estudado.

<sup>6</sup> Potencial de redução.

<sup>7</sup> A corrente anódica é constituída pelos íons liberados.

## 2.9 Métodos para determinar a taxa de corrosão

A taxa de corrosão é obtida de varias formas, medindo a perda de massa, a alteração na espessura do material, ou, mais recentemente, através da análise do ruído eletroquímico gerado em processos de corrosão.

Os testes de laboratório mais utilizados compreendem ensaios eletroquímicos, testes de imersão ou em nevoa salina.

No caso de ensaios eletroquímicos, a taxa de corrosão obtém-se a partir da equação de Faraday:

$$TC = 3,268 \cdot 10^3 \cdot (I_{\text{corr}} \cdot EW) / (A \cdot \rho) \quad (2.10)$$

sendo:

TC : taxa de corrosão (mm/ano);

$I_{\text{corr}}$ : corrente de corrosão (A);

A : área geométrica do elétrodo de trabalho, exposta ao eletrólito;

EW : peso equivalente<sup>8</sup> (g);

$\rho$  : densidade (g/cm<sup>3</sup>).

O calculo de EW pode ser obtido pela equação:

$$EW = N_{\text{eq}}^{-1} = [ \sum f_i \cdot n_i / a_i ]^{-1} \quad (2.11)$$

onde:

a : peso atômico (g);

f : fração molar;

n : numero de oxidação.

Os parâmetros EW,  $\rho$  e A são conhecidos, restando calcular  $I_{\text{corr}}$ . Este parâmetro pode ser calculado utilizando a equação de Stern-Geary:

---

<sup>8</sup> Corresponde ao peso molecular da espécie eletroativa, dividido pelo numero de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

$$I_{\text{corr}} = (\beta_a \cdot \beta_c) / 2,303 \cdot R_p \quad (2.12)$$

sendo:

$\beta_a$  : constante de Tafel anódica;

$\beta_c$  : constante de Tafel catódica ( $\text{mV} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{A}$ )<sup>9</sup>;

$R_p$  : resistência à polarização (KOhm).

$R_p$ , que representa a resistência de um metal durante a aplicação de um potencial externo, é obtida efetuando um ensaio potenciodinâmico, pela varredura em uma faixa de potencial bem próxima ao  $E_{\text{corr}}$  (potencial de circuito aberto). A equação mostra a dependência de  $R_p$  dos demais parâmetros:

$$R_p = \Delta E / \Delta i = \beta_a \beta_c / 2,3 (i_{\text{corr}}) (\beta_a + \beta_c) \quad (2.13)$$

---

<sup>9</sup> pendência da curva do potencial em função da densidade de corrente

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 OBJETIVOS

A porosidade influencia o comportamento frente à corrosão de ferro e aços sinterizados tratados superficialmente. A influência desta característica não foi ainda completamente aprofundada, mas já foi evidenciado que a porosidade interconectada pode agir como uma fresta preexistente [BOR98], [SOB96]. Os poros também podem favorecer a formação de células galvânicas [FED94], [FED94a], entre uma camada superficial (tratada) e o substrato do ferro.

Em consideração disto, este trabalho de mestrado teve dois objetivos principais:

- 1 Reduzir a porosidade superficial, tornando a deposição eficaz para selar os poros.
- 2 Obter, durante a sinterização por plasma, a deposição de um elemento de liga que aumentasse a resistência à corrosão do Fe.

##### 3.1.1 Etapas de trabalho

O trabalho pode ser dividido nas seguintes etapas principais:

- (i) Obtenção da mistura pó-lubrificante.
- (ii) Obtenção das amostras de Fe compactado utilizando compactação uniaxial de duplo efeito, com uma pressão de compactação de 600 MPa.
- (iii) Retirada do lubrificante utilizando forno elétrico convencional, a uma temperatura de 500°C por 30 minutos.
- (iv) Realização da sinterização em um reator de plasma à temperatura de 1150°C durante 60 minutos a 400 Pa (3 Torr) de pressão. Os parâmetros de pressão de compactação, pressão do gás e temperatura de sinterização, foram escolhidos com a intenção de otimizar a taxa de deposição e a homogeneidade da superfície das amostras [CAR03].

- (v) Composição dos cátodos: foi utilizado um cátodo de Fe na obtenção das amostras de referência, e cátodos de Ni, Cr e Ti para obter a deposição desses elementos de liga em concomitância à sinterização. A sinterização por plasma foi efetuada usando as configurações ânodo-cátodo confinado e cátodo.
- (vi) Caracterização física, química e microestrutural das amostras. O valor de densidade foi medido geometricamente e pelo método de Arquimede; a porosidade superficial foi obtida por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Análise de Imagens; a composição química e as fases presentes na superfície foram obtidas com auxílio de Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X e por Difractometria de Raios-X.
- (vii) Caracterização eletroquímica. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no PPGEM do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, em Curitiba; o ensaio  $E_{\text{corr}}$  vs tempo foi efetuado para determinar a tendência do material à dissolução o à formação de camada passiva em regime de circuito aberto; o ensaio potenciodinâmico foi realizado para determinar os parâmetros de corrosão, obtendo assim a taxa de corrosão do material [ALV96], [PAR97], [BOR98].

### 3.2 Escolhas dos pós de ferro utilizados

Este estudo foi realizado com a intenção de definir dois tipos de pó, que oferecessem a possibilidade de obter informações complementares depois da sinterização; em particular buscou-se obter o comportamento frente à corrosão das amostras sinterizadas em função da deposição e independentemente da porosidade.

A resistência à corrosão dos materiais sinterizados com porosidade superficial aberta não resulta em resultados satisfatórios [BOR97], [WAN99], isto levou à decisão de realizar os testes de sinterização utilizando também um pó de tamanho de partícula menor do que o pó DC 177, utilizado industrialmente na Metalurgia do Pó e que apresenta uma porosidade da ordem de 8%-10%, característica dos materiais compactados e sinterizados com os parâmetros usados industrialmente. Não podia ser descartada a priori a possibilidade que uma porosidade desta ordem impedisse uma redução na corrosão graças à deposição de elementos de liga mais nobres. O tamanho dos poros desses materiais, da ordem de dezenas de microns, impede o selamento dos mesmos por meio da deposição.

Foi então utilizado também um material que, após o processamento térmico, apresentasse porosidade bem menor, a fim de minimizar a influência da porosidade sobre a corrosão do material.

Pós mais finos são utilizados na Metalurgia por Injeção; esses tipos de pó já foram processados por plasma no passado, desfrutando a maior reatividade da atmosfera do plasma para eliminar de forma mais eficiente o carbono contido no ligante, utilizado na mistura inicial com o pó de ferro carbonila [WEN00]. Decidiu-se então utilizar esses pós mais finos, em alternativa ao pó DC 177.

Inicialmente foram analisados quatro tipos de pós com diferente tamanho de partículas:

1. Pó de ferro DC 177, com tamanho de partícula entre 5  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$ .
2. Pó de ferro DC 177, peneirado, com tamanho de partícula entre 45  $\mu\text{m}$  e 75  $\mu\text{m}$ .
3. Pó de ferro carbonila CL<sup>1</sup>, com tamanho médio de partículas de 6-8  $\mu\text{m}$ .
4. Pó de ferro carbonila SM<sup>1</sup>, com tamanho médio de partículas de 2  $\mu\text{m}$ .

Os resultados deste estudo são descritos no item 4.1.

### 3.3 APARATO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Obtenção dos compactados de Fe

---

<sup>1</sup> Os pós carbonila SM e CL foram fornecidos pela empresa BASF. O pó CL é mais usado na Metalurgia por Injeção, o pó SM na Indústria Química.



A compactação das amostras foi realizada em matriz de metal duro cilíndrica uniaxial de duplo efeito, com pressão de 600 MPa. O diâmetro das amostras é de 9,5 mm e a altura de aproximadamente 6 mm.

Foi utilizado estearato de zinco em concentração de 0,6% como lubrificante para facilitar a fase de compactação, reduzindo o atrito entre as partículas do pó e a matriz de metal duro.

### 3.3.2 Cátodos utilizados

A deposição dos elementos de liga Ni, Cr e Ti, efetuada durante a sinterização por plasma, foi obtida utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado, sendo o cátodo constituído pelo material a ser depositado.

A deposição de Ni foi realizada utilizando um cátodo de Níquel, com 99.5% de pureza, com uma pequena porcentagem em Al devido ao processo de fabricação. Este material apresentou o problema da difusão do Al até a superfície durante a sinterização [CAR03]; isso determinou, depois de 60 minutos de sinterização, aumento de concentração de Al da superfície do cátodo, com a criação de uma camada superficial estável, determinando assim uma redução na taxa de sputtering. Esse fenômeno resultou em uma variação em porcentagem de Ni depositado entre 27% e 60%, dependendo do grau de contaminação do cátodo.

O cátodo de Ti<sup>2</sup> tem pureza de 99.9%; o Ti apresenta o problema de ponto eutético a 1085°C na fase binária Fe-Ti (Figura 1.8), que causaria a liquefação do passador em Fe, onde se encaixa o cátodo, no ponto de apoio, devido à deposição de Ti durante a sinterização. O passador de apoio foi então modificado, utilizando W no lugar de Fe como material constituinte, já que o sistema binário W-Ti não apresenta esse problema.

O cátodo usado para depositar Cr, constituído de aço ferrítico ABNT 430, tem composição de 81% Fe, 18% Cr, 1% Si e 0.02% C; sendo um aço ferrítico, não possui Ni, elemento  $\alpha$ -gêneo. A concentração máxima de 12% na deposição de Cr, obtida durante um trabalho de doutorado na UFSC utilizando um cátodo do mesmo material [PAV02], demonstrou que este material é adequado para a deposição de Cr.

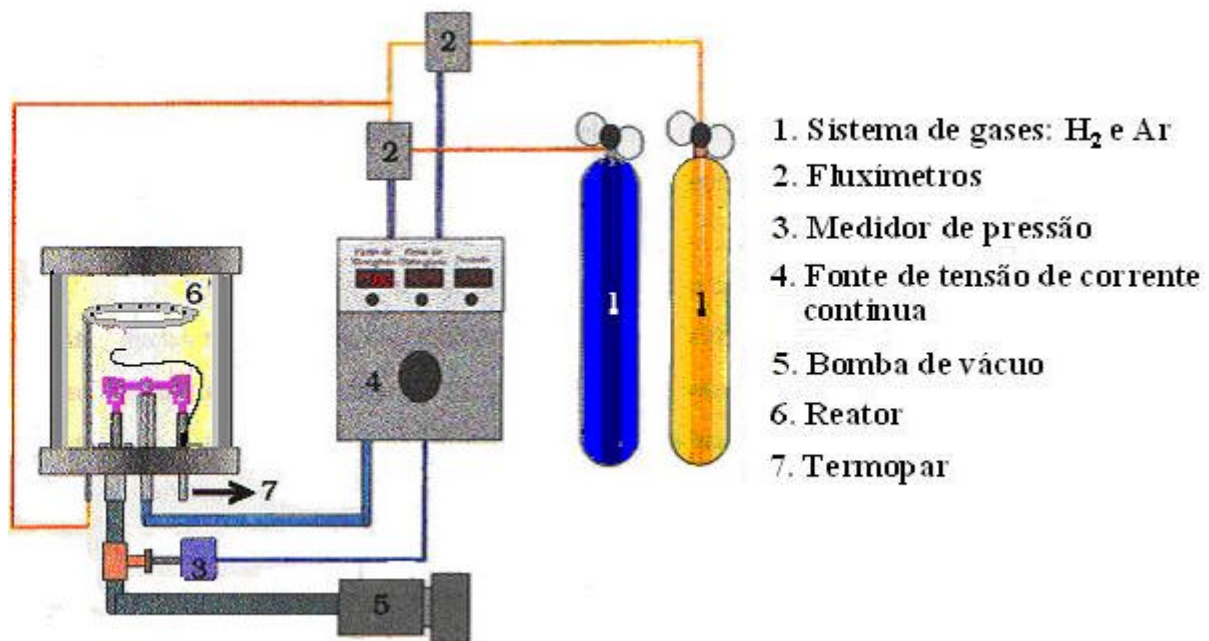
---

<sup>2</sup> fornecido em forma de barra, pela empresa TiBrasil de São Paulo.

Os ciclos de sinterização realizados com deposição destes elementos foram repetidos utilizando um cátodo de Fe, obtendo desta forma as amostras de referencia, sem enriquecimento superficial com elementos de liga.

### 3.3.3 Aparato experimental de sinterização por plasma

O reator utilizado para sinterizar as amostras (Figura 3.1) compõe-se de: reator, onde são colocadas as amostras, sistema de vácuo, sistema de obtenção da mistura gasosa, fonte de alta tensão para gerar o plasma.



**FIGURA 3.1:** Aparato experimental de sinterização por plasma [BAT98].

O reator constitui-se de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável de 300 mm de diâmetro, 10 mm de espessura e 260 mm de altura. As tampas removíveis, superior e inferior, são de aço inoxidável de 13 mm de espessura, com vedações entre câmara e tampas constituídas de anéis de silicone. Três anteparos metálicos envolvem os eletrodos, para aumentar a eficiência térmica no reator. O sistema de vácuo compõe-se de uma bomba mecânica rotativa, com capacidade de vazão de 20,5 m<sup>3</sup>/h, permitindo a pressão limite da ordem de 1 Pa ( $7,5 \cdot 10^{-2}$  Torr); a bomba está conectada ao reator na tampa inferior. A medição de pressão é obtida por meio de

um manômetro capacitivo com fundo escala de 1733 Pa (13 Torr) e valor limite de medição de 0,133 Pa (1 mTorr). Um termopar tipo K permite a medição de temperatura.

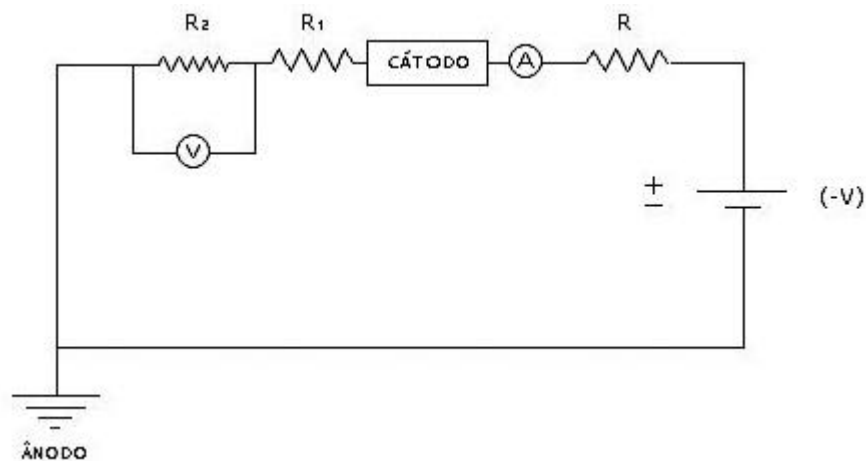
A mistura gasosa (80% Ar e 20% H<sub>2</sub>) foi controlada por fluxímetros com valor máximo de medição de 500 cm<sup>3</sup>/min. A fonte de tensão contínua pulsada de onda quadrada, utilizada na alimentação do plasma, tem potência de 5 KW, tensão de entrada de 380 V, tensão de saída de 400 V até 700 V; a corrente máxima é de 5 A; o tempo de pulso ligado varia de 8  $\mu$ s até 180  $\mu$ s, permitindo o ajuste da potencia transferida ao plasma e portanto da temperatura.

### 3.3.4 Circuito para proteção dos multímetros contra picos de potencial

Um dos maiores problemas na sinterização por plasma é a possível presença de arcos na descarga, ou seja, de um repentino aumento de densidade de corrente em pontos no reator que favorecem a instabilidade do plasma.

A ocorrência deste problema pode, além de impossibilitar a continuação do ciclo de sinterização, prejudicar os multímetros, danificando alguns componentes dos seus circuitos.

Para evitar esse problema foram colocadas, em serie, duas resistências R<sub>1</sub> (9 M $\Omega$ ) e R<sub>2</sub> (1 M $\Omega$ ), reduzindo a tensão de aproximadamente 20 vezes; o potencial foi medido em paralelo a R<sub>2</sub>, como mostrado na figura 3.2.



**FIGURA 3.2:** Circuito de proteção do voltímetro.

## 3.4 Procedimento experimental

Um ciclo completo de sinterização envolve várias etapas:

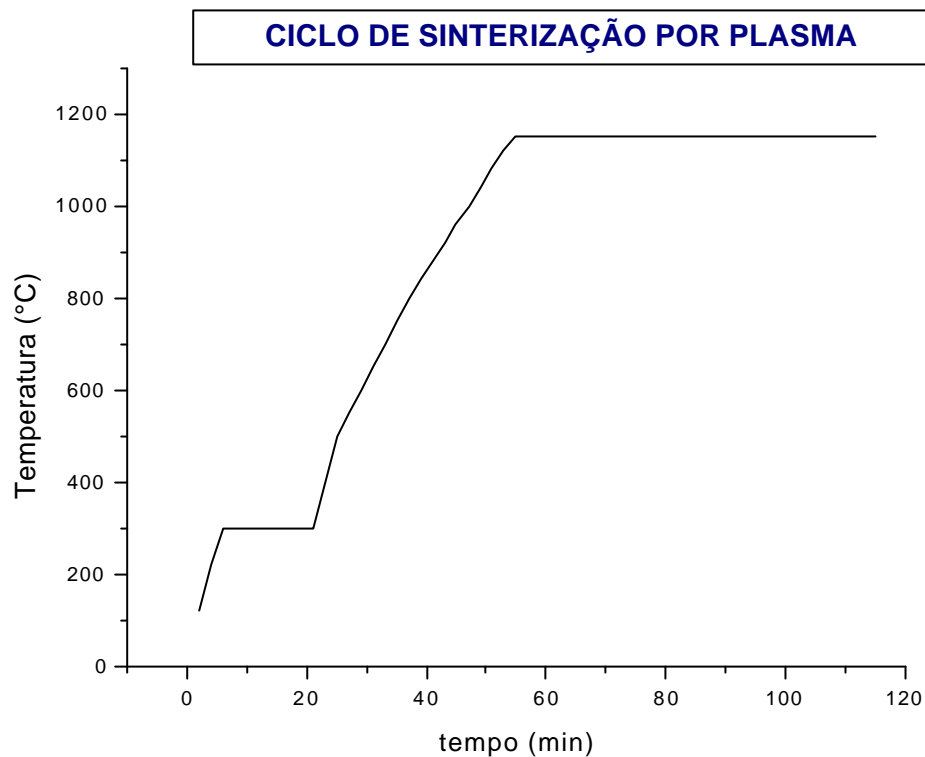
1. obtenção de vácuo no reator;
2. descarga de limpeza utilizando gás hidrogênio;
3. subida controlada de temperatura até a temperatura de sinterização, em mistura gasosa de 80% Ar-20% H<sub>2</sub>;
4. sinterização.

A primeira etapa consistiu em bombear, durante aproximadamente 20 minutos, o interior do reator por intermédio da bomba de vácuo rotativa. Isso determinou a parcial eliminação das moléculas e átomos adsorvidos nas paredes do reator; o valor de vácuo limite foi de aproximadamente 5,30 Pa (40 mTorr); em condições de trabalho, a subida de pressão no reator, isolando a bomba de vácuo, devida a desorção das moléculas e átomos ainda presos nas paredes e a fuga no sistema, foi de 0,53 Pa /min (4mTorr/min).

Na segunda etapa aplicou-se a diferença de potencial de 700 V entre os eletrodos, gerando a descarga; manteve-se uma pressão de 400 Pa (3 Torr) e em fluxo de 200 sccm de H<sub>2</sub> a 300°C por 20 minutos; essa fase, chamada de limpeza, é conduzida de forma a remover eficientemente as contaminações da superfície da amostra, além de reduzir eventuais óxidos.

Teve então início o ciclo térmico, com um fluxo gasoso de 240 sccm (standard centímetros cúbicos por minuto) a uma pressão de aproximadamente 500 Pa (~ 4 Torr), em mistura gasosa constituída por 80% de Ar e 20% de H<sub>2</sub>. A presença de H<sub>2</sub> contribui à estabilidade do plasma, além de impedir a eventual oxidação da superfície da amostra.

A figura 3.3 mostra a seqüência temporal usada na sinterização por plasma.



**FIGURA 3.3:** Procedimento experimental adotado na sinterização por plasma.

### 3.5 Configurações de trabalho no reator

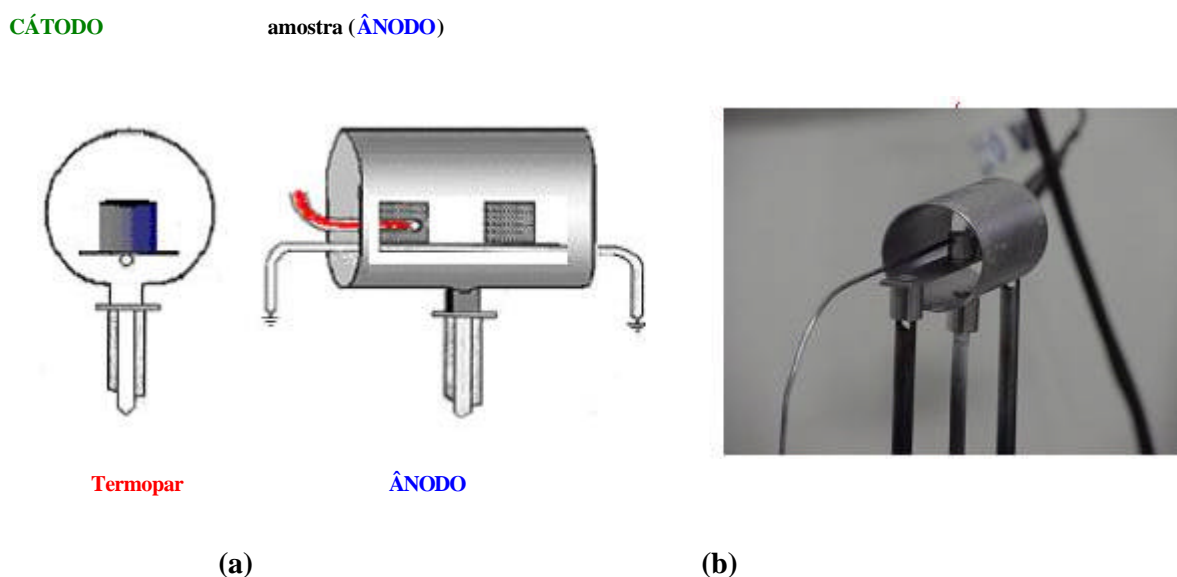
A configuração define a geometria de sinterização no reator, permitindo obter a sinterização por plasma de formas diferentes dependendo da configuração adotada, como explicado nos próximos itens.

Nesse trabalho foram utilizadas as configurações ânodo-cátodo confinado e cátodo.

Cada ciclo de sinterização foi realizado em duas amostras, colocadas simetricamente no interior do cátodo.

#### 3.5.1 Configuração ânodo-cátodo confinado

A figura 3.4 ilustra esta configuração, onde as amostras são colocadas no ânodo, sofrendo o bombardeamento de elétrons e de íons de baixa energia ( $\cong 1$  eV).



**FIGURA 3.4:** (a) Configuração ânodo-cátodo confinado; (b) fotografia da configuração.

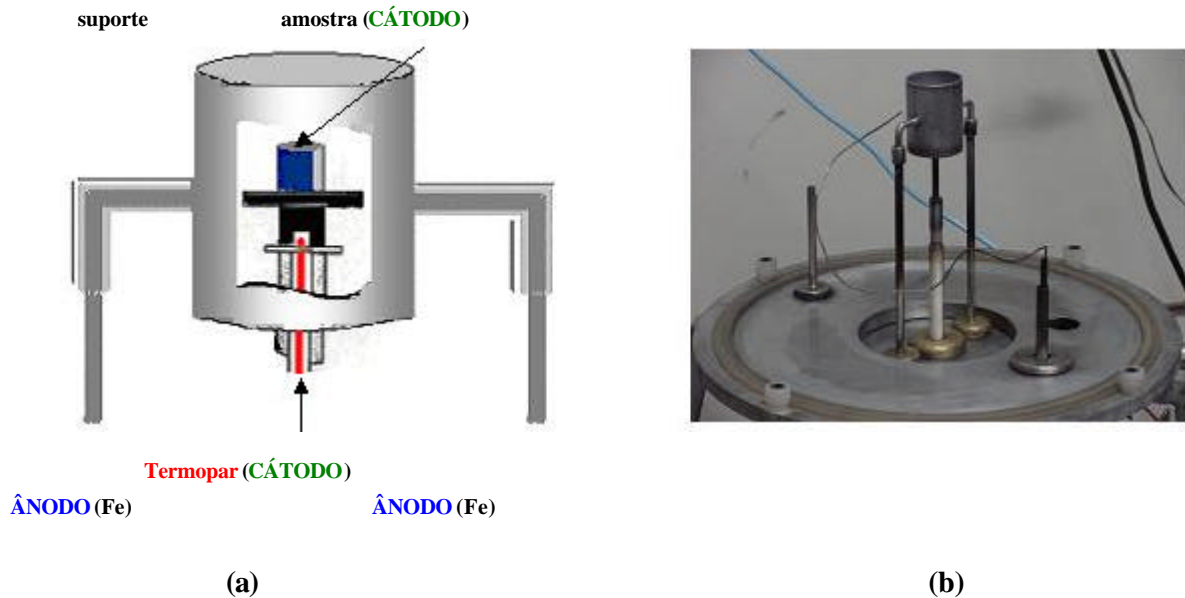
O aquecimento é obtido pela radiação térmica proveniente do cátodo. O bombardeamento do cátodo pelos íons e espécies ativas do plasma, além de produzir o seu aquecimento, também produz a pulverização catódica (sputtering), ou seja, o arrancamento de material devido à alta energia de impacto. As partículas arrancadas difundem na fase gasosa e se depositam na superfície da amostra.

A medição de temperatura é feita por meio de um termopar, inserido no interior de uma amostra de referência. Esta é colocada no ânodo em posição simétrica em relação à amostra de trabalho.

### 3.5.2 Configuração cátodo

Quando a amostra é colocada no cátodo, sofre o impacto direto de íons acelerados na bainha catódica e de partículas neutras de alta energia cinética presentes na descarga, com conseqüente aquecimento da amostra, incrementando também o fenômeno de difusão dos átomos superficiais durante a sinterização. Isso determina uma mobilidade dos átomos bem maior do que no caso da configuração ânodo, melhorando a homogeneidade da superfície e aumentando a densidade superficial [MAL01], [MAL03].

A medição de temperatura foi feita modificando o passador utilizado no cátodo, colocando um termopar no interior do passador para medir a temperatura da amostra. Esse passador permitiu também a medição de temperatura em dois pontos na configuração cátodo, verificando a eventual existência de um gradiente térmico em função da posição da amostra.



**FIGURA 3.5:** (a) Configuração cátodo; (b) fotografia da configuração.

### 3.6 Parâmetros experimentais

As amostras de ferro foram sinterizadas durante 60 minutos na temperatura de 1150°C.

Foi aplicado o valor máximo de diferença de potencial (700 V), para gerar a maior energia de colisão das espécies ativas do plasma no impacto contra o cátodo, sendo que o potencial regula a aceleração dos íons na bainha catódica. Dessa forma foi obtida a maior taxa de pulverização catódica possível, como explicado no item 1.7.

A pressão  $P$  do gás foi mantida no menor valor possível para minimizar a frequência de colisão entre os íons e as partículas do plasma, aplicando o valor máximo de  $t_{on}$  para alcançar a

temperatura. Desta forma a deposição foi realizada com a maior eficiência possível, como já discutido no item 1.8.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros utilizados dependendo das diferentes configurações e ciclos no reator. Foram utilizadas as configurações ânodo<sup>3</sup> e cátodo, mantendo a mesma configuração durante todo o ciclo de 60 minutos; também foram realizados ciclos utilizando a geometria ânodo durante 30 minutos seguida de 30 minutos na geometria cátodo, indicando com “ânodo/cátodo” esta condição de sinterização, ou com inversão das configurações, condição indicada com “cátodo/ânodo”.

<b>TABELA 3.1: CONFIGURAÇÕES E PARÂMETROS DE TRABALHO NA SINTERIZAÇÃO POR PLASMA</b>			
<b>CONFIGURAÇÕES E PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO</b>		<b>V=700 volt; T=1150°C; P<sub>padrão</sub>=400 Pa; t<sub>on</sub>=170s</b>	
<b>CONFIGURAÇÃO</b>	<b>MATERIAL DO CÁTODO</b>	<b>t<sub>sint</sub> (min.)</b>	<b>Pressão (Pa)</b>
Ânodo	Fe; Ni; Ti; Cr	60	Entre 400 e 665 *
Cátodo	Fe	60	Entre 400 e 665 *
Ânodo/Cátodo	Fe; Ni; Ti; Cr Fe	30/30	Entre 400 e 665 * Entre 400 e 665 *
Cátodo/Ânodo	Fe Fe; Ni; Ti; Cr	30/30	Entre 400 e 665 * Entre 400 e 665 *

\* **Nota:** a pressão foi ajustada para alcançar a temperatura de sinterização (1150°C).

### 3.7 Caracterização das amostras sinterizadas

Para caracterizar fisicamente e microestruturalmente as amostras sinterizadas, foram utilizadas as seguintes técnicas de análise:

1. Medida de densidade pelo método geométrico e pelo método de Arquimedes
2. Microscopia Ótica
3. Microscopia Eletrônica de Varredura
4. Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X
5. Análise de Imagens
6. Difractometria de Raios-X

<sup>3</sup> Ânodo-cátodo confinado.



Quase todas essas técnicas são não destrutivas, e assim permitiram analisar as amostras sem alteração da superfície, viabilizando os ensaios eletroquímicos efetuados em seguida nas mesmas amostras. A análise por Microscopia ótica, que precisa de lixamento, polimento e ataque químico da superfície da amostra, foi efetuada em amostras não utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

### 3.7.1 Medida de densidade geométrica e pelo método de Arquimedes

Para todas as amostras sinterizadas foram determinados o peso e o volume, para o cálculo da densidade, utilizando o método geométrico. Para verificar a precisão da medição, foi realizada a medida de volume também pelo método de Arquimedes em algumas amostras de referencia. A diferença entre os dois valores de densidade encontrados é mostrada na tabela 3.2.

A sobreestimativa do volume que ocorre na medição geométrica devido à irregularidade na retração do material depois da sinterização, é a causa na diferença ã no valor de densidade. Essa diferença foi considerada aceitável, e com isto foram efetuadas as medidas de densidade pela técnica geométrica por se tratar de uma técnica mais simples e mais prática.

<b>TABELA 3.2: DIFERENÇA EM PORCENTAGEM ENTRE A MEDIDA GEOMÉTRICA DE DENSIDADE E PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES</b>				
<b>Nº AMOSTRA</b>	<b>TIPO DE PÓ</b>	<b>DENSIDADE MÉTODO GEOMÉTRICO (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DENSIDADE MÉTODO DE ARQUIMEDES (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ñ ENTRE AS DUAS MEDIDAS * (%)</b>
115	DC 177	7,07	7,12	0,7
120	DC 177	7,09	7,15	0,8
127	DC 177	7,05	7,13	1,1
51	CL	6,78	6,93	1,5
53	CL	6,83	6,95	1,7
58	CL	6,85	6,96	1,6

\* Nota: ñ é a densidade.

### 3.7.2 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A superfície das amostras sinterizadas foi caracterizada por Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X, utilizando o microscópio ótico Carl Zeiss-Jean Neophot 30 e o microscópio eletrônico Philips XL30 com acoplamento de uma microsonda modelo EDAX.

Procurou-se observar a morfologia da superfície, com particular interesse na porosidade, e a alteração da composição química da superfície devido à deposição dos elementos de liga. Foram realizados os seguintes estudos:

Fotografia das imagens obtidas no MEV utilizando elétrons secundários (SE) com ampliação 200x, 400x e 800x e com elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação 200x, para medição da porosidade pela Análise de Imagens.

Determinação da composição química da superfície de todas as amostras enriquecidas pela deposição dos elementos de liga, utilizando a Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X acoplada ao MEV com um aumento de 100x, correspondendo a uma área varrida pelo feixe de elétrons de 700x900  $\mu\text{m}$  (energia de 20 Kev).

Análise do perfil de porosidade da camada superficial de amostras sinterizadas em diferentes configurações; a imagem foi obtida com aumentos de 300x, 500x e 800x. O preparo das amostras constou das seguintes etapas: (a) corte das amostras com disco de diamante, na seção transversal; (b) embutimento com baquelite; (c) lixamento em lixas de 120, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500; (d) polimento em alumina de 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . Não foi necessário efetuar ataque químico, tendo interesse na porosidade e não nos contornos de grão. Nessa etapa, estudou-se o grau de polimento alcançado utilizando microscopia ótica, que permitiu verificar rapidamente a abertura dos poros em fase de polimento.

Determinação do perfil de concentração de Ni, Ti e Cr, da superfície até a profundidade máxima alcançada devido à difusão do elemento de liga durante a sinterização. Nesse caso as amostras, depois de ter sido lixadas e polidas, foram atacadas com Nital 1% por alguns segundos, para melhor identificar a mudança de estrutura entre a camada de difusão e o substrato, identificando os grãos cristalinos. A medida foi feita em três pontos da superfície, em faixas superficiais de 20  $\mu\text{m}$  de comprimento e de 5 em 5  $\mu\text{m}$  de profundidade, considerando o valor médio das medidas para cada profundidade. Foram

utilizadas Microscopia Ótica (250x, 500x), Microscopia Eletrônica de Varredura (SE: 200x, 400x; BSE: 400x) e Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X na determinação da composição química e das concentrações superficiais dos elementos de liga nas amostras.

### 3.7.3 Análise de Imagens

Para medir a porosidade superficial de todas as amostras sinterizadas foi utilizado o software ANALYSIS PRO 2.11.002, da empresa Soft-Imaging Software GmbH; a porosidade foi medida em todas as amostras, sendo que é a principal responsável na elevada taxa de corrosão dos materiais obtidos a partir da Metalurgia do Pó, constituindo uma das maiores limitações na utilização dessa tecnologia.

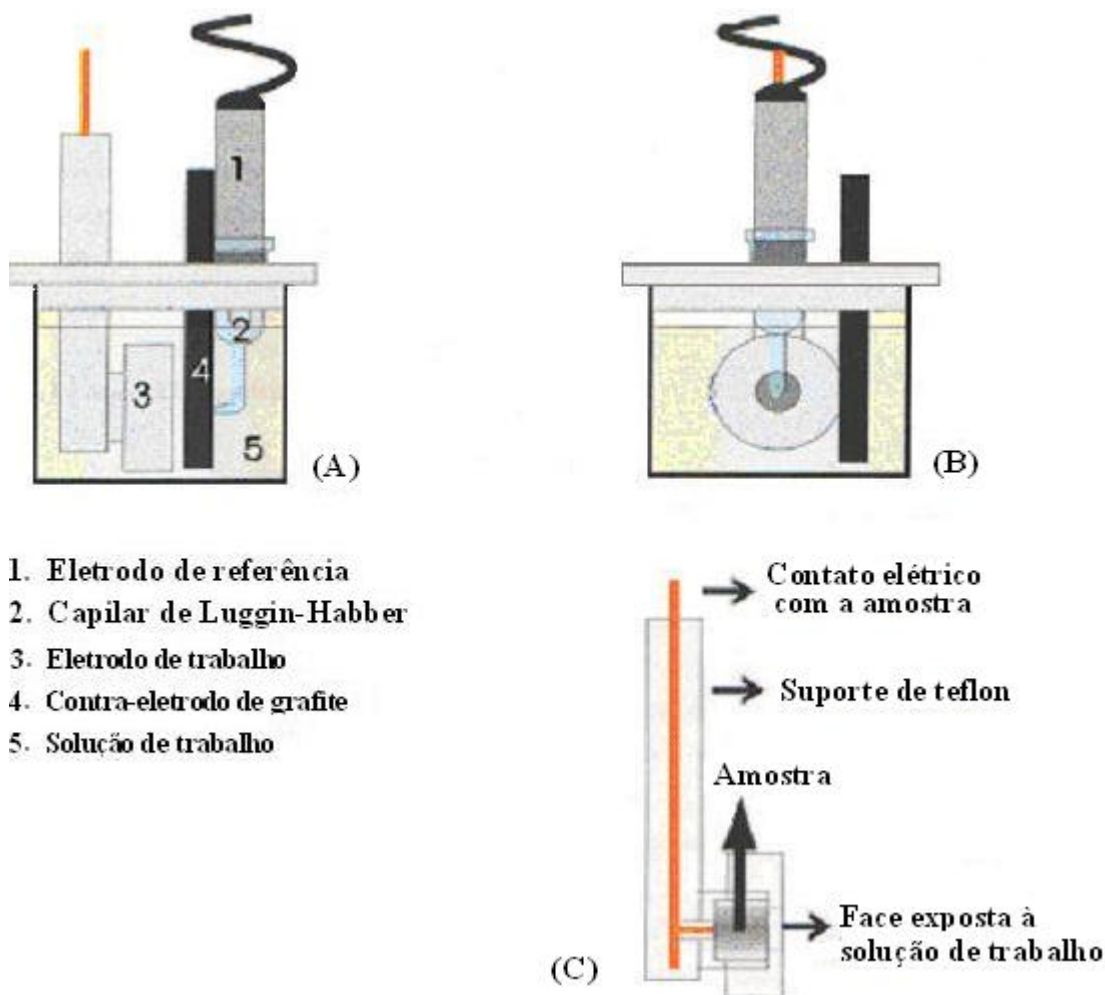
A aquisição da imagem é obtida binarizando as fotos das amostras, obtidas no MEV detectando os elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 200x; esta é a forma mais adequada para obter uma imagem de alto contraste entre a fase porosa e a fase sólida. A área ocupada pela fase porosa é definida de forma manual pelo operador, sendo esta a causa principal de imprecisão da medida (+/- 3%), e finalmente o programa mede, em valor percentual, a área ocupada pela fase porosa em relação à área total.

### 3.7.4 Difratomia de Raios-X (XRD)

Algumas amostras de referência, sinterizadas com enriquecimento superficial de Ni, Cr ou Ti, foram analisadas por Difratomia de Raios-X (com uso de monocromador), para identificar as fases presentes e as estruturas cristalinas surgidas no tratamento térmico por plasma. Os difratogramas foram obtidos pela difração de raios-X de comprimento de onda  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ , radiação  $K_{\alpha}$  do cobre (ânodo), varrendo a superfície do material com ângulo  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  e  $90^{\circ}$  para identificação dos parâmetros de rede. A interpretação dos espectros foi realizada com auxílio do software PC-APD/Phase Analysis, da Philips, e de arquivos da Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 3.8 APARATO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CORROSÃO

Os ensaios de medida de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica confeccionada em teflon por ser um material inerte às soluções químicas utilizadas. A célula contém três eletrodos: o primeiro, de referência, é constituído de calomelano saturado, com um potencial estável de + 242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (ENH); o segundo é a amostra a ser analisada, fixada a um suporte de teflon; o terceiro, o contra-eletrodo, é constituído por uma barra de grafite, sendo inerte, e serve como escoadouro de elétrons. Para diminuir a resistência entre os dois eletrodos é utilizado um capilar de Luggin-Haber. A área exposta da amostra foi de 0,283 cm<sup>2</sup>. A figura 3.6 representa a célula eletrolítica usada.



**FIGURA 3.6:** Célula eletroquímica; (A) vista lateral; (B) vista frontal; (C) eletrodo de trabalho.

Durante os ensaios foi utilizado o sistema de medição composto por um Potenciostato/Galvanostato EG&G – Princeton Applied Research modelo 263, interfaceado a um

microcomputador com uma placa GPIB da National Instruments Co. Os valores dos potenciais de corrosão referem-se ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

### 3.8.1 Procedimento experimental

As amostras ensaiadas não foram submetidas a nenhum tratamento superficial (polimento mecânico ou eletroquímico), para não alterar as propriedades da superfície.

Antes de montar a amostra como eletrodo de trabalho, foi feita uma limpeza em ultrassom em álcool etílico; depois foi enxaguada com água destilada e secada em papel toalha.

Foram efetuados ensaios preliminares para testar a idoneidade do eletrólito (solução de trabalho) nos ensaios eletroquímicos dos materiais sinterizados; as soluções utilizadas foram uma solução 3,5M de NaCl e uma solução 0,5M de KNO<sub>3</sub>.

A solução de trabalho utilizada como eletrólito nos ensaios foi preparada diluindo o sal (NaCl ou KNO<sub>3</sub>) em água de alta pureza, obtida por meio de um sistema Milly ö (Millipore), não desoxigenada; esse sistema permite a deionização completa e a eliminação dos produtos orgânicos presentes na água.

Inicialmente foi realizado o ensaio  $E_{\text{corr}}$  vs tempo, em regime de circuito aberto, durante aproximadamente 50 minutos.

Logo após o equilíbrio na dissolução do metal, com a identificação do potencial  $E_{\text{corr}}$ , foi realizado o teste potenciodinâmico, polarizando o eletrodo de trabalho de -250 mV até 1.600 mV, a uma velocidade de 0,5 mV/s; a duração do ensaio foi de aproximadamente 60 minutos.

Com o auxílio do programa “Softcorr Corrosion Measurement Software model 352” da empresa PARC para análise dos resultados de ensaios eletroquímicos, foram obtidos os parâmetros de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos foram efetuados nos laboratórios de química do Centro de Educação Federal Tecnológica do Paraná (CEFET), em Curitiba.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE 1

#### 4.1 Estudo e escolha dos pós

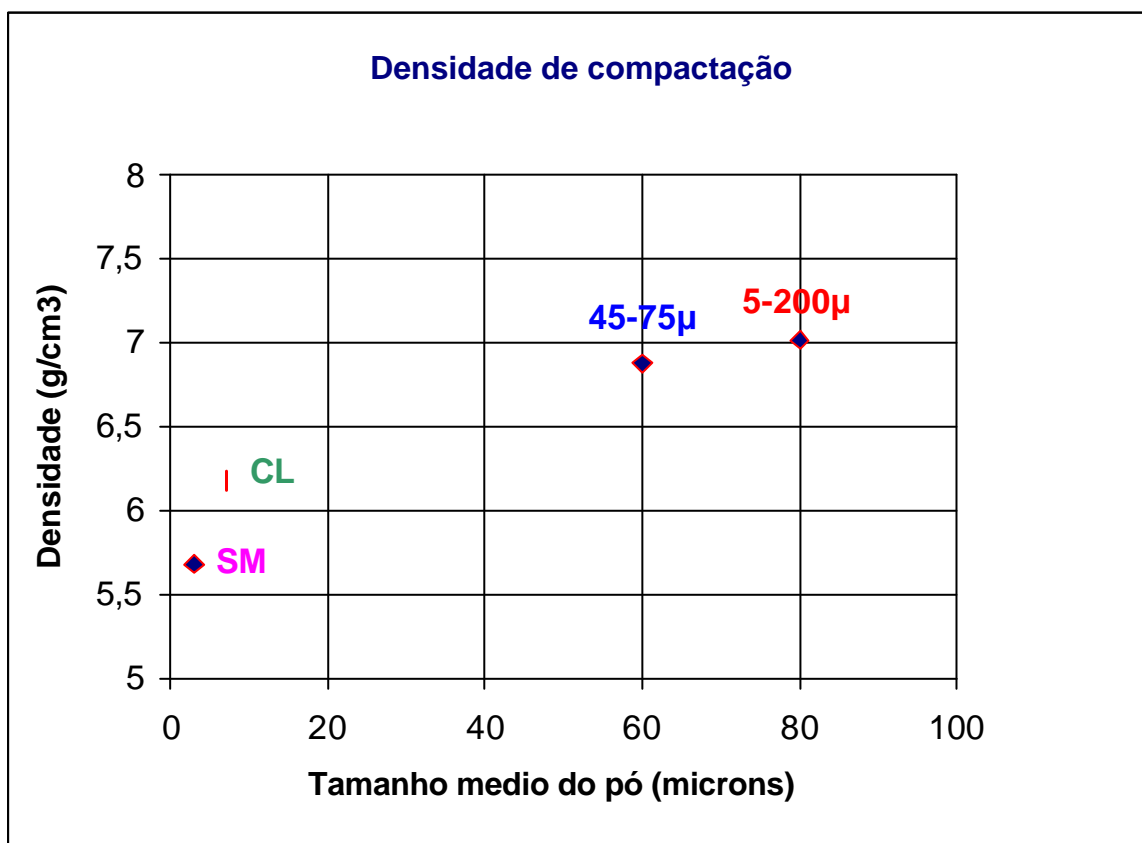
Para definir os dois tipos de pó a ser utilizados nos testes de sinterização por plasma, foi estudada a variação de densidade entre o compactado e o sinterizado de 5 amostras para cada tipo de pó (item 3.2). Foram mantidos os mesmos parâmetros de compactação e sinterização, ou seja, pressão de compactação de 600 MPa, temperatura de 500°C por 30 minutos em forno convencional na etapa de retirada de lubrificante e de 1150°C por 60 minutos durante a sinterização em forno convencional.

A tabela 4.1 mostra o tamanho de partículas dos pós carbonila (com uma porcentagem de C menor que 0,05% para o pó CL e menor que 0,1% para o pó SM) que definem os valores de densidade depois da compactação e sinterização, indicados na tabela 4.2. As figuras 4.1 e 4.2 permitem comparar esses valores.

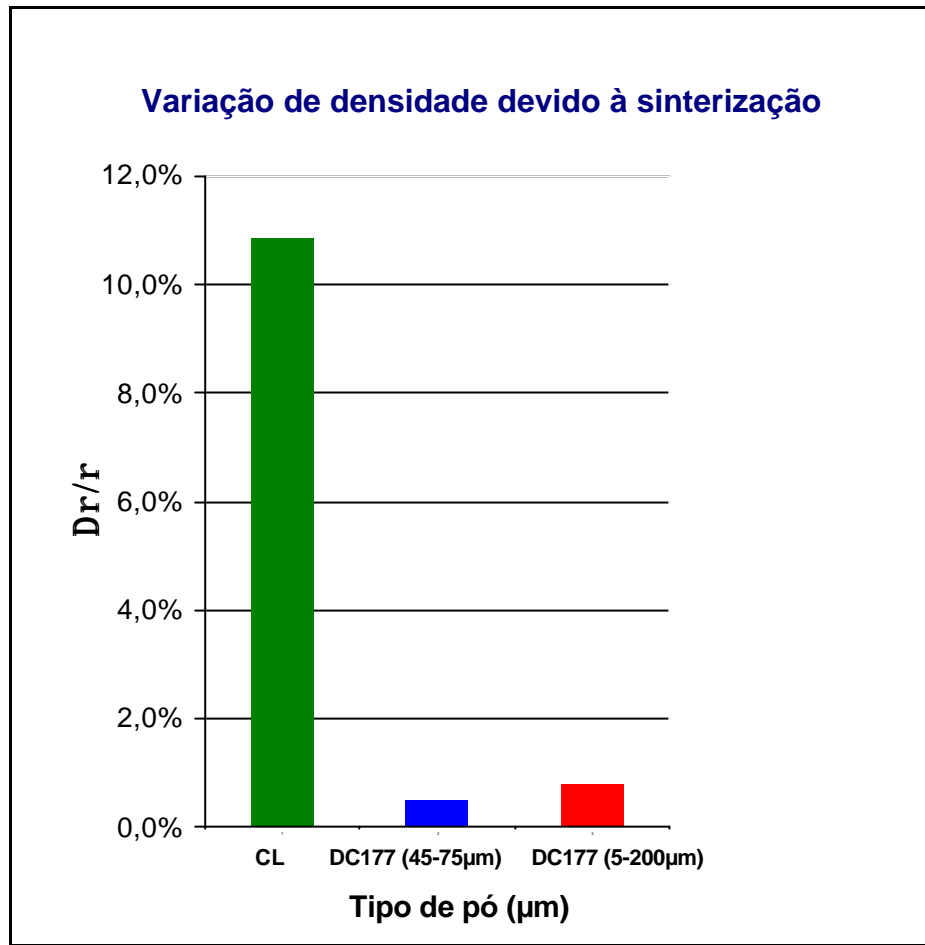
<b>TABELA 4.1: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DOS PÓS CARBONILA ESTUDADOS</b>				
<b>TIPO DE PÓ</b>	<b>DISTRIBUIÇÃO</b>			<b>TAMANHO MÉDIO (mm)</b>
	<b>10% (îm)</b>	<b>50% (îm)</b>	<b>90% (îm)</b>	
SM	< 0,81	< 1,91	< 3,66	2
CL	< 5,0	< 10,0	< 25,0	6-8

<b>TABELA 4.2: VALORES DE DENSIDADE DEPOIS DA COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO</b>				
<b>TIPO DE PÓ</b>	<b>SM</b>	<b>CL</b>	<b>DC 177 45-75 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>DC 177 5-200 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>DENSIDADE DO COMPACTADO (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,68	6,18	6,87	7,02
<b>DENSIDADE DO SINTERIZADO (g/cm<sup>3</sup>)</b>	-	6,85	6,92	7,05
<b>Dr/r (%)</b>	-	10,85	0,80	0,44

**Nota:** O símbolo  $\Delta\rho/\rho$  na tabela representa a variação porcentual de densidade ã depois da sinterização.



**FIGURA 4.1:** Densidade de compactação dos pós em função do tamanho de partículas.



**FIGURA 4.2:** Variação porcentual de densidade depois da sinterização.

O pó SM apresentou serias dificuldades em fase de compactação devido ao pequeno tamanho das partículas; isso determinou uma maior superfície de contato com a matriz, proporcionando um forte atrito com a mesma durante a compactação; além disso, o pó SM apresentou baixo valor de densidade depois da compactação. Por esses motivos foi descartado, já que o objetivo da escolha dos pós com tamanho de partícula pequeno era obter baixa porosidade.

Foram então escolhidos como pós de trabalho o pó carbonila CL, também mais fácil de ser compactado do que o pó SM, e o pó DC 177 <sup>1</sup> com tamanho de partícula entre 5 µm e 200 µm, que tem a vantagem de não precisar da etapa de peneiramento. Esses pós apresentaram valores de densidade maiores, o que é favorável em termo de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O pó de Fe puro DC 177 e o pó carbonila CL têm as seguintes distribuições de tamanho de partícula  $d$ :

<sup>1</sup> Fornecido pela empresa Höganäs.



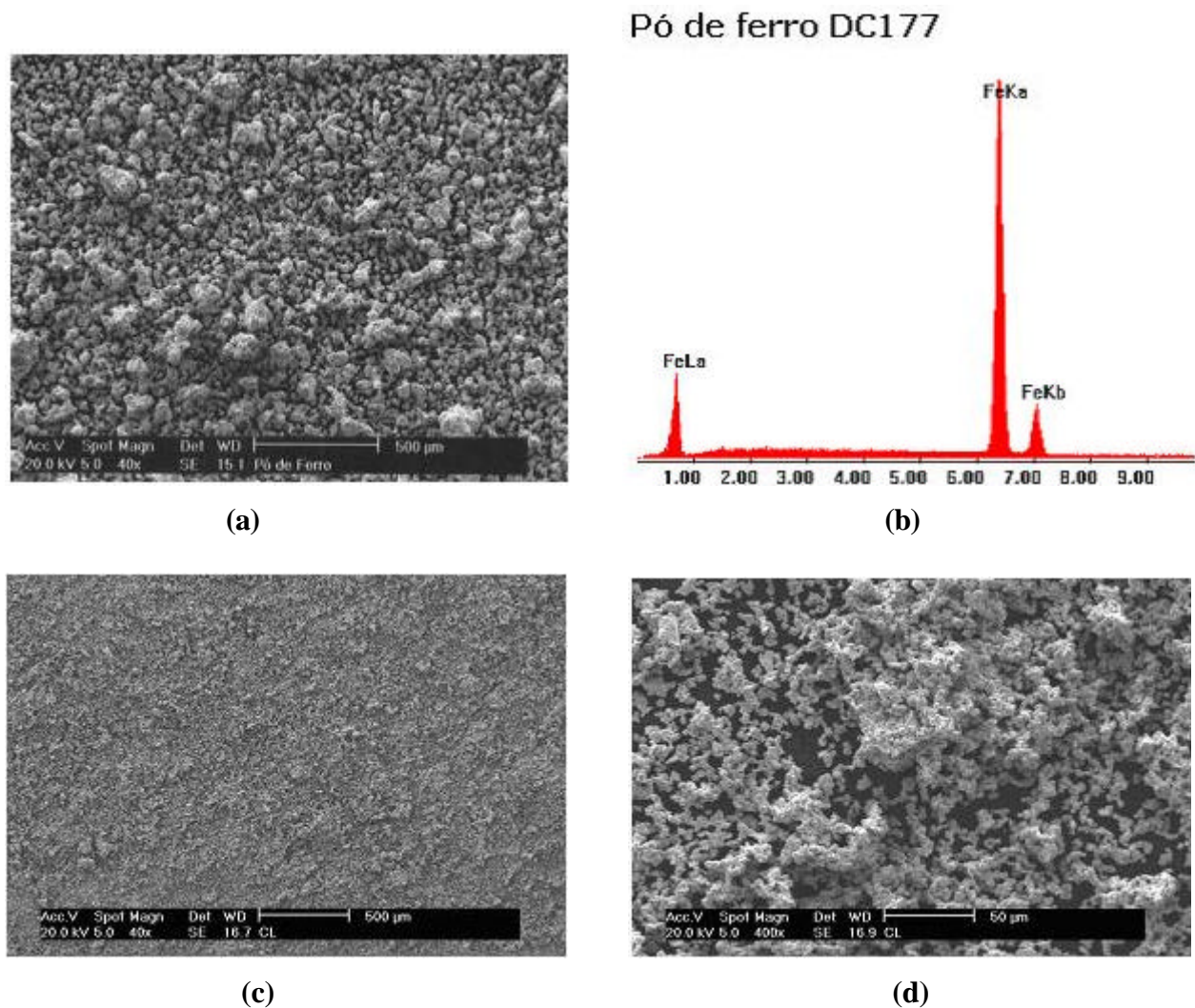
Pó DC 177 :  $5 \text{ }\mu\text{m} < d < 200 \text{ }\mu\text{m}$ .

Pó CL: 10%:  $d < 5 \text{ }\mu\text{m}$ ; 50%:  $d < 10 \text{ }\mu\text{m}$ ; 90%:  $d < 25 \text{ }\mu\text{m}$ ; concentração de C:  $< 0.05\%$ .

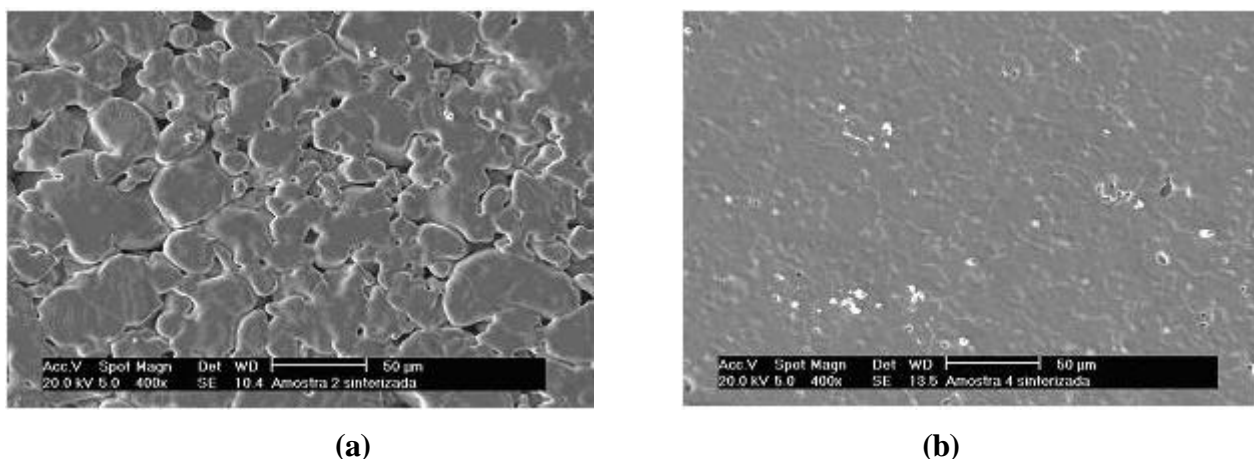
A análise química efetuada no pó de Fe DC 177 por microsonda de energia dispersiva, mostra a ausência de elementos contaminantes.

O pó carbonila CL de Fe puro tem tamanho de partícula médio de 6-8  $\mu\text{m}$ , bem menor do que para o pó DC 177 (Figura 4.3); isso determina, depois da compactação e sinterização, o quase total desaparecimento dos poros da superfície, como mostrado na figura 4.4 a título de exemplo.

A corrosão das amostras de Fe carbonila CL permitiu ter informações adicionais unicamente em função da porcentagem do elemento de liga depositado.



**FIGURA 4.3:** Micrografias eletrônicas: (a) tamanho das partículas de pó DC 177 (SE 40X); (b) análise química obtida por microsonda; (c) tamanho das partículas de pó CL (SE 40X); (d) tamanho das partículas de pó CL (SE 400X).



**FIGURA 4.4:** Micrografias eletrônicas: (a) superfície da amostra de pó DC 177 sinterizada (SE 400x); (b) superfície da amostra de pó carbonila CL sinterizada (SE 400x).

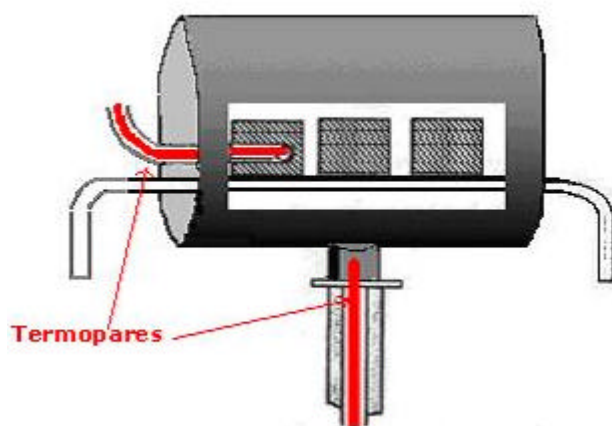
## 4.2 Verificação da temperatura de sinterização

Os ciclos de sinterização por plasma foram realizados em duas amostras simultaneamente, uma para cada tipo de pó. Dessa forma foram eliminadas as variações casuais entre dois ciclos repetidos, sendo que a sinterização por plasma é um processo dependente de muitos parâmetros não totalmente controláveis; a tensão da fonte, por exemplo, pode variar aleatoriamente durante o processo; também pode ocorrer oxidação no cátodo utilizado, o que determina uma variação da corrente da descarga no plasma.

A única variável durante a sinterização simultânea das duas amostras foi a temperatura, que teve um pequeno gradiente em função da posição da amostra; esta diferença ocorreu somente na configuração ânodo-cátodo confinado, enquanto que na configuração cátodo foi possível posicionar as amostras simetricamente em relação à geometria do plasma e à medição de temperatura.

A diferença de temperatura entre dois pontos de medição na configuração ânodo-cátodo confinado foi medida utilizando dois termopares, uma posicionada no ponto de apoio do cátodo e a outra no interior da amostra de referência. Uma vez estabilizada a descarga na temperatura de sinterização, obteve-se um valor de  $\Delta T=15-20^{\circ}\text{C}$ , sendo que a temperatura na base do cátodo resultou levemente maior. A figura 4.5 mostra os dois pontos de medição.

Esta diferença em temperatura teve um efeito na sinterização das duas amostras, resultando em uma diferença de aproximadamente 1% entre os valores de porosidade das duas amostras, tendo conseqüências irrelevantes nos resultados de corrosão.



**FIGURA 4.5:** Pontos de medição de temperatura na configuração ânodo-cátodo confinado.

### 4.3 Estudo da densidade das amostras sinterizadas

A densidade das amostras sinterizadas foi estudada para verificar a eventual dependência da configuração utilizada.

A tabela 4.3 mostra as diferenças entre os valores de densidade, obtendo a media entre 4 amostras para cada configuração.

<b>TABELA 4.3: DENSIDADE EM FUNÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DE SINTERIZAÇÃO E DO MATERIAL DO CÁTODO (g/cm<sup>3</sup>)</b>				
<b>CONFIGURAÇÃO</b>	<b>MATERIAL DO CÁTODO</b>			
	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
ÂNODO (60') <sup>1</sup>	7,04	7,06	7,05	7,06
ÂNODO (30') / CÁTODO (30')	7,05	7,04	7,08	- <sup>2</sup>
CÁTODO (30') / ÂNODO (30')	7,04	6,99	7,10	- <sup>2</sup>
CÁTODO (60')	- <sup>2</sup>	- <sup>2</sup>	- <sup>2</sup>	7,10

<sup>1</sup> : Ânodo-cátodo confinado.

<sup>2</sup> : O Fe não foi utilizado na configuração ânodo, não sendo utilizado como elemento enriquecedor da superfície, enquanto que Ni, Cr e Ti não foram usados na configuração cátodo para evitar contaminação de Fe (proveniente da amostra) na superfície do cátodo.

A diferença entre o valor mínimo, relativo à sinterização na configuração ânodo, e o valor máximo, na configuração cátodo, corresponde ao 0,8% da densidade; os valores obtidos não apresentaram então diferenças sensíveis.

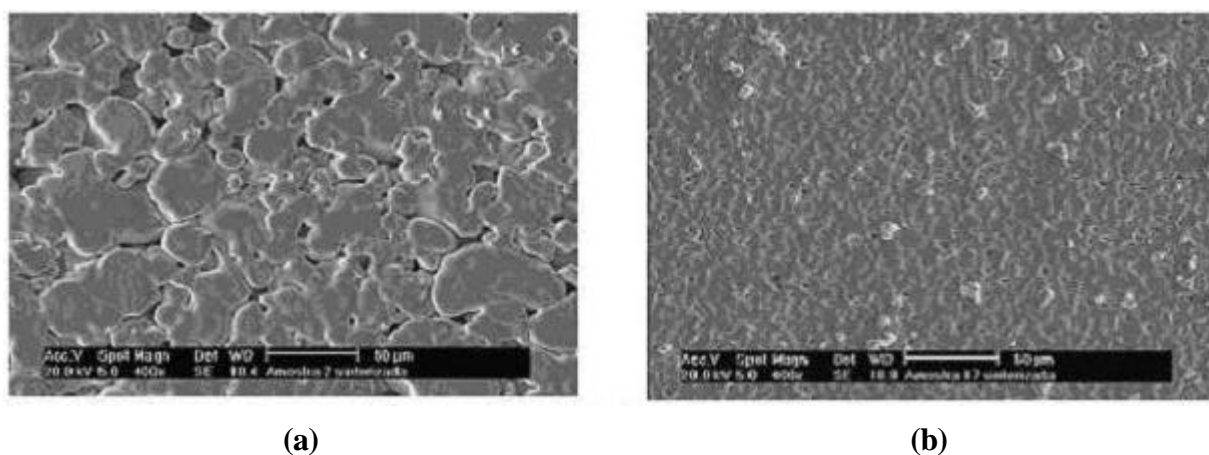
Essa análise permitiu eliminar o efeito da influência da variação de densidade sobre a corrosão das amostras sinterizadas.

#### 4.4 Estudo da eficiência do processo de redução da porosidade superficial

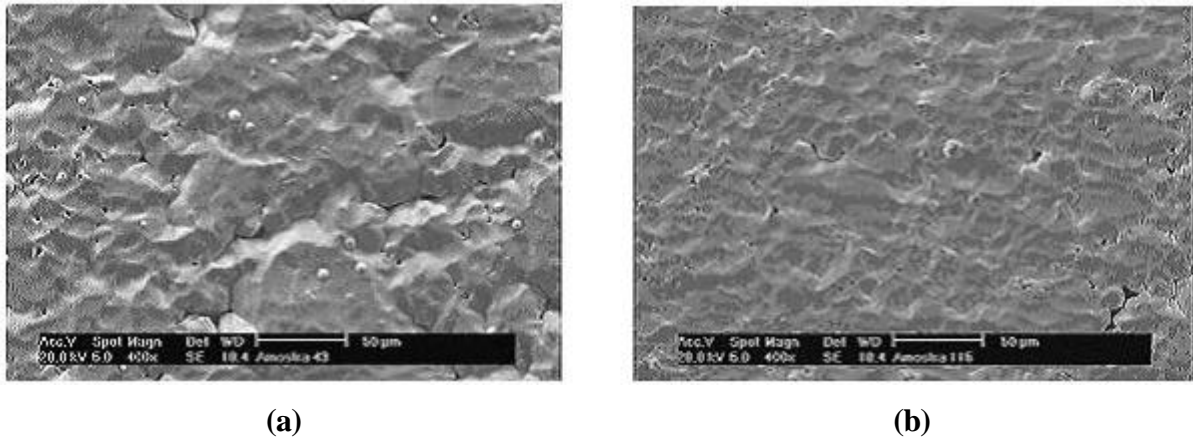
O estudo da redução da porosidade superficial das amostras sinterizadas foi feito para definir o tempo de sinterização suficiente para reduzir eficientemente a porosidade na configuração cátodo.

Esta configuração foi aplicada para 30 minutos e 60 minutos, analisando a porosidade superficial das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, com o auxílio do software para Análise de Imagens.

As micrografias mostram a superfície das amostras de pó DC 177 compactado, sinterizadas na configuração cátodo. A título de comparação, são mostradas também as micrografias da sinterização, na configuração ânodo, do mesmo pó DC 177 e do pó carbonila CL.



**FIGURA 4.6:** Micrografias das amostras sinterizadas (ampliação 400x): (a) pó DC 177 na configuração ânodo por 60 min.; (b) pó CL na configuração ânodo por 60 min.



(a)

(b)

**FIGURA 4.7:** Micrografias das amostras sinterizadas (ampliação 400x): (a) pó DC 177 na configuração cátodo por 30 minutos; (b) pó DC 177 na configuração cátodo por 60 minutos.

Utilizando a configuração cátodo por 30 minutos, obteve-se uma redução da porosidade superficial comparável com aquela obtida em 60 minutos, como mostra a tabela 4.4; os valores correspondem à média de cinco amostras.

**TABELA 4.4:** POROSIDADE SUPERFICIAL DEPENDENDO DO TIPO DE PÓ, DA CONFIGURAÇÃO E DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA CONFIGURAÇÃO CÁTODO

TIPO DE PÓ CONFIGURAÇÃO $t_{\text{sint}}$ (min)	CL ânodo 60	DC 177 ânodo 60	DC 177 cátodo 30	DC 177 cátodo 60
<b>POROSIDADE (%)</b>	2,5-3,0	10-13	1,5-2,0	1,0-1,5

Esses resultados seguem a mesma evolução dos apresentados recentemente no estudo da influencia da configuração aplicada na sinterização por plasma sobre a porosidade superficial das amostras sinterizadas [MAL03]; os valores de porosidade obtidos no presente trabalho foram todos menores quando comparados aos da bibliografia, como mostra a tabela 4.5.

Essas diferenças foram causadas pelo diferente tamanho de partícula e valor médio do tamanho de partícula do pó utilizado, que foram menores no presente trabalho quando comparados aos do pó Höganäs 1000B; isso resultou em um menor tamanho dos poros e conseqüentemente em uma maior superfície de contato entre as partículas, melhorando a eficiência da sinterização. Além disso, tem que ser considerada também a incerteza na medida de porosidade utilizando o programa de Análise de Imagens, que é fortemente dependente do operador e gera, por causa disso, uma diferença sistemática nas medidas de porosidade.

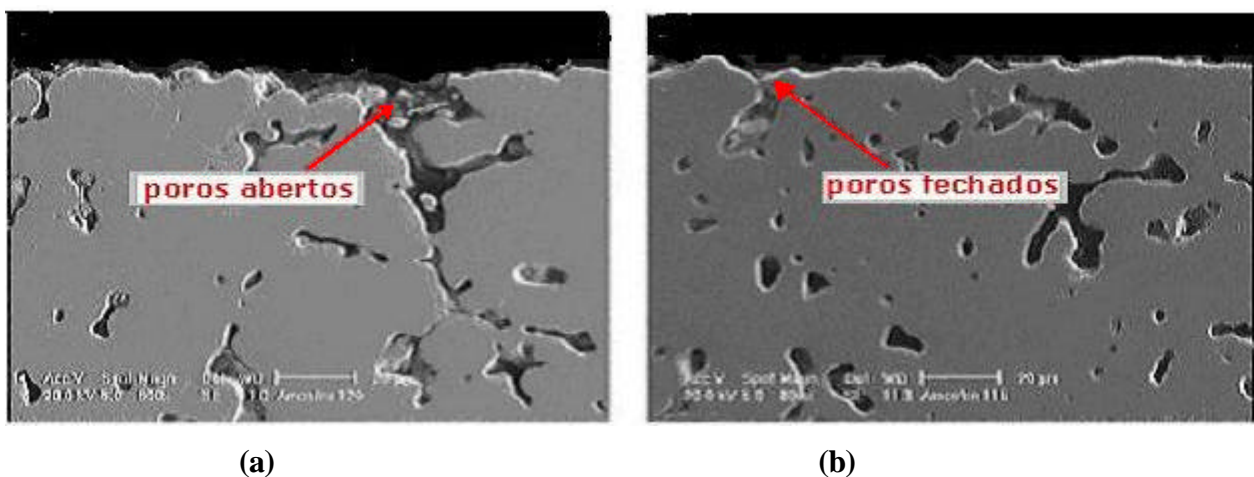
<b>TABELA 4.5: POROSIDADE SUPERFICIAL DEPENDENDO DO TIPO DE PÓ E DA CONFIGURAÇÃO</b>				
<b>TIPO DE PÓ CONFIGURAÇÃO <math>t_{\text{sint}}</math> (min)</b>	HÖGANÄS 1000B <sup>1</sup> Ânodo 60	DC 177 <sup>2</sup> Ânodo 60	HÖGANÄS 1000B <sup>1</sup> Cátodo 60	DC 177 <sup>2</sup> Cátodo 60
<b>POROSIDADE (%)</b>	17 +/- 4	11 +/- 2	2,0 +/- 0,5	1,5 +/- 0,5

<sup>1</sup> Tamanho de partícula: 30-200  $\mu\text{m}$ ; tamanho médio: 100  $\mu\text{m}$  [MAL03].

<sup>2</sup> Tamanho de partícula: 5-200  $\mu\text{m}$ ; tamanho médio: 60-80  $\mu\text{m}$ .

Depois da sinterização na configuração ânodo-cátodo confinado, o valor de porosidade superficial das amostras obtidas pela compactação de pó fino CL foi bem menor do que o valor para as amostras de pó DC 177, como previsto por ter tamanho de partículas menor; porem as amostra de pó DC 177, sinterizadas na configuração cátodo, apresentaram uma porosidade superficial ainda menor (resultados esperados a partir das observações discutidas no item 1.7), demonstrando a eficiência desse processo já depois de 30 minutos. A configuração cátodo foi então aplicada sempre por um tempo de 30 minutos, suficiente para reduzir convenientemente a porosidade superficial.

A estrutura da porosidade na camada superficial do material (Figura 4.8) mostra o “fechamento” dos poros, efeito da difusão ativada superficialmente pelo bombardeamento das espécies ativas do plasma quando a amostra for colocada no cátodo.



**FIGURA 4.8:** Micrografias da superfície das amostras sinterizadas por 60 minutos, com cátodo de Fe (SE 800x): (a) sinterização na configuração ânodo; (b) sinterização na configuração cátodo.

#### 4.5 Ciclos de sinterização com deposição de Ni, Cr ou Ti

Todos os ciclos de sinterização foram efetuados em duas amostras simultaneamente, uma para cada tipo de pó, posicionadas como mostrado na figura 4.5; nos ciclos onde não foi utilizado o pó fino CL, foram sinterizadas simultaneamente duas amostras de pó DC 177, para poder analisar a estrutura interna de uma amostra e efetuar os ensaios de corrosão na outra amostra gêmea.

A tabela 4.6 resume os ciclos de sinterização efetuados.

TABELA 4.6: CICLOS DE SINTERIZAÇÃO				
Tipo de pó	Material do cátodo	Configuração	T <sub>sint</sub> (min)	Processo concomitante à sinterização
CL	Fe	Ânodo	60	Deposição
CL	Fe	Cátodo	30	Redução porosidade sup.
DC 177	Fe	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Fe	Cátodo	30	Redução porosidade sup.
DC 177	Fe	Cátodo	60	Redução porosidade sup.
CL	Ni	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Ni	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Ni - Fe	Ânodo / Cátodo	30 - 30	Deposição / Redução poros. sup.
DC 177	Fe - Ni	Cátodo / Ânodo	30 - 30	Redução poros. sup. / Deposição
CL	Ti	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Ti	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Ti - Fe	Ânodo / Cátodo	30 - 30	Deposição / Redução poros. sup.
DC 177	Fe - Ti	Cátodo / Ânodo	30 - 30	Redução poros. sup. / Deposição
CL	Cr	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Cr	Ânodo	60	Deposição
DC 177	Cr - Fe	Ânodo / Cátodo	30 - 30	Deposição / Redução poros. sup.
DC 177	Fe - Cr	Cátodo / Ânodo	30 - 30	Redução poros. sup. / Deposição

**Nota:** O tempo de sinterização de 30 minutos representa a metade do ciclo total, onde foi aplicada a configuração cátodo e pela outra metade do tempo a configuração ânodo, ou vice-versa.

A sinterização das amostras foi efetuada utilizando as configurações ânodo<sup>1</sup> e cátodo, já descritas no item 3.5, e as combinações ânodo/cátodo e cátodo/ânodo, como explicado no item 3.6.

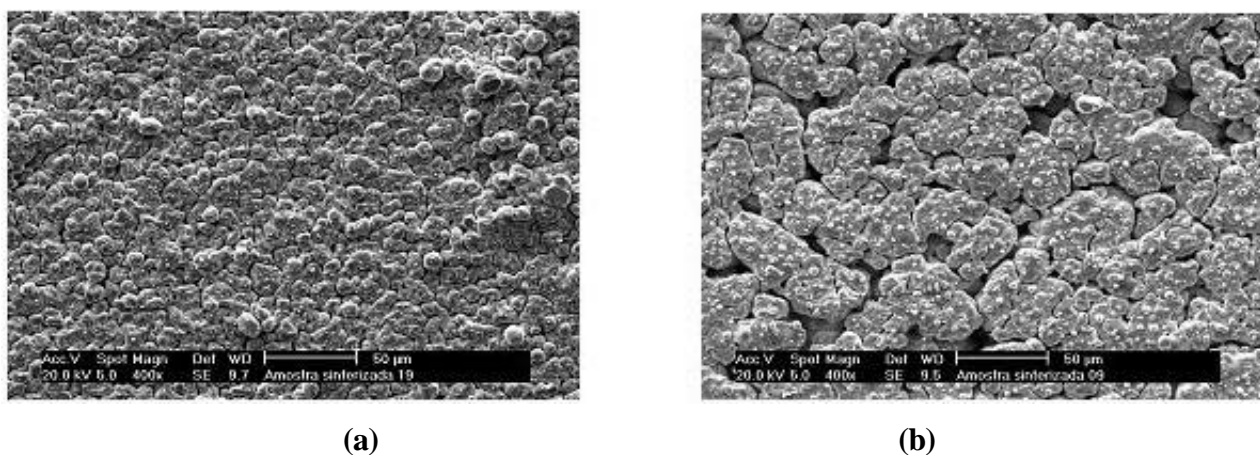
Foram depositados os elementos de liga Ni, Ti e Cr, repetindo os mesmos testes de sinterização utilizando também um cátodo de Fe, para obter amostras de referencia não enriquecidas superficialmente com um outro elemento.

Foi medida a densidade, a porosidade superficial e efetuada a análise química das amostras sinterizadas, investigando o efeito da combinação de redução de porosidade superficial e enriquecimento superficial dos elementos de liga Ni, Cr e Ti na superfície da amostra.

Nessa etapa foram sinterizadas somente amostras de pó DC 177, sendo que as amostras de pó CL, depois da sinterização, mostraram uma superfície praticamente isenta de poros, não apresentando então diferenças na estrutura da superfície devido à configuração aplicada na sinterização.

#### 4.6 Sinterização das amostras com deposição de Ni

As amostras de pó de ferro CL e DC 177 sinterizadas com deposição de Ni na configuração ânodo apresentaram a superfície mostrada nas micrografias da figura 4.9.

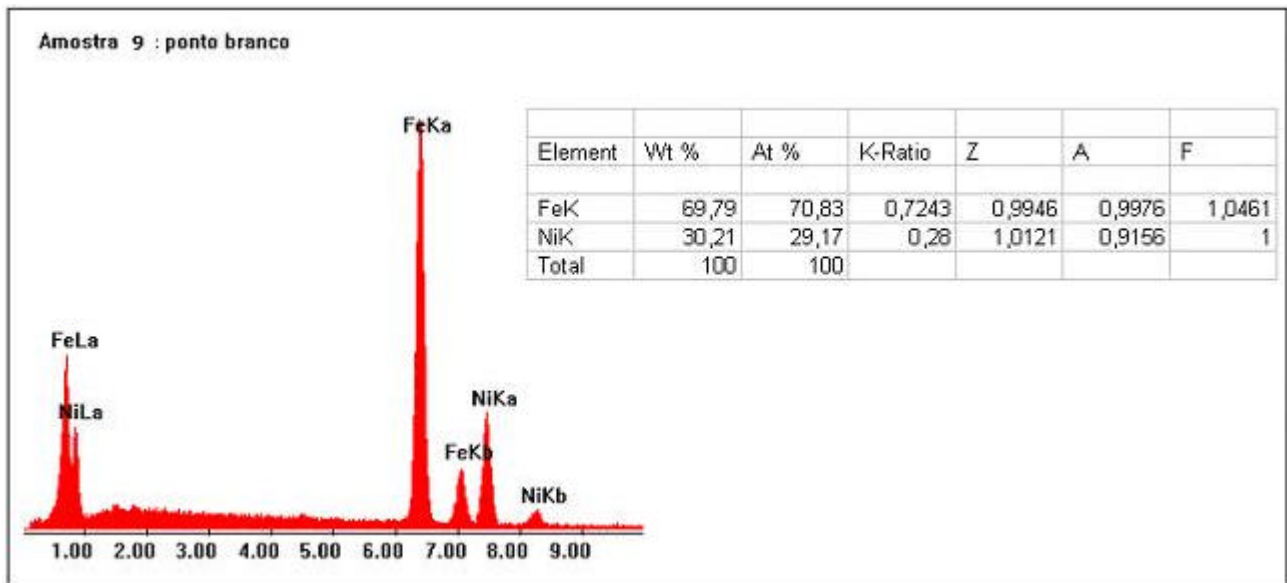


**FIGURA 4.9:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos na configuração ânodo com enriquecimento superficial de Ni (400x): (a) amostra de pó fino CL; (b) amostra de pó DC 177.

<sup>1</sup> A notação “ânodo” indica a configuração “ânodo-cátodo confinado”, para evitar que seja confundida com as configurações ânodo/cátodo e cátodo/ânodo.

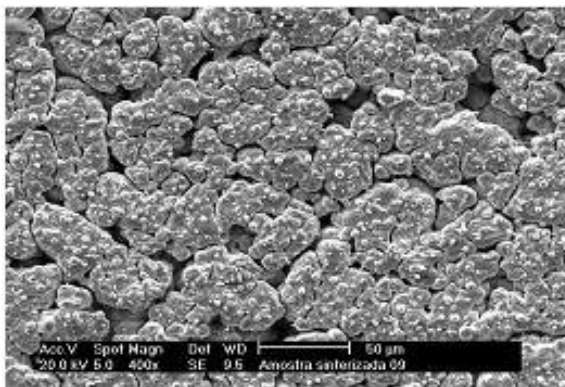


Nessas amostras ocorreu um fenômeno que já tinha sido observado [BRU00], [LAW01], causado pela formação de partículas micrométricas durante a deposição de átomos metálicos arrancados do cátodo; a baixa energia dos átomos que depositam na superfície na configuração ânodo determina uma baixa mobilidade deles na superfície, com conseqüente aglomeração dos átomos em micro-partículas. A análise química das micro-partículas presentes na superfície é mostrada na figura 4.10, não sendo revelada a presença de óxidos ou de outros elementos além de Fe e Ni.

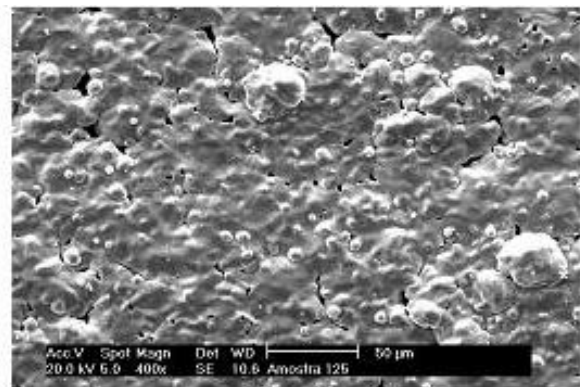


**FIGURA 4.10:** Espectro de análise química pontual realizada nas partículas micrométricas.

Na configuração ânodo/cátodo (Figura 4.11 (b)), essa formação é reduzida depois do bombardeamento pelas espécies de alta energia do plasma que a amostra sofre quando colocada no cátodo, devido à pulverização catódica e à difusão para o interior da amostra.



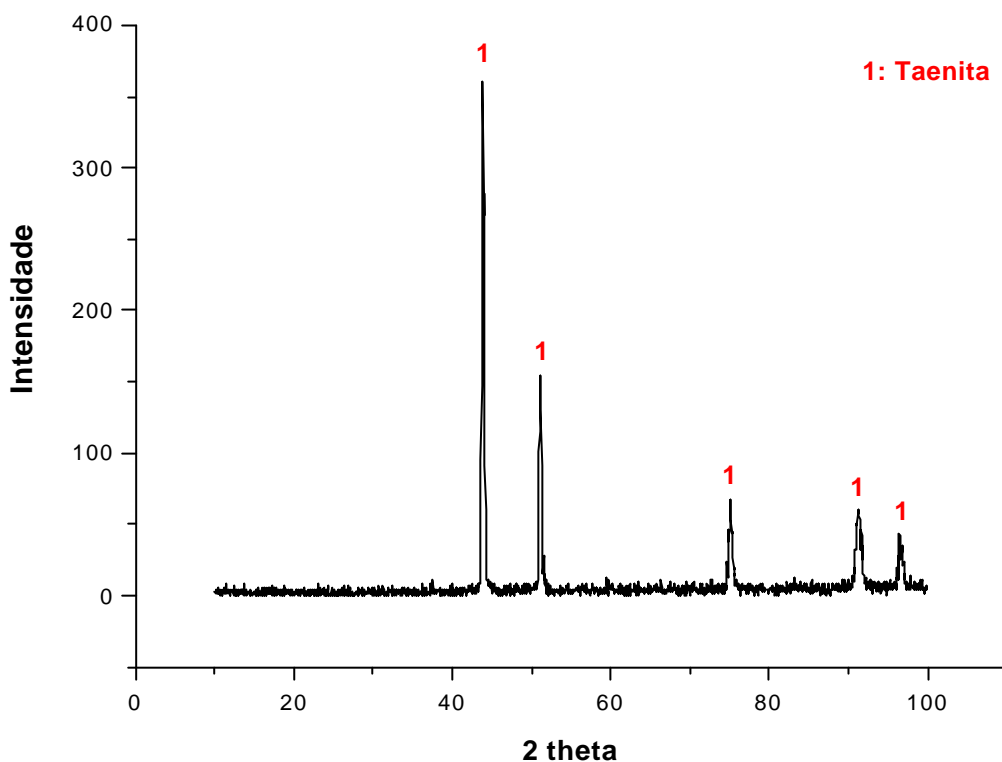
(a)



(b)

**FIGURA 4.11:** Micrografias de amostras de pó DC 177 sinterizadas com enriquecimento superficial de Ni (400x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

A figura 4.12 mostra o espectro obtido por difratometria de raios-X, para identificar as fases presentes nas amostras enriquecidas superficialmente com Ni, com uma porcentagem superficial de 60% de Ni. O espectro, após a deposição de Ni, é o mesmo para as amostras de pó DC177 e pó CL carbonila.

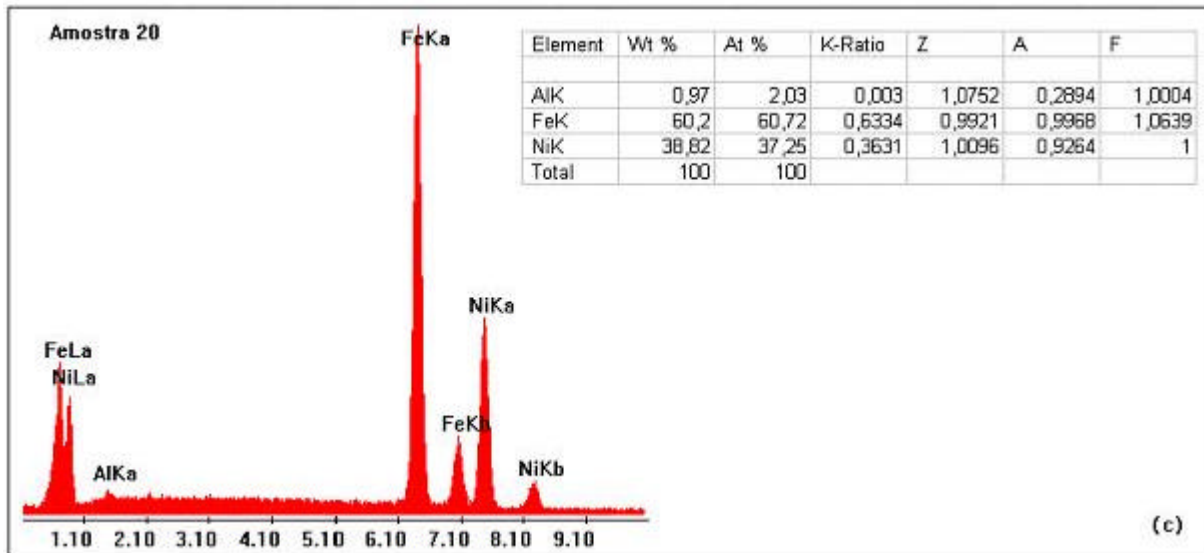


**FIGURA 4.12:** Difractometria de raios-X da superfície depois da deposição de Ni na configuração ânodo-cátodo confinado durante 60 minutos.

O difratograma mostra a presença na superfície da fase chamada taenita, que é uma solução sólida ferromagnética com estrutura cristalina cfc, sendo o Ni elemento gamagêneo como mostra o diagrama do sistema binário Fe-Ni (item 1.10); a taenita se encontra na liga binária Fe-Ni com porcentagem de Ni entre 27% e 65%. A fase taenita apresenta boas propriedades de resistência ao ataque químico devido à sua configuração eletrônica [LIM00].

Durante a deposição de Ni, ocorreu inesperadamente um outro fenômeno. A deposição foi afetada pela contaminação de Al na superfície do cátodo de Ni, presente no Ni devido ao processo de fabricação, que se manifestou depois de aproximadamente 90-120 minutos de utilização do cátodo de Ni na temperatura de sinterização de 1150°C; a análise EDX apresentada na figura 4.13 mostra a presença de Al na amostra. Essa contaminação determinou uma redução na taxa de

sputtering pela formação de um óxido estável de Al na superfície do cátodo [CAR03], diminuindo conseqüentemente a deposição de Ni na superfície da amostra. Os dados de concentração são mostrados na tabela 4.7.



**FIGURA 4.13:** Espectro da análise química por microsonda de energia dispersiva (EDS) de uma amostra contaminada com Al.

Outra causa de variação na concentração superficial de Ni foi a configuração de sinterização utilizada; no caso da utilização da configuração ânodo/cátodo, depois de ter depositado Ni aplicando a configuração ânodo, a amostra foi colocada no cátodo; como já explicado (item 3.4), a dinâmica do fenômeno de difusão está relacionada com a configuração adotada no reator. Na configuração cátodo as espécies ativas do plasma bombardeiam a superfície da amostra causando pulverização catódica e ativando a difusão dos átomos superficiais, ou seja, dos átomos de Ni depositados, para o interior da amostra, causando uma diminuição na concentração superficial de Ni.

A tabela 4.7 mostra os valores percentuais de Ni e os valores de porosidade na superfície das amostras dependendo da configuração de trabalho e da presença de contaminação de Al na superfície do cátodo de Ni utilizado.

Foram processadas 4 amostras para cada condição de trabalho.

**TABELA 4.7: PORCENTAGEM DE Ni E POROSIDADE SUPERFICIAL NAS VARIAS CONFIGURAÇÕES**

CONFIGURAÇÃO	ÂNODO	ÂNODO contaminado	ÂNODO/CÁTODO	ÂNODO/CÁTODO contaminado	CÁTODO/ÂNODO	CÁTODO/ÂNODO contaminado
<b>PORCENTAGEM ATÔMICA (%)</b>	40-50	23-30	20-27	9-15	35-45	20-25
<b>POROSIDADE (%)</b>	10-13	10-13	2-4	2-4	3-4	3-4

**Nota:** as porcentagens não dependeram do tipo de pó utilizado.

Observando os dados na tabela 4.7, quando o cátodo foi afetado pela contaminação de Al, as porcentagens de Ni depositado na superfície das amostras resultaram menores do que às porcentagens obtidas, aplicando as mesmas condições de trabalho, quando não houve contaminação. As porcentagens de Ni, nos ciclos efetuados aplicando a seqüência de trabalho ânodo/cátodo, foram menores do que as obtidas depois da sinterização efetuada na seqüência de trabalho cátodo/ânodo; isso era esperado, já que a configuração cátodo promove a difusão do elemento de liga depositado para o interior da amostra, determinando uma diminuição na sua concentração superficial.

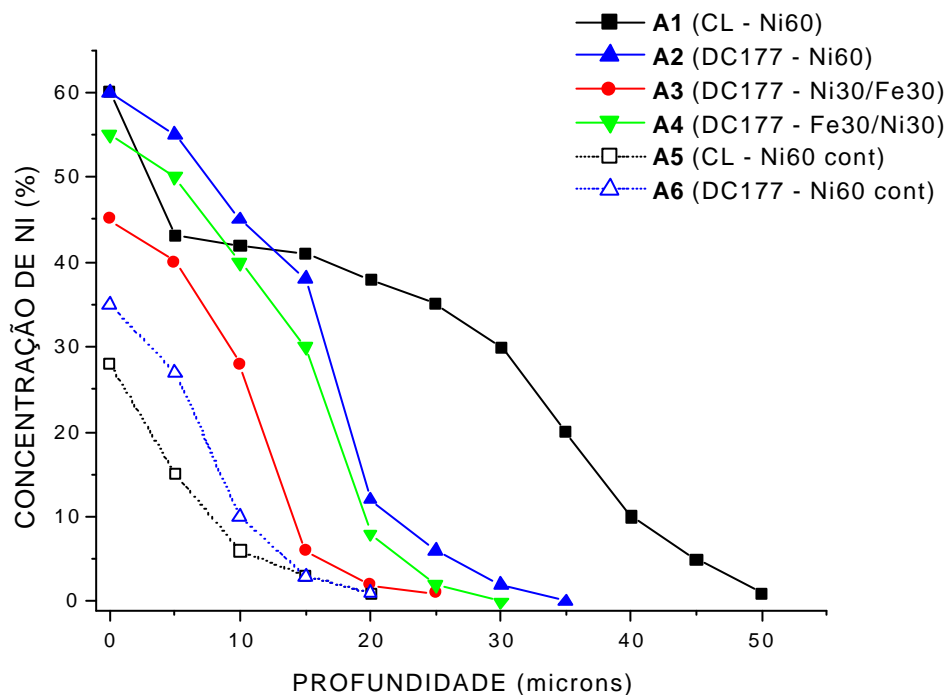
Além dos dados de concentração superficial de Ni, foram obtidos os perfis de concentração para todas as condições de trabalho.

#### 4.7 Perfis de concentração do Ni depositado nas diferentes condições de sinterização

Para poder verificar o gradiente de concentração no interior da amostra dependendo do tipo de pó sinterizado, comparando os valores obtidos em presença de contaminação de Al no cátodo de Ni, assim como para estudar o efeito da difusão para o interior da amostra durante a aplicação da configuração cátodo na sinterização das amostras de pó DC 177, foram efetuados os perfis de concentração de Ni relativos as diferentes condições de sinterização e de contaminação, mostrados na figura 4.14.

As maiores porcentagens de Ni na camada de difusão, como previsto, foram as obtidas nas amostras 1 e 2, sinterizadas na configuração ânodo (amostra colocada no ânodo, com deposição concomitante à sinterização) por 60 minutos; na amostra 4, onde foi aplicada a configuração cátodo

e em seguida a configuração ânodo, a porcentagem de Ni diminuiu, sendo que a deposição ocorreu por 30 minutos; na amostra 3 a porcentagem de Ni foi ainda menor devido à pulverização catódica que ocorreu na superfície da amostra depois da sinterização na configuração cátodo, sucessiva à sinterização na configuração ânodo; o bombardeamento dos íons e partículas neutras rápidas determinou também a difusão dos átomos de Ni depositados para o interior da amostra, assim como dos átomos de Fe do interior para a superfície, reduzindo a concentração superficial de Ni. As amostras 5 e 6, mesmo sendo sinterizadas por 60 minutos na configuração ânodo, apresentaram os valores percentuais de Ni menores, devido à contaminação de Al na superfície do cátodo de Ni. A diferença no enriquecimento de Ni na camada de difusão dependendo do tipo de pó, não foi significativa. A figura 4.15 mostra a camada de difusão de Fe-Ni na sinterização de pó DC177, comparando a sinterização na configuração ânodo com a sinterização na condição de sinterização ânodo/cátodo.



**Amostra 1:** pó CL; configuração ânodo durante 60 minutos;

**Amostra 2:** pó DC177; configuração ânodo durante 60 minutos;

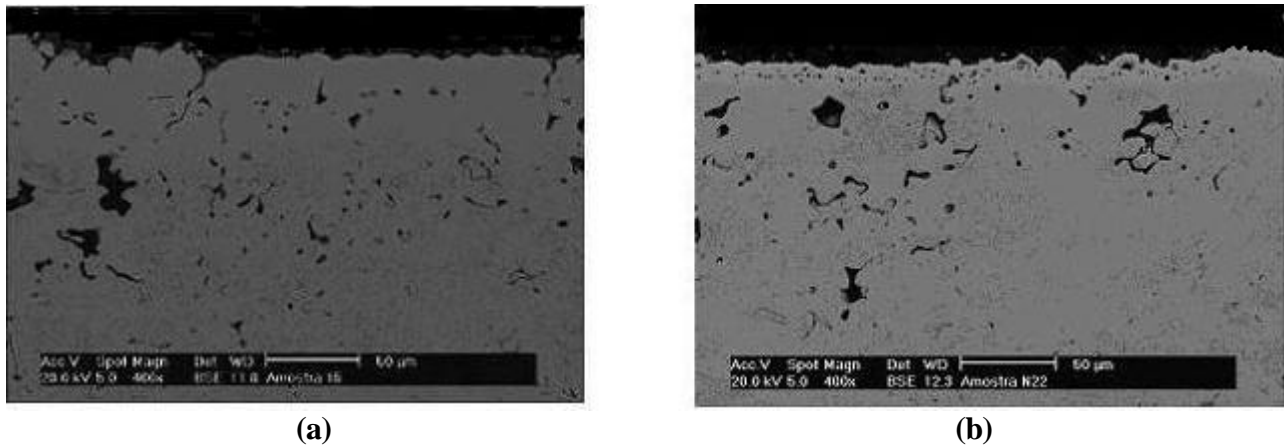
**Amostra 3:** pó DC177; configuração ânodo (30 min) e depois configuração cátodo (30 min);

**Amostra 4:** pó DC177; configuração cátodo (30 min) e depois configuração ânodo (30 min);

**Amostra 5:** pó CL; configuração ânodo (60 min), com cátodo de Ni contaminado;

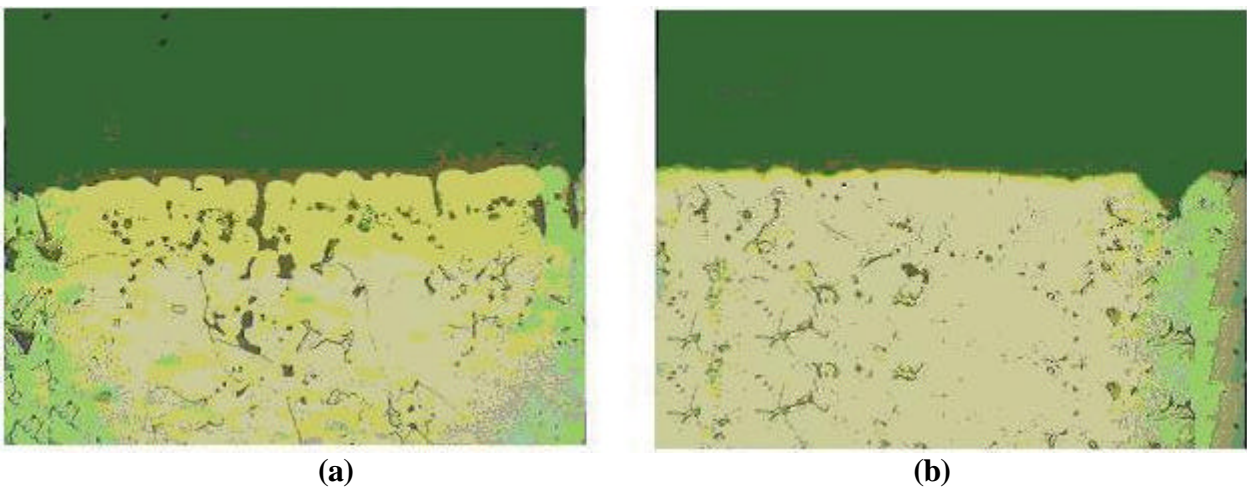
**Amostra 6:** pó DC177; configuração ânodo (60 min), com cátodo de Ni contaminado.

**FIGURA 4.14:** Perfis de concentração de Ni nas amostras de pó DC 177 e pó CL sinterizadas nas diferentes configurações.



**FIGURA 4.15:** Micrografias da camada de difusão superficial nas amostras A2 e A3, mostradas no gráfico 4.1, de pó DC 177 (MEV: ERE 400x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

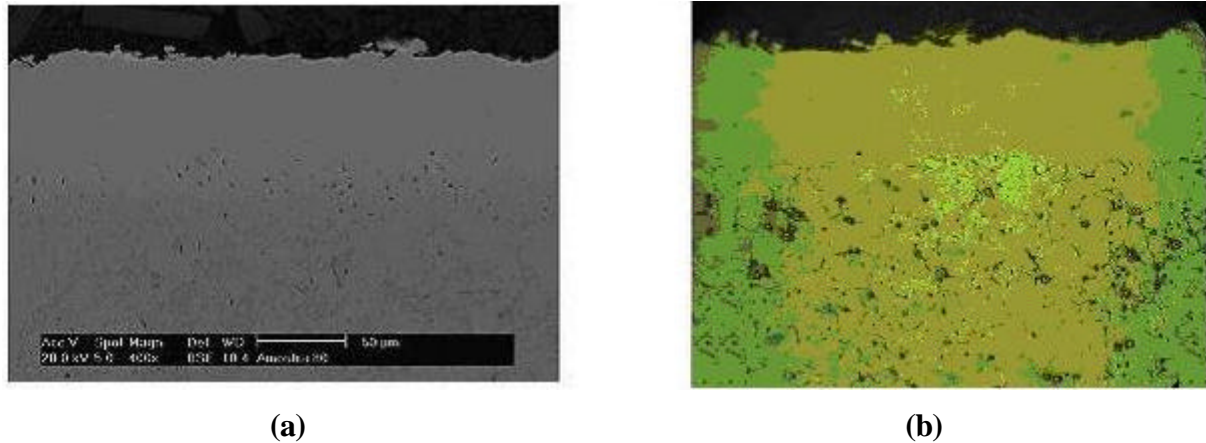
Para visualizar mais detalhes da camada de difusão, foram tiradas as fotos também no microscópio ótico (figura 4.16).



**FIGURA 4.16:** Camada de difusão superficial nas amostras A2 e A3 (microscopia ótica 500x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

Nas amostras de figura 4.15 e figura 4.16, a camada de difusão depois da sinterização na condição de trabalho ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração) mostrou-se mais homogênea, devido à aplicação da configuração cátodo. Esse fato demonstrou a sua importância nos sucessivos testes de corrosão, sendo que o fechamento da superfície permitiu obter a maior redução da corrosão entre as amostras de pó DC177 enriquecidas superficialmente com Ni, mesmo tendo essas amostras uma camada de difusão mais fina.

A camada de difusão na amostra de pó CL sinterizada com enriquecimento superficial de Ni (amostra A1 no gráfico de figura 4.14) é mostrada na sucessiva figura 4.17.

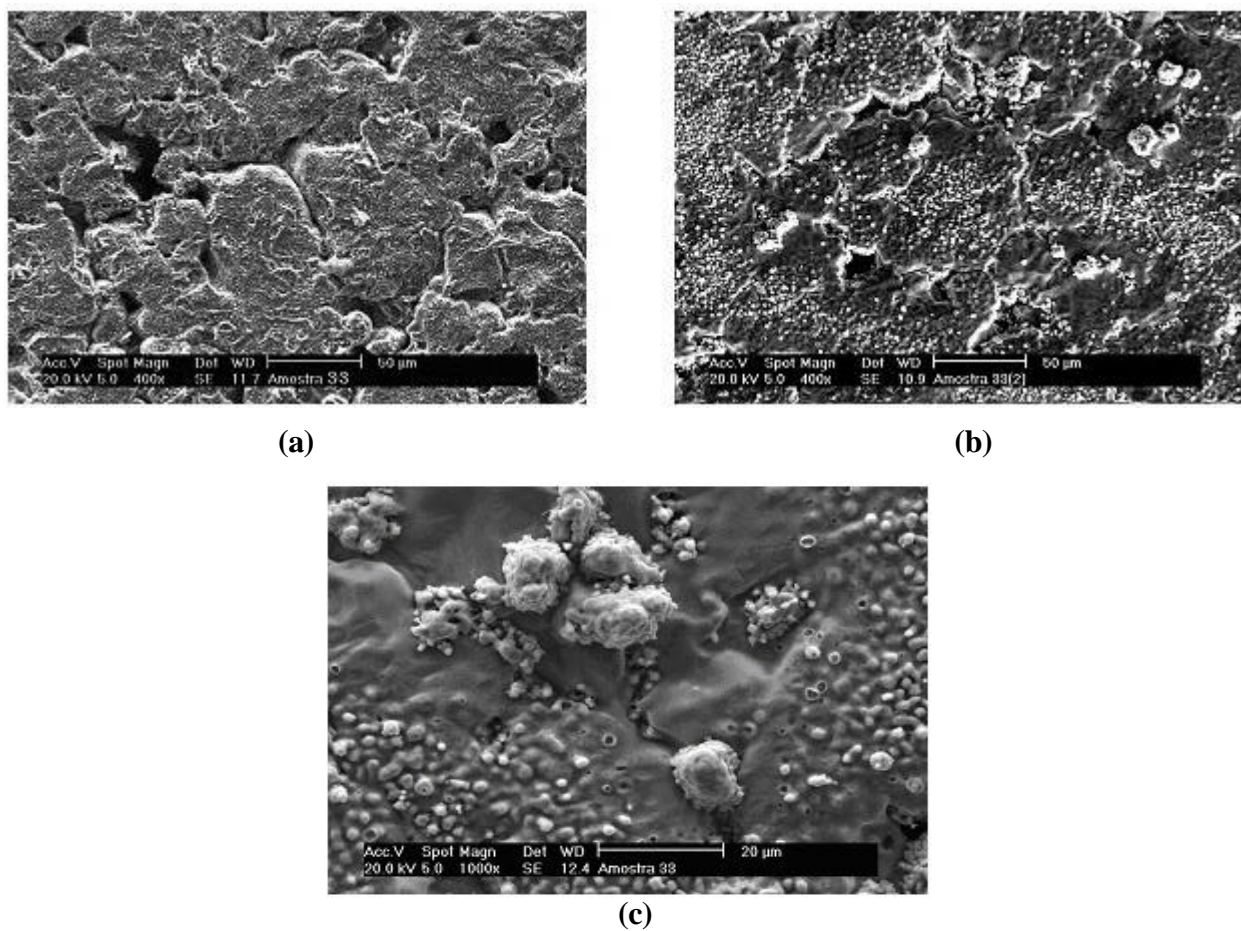


**FIGURA 4.17:** Camada de difusão superficial na amostra A1 de figura 4.14: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x).

É possível reconhecer, sobretudo na micrografia de figura 4.17 (b), a espessura maior na camada de difusão da amostra de pó CL em relação à espessura obtida nas amostras de pó DC 177, também observado no perfil de concentração, mostrado no gráfico de figura 4.14; além disso, é visível o aumento em homogeneidade e densidade devido ao tamanho de partícula menor.

#### 4.8 Sinterização das amostras com deposição de Ti

As amostras obtidas pela compactação de pó DC 177 enriquecidas superficialmente com Ti durante a sinterização apresentaram a superfície mostrada nas micrografias de figura 4.18, que evidenciam a eficiência no fechamento dos poros durante a sinterização na configuração cátodo (Figura 4.18 (b)).

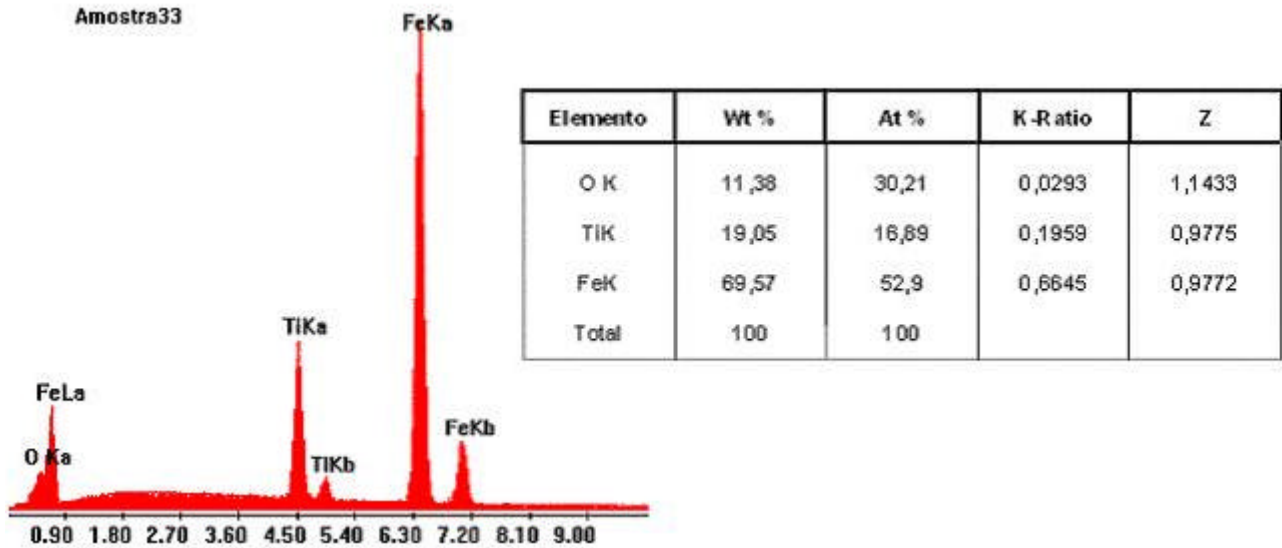


**FIGURA 4.18:** Micrografias da amostra, sinterizada na seqüência de trabalho ânodo/cátodo, com enriquecimento superficial de Ti: (a) sinterização inicial em configuração ânodo durante 30 minutos (SE 400x); (b) sinterização sucessiva em configuração cátodo durante 30 minutos (SE 400x); (c) detalhe da superfície (SE 1000x).

A figura 4.18 (c) permite evidenciar a presença de pequenas partículas depositadas, compostas de óxido  $Ti_2O_3$ , como demonstra o espectro obtido por difratometria de raios X mostrado na figura 4.20. A análise química da superfície é mostrada na figura 4.19. Diferentemente de quando da utilização de cátodo de Ni, a presença de O entre os elementos componentes a camada superficial confirma a ocorrência de fase óxida ( $Ti_2O_3$ ) na camada de difusão superficial das



amostras devido à alta afinidade do Ti com oxigênio, como mostrado no diagrama de Ellingham (Item 2.5).

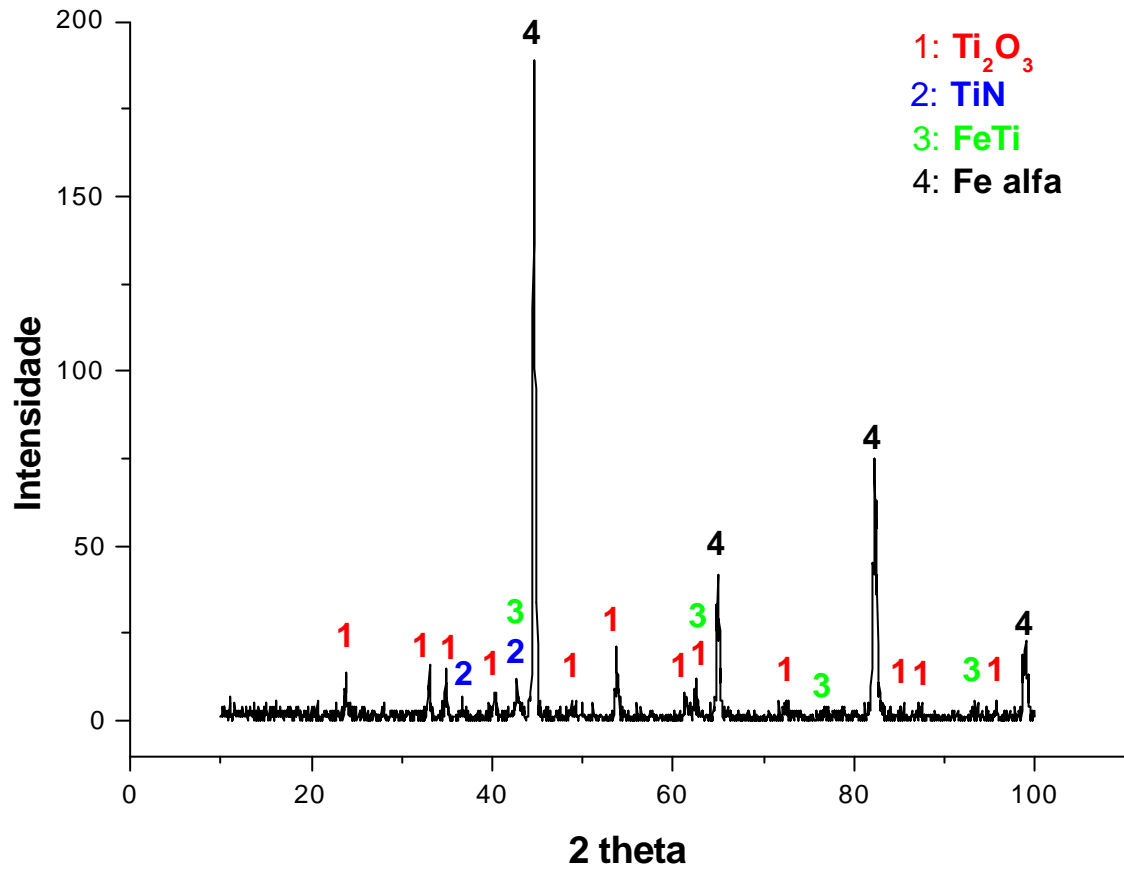


**FIGURA 4.19:** Análise química da superfície obtida pela microsonda no MEV, depois da deposição na configuração ânodo.

Na tabela 4.8 são mostrados os valores em concentração atômica de Ti presente em forma de óxido  $Ti_2O_3$  na superfície das amostras de pó DC177 sinterizadas.

TABELA 4.8: PORCENTAGEM SUPERFICIAL DE Ti NAS VARIAS CONFIGURAÇÕES			
CONFIGURAÇÃO	ÂNODO	ÂNODO/ CÁTODO	CÁTODO/ ÂNODO
PORCENTAGEM ATÔMICA (%)	≈ 3-17 ( $Ti_2O_3$ )	≈ 3-8 ( $Ti_2O_3$ )	≈ 3-6 ( $Ti_2O_3$ )
POROSIDADE (%)	≈ 5,5	≈ 2	≈ 2,5

A difratometria de raios-X das amostras confirmou a presença de óxido em forma de  $Ti_2O_3$  na superfície (figura 4.20). Em relação às porcentagens obtidas na deposição de Ni, os valores de Ti são muito menor, como já evidenciados em precedentes estudos [BRU00].



**FIGURA 4.20:** Difractometria de raios-X da superfície da amostra de pó DC 177 sinterizada com deposição de Ti.

#### 4.8.1 Análise das fases precipitadas na superfície das amostras de pó CL sinterizadas

No pó DC 177, depois da sinterização com deposição de Ti, foi observada a presença de óxidos (primeira parte da tabela 4.9), em quanto que as amostras obtidas pela compactação do pó carbonila CL não apresentaram oxidação superficial, como mostram os dados da composição química na segunda parte da tabela 4.9.

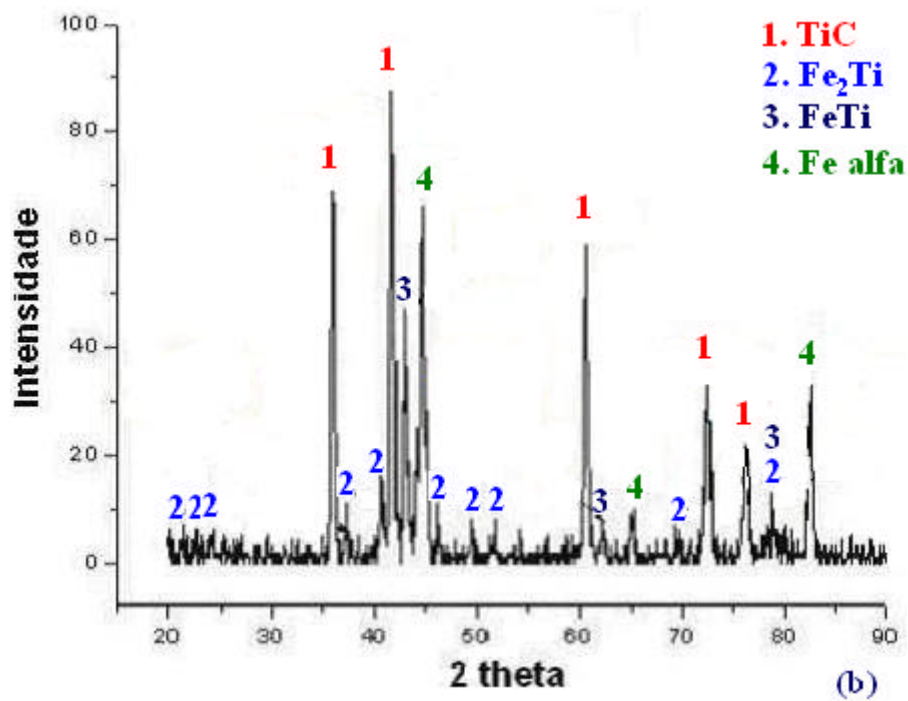
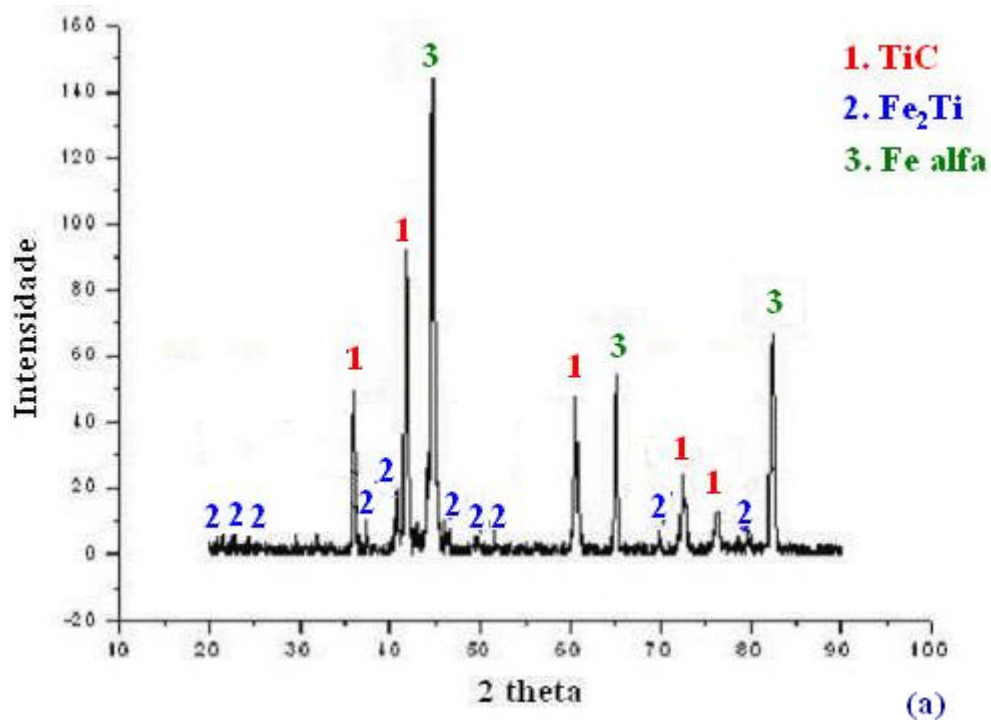
Para obter mais informações sobre as fases presentes, foram obtidos os difratogramas de raios-X das amostras que apresentaram a porcentagem maior de Ti na superfície (figura 4.16).

Os espectros mostraram a presença dos compostos precipitados  $Fe_2Ti$ ,  $FeTi$  e  $TiC$ . Os compostos intermetálicos  $Fe_2Ti$  e  $FeTi$  são previstos no diagrama do sistema binário Fe-Ti (Item 1.13) para concentrações de Ti superiores ao 30%. A presença de  $TiC$  provavelmente foi devida à alta afinidade do Ti com o C, presente na composição do pó carbonila em porcentagem de 0,05%.

<b>TABELA 4.9: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS COM DEPOSIÇÃO DE Ti</b>					
	<b>PÓ DC 177</b>				
<b>Nº amostra</b>	26	31	33	34	40 <sup>1</sup>
<b>Fe (% at)</b>	96	94	62,2	53	51
<b>Ti (% at)</b>	4	6	12,3	17	19,5
<b>O (% at)</b>	-	-	25,5	30	23
<b>N (% at)</b>	-	-	-	-	6,5
	<b>PÓ CARBONILA CL</b>				
<b>Nº amostra</b>	62	65	66	73	75 <sup>2</sup>
<b>Fe (% at)</b>	17	25,7	33	45	26
<b>Ti (% at)</b>	66	74,3	67	55	74
<b>O (% at)</b>	-	-	-	-	-
<b>N (% at)</b>	17	-	-	-	-

<sup>1</sup>: a amostra 40 corresponde à amostra A2 no gráfico de figura 4.22.

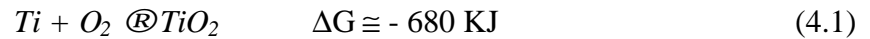
<sup>2</sup>: a amostra 75 corresponde à amostra A1 no gráfico de figura 4.22.



A65			A66		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
TiK	71,31	74,35	TiK	63,58	67,05
FeK	28,69	25,65	FeK	36,42	32,95
Total	100	100	Tntal	100	100

**FIGURA 4.21:** Difratomogramas de raios-X e análise química de duas amostras obtidas pela compactação de pó carbonila CL sinterizadas com deposição de Ti; (a) amostra 65; (b) amostra 66.

O diagrama de Ellingham (Item 2.5) mostra que a oxidação do Ti (equação 4.1) é favorecida energeticamente em relação à oxidação do C (equação 4.2), a 1150°C, tendo uma variação de energia livre  $\Delta G$  maior:



A ausência de óxidos nessas amostras deve-se possivelmente à descarbonetação durante a sinterização, onde o C liberado no início do processo se ligou ao  $O_2$  nas reações de oxidação:



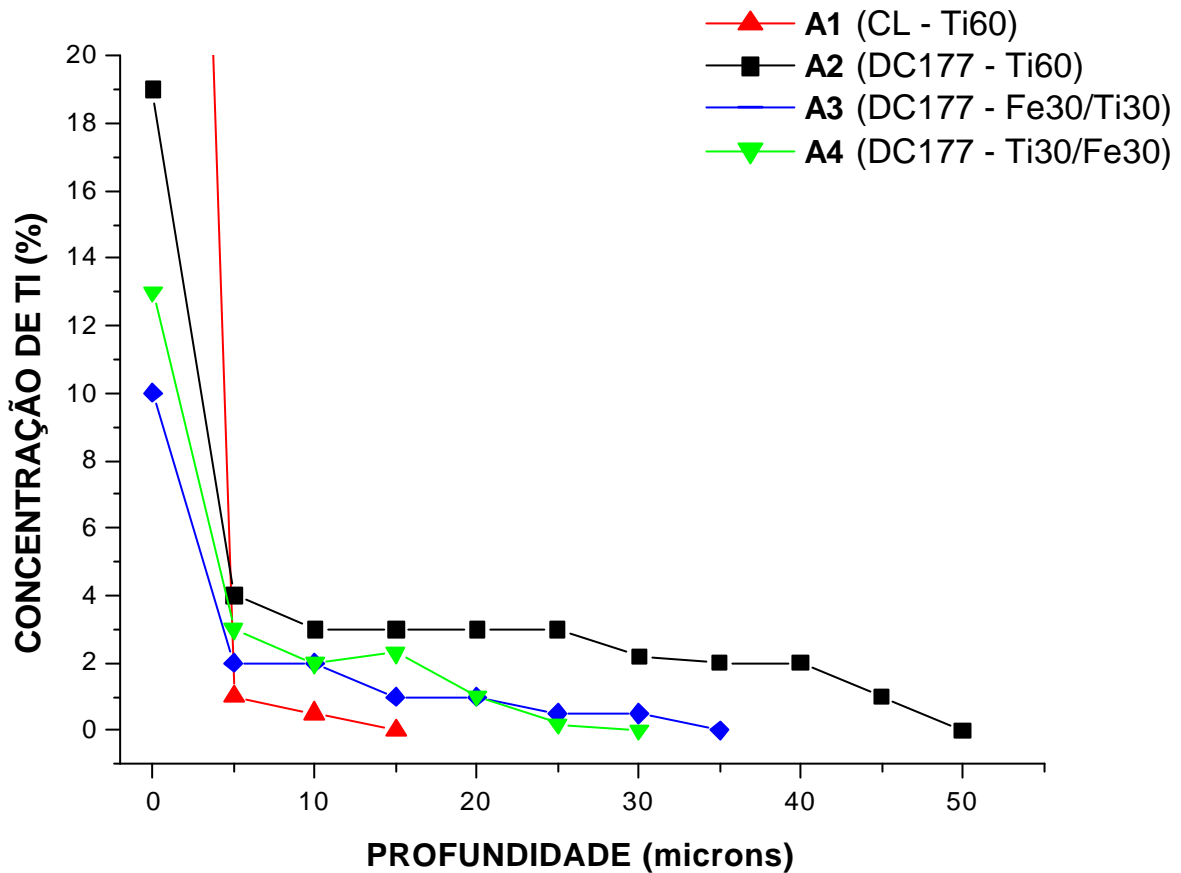
Isso limpou o sistema, evitando a formação de óxidos de Ti; conseqüentemente, viabilizou a sucessiva formação do composto TiC através da ligação na superfície da amostra entre o C e o Ti.

Seria interessante utilizar espectrometria de massa para caracterizar o plasma, objetivando a ocorrência e a evolução na descarga elétrica das diferentes espécies gasosas e metálicas, ao longo do processo de sinterização. Dessa forma, seria possível verificar as reações consideradas acima.

Para entender o efeito da formação de óxido na superfície, sobre o processo de formação da camada de difusão de Ti, foram obtidos os perfis de concentração das amostras oxidadas; isso permitiu estudar a profundidade da camada de difusão e a concentração de Ti ao longo dela, podendo desta forma fazer uma comparação com a camada de difusão formada na sinterização com deposição de Ni, onde não houve oxidação; foram analisadas também as diferenças em concentração de Ti obtidas em função do pó utilizado na compactação das amostras.

#### **4.8.2 Perfis de concentração do Ti depositado nas diferentes condições de sinterização**

Os perfis de concentração de Ti, depositado nas varias condições de sinterização, são mostrados no gráfico de figura 4.22.



**Amostra 1:** pó CL; configuração ânodo durante 60 minutos;

**Amostra 2:** pó DC177; configuração ânodo durante 60 minutos;

**Amostra 3:** pó DC177; configuração cátodo (30 min) e depois configuração ânodo (30 min);

**Amostra 4:** pó DC177; configuração ânodo (30 min) e depois configuração cátodo (30 min);

**FIGURA 4.22:** Perfis de concentração de Ti nas amostras de pó DC 177 sinterizadas nas diferentes configurações.

A tabela 4.9 mostra a composição química na superfície das amostras de pó DC177 e CL.

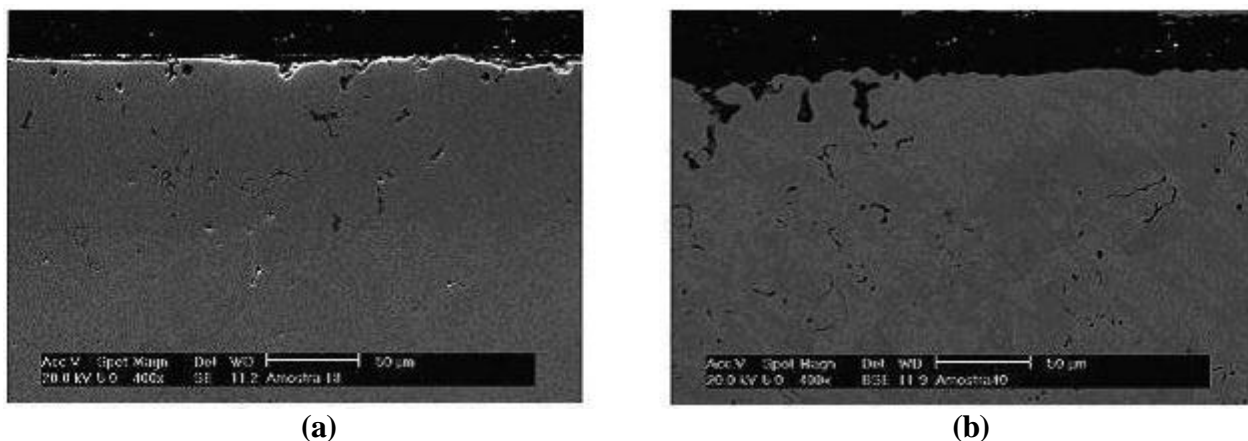
A porcentagem superficial de Ti diminuiu abruptamente no interior de todas as amostras, que mostraram uma concentração de Ti inferior ao 4% já depois de 5  $\mu\text{m}$  de profundidade. Isso demonstrou como o Ti foi “bloqueado” na superfície devido à formação de uma camada de óxido pela alta afinidade com oxigênio, o que impediu a sua difusão no interior da amostra.

Com o pó CL, também foi observada uma queda abrupta da concentração de Ti, que neste caso é atribuída à formação de TiC em razão da presença de carbono neste pó.

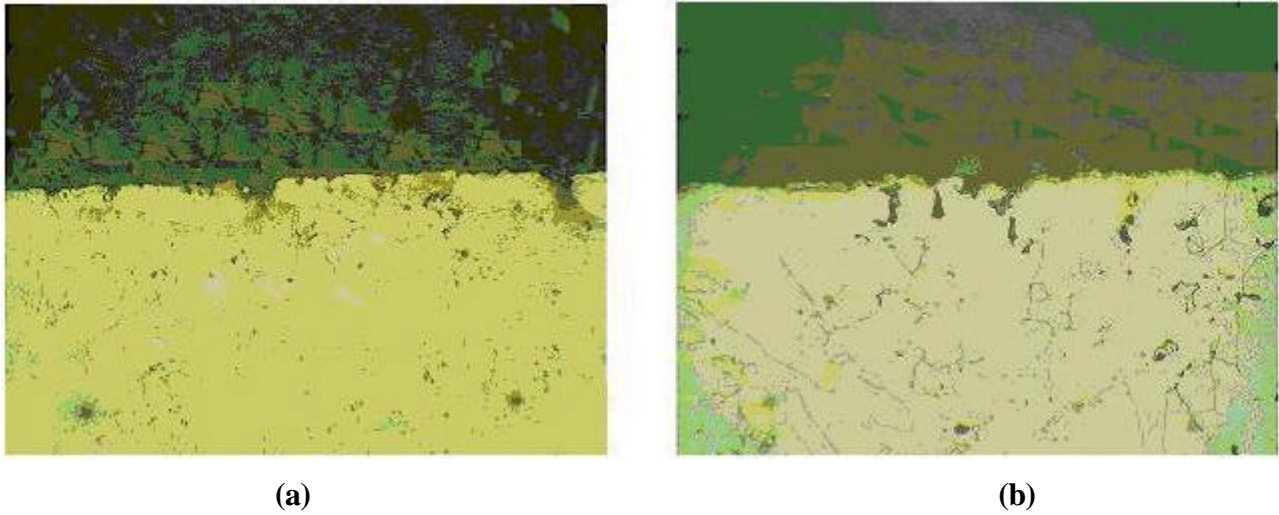
A análise por microscopia ótica e eletrônica (figuras 4.23 e 4.24) revelou a não homogeneidade da camada de difusão enriquecida por Ti, demonstrando a dificuldade em obter uma camada superficial espessa e rica em Ti, devido à formação de óxido por causa da insuficiente condição de vácuo durante a sinterização por plasma. Nas figuras 4.23 e 4.24 são mostradas as micrografias da superfície das amostras enriquecidas com Ti, sendo evidente a não homogeneidade da camada de difusão (figura 4.24 (a)) e a impossibilidade em identificar a camada superficial na amostra de figura 4.24 (b) devido à baixa porcentagem superficial de Ti. Em microscopia ótica é possível identificar os grãos do material, com um crescimento até a superfície, não observando a presença da fase de solução sólida de Ti no Fe.

A camada de difusão na amostra de pó CL (A1 no gráfico de figura 4.22) sinterizada com enriquecimento superficial de Ti é mostrada na figura 4.25. Como no caso das amostras de pó DC 177, a camada de difusão não é visível, mostrando a impossibilidade em obter uma camada superficial com Ti satisfatória em termo de espessura e homogeneidade.

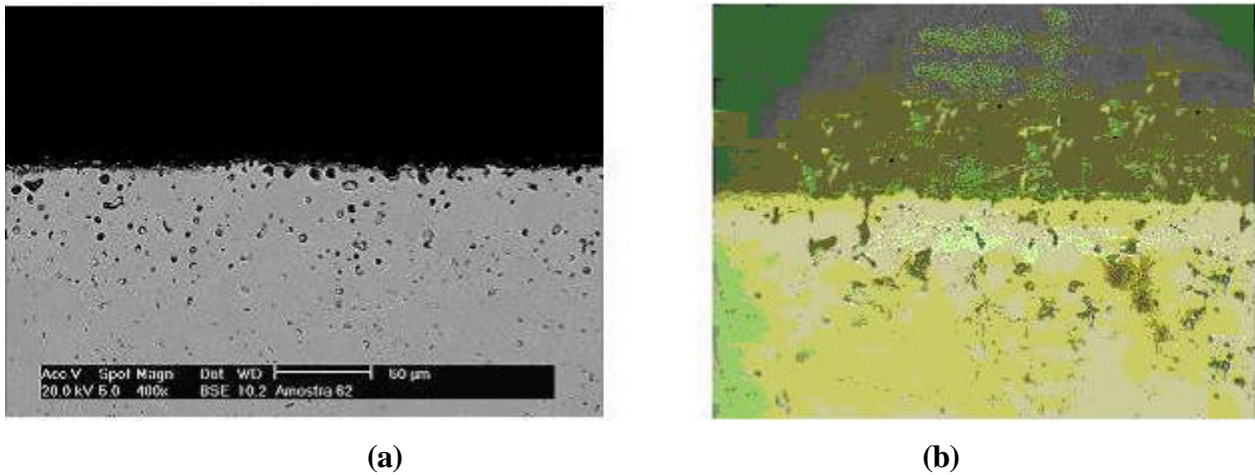
Esses resultados mostram como as condições utilizadas de sinterização por plasma, não foram viáveis para a obtenção de uma melhor resistência à corrosão através do enriquecimento superficial com Ti, sendo a camada enriquecida com Ti muito fina e não homogênea.



**FIGURA 4.23:** Micrografias das camadas de difusão nas amostras de pó DC 177 enriquecidas superficialmente com Ti (MEV; ERE 400x): (a) amostra A2 na figura 4.22, sinterizada na configuração ânodo (60 minutos); (b) amostra A4, sinterizada na configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).



**FIGURA 4.24:** Micrografias das camadas de difusão nas mesmas amostras de figura 4.23 (Microscopia ótica: 500x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

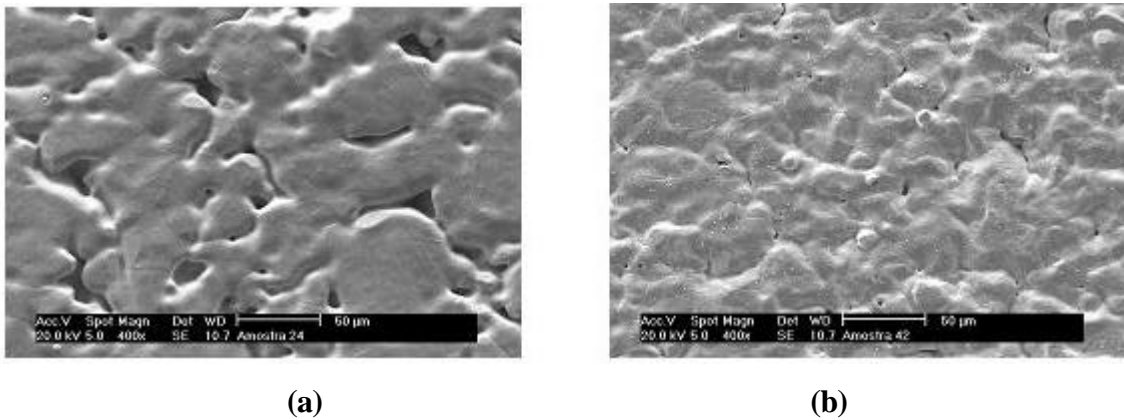


**FIGURA 4.25:** Camada de difusão superficial na amostra A1 de figura 4.22: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x).



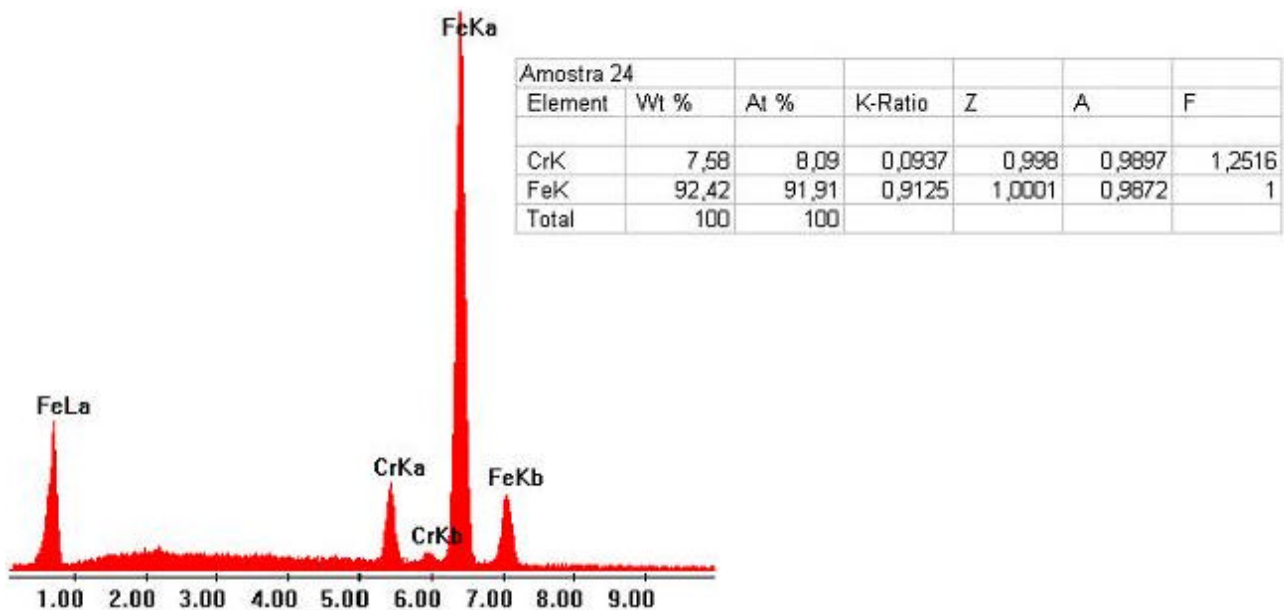
#### 4.9 Sinterização das amostras com deposição de Cr

As amostras enriquecidas superficialmente com Cr apresentaram a superfície mostrada nas micrografias de figura 4.26, com a característica redução da porosidade superficial depois da sinterização na configuração cátodo.



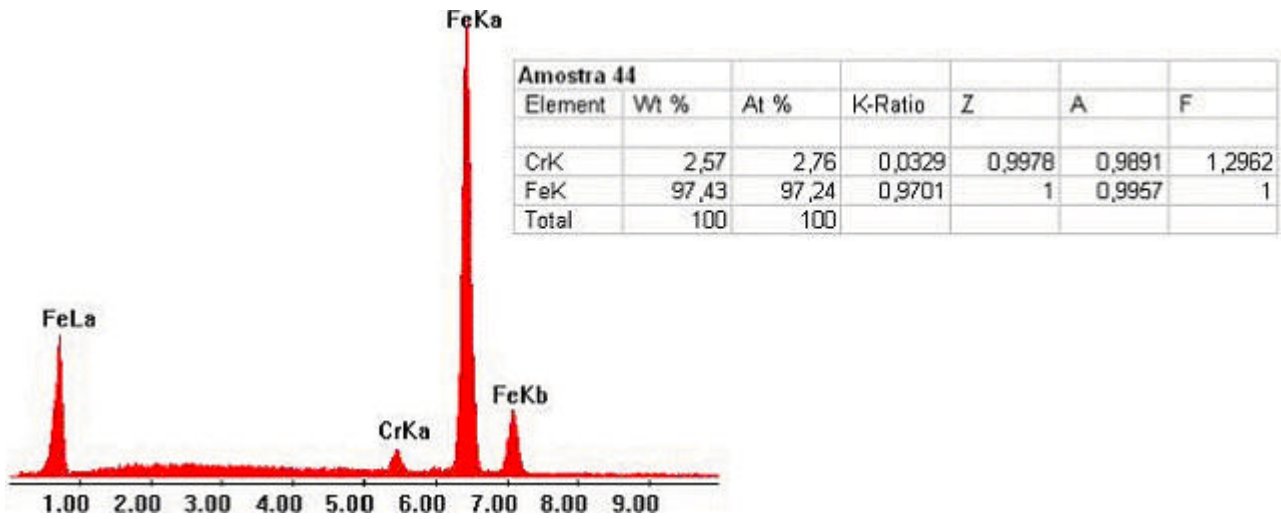
**FIGURA 4.26:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (MEV; SE 400x): (a) configuração ânodo (60 minutos); (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

A análise química da superfície depois da sinterização na configuração ânodo é mostrada na figura 4.27.



**FIGURA 4.27:** Análise química da superfície depois da sinterização na configuração ânodo, obtida pela microssonda no MEV.

A figura 4.28 mostra a variação na concentração de Cr depois da sinterização na configuração ânodo/cátodo.



**FIGURA 4.28:** Análise química da superfície obtida pela microsonda no MEV, depois da sinterização na configuração ânodo/cátodo.

Na tabela 4.10 são mostrados os valores em concentração atômica de Cr na superfície em função da configuração aplicada na sinterização; os dados são obtidos considerando 4 amostras para cada configuração.

TABELA 4.10: POROSIDADE E PORCENTAGEM SUPERFICIAL DE Cr NAS VARIAS CONFIGURAÇÕES			
CONFIGURAÇÃO	ÂNODO	ÂNODO/ CÁTODO	CÁTODO/ ÂNODO
PORCENTAGEM ATÔMICA (%)	8-10	3-4	8-10
POROSIDADE (%)	≈ 7	≈ 3,5	≈ 1

Como no caso do Ti, as porcentagem obtidas foram muito menores do que no caso da deposição de Ni.

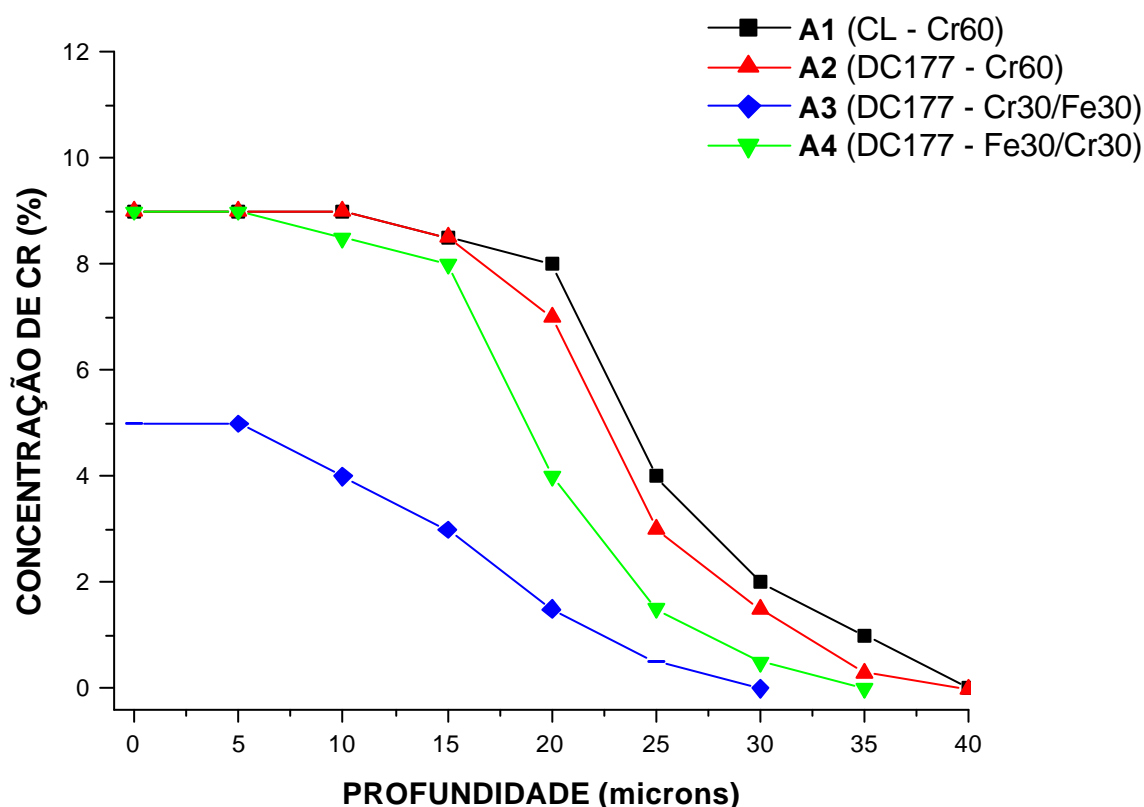
O Cr, como o Ti, favorece a transformação da fase austenita em ferrita para uma concentração atômica da ordem de 12% a 1150°C, como mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Item 1.11).

Na fase ferrita a difusão de Cr torna-se aproximadamente 100 vezes maior do que na fase austenita, determinando a migração dos átomos de Cr para o interior da matriz de Fe devido ao gradiente de concentração.

Os perfis de concentração permitiram medir a profundidade da camada de difusão, verificando o efeito da difusão para o interior da amostra depois das diferentes condições de sinterização.

#### 4.9.1 Perfis de concentração de Cr, depositado nas diferentes condições de sinterização

A figura 4.29 mostra os perfis de concentração de Cr na camada difusa das amostras dos dois tipos de pó, depois da sinterização nas diferentes condições.



**Amostra 1:** pó CL; configuração ânodo durante 60 minutos;

**Amostra 2:** pó DC177; configuração ânodo durante 60 minutos;

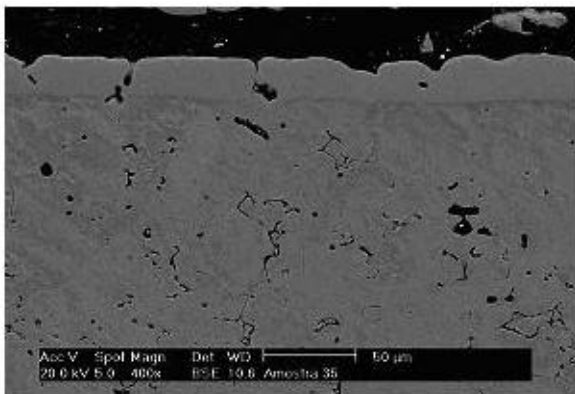
**Amostra 3:** pó DC177; configuração ânodo (30 min) e depois configuração cátodo (30 min);

**Amostra 4:** pó DC177; configuração cátodo (30 min) e depois configuração ânodo (30 min);

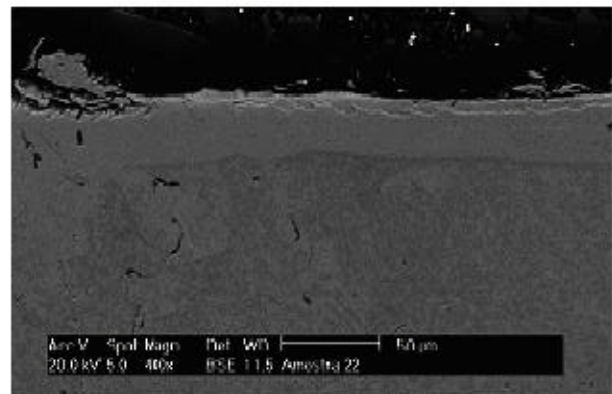
**FIGURA 4.29:** Perfis de concentração de Cr nas amostras sinterizadas nas diferentes configurações.

Os resultados de concentração obtidos para as amostras A1 e A2 de figura 4.29, sinterizadas por 60 minutos na configuração ânodo, estão de acordo com os da bibliografia [PAV02], com uma profundidade na camada de difusão da ordem de 40  $\mu\text{m}$ , mantendo a porcentagem máxima de 9% em Cr, da superfície até aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de profundidade. A amostra A4, sinterizada na configuração cátodo por 30 minutos e depois na configuração ânodo por 30 minutos, apresentou porcentagem inferior, como previsto pelo menor tempo de deposição; a amostra A3, sinterizada aplicando as duas configurações na ordem inversa, sofreu uma diminuição da concentração superficial de Cr depois da sinterização na configuração cátodo; a pulverização catódica, que ocorreu nessa configuração, foi acompanhada pela difusão acelerada dos átomos de Cr da superfície para o interior da amostra, tendo os átomos superficiais a energia fornecida pelo bombardeamento das espécies ativas do plasma nessa configuração.

As micrografias da figura 4.30 e 4.31 permitem visualizar a camada de difusão superficial enriquecida com Cr das amostras de pó DC177 depois da sinterização nas diferentes configurações, mostrando, como no caso de deposição de Ni, a homogeneização da superfície depois da aplicação da configuração cátodo na sinterização.

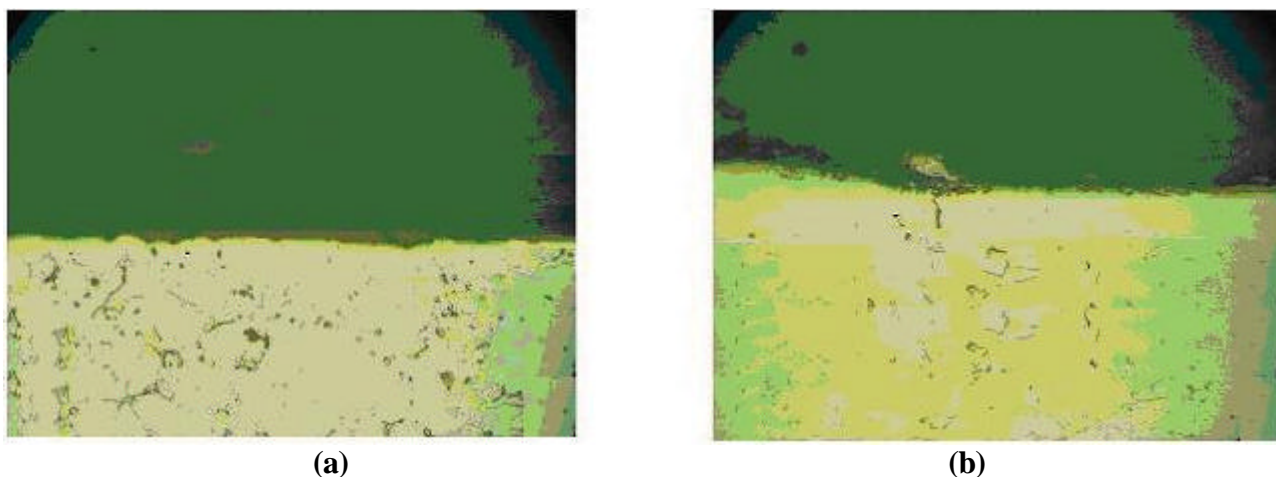


(a)



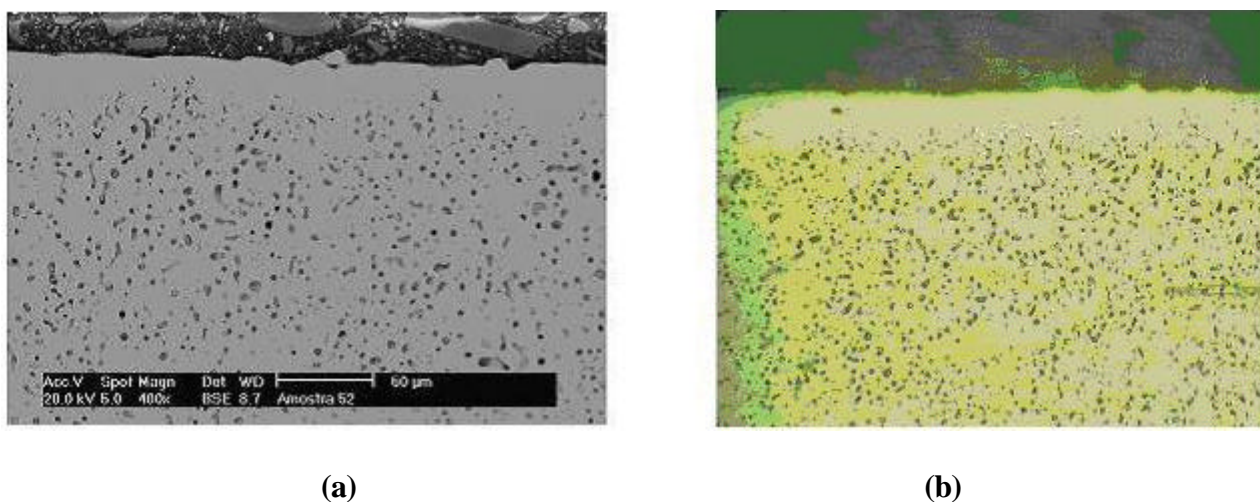
(b)

**FIGURA 4.30:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (MEV; ERE 400x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).



**FIGURA 4.31:** Micrografias de amostras sinterizadas por 60 minutos com enriquecimento superficial de Cr (Microscopia ótica; 500x): (a) configuração ânodo; (b) configuração ânodo/cátodo (30 minutos para cada configuração).

A camada de difusão na amostra de pó CL sinterizada com enriquecimento superficial de Cr (amostra A1 na figura 4.29) é mostrada na figura 4.32. É bem visível a maior densificação superficial devido à ativação da sinterização pela presença do Cr, anulando a porosidade superficial, fenômeno importante para reduzir a corrosão da superfície.



**FIGURA 4.32:** Camada de difusão superficial na amostra A1 de pó CL de figura 4.29: (a) microscopia eletrônica de varredura (ERE 400x); (b) microscopia ótica (500x).

Esse processo de sinterização com enriquecimento superficial de Cr mostrou-se o mais controlável e repetível entre todos, tendo como limitação a baixa porcentagem de Cr na camada de

difusão, insuficiente para uma eficaz redução da corrosão das amostras enriquecidas superficialmente usando como eletrólito uma solução de NaCl 3,5M, como será visto no item 4.12.

Seria então interessante repetir esse processo utilizando um cátodo de Cr puro ou de aço inox com maior porcentagem de Cr, para verificar a possibilidade de obter uma camada de difusão mais rica em Cr e, dessa forma, mais resistente ao ataque corrosivo. Uma alternativa interessante poderia ser juntar as características de resistência à corrosão do Cr com as do Ni, utilizando ligas inoxidáveis como a liga INCONEL, que possui altas porcentagens de Cr e Ni (21,5%Cr e 62%Ni) além de 9% de Mo, que melhora a resistência à corrosão geral.

#### 4.10 Sinterização das amostras de referência

Para poder identificar o efeito do enriquecimento superficial das amostras sinterizadas com um elemento de liga, a sinterização por plasma foi realizada também em 5 amostras de Fe puro para cada configuração, sem deposição de outro elemento.

A sinterização na configuração cátodo foi efetuada durante 30 e 60 minutos, para poder verificar a redução da porosidade superficial em função do tempo.

Nessas amostras, então, a deposição por 30 minutos de Ni, Cr ou Ti efetuada nas configurações ânodo/cátodo e cátodo/ânodo para enriquecer a superfície com esses elementos, foi substituída por 30 minutos a mais de sinterização na configuração cátodo; os resultados dos testes eletroquímicos permitiram verificar a eficácia em reduzir a corrosão das amostras devido ao enriquecimento superficial com um elemento mais resistente à corrosão.

A tabela 4.11 mostra os valores médios de porosidade superficial em função da configuração adotada. O desvio padrão  $s$  dos dados foi calculado para 6 amostras sinterizadas em cada configuração.

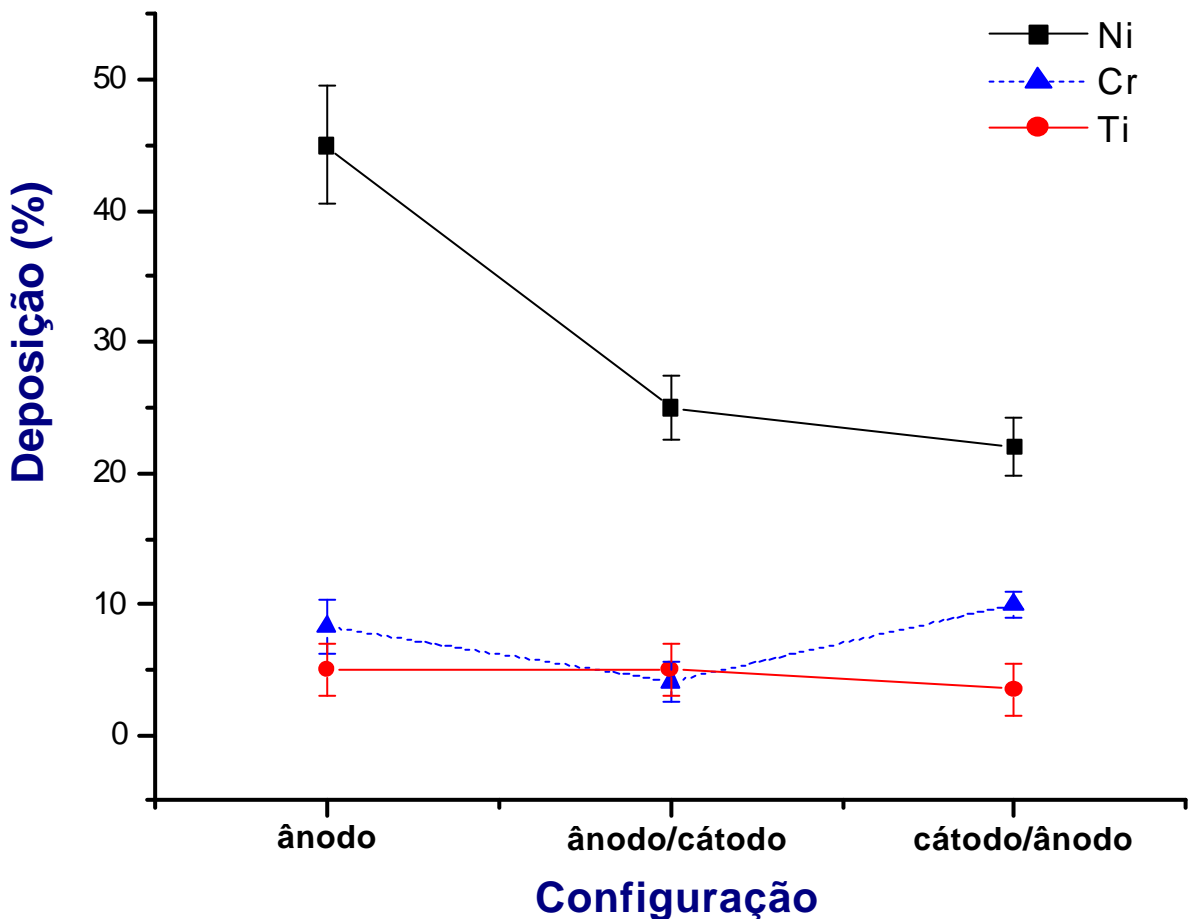
<b>TABELA 4.11: POROSIDADE SUPERFICIAL NAS AMOSTRAS DE Fe EM FUNÇÃO DA CONFIGURAÇÃO</b>				
<b>CONFIGURAÇÃO</b>	<b>ÂNODO</b>	<b>ÂNODO/ CÁTODO</b>	<b>CÁTODO/ ÂNODO</b>	<b>CÁTODO</b>
<b>POROSIDADE (%)</b>	9-11	2-4	2-4	1,0-1,5

#### 4.11 Evolução da concentração dos elementos de liga na camada de difusão e da porosidade superficial, em função da configuração no reator

De forma resumida são apresentadas as evoluções da concentração superficial de Ni, Cr e Ti nas diferentes configurações de sinterização (figura 4.33), e a correspondente evolução da porosidade (figura 4.34).

Pode se observar que a concentração de Ni depositado em todos os experimentos é significativamente superior se comparada com as concentrações superficiais de Cr ou Ti.

A evolução da porosidade é similar quando foi usado um cátodo de Ni, Cr ou Ti, dependendo principalmente da configuração de sinterização.



**FIGURA 4.33:** Sinterização nas diferentes condições de sinterização: enriquecimento superficial devido à deposição dos elementos de liga.

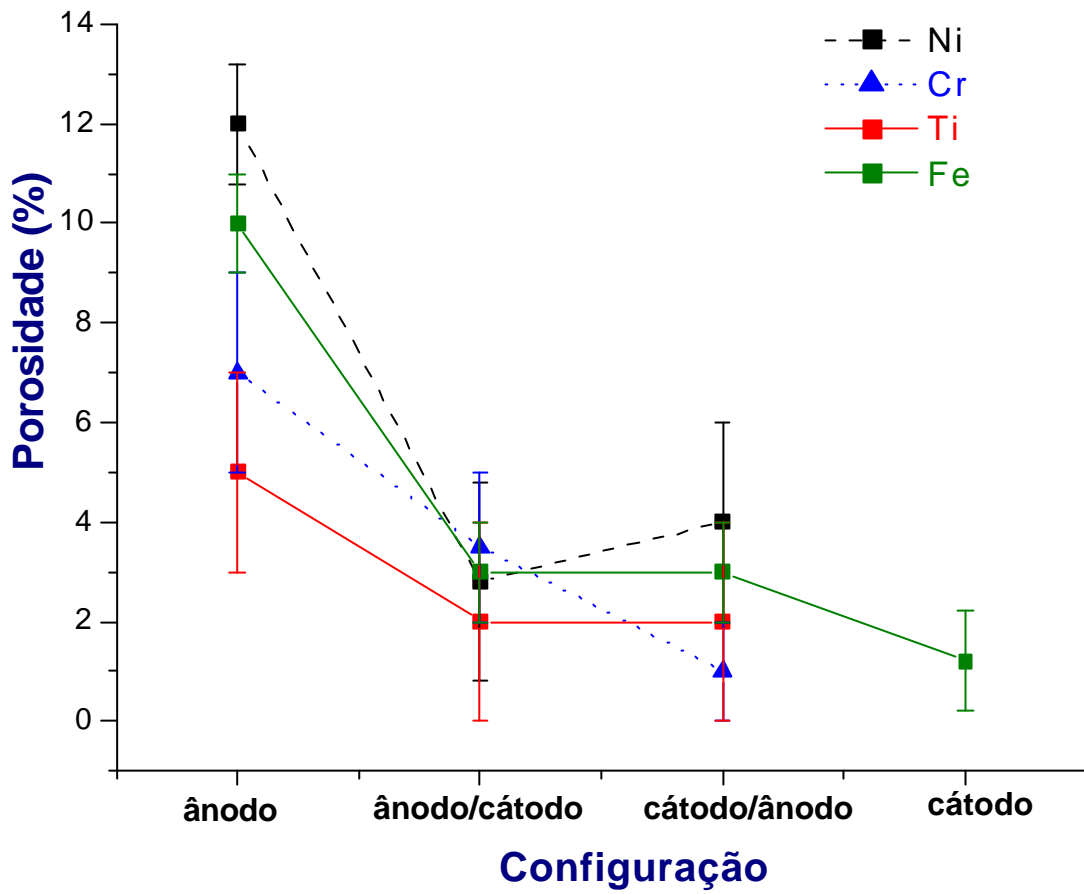


FIGURA 4.34: Sinterização nas diferentes condições de sinterização: porosidade superficial.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO: PARTE 2

### 4.12 COMPORTAMENTO DE CORROSÃO

#### 4.12.1 Testes preliminares: escolha do eletrólito

Os estudos efetuados no passado sobre amostras sinterizadas e nitretadas por plasma [BOR94], [ALV96], [PAR96], [PAR97], [BOR97], não aprofundaram o estudo do eletrólito que seria mais adequado para revelar e diferenciar a propriedade de corrosão desses materiais.

A primeira etapa de trabalho foi então testar uma solução de NaCl 3,5M como eletrólito, que é o mais utilizado nos testes eletroquímicos porque reproduz as condições de corrosão que se encontram próximo ao mar.

Foram ensaiadas amostras obtidas pela compactação dos dois tipos de pó DC 177 e CL, sinterizadas utilizando todas as configurações, comparando a redução na corrosão da superfície das amostras devido ao enriquecimento superficial de Cr e Ni. Os resultados dos testes eletroquímicos são mostrados nas figuras 4.35 e 4.36. A tabela 4.12 explica a denominação das amostras nos gráficos.

**TABELA 4.12: DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE FIGURA 4.34 E 4.35 \***

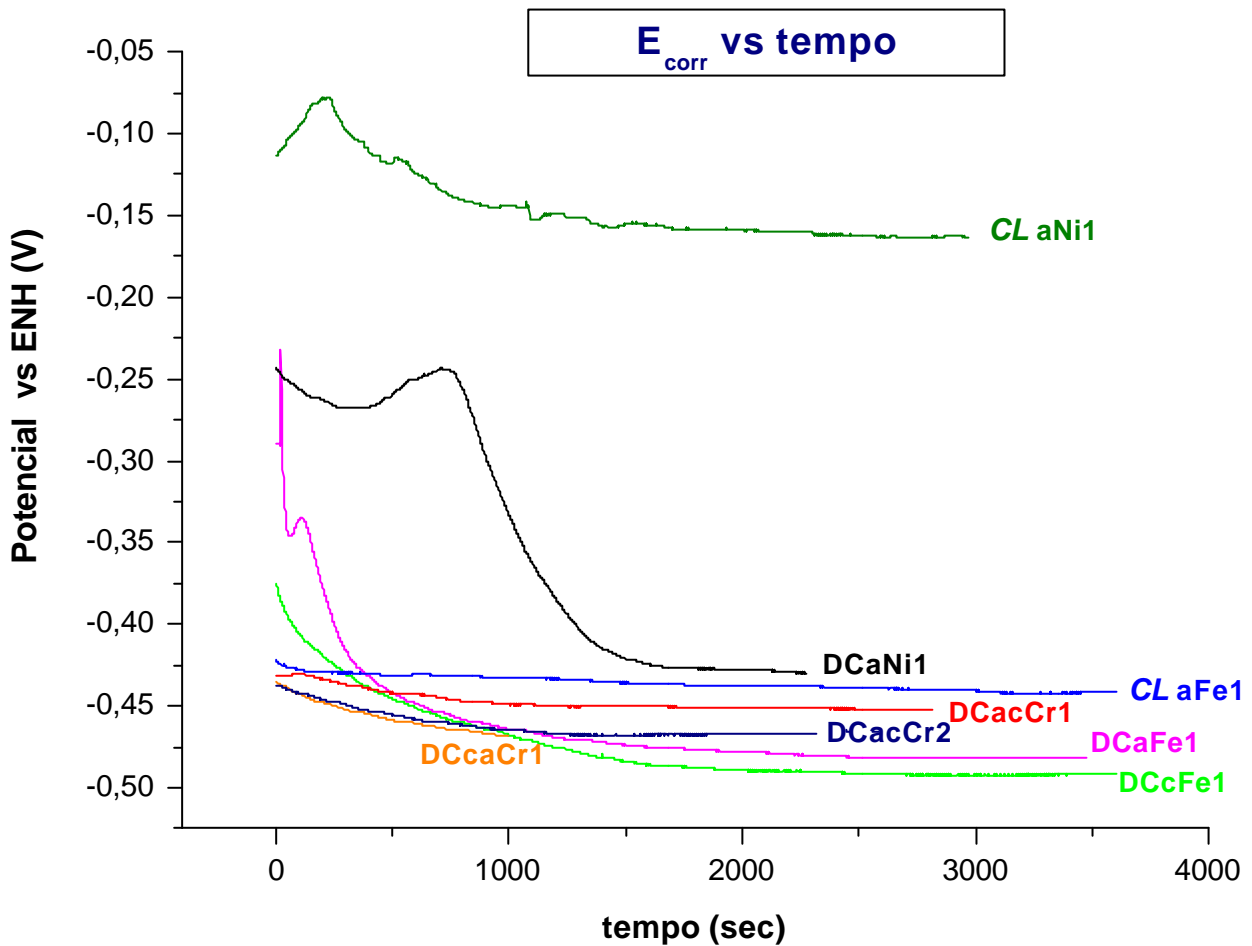
TIPO DE PÓ	DC 177			CL		
	Ânodo	Cátodo	Ânodo/Cátodo Cátodo/Ânodo	Ânodo	Cátodo	Ânodo/Cátodo
CONFIGURAÇÃO <i>t sint. (min)</i>	60	60	30-30	60	60	30-30
ELEMENTO DEPOSITADO						
<i>Ni</i>	DCaNi1	-	-	CLaNi1	-	-
<i>Cr</i>	-	-	DCacCr1; DCacCr2 DCcaCr1	-	-	-
<i>Fe</i>	DCaFe1	DCcFe1	-	CLaFe1	-	-

- **Nota:** a notação que identifica as amostras está colocada na pagina 107 (código de identificação das amostras).

Esses ensaios, mesmo que interrompidos porque o eletrólito revelou-se inadequado sendo demais agressivo, permitiram obter algumas informações, sobre as quais basearam-se os sucessivos testes de corrosão.

As amostras enriquecidas com Ni (CLaNi1, DCaNi1) apresentaram os valores mais nobres do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$ , tendo a maior redução da corrosão entre todas as amostras ensaiadas, seguidas pelas amostras com enriquecimento superficial de Cr (DCacCr1, DCacCr2, DCcaCr1) e, finalmente, as amostras não enriquecidas superficialmente (CLaFe1, DCaFe1, DCcFe1) apresentaram a menor resistência à corrosão.

As amostras de pó CL, com a menor porosidade superficial, sendo que os pequenos poros da matriz (figura 4.6) foram completamente selados pelo elemento depositado (figura 4.9), corroeram menos do que as amostras de pó DC 177, confrontando as amostras dos dois tipos de pó, enriquecidas com o mesmo elemento e sinterizadas na mesma configuração.

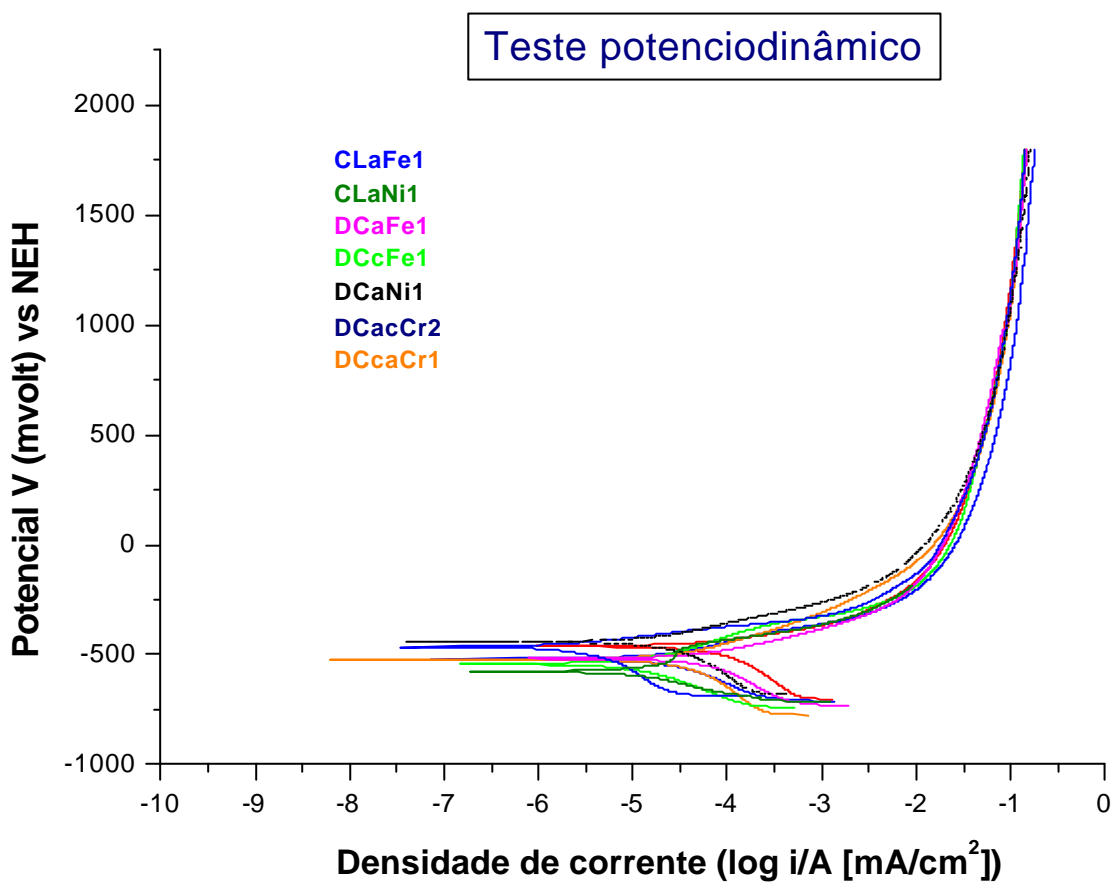


**FIGURA 4.35:** Potenciais de circuito aberto no ensaio  $E_{\text{corr}}$  vs tempo.

Devido a esses resultados, foram feitas as seguintes deduções preliminares:

1. O enriquecimento superficial com um elemento de liga foi eficaz na redução à corrosão, quando comparada com os resultados obtidos nos ensaios das amostras não enriquecidas superficialmente.
2. O enriquecimento superficial de Ni foi mais eficaz na redução da corrosão, do que o do Cr.
3. A redução da porosidade superficial mostrou-se relevante na redução à corrosão.

O teste efetuado sucessivamente nessas amostras foi o ensaio potenciodinâmico, mostrado no gráfico de figura 4.36.



**FIGURA 4.36:** Ensaios potenciodinâmicos, usando NaCl 3,5M como eletrólito.

As curvas obtidas sobrepueram-se completamente, demonstrando que o ataque do eletrólito foi tão agressivo que mascarou as diferenças na resistência à corrosão das amostras.

Decidiu-se então efetuar todos os ensaios eletrolíticos utilizando KNO<sub>3</sub> 0,5M, menos agressivo e já utilizado com êxito em materiais sinterizados [PAR97].

#### 4.12.2 Escolha do elemento de liga no estudo de corrosão

Os testes de sinterização por plasma dependem de muitos parâmetros, e por isso a estrutura metalográfica e a composição química das amostras sinterizadas podem apresentar diferenças sensíveis, mesmo sendo sinterizadas utilizando os mesmos parâmetros de sinterização.

Devido ao alto número de condições de trabalho, não foi possível repetir os ensaios eletroquímicos para os dois tipos de pó e todos os elementos depositados; por isso foi escolhido o Ni como elemento de liga a ser depositado nos testes sucessivos de sinterização, que mostrou a maior redução à corrosão das amostras processadas nos ensaios de corrosão preliminares, apresentando as maiores porcentagens de deposição nas diferentes condições de sinterização.

A deposição de Ni apresentou também a maior variação nas porcentagens superficiais dependendo da configuração de sinterização adotada, o que foi interessante para conseguir mais informações sobre o efeito do enriquecimento superficial na propriedade de corrosão. Todavia, a boa repetibilidade de processamento foi afetada pela presença de contaminação de Al na superfície do catodo de Ni utilizado nos ciclos de deposição. Esse problema reduziu a taxa de pulverização catódica, limitando as porcentagens superficiais de Ni (Item 4.6), com conseqüente diminuição da espessura da camada superficial enriquecida com Ni, limitando a sua eficácia em reduzir a corrosão.

#### 4.12.3 Testes de corrosão das amostras enriquecidas superficialmente com Ni

A análise metalográfica das amostras enriquecidas superficialmente com os elementos de liga, assim como os testes de corrosão, indicaram a compatibilidade do pó DC 177 com a redução da corrosão das amostras sinterizadas, mesmo tendo alta porosidade superficial depois da compactação; a diminuição da porosidade obtida depois do bombardeamento da superfície tornou eficaz a deposição de um elemento de liga no “selamento” dos poros. Esse comportamento é mostrado no gráfico de figura 4.37, inserido para visualizar a diferença nos resultados de corrosão (potencial de circuito aberto) das amostras de pó DC 177 com deposição de Ni, excluindo os ensaios das amostras de pó CL.

O potencial de equilíbrio da amostra DCaNi2, caracterizada pelo maior valor de porosidade superficial, foi o menos nobre (mais negativo devido à maior reatividade), em relação a todas as amostras com porosidade superficial menor devido à aplicação da configuração cátodo durante a sinterização. Essas amostras, que mostraram potenciais mais nobres, apresentaram também porcentagens superficiais de Ni maiores. A tabela 4.13 resume as características das

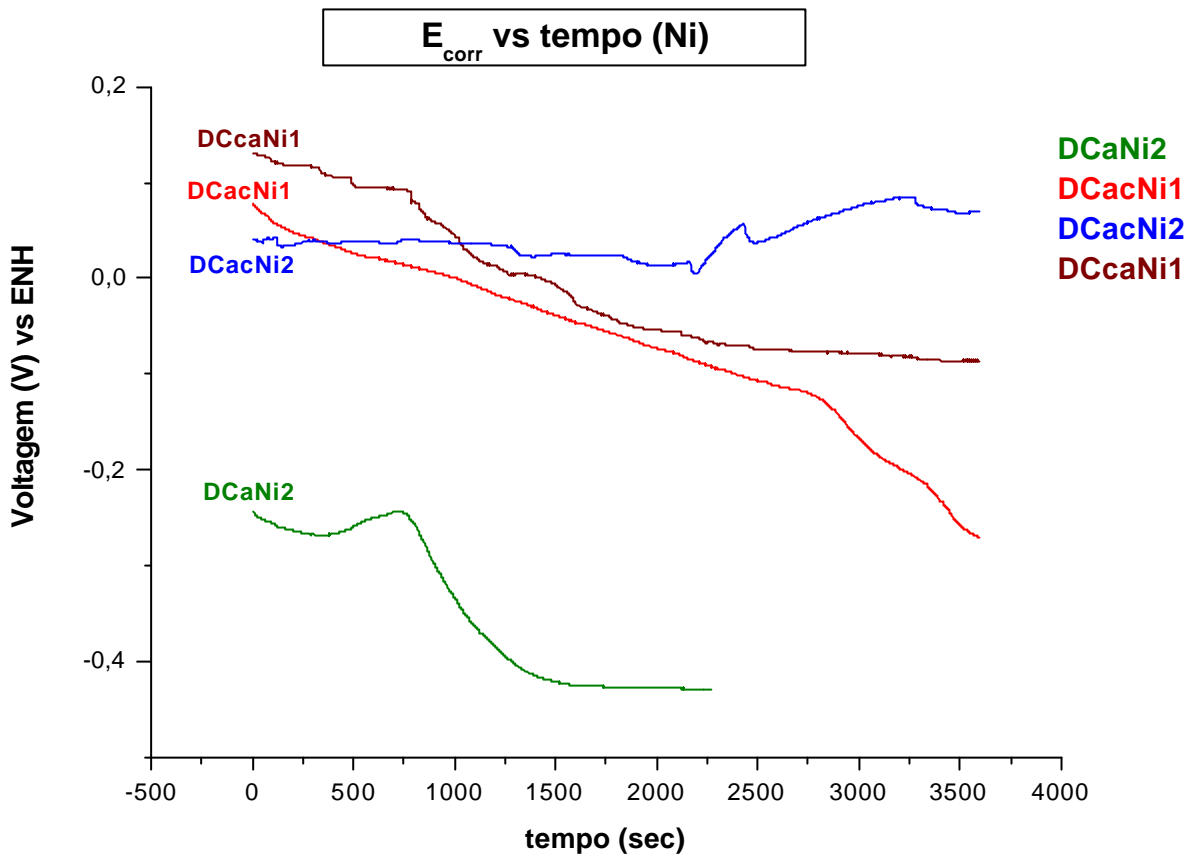
amostras ensaiadas nessa etapa. Não foi possível, nesses ensaios, identificar se a melhora na resistência à corrosão foi devida à deposição de Ni ou à redução da porosidade superficial, já que os dois processos foram concomitantes.

**TABELA 4.13: DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE FIGURA 4.36 e 4.37**

AMOSTRA N°	TIPO DE PÓ	CONFIGURAÇÃO t sint. (min)	POROSIDADE SUPERFICIAL(%)	Ni DEPOSITADO (%)
DCaFe2	DC 177	Ânodo 60'	8-12	- (1)
DCcFe2	DC 177	Cátodo 60'	1-2	- (1)
DCaNi2	DC 177	Ânodo 60'	6-10	28
DCacNi1	DC 177	Ânodo-Cátodo 30'-30'	4-8	37
DCacNi2	DC 177	Ânodo-Cátodo 30'-30'	4-8	37
DCcaNi1	DC 177	Cátodo-Ânodo 30'-30'	2-6	42
CLaFe2	CL	Ânodo 60'	1-3	- (1)
CLaNi2	CL	Ânodo 60'	1-3	55 (2)
CLaNi3	CL	Ânodo 60'	1-3	40
CLcaNi1	CL	Cátodo-Ânodo 30'-30'	1-3	30

(1) Amostra de referencia de Fe, sem deposição de Ni.

(2) Cátodo de Ni não contaminado, fornecendo a maior taxa de deposição.

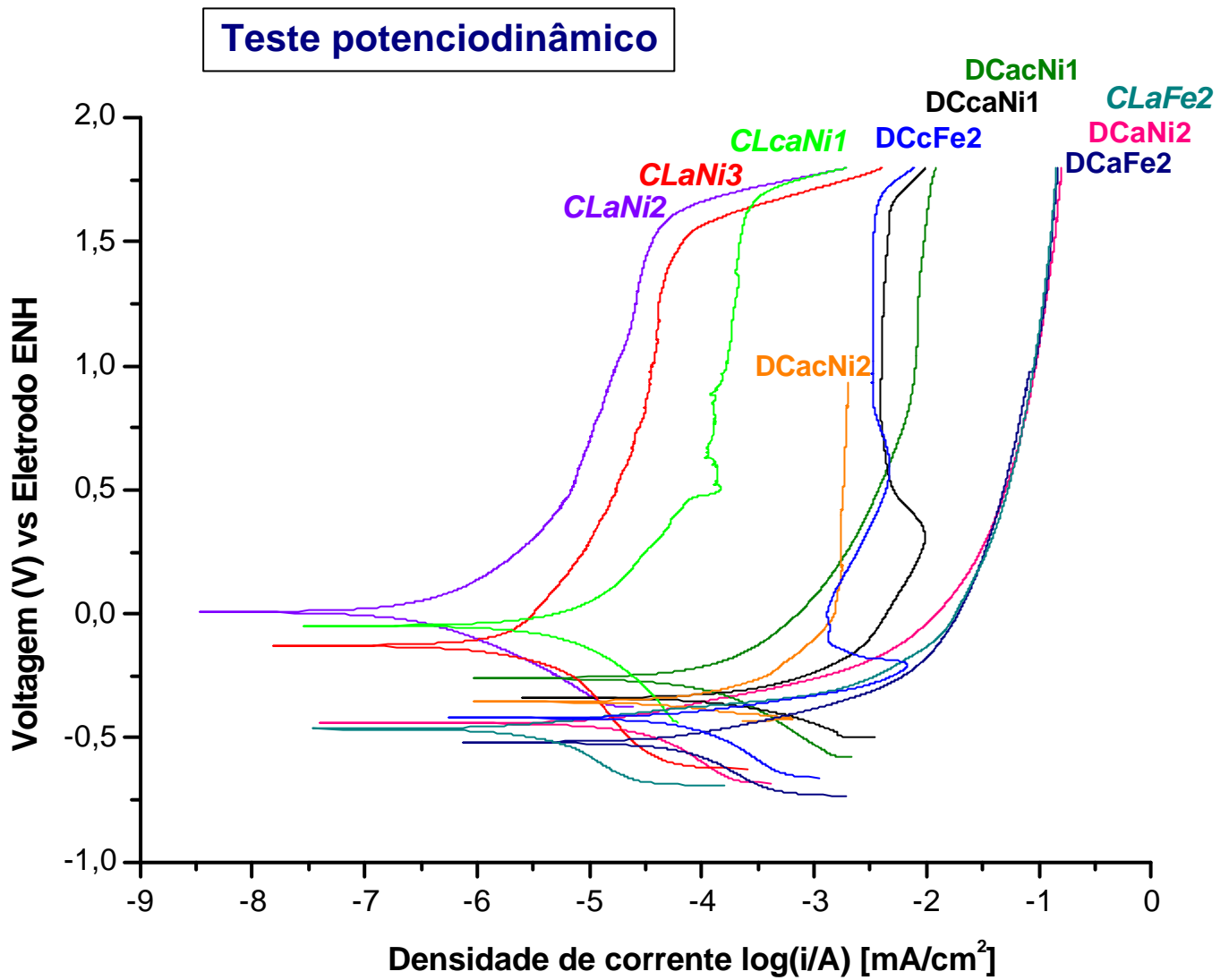


**FIGURA 4.37:** Ensaios potenciodinâmicos das amostras com deposição de Ni, obtidas pela compactação do pó DC 177.

O gráfico de figura 4.38 mostra os resultados do ensaio potenciodinâmico das amostras enriquecidas com Ni, incluindo as amostras de pó CL.

As amostras obtidas pela compactação de pó CL (6-8µm de tamanho médio de partícula do pó), caracterizadas pela menor porosidade superficial, mostraram o comportamento mais nobre, sofrendo menor corrosão depois dos ensaios eletroquímicos. Nessas amostras o valor da porosidade superficial está relacionado à irregularidade da superfície depois da deposição e não à porosidade do substrato de Fe.

A corrosão dessas amostras mostrou-se dependente somente do tempo de deposição do Ni: a amostra CLaFe2, sem enriquecimento superficial, apresentou a resistência à corrosão menor, controlada pela difusão dos íons metálicos em solução; entre as amostras enriquecidas superficialmente, a amostra CLaNi2 apresentou a resistência à corrosão maior, devido à maior concentração superficial de Ni, e a amostra CLCaNi1 mostrou a menor resistência à corrosão,



**FIGURA 4.38:** Ensaios potenciodinâmicos das amostras com deposição de Ni, obtidas pela compactação dos dois tipos de pó.

coerentemente com a menor deposição de Ni devido à sinterização na configuração ânodo por um tempo menor (30 minutos).

Nas amostras de pó DC 177 (60-80  $\mu\text{m}$  de tamanho médio de partícula do pó), como já mostrado no gráfico de figura 4.36, evidenciou-se a importância de reduzir a porosidade superficial; a amostra DCaNi<sub>2</sub>, mesmo tendo sofrido o processo de deposição de Ni (60 minutos na configuração ânodo) apresentou a menor resistência à corrosão, com o mesmo comportamento, frente à corrosão, da amostra DCaFe<sub>2</sub> de referência, que não sofreu enriquecimento superficial de Ni. Isso demonstrou como a deposição de Ni, elemento de liga mais nobre do que o Fe, não conferiu uma maior resistência à corrosão em presença de porosidade superficial aberta (>8%). As amostras DCacNi<sub>1</sub>, DCacNi<sub>2</sub>, DCcaNi<sub>1</sub>, sinterizadas por 30 minutos na configuração ânodo e por 30 minutos na configuração cátodo, apresentaram uma porosidade menor, com conseqüente redução da corrosão, que foi da mesma ordem da obtida na amostra DCcFe<sub>2</sub> de referência não enriquecida superficialmente com Ni, mas que tinha o valor menor de porosidade superficial entre todas as amostras, devido ao maior tempo de sinterização na configuração cátodo (60 minutos).

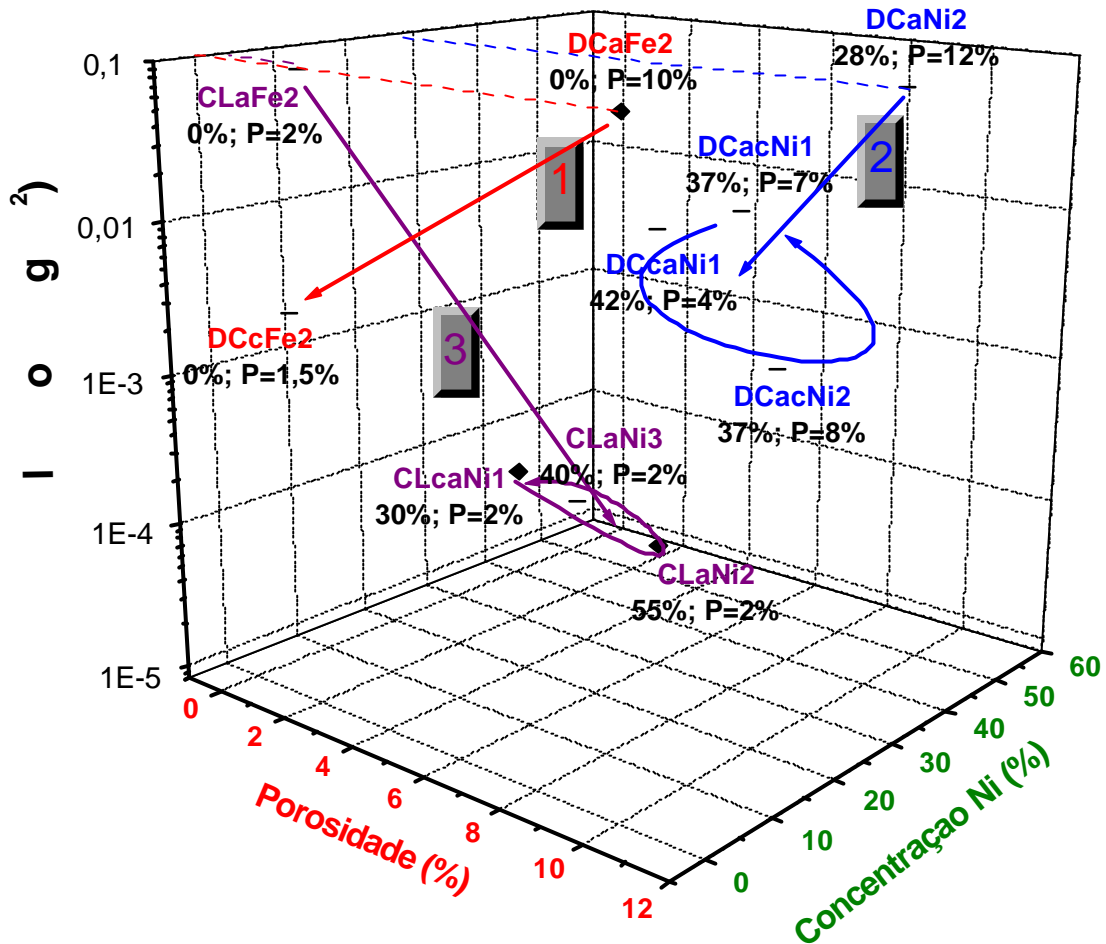
Como já explicado, o problema de contaminação de Al ocorrido durante os testes de sinterização reduziu a porcentagem de Ni depositado na superfície das amostras, não permitindo a verificação da eficácia máxima em reduzir a corrosão graças ao enriquecimento superficial de Ni.

De fato, somente nas amostras de pó CL foi possível identificar a eficácia do enriquecimento superficial de Ni, sendo que nas amostras de pó DC 177 o enriquecimento superficial de Ni foi acompanhado pelo efeito de redução da porosidade superficial, não permitindo identificar qual foi a principal causa de redução da corrosão.

A figura 4.39 permite comparar os dados de figura 4.38, evidenciando a diminuição da corrosão das amostras sinterizadas em função da redução da porosidade e da presença de Ni na superfície.



## CORROSÃO EM FUNÇÃO DE POROSIDADE E % SUPERFICIAL DE Ni



**FIGURA 4.39:** Representação da diminuição da corrosão em função da redução da porosidade superficial e da deposição de Ni.

Os pontos na figura 4.39 são identificados pelo número da amostra, pelo valor porcentual do enriquecimento superficial de Ni e pelo valor porcentual da porosidade  $P$  da amostra.

As flechas indicam:

Flecha 1: redução da corrosão em função da redução da porosidade  $P$  nas amostras DCaFe2 e DCcFe2, não enriquecidas superficialmente com Ni (0%);

Flecha 2: redução da corrosão em função da redução de porosidade  $P$  e do aumento da porcentagem superficial de Ni nas amostras DCaNi2, DCacNi1, DCacNi2 e DCcNi1, enriquecidas superficialmente com Ni durante a sinterização;

Flecha 3: redução da corrosão nas amostras de pó CL, da amostra CLaFe2, sem enriquecimento superficial de Ni, às amostras CLaNi2, CLaNi3 e CLcNi1, em função da porcentagem superficial de Ni.

## CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou a comprovação da viabilidade de se melhorar a resistência à corrosão de Fe puro obtido a partir da Metalurgia do Pó. O estudo aqui conduzido representa um primeiro passo na utilização da Metalurgia do Pó de Fe puro também em condições onde o ambiente corrosivo não permite, até hoje, a aplicação dessa tecnologia.

Foi aplicada a sinterização por plasma, para enriquecer superficialmente Fe puro com elementos de liga concomitantemente à sinterização, e também para reduzir a porosidade superficial das amostras durante a sinterização.

O processo de aquecimento via plasma demonstrou-se bastante eficiente na redução da porosidade superficial do pó de Fe DC 177 (tamanho de partículas de 5-200µm) compactado a 600 MPa, permitindo alcançar valores de 1-2% de porosidade superficial depois de 30 minutos de aplicação da sinterização na configuração cátodo, sendo que o valor médio de porosidade do sinterizado na configuração ânodo foi de 10-12%. A baixa porosidade superficial depois do processamento térmico via plasma é um dos pressupostos necessários quando for preciso melhorar a resistência à corrosão de Fe sinterizado.

Um estudo comparativo, em relação à porosidade superficial, foi efetuado sinterizando também amostras de Fe obtidas pela compactação de pó carbonila CL (tamanho médio de partícula de 6-8 µm), que apresentaram uma porosidade superficial praticamente nula depois da sinterização na configuração ânodo, com deposição concomitante de elementos de liga.

A sinterização por plasma foi efetuada com a intenção de obter a taxa de deposição maior possível, sendo que a proteção à corrosão resulta tanto mais eficaz quanto mais espessa e homogênea a camada protetora superficial. Foi então minimizado o número de colisões entre os átomos a ser depositados e os da atmosfera do reator, mantendo o valor menor possível de pressão da mistura gasosa, mas suficiente para o alcance da temperatura de sinterização. O tempo ligado foi otimizado para não perder a estabilidade da descarga, aplicando aproximadamente 170 µs do tempo total de 200 µs. Particular cuidado foi tomado no sentido de evitar a mudança do regime da descarga de luminescente para arco, o que causaria uma brusca alteração do processamento térmico, dificultando a sua repetibilidade.

O processo de deposição, efetuado durante a sinterização utilizando Ni, Ti e Cr como elementos de liga, mostrou-se bastante diferente em relação às porcentagens superficiais desses elementos nas amostras sinterizadas.

Cr e Ti alcançaram baixas porcentagens superficiais, se comparadas às obtidas pela deposição de Ni, por causa do alto coeficiente de difusão dos átomos na fase  $\alpha$ , promovida por esses elementos na temperatura de sinterização.

O Cr apresentou um valor em concentração de aproximadamente 8-10% em todas as amostras sinterizadas na configuração ânodo, diminuindo para 3-6% depois da sinterização na configuração cátodo, devido à difusão no interior da amostra promovida pelo gradiente de concentração.

O Ti teve um comportamento diferente para os dois tipos de pó utilizados; nas amostras obtidas pela compactação de pó DC 177, alcançou-se uma porcentagem em concentração de aproximadamente 4-6% quando não ocorreu oxidação, e de 12-20% nas amostras oxidadas, dependendo do grau de oxidação. Nas amostras obtidas pela compactação de pó CL, a porcentagem foi maior, alcançando valores em concentração superficial entre 55% e 75%, provavelmente graças à formação preferencial de fases precipitadas ( $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeTi}$  e  $\text{TiC}$ ) que capturaram o Ti impedindo a ocorrência de fase óxida e a difusão dos átomos de Ti para o interior da amostra. As amostras de pó DC 177, que foram sinterizadas também na configuração cátodo, apresentaram o mesmo fenômeno de diminuição em concentração superficial que ocorreu nas amostras enriquecidas com Cr; o aquecimento da superfície das amostras de pó DC 177 na configuração cátodo causou, junto à pulverização catódica, o aumento da difusão do Ti devido à estabilização da fase ferrita (CCC) na superfície da matriz de Fe, que no sistema Fe-Ti se encontra para concentrações de Ti superiores a 0,8%. Isso determinou um aumento da difusividade do Ti e, conseqüentemente, uma diminuição da concentração superficial de Ti para valores próximos ao 2%.

A deposição de Ni, elemento  $\gamma$ -gêneo, foi acompanhada por um processo de difusão para o interior da amostra menor do que no caso de Cr e Ti, elementos  $\alpha$ -gêneos, permitindo alcançar concentrações superficiais maiores. Diferentemente do Ti, o Ni não apresentou diferenças nas concentrações superficiais devido ao tipo de pó utilizado; todavia, a contaminação superficial de Al que o cátodo de Ni sofreu ao longo do processamento térmico, causou variações em concentração do Ni depositado. O Al, utilizado no processamento para obter Ni puro e presente nesse material em porcentagem inferior a 0,01%, difundiu rapidamente no Ni durante a sinterização a 1150°C; já depois de 90-120 minutos, ele formou na superfície uma película estável de óxido, reduzindo a pulverização catódica e determinando conseqüentemente uma diminuição da taxa de deposição de Ni na superfície das amostras de Fe.

A porcentagem superficial de Ni passou, na configuração ânodo, de 60% no caso de não ocorrência de contaminação superficial do cátodo, até 30% quando a contaminação afetou o material. Nas amostras onde foi aplicada sucessivamente a sinterização na configuração cátodo, a

concentração de Ni diminuiu de 30 a 40% na ausência de contaminação, e de 10 a 15% nas amostras contaminadas. O processo de contaminação não teve influência na porosidade, que foi de aproximadamente 10-12% nas amostras sinterizadas na configuração ânodo, diminuindo entre 2 e 4% depois da sinterização na configuração cátodo.

As amostras processadas foram então submetidas aos testes eletroquímicos. O eletrólito utilizado inicialmente foi NaCl, por ser entre os mais usados nesse tipo de ensaios, em concentração 3,5 M. Os ensaios mostraram um ataque muito violento, com uma taxa de corrosão tão alta que acabou sendo controlada pela difusão dos íons metálicos em solução e não pelas propriedades de corrosão das amostras.

Os testes de corrosão foram então realizados em uma solução de  $\text{KNO}_3$  0,5 M, menos agressivo e menos concentrado, já testado no passado em materiais sinterizados com êxito; esse eletrólito permitiu obter diferentes taxas de corrosão dependendo das condições de sinterização e de material depositado.

Devido à impossibilidade de controlar a deposição de Ti durante a sinterização, os ensaios de corrosão foram efetuados nas amostras com deposição de Cr e Ni.

Depois dos testes preliminares em NaCl, o Ni mostrou-se como o mais eficiente em reduzir a taxa de corrosão, devido às maiores concentrações superficiais.

Ficou evidente a tendência em reduzir a corrosão nas amostras sinterizadas, graças à redução da porosidade superficial e a presença no substrato de Fe de uma camada de difusão superficial enriquecida com Ni. As amostras de pó carbonila CL, com uma baixa porosidade superficial (1-2%), indicaram a tendência à menor corrosão, diminuindo em função do aumento de porcentagem superficial de Ni; nas amostras de pó DC 177 sinterizadas a redução da porosidade superficial e o aumento da porcentagem superficial de Ni ocorreram em concomitância; não foi então possível distinguir qual dos dois fenômenos foi mais influente em melhorar a resistência à corrosão.

Algumas amostras de pó DC 177, sinterizadas na configuração ânodo com enriquecimento superficial de Cr, mostraram uma eficaz redução da corrosão; isso indicou a possibilidade de repetir os testes de corrosão em amostras enriquecidas superficialmente com Cr, aumentando a porcentagem de Cr superficial utilizando, por exemplo, um cátodo de Cr puro.

Estes resultados podem ser utilizados também em uma outra aplicação; a pesquisa feita nos últimos anos demonstrou que a presença de uma pré-camada entre o substrato de um material e o revestimento superficial melhora a resistência à corrosão do material [PEN93], [MEN00], [MOL00], [VAC01]. O enriquecimento superficial, obtido durante a sinterização por plasma, poderia também encontrar esse tipo de aplicação, incrementando a eficácia frente à corrosão de um revestimento superficial aplicado sucessivamente.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os testes eletroquímicos efetuados nas amostras de pó carbonila CL mostraram com mais evidência a dependência da corrosão do enriquecimento superficial com Ni, sendo que os resultados dos ensaios de corrosão não dependeram da porosidade, variável adicional. No estudo do elemento de liga mais adequado para melhorar a resistência à corrosão, poderia então ser mais viável estudar o enriquecimento superficial excluindo a porosidade como parâmetro de trabalho, para depois aplicar os resultados nos pós utilizados industrialmente na Metalurgia do Pó, que apresentam maior porosidade.

A composição dos aços inox indica o efeito conjunto de Cr e Ni em conferir maior resistência à corrosão [CHI87]. Os aços austeníticos, os mais resistentes à corrosão, são principalmente ligas de Fe, Cr e Ni; o Cr, principal responsável nos aços inox da propriedade de resistência à corrosão, está acompanhado nos aços inox austeníticos à presença de Ni, elemento austenitizante mais nobre do que o Fe, que aumenta consideravelmente a resistência à corrosão; além disso, a presença do Ni acelera a formação de uma película inerte protetora de óxido. Isso faz pensar que poderia ser interessante efetuar a deposição utilizando um cátodo de aço inox austenítico que apresente altas porcentagens de Cr e Ni como, por exemplo, o aço inox AISI 310 (24-26%Cr, 19-22%Ni, 2%Mo, 1,5%Si). Depois da sinterização, a redução dessas porcentagens na superfície devido à difusão levaria à porcentagens finais próximas às do aço AISI 317 (18-20%Cr, 11-15%Ni, 3%Mo, 1%Si, 2%Mn) que apresenta a maior resistência à corrosão entre os aços inox. Outros materiais a ser testados seriam as ligas com alta porcentagens de Cr e Ni, como INCOLOY (21%Cr, 42%Ni, 3%Mo, 2,3%Cu) e INCONEL (21,5%Cr, 61%Ni, 9%Mo, 3,65Nb+Ta). Outra forma de incrementar a resistência à corrosão seria aumentando a porcentagem superficial de Cr utilizando um cátodo de Cr puro. Também se poderia verificar se uma pos-sinterização a 850°C durante a sinterização na configuração ânodo-cátodo confinado utilizando esse cátodo, permitiria aumentar a porcentagem de Cr na superfície da amostra, já que nessa temperatura o sistema binário Fe-Cr permaneceria na fase austenítica; nessa fase a difusão do Cr da superfície para o interior da amostra diminuiria, com conseqüente aumento da porcentagem superficial de Cr.

Agora que foi validado o uso de  $\text{KNO}_3$  0,5M como eletrólito, os testes de corrosão poderiam ser feitos utilizando também NaCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas concentrações adequadas, sendo que esses eletrólitos são normalmente usados nos testes de corrosão de metais sinterizados; isso permitiria comparar os dados de corrosão com os obtidos na bibliografia. NaCl, normalmente usado em concentração de 3,5M, sendo muito agressivo deveria ser testado em concentração 0,5 M, assim como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na mesma concentração; essas concentrações também são encontradas na bibliografia.

Técnicas de caracterização do plasma como a espectrometria de massa, poderiam ser úteis na determinação das diferentes espécies gasosas e metálicas na descarga elétrica, ao longo do processo de sinterização.

A análise pelo efeito Mössbauer das fases presentes na superfície das amostras sinterizadas, poderia auxiliar na identificação pela difratometria de raios X, sendo essa técnica muito eficiente[LIM03].

## Colaboração

O presente trabalho foi feito em colaboração com o Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET) do Paraná, onde foram efetuados todos os ensaios de corrosão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [ABE01] ABENOJAR J. et all: **Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles**. Madrid: Departamento de Ciencia de Materiais e Ingenieria Metalurgica de la Universidad Carlos III , 2001.
- [ALV96] ALVES NETO J. P.; **Avaliação eletroquímica de revestimentos inorgânicos depositados fisicamente sobre a liga Fé-1.5% Mo sinterizada**. Florianópolis, 1996. 72f. Dissertação de Mestrado-UFSC.
- [ANG94] ANGELINI E.; ROSALBINO F.; SPINELLI P.; ANTONIONE C.; BARICCO M. **Studio della resistenza alla corrosione di leghe amorfe Fe-Ni-B-Si in soluzioni di solfati e cloruri**. *RIASSUNTI DELLE MEMORIE; Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione*; Milano, 25/5, p.228-229, 1994.
- [ARR86] ARROYO, I. K.; KLEIN, A. N. **Recentes avanços na técnica de liga na metalurgia do pó ferrosa**. *Anais do 7º CBECIMAT*, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, p. 357-361, 1986.
- [BAT98] BATISTA, V. J.; **Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma**. Florianópolis, 1998. 123f. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.
- [BAT98a] BATISTA V. J.; BINDER R.; KLEIN A. N.; MUZART J. L. R. **A novel technique for steel sintering using an abnormal glow discharge**. *International Journal of Powder Metallurgy*, Vol.34, 55-60, 1998.
- [BOG02] BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R., VAN DER MULLEN, J.; **Gas discharge plasmas and their application**, *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 57, 609-658, 2002.
- [BOR94] BORGES P. C.; PEREIRA N. C.; FRANCO V. C.; KLEIN A. N. **Electrochemical Evaluation of corrosion resistance of sintered and nitrided iron**. *Powder metallurgy & Particulate Materials*, Vol. 2, p 61-67, 1994.
- [BOR97] BORGES, P. C., ROCHA, J., MARTINELLI, A. E., MUZART, J. L. R., CABRAL, F., KLEIN, A. N., FRANCO, C. V.; **The effect of nitrocarburizing parameters on the corrosion resistance of sintered steel**, *Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Vol. 13, p. 179-190, 1997.
- [BOR98] BORGES, P. C. **Resistência à corrosão de aços sinterizados e sinterizados tratados por plasma**. Florianópolis, 1998. 188f. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.
- [BRU93] BRUNATTO S. F. **Nitretação por plasma de ferro sinterizado**. Florianópolis, 1993. Dissertação de Mestrado - CPGEM, UFSC.
- [BRU00] BRUNATTO S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco**. Florianópolis, 2000. 190f. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.



- [CAR03] CARDOSO, R. P.; **Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de Ni via plasma em amostras de Fe na configuração “ânodo-cátodo confinado”**. Florianópolis, 2003. 105f. Dissertação de Mestrado – CPGEM UFSC.
- [CAS00] CASTRO, R. P. de. **Estudo comparativo entre a sinterização convencional seguida de nitretação por plasma e a nitretação por plasma em ciclo único**. Florianópolis: LABMAT (Lab. de Materiais), Lab. de Plasma - Depto. de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina.s/d., 13 p., 2000.
- [CEL94] CELANT M.; SMITH L. **Fabbricazione ed impiego di componenti placcati nell'industria. RIASSUNTI DELLE MEMORIE; Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione**; Milano, 25/5, p.217-218, 1994.
- [CHA80] CHAPMAN B.; **Glow Discharge Process**. Copyright by J. Wiley & Sons, Inc. New York,1980.
- [CHI87] CHIAVERINI V., **Aços e Ferros Fundidos**, Associação Brasileira de Metais, 5<sup>nd</sup> edição,S. Paulo, 1987.
- [DIL86] DILLON, C. P.; **Corrosion control in the chemical process industries**, McGraw-Hill, Inc., U.S.A., 1986.
- [ECK80] ECKSTEIN H. J.; **Wärmebehandlung von Stahl. Metalkundliche Grundlagen, Detsher**. VEB Detscher, Verlag für Grundstoff-Industrie, 1980.
- [FED94] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S. **Corrosion protection of sintered metal parts by coating deposition. part I: microstructural characterization. Werkstoffe und korrosion**, n°45. Weinheim, p.222-229, 1994.
- [FED94a] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S. **Corrosion protection of sintered metal parts by coating deposition. Part II: electrochemical characterization. Werkstoffe und korrosion**, n°45. Weinheim, p.264-271, 1994.
- [FED94b] FEDRIZZI L.; DEFLORIAN F.; ROSSI S.; **La protezione di materiali ferrosi sinterizzati mediante rivestimenti metallici. RIASSUNTI DELLE MEMORIE; Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione**; Milano, 25/5, p.232-233, 1994.
- [FED97] FEDRIZZI, L.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; BONORA, P. L. **Corrosion protection of sintered metal parts by zinc coatings. Organic and inorganic coatings for corrosion prevention – research and experiences**, n° 20, p.144-159, 1997.
- [FON86] FONTANA M.G.; **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill, Inc 3<sup>a</sup> Ed., 1986.
- [FON97] FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo magnetron-sputtering**. Florianópolis, 1997. 145f. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.
- [GAB77] GABE D. R.; **Powder Metallurgy**, Vol. 4, p. 227-233, 1977.

- [GAT94] GATTO A.; LIN L.; MARMORANO P. **Corrosione-fatica di un acciaio API5L65 in NaCl 3,5% con protezione catodica.** *RIASSUNTI DELLE MEMORIE; Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione*; Milano, 25/5, p.220-221, 1994.
- [GEN03] GENTIL V., **Corrosão.** LTC Editora S.A., 4<sup>a</sup> edição, 2003.
- [GOT87] GOTO, R.; CHINELLATO, H.; CONTI, G.; PATTINI, R. **Materiais de ferro e aço utilizados na metalurgia do pó.** In: *Metalurgia – ABM*, vol.43, n° 361, p. 894-900, 1987.
- [HAN58] HANSEN, M.; **Constitution of binary alloy.** McGraw-Hill, Inc., New York, Toronto, London, 1958.
- [ITZ97] ITZHAK, D.; SHARON, A. **The environmental behavior of SAE 304L stainless steel sintered in the presence of a copper base additive.** *Materials Science and Engineering A224*, Israel: University of the Negew, p.177-186, 1997.
- [JON96] JONES D. A., **Principles and prevention of corrosion.** Prentice-Hall, Inc., U.S.A, 2<sup>nd</sup> edition, 1996.
- [JOR01] JORGE MAGNER L. **Evolução Microestrutural de ligas ferrosas sinterizadas por plasma.** Florianópolis, 2001. Exame de qualificação para doutorado – CPGEM UFSC.
- [KLA] KLAR, E., SAMAL, P. K.; **Corrosion tests and standards; application and interpretation.** *ASTM Manual Series: MNL 20*, Chapter 59, p. 551-557.
- [KUB82] KUBASCHEWSKI, O.; **Iron-Binary Phase Diagrams.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1982.
- [KUH92] KÜHN A. **Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós: Estudo da Cinética, Modelação e Determinação Experimental.** Florianópolis, 1992. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.
- [LAW01] LAWALL, I. T.; **Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado.** Florianópolis, 2001. 110f. Tese de Doutorado – CPGEM UFSC.
- [LEE00] LEE C.H.; MIN K.O.; **Effects of heat treatment on the microstructure and properties of HVOF-sprayed Ni Cr W Mo B alloy coatings.** *Surface and Coatings Technology*, Volume 132, Issue 1, 10/2000.
- [LIM00] LIMA JR, E.; **Estudo das ligas Fe-Ni produzidas por métodos não convencionais,** Florianópolis, 2000. 79f. Dissertação de Mestrado – UFSC.
- [LIM03] LIMA JR, E., DRAGO, W., BOLSONI, R., FICHTNER, P. F. P.; **Nanostructured Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy formed by chemical reduction,** *Solid State Communications*, Vol. 125, p. 265-270, 2003.

- [MAL96] MALISKA, A. M.; GERVÁSIO, J. J.; DE CESARO, J. A.; SOBRAL, V. C.; PARENTE, A. C. B. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas Fe–Cu sinterizadas e nitretadas por plasma.** *CBECIMAT*, 1996.
- [MAL01] MALISKA, A. M. ; DE OLIVEIRA, A. M. ; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; **Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron,** *Surface and Coatings Technology*, Vol.141, p. 128-134, 2001.
- [MAL03] MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J.L.R.; **The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintering iron.** *Material Science and Engineering A.*, Vol. 352, p. 273-278, 2003.
- [MAR97] MARCHIORI R.; DE ROSSI S.; LURIDIANA S.; **Experiences in evaluating the wear resistance of arc deposited coatings by means of ball cratering.** *Congresso di Ingegneria dei Materiali MALTEC*, Milano 1997.
- [MAS94a] MASON, R. S.; ALLOT, R. M. **The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals.** In: *J. Phys.D.:Appl. Phys.*, V27, p.2372-2378, 1994.
- [MAS94b] MASON R. S.; MELANIE PICHILINGI; **Sputtering in a Glow Discharge ion-source-Pressure Dependence: theory and Experiment.** *Appl. Phys.*, Volume 27, pg. 2363-2371, 1994.
- [MAT95] MATSUMOTO, A., KATOH, K., ANDOH, K.; **Research and development of novel materials by plasma dscharge sintering process,** *Corrosion Engineering*, Vol. 44, 751-766, 1995.
- [MEN00] MENTHE, E., RIE, K.-T.; **Plasma nitriding and plasma nitrocarburizing of electroplated hard chromium to increase the wear and the corrosion properties,** *Surface & Coatings Technology*, Vol. 112, p. 217-220, 1999.
- [MUZ97] MUZART, J. L. R.; BATISTA, V. J.; FRANCO, C. V.; KLEIN, A. N. **Plasma sintering of AISI 316L stainless steel: the influence of the processing cycle on the sample density.** *International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Chicago, 06/1997.
- [OTE96] OTERO, E; PARDO, A; SAENZ, E.; UTRILLA, M. V.; HIERRO, P. **A study of the influence of nitric acid concentration on the corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel.** *Corrosion Science*, vol. 38, nº 9. Great Britain, p.1485-1493, 1996.
- [PAR96] PARENTE, A. C. B., SOBRAL, A. V. C., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R., FRANCO, C. V.; **Electrochemical behavior and microestrutural characterization of plasma nitrided layers on sintered steel containing Mo and Ni,** *World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Vol. 13, p. 167-176, 1996.
- [PAR97] PARENTE A. B. C.; **Comportamento eletroquímico e caracterização microestrutural dos aços sinterizados e nitretados por plasma contendo Mo e Ni.** Florianópolis, 1997. 75f. Dissertação de Mestrado – CPGEM UFSC.

- [PAV02] PAVANATI H. C.; MUZART J. L. R.; KLEIN A. N.; MALISKA, A. M. **Caracterização Superficial de Amostras de Ferro Puro Enriquecidas com Cromo Durante a Sinterização por Plasma.** XV CBECIMAT, Natal, 2002.
- [PEN93] PENGXUN, Y., SI-ZE, Y.; **Corrosion behavior of various TiN thin films produced by ion mixing and PVD methods,** *Thin Solid Films*, Vol. 232, p. 204-207, 1993.
- [RAN94] RANDALL M. G. **Powder Metallurgy Science**, Metal Powder Industries Federation, 2<sup>nd</sup> Ed., 1994.
- [RAN96] RANDALL M. G. **Sintering theory and practice.** John w. & Sons Inc., 1996.
- [RIA94] RIASSUNTI DELLE MEMORIE; **Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione.** Milano, 25/5, p.215-235, 1994.
- [ROS00] ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; BONORA, P.; BOTTACIN, S.; MOSCHINI, R. **Corrosion Behavior of P/M components for gasoline injectors.** *The international journal of powder metallurgy*, Vol. 36, n° 1. p.39-47, 2000.
- [ROS02] ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; **Corrosion protection of P/M parts by hot dipping.** *The international journal of powder metallurgy*, Vol. 38, n° 3. p.61-69, 2002.
- [SAN01] SANTOS, M. A; SILVA, H. R. T.; MUZART, J. L.; MALISKA, A. M. **Oil removal from sintered iron using plasma D. C. discharge,** *Material Science Forum.* Ed. Trans. Tech. Publications, Zurich. Vol. 416-418, p. 449-454, 2003.
- [SAN01a] SANTOS, M. A.; PERITO, R. C.; MUZART, J.L.R.; MARISKA, A. M. **Plasma dewaxing and sintering of compacted unalloyed iron.** *Material Science Forum.* Ed. Trans. Tech. Publications, Zurich. Vol. 416-418, p. 329-334, 2003.
- [SOB96] SOBRAL, A. V. C.; MALISKA, A. M.; TOSI, G.; MUZART J. L. R. ; FRANCO, C. V. **Evaluation of corrosion resistance of sintered Fe-1.5%Mo whit different degrees of homogeneity.** *International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Washington, DC, 06/1996.
- [SOB96a] SOBRAL, A. V. C., PARENTE, A. C. B., MUZART, J. L. R., FRANCO, C. V.; **Influence of Si and Mo as alloy elements in the electrochemical corrosion of sintered iron-nitrided steel,** *Surface & Coatings Technology*, Vol. 92, p. 10-15, 1996.
- [SUN01] SUNDARAM, S. R. **Sintered component production in Asia-Oceania.** *Materials Chemistry and Physics*, v.67, p. 307-310, 2001.
- [TRA94] TRASATTI S.P.; MAZZA F. **Resistenza alla corrosione interstiziale di acciai inossidabili ad alto contenuto di elementi in lega.** RIASSUNTI DELLE MEMORIE; *Giornate Nazionali sulla corrosione e Protezione*; Milano, 25/5, p.222-223, 1994.
- [THU94] THÜMMLER F. AND R. OBERACKER. **Introduction to Powder Metallurgy.** Series Editors Jenkins and J. V. Wood, 1994.

- [VAC01] VACANDIO F.; MASSIANI Y.; GRAVIER P.; ROSSI S.; BONORA P.L.; FEDRIZZI L. **Improvement of the electrochemical behaviour of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers**. *Electrochimica Acta*, Vol. 46, p.3827-3834, 2001.
- [WAN99] WANG W.F. **Effect of Tin Addition on the Microstructure Development and Corrosion Resistance of Sintered 304L Stainless Steels**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 8, Issue 6, p. 649-652, 1999.
- [WEH70] WEHNER G. K.; ANDERSON G. S.; **Handbook of Thin Film Technology**. Copyright by L. I. Maissel & R. Glang, Inc. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [ZAP87] ZAPATA, W. C.; **Estado atual da metalurgia do pó**. *ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, vol. 43, p.880-890, 1987.

## APÊNDICE A

### CODIGO DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas nos testes de corrosão foram identificadas da forma seguinte:

1. O primeiro grupo de letras identifica o tipo de pó utilizado:

**CL**: pó carbonila CL;

**DC**: pó DC 177.

2. O segundo grupo de letras identifica a configuração adotada durante a sinterização:

**a** : para ânodo-cátodo confinado (60 min);

**c** : para cátodo (60 min);

**ac**: para ânodo/cátodo (30 min.+30 min);

**ca**: para cátodo/ânodo (30 min.+30 min).

3. O terceiro código identifica o material depositado na superfície da amostra:

**Fe** para Ferro;

**Ni** para Níquel;

**Cr** para Cromo;

**Ti** para Titânio.

4. O quarto código indica o numero de repetição, já que o mesmo processo de sinterização foi efetuado em mais amostras do mesmo tipo de pó.

**Exemplo** ⇒ **CLaNi2**

Segunda repetição da sinterização de pó CL na configuração ânodo-cátodo confinado, com deposição de Níquel.