

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS
INORGÂNICOS DEPOSITADOS FÍSICAMENTE SOBRE A
LIGA Fe - 1,5% Mo SINTERIZADA**

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

JOSÉ DE PINHO ALVES NETO

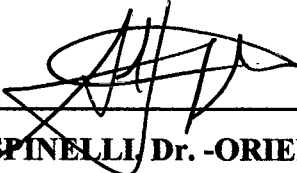
Florianópolis, dezembro de 1996

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS INORGÂNICOS
DEPOSITADOS FISICAMENTE SOBRE A LIGA FE - 1,5% MO SINTERIZADA**

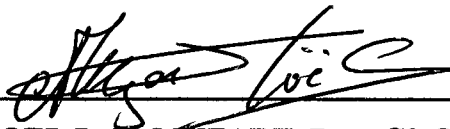
JOSÉ DE PINHO ALVES NETO

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia

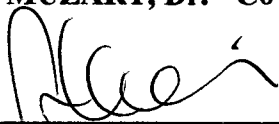
**Especialidade Engenharia Mecânica, área de concentração Engenharia e Ciências dos
Materiais, e aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação em Engenharia
Mecânica**



PROF. ALMIR SPINELLI, Dr. - ORIENTADOR

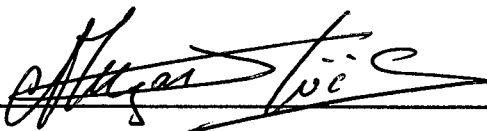


PROF. JOEL L. R. MUZART, Dr. - CO-ORIENTADOR

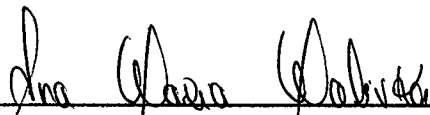


PROF. ABELARDO ALVES DE QUEIROZ, Dr. - COORDENADOR

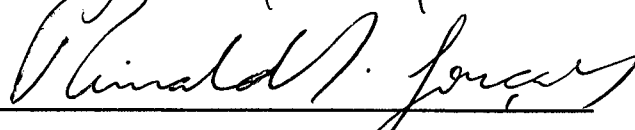
BANCA EXAMINADORA:



PROF. JOEL L. R. MUZART, Dr. - PRESIDENTE



PROF. ANA MARIA MALISKA, Dra.



PROF. REINALDO S. GONÇALVES, Dr.

Dedico esta dissertação à um grupo de pessoas que de uma forma direta e indireta em muito contribuíram em minha jornada pela busca do conhecimento. E este trabalho é fruto desta contribuição.

minha família.

AGRADECIMENTOS

A minha noiva Daniela pelo carinho, paciência e atenção dada durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha família por toda compreensão e motivação para que não “esmorecesse” durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Almir Spinelli pela ótima orientação, amizade, confiança e pelo entusiasmo sempre demonstrado durante a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Joel L. R. Muzart pela co-orientação deste trabalho, pela amizade, atenção e sugestões que valorizaram este trabalho.

À prof^a. Dr. Ana Maria Maliska pela análise e sugestões dadas ao trabalho.

Ao prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves, por aceitar o convite de participar da avaliação e pelas sugestões colocadas que contribuíram muito no enriquecimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Antônio Rogério de Souza, pela incentivo e oportunidade de ter começado a trabalhar nesta área desde a graduação.

Ao pessoal do LABMAT que deram todo apoio e suporte técnico, na confecção das amostras assim como as análises por raio-x e por microscopia de varredura eletrônica.

Aos colegas, os quais tive o prazer de conviver, pelo estímulo, amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

À um grupo de pessoas que em muito me ajudaram, no sentido de sempre escolher o caminho certo, da honestidade e da doação - Sulesi, Edson, Jupira, Herminia, Maria Quitéria, Rei, Meia-Noite, Luizinho e Pedrinho.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo	viii
Abstract	ix
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
Capítulo 3 - Técnicas de deposição de nitretos e titânio empregados neste estudo	
3.1. Descargas Elétricas.....	9
3.1.1. Potencial do plasma.....	10
3.2. Nitretação por plasma.....	11
3.2.1. Características das fases ϵ e γ'	12
3.3. Deposição de filmes metálicos.....	12
3.3.1. Sputtering.....	12
3.3.2. Deposição de filmes metálicos “via magnetron sputtering”.....	13
Capítulo 4 - Conceitos em corrosão e linha de trabalho	
4.1. Os diferentes pontos de vista do conceito de corrosão.....	16
4.2. Linha de trabalho.....	17
4.3. Meios de inibir à corrosão.....	18
Capítulo 5 - Procedimento experimental	
5.1. Sinterização.....	20
5.1.1. Parâmetros de confecção das amostras.....	21
5.2. Limpeza das amostras.....	21
5.3 Nitretação.....	21
5.3.1. Parâmetros de nitretação.....	23
5.3.1.1. Temperatura de nitretação.....	24
5.4. Reator de deposição de Ti.....	24
5.4.1. Parâmetros de deposição de filmes de Ti.....	27
5.4.1.1. Tempo de deposição do filme de Ti.....	28
5.5. Eletroquímica.....	28
5.5.1. Métodos para a determinação dos parâmetros de corrosão.....	28
5.5.2. Célula Eletroquímica.....	32
5.5.3. Ensaio Eletroquímicos.....	33
5.6. Caracterização das amostras.....	34

Capítulo 6 - Resultados e discussões

6.1. Amostras sinterizadas.....	36
6.1.1. Caracterização por MEV.....	36
6.2. Amostras sinterizadas-nitretadas.....	37
6.2.1. Caracterização por MEV e difratometria.....	37
6.2.2. Caracterização eletroquímica.....	39
6.2.2.1. Reprodutibilidade dos ensaios.....	39
6.2.2.2. Ensaios E_{corr} x tempo.....	41
6.2.2.3. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	42
6.2.2.4. Parâmetros de corrosão.....	44
6.2.2.5. Análise metalográfica após os ensaios eletroquímicos.....	46
6.3. Amostras contendo filmes de titânio.....	49
6.3.1. Amostras sinterizadas recobertas com titânio.....	50
6.3.1.1. Caracterização eletroquímica.....	50
6.3.1.1.1. Ensaios E_{corr} x tempo.....	50
6.3.1.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	51
6.3.2. Amostras sinterizadas-nitretadas recobertas com Ti.....	53
6.3.2.1. Caracterização eletroquímica.....	53
6.3.2.1.1. Ensaios E_{corr} x tempo.....	53
6.3.2.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	54
6.3.3. Parâmetros de corrosão.....	56
6.3.4. Caracterização por MEV.....	58
6.4. Resumo dos resultados mais importantes obtidos com revestimentos inorgânicos.....	60
6.4.1. Ensaios E_{corr} x tempo.....	60
6.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	62
6.4.3. Parâmetros de corrosão.....	63
Capítulo 7 - Conclusões e sugestões.....	64
Capítulo 8 - Bibliografia.....	67

RESUMO

A produção de peças metálicas sinterizadas tem crescido muito nas últimas décadas em função de algumas vantagens como economia de matéria-prima e custos baixos para a produção em grande escala e com estreita tolerância dimensional. Todavia, devido à porosidade residual decorrente do processo de produção, os materiais sinterizados apresentam baixa resistência à corrosão, fato que limita suas aplicações. Para modificar esta característica dos materiais sinterizados, revestimentos superficiais inorgânicos depositados fisicamente podem ser empregados.

Neste estudo, avaliou-se a resistência à corrosão de revestimentos de nitreto e de titânio sobre a liga Fe-1,5%Mo sinterizada. Os filmes foram obtidos empregando-se as técnicas de nitretação iônica via plasma e “magnetron sputtering”, respectivamente. Ensaios E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmica permitiram determinar os parâmetros de corrosão, enquanto que a microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar o estado superficial das camadas de nitreto e de titânio antes e depois dos ensaios eletroquímicos. Empregou-se como variáveis a temperatura no processo de nitretação e o tempo de depósito na obtenção dos filmes de titânio. Os ensaios de corrosão foram conduzidos numa solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M com pH inicial 7,0.

O processo de nitretação por plasma mostrou ser viável no tratamento da liga Fe-1,5%Mo sinterizada. Todas as amostras sinterizadas-nitretadas apresentaram maior resistência à corrosão que as amostras sinterizadas. Também ficou evidenciada a influência da concentração de nitrogênio na camada nitretada sobre os ensaios de corrosão. Nas camadas de nitreto obtidas a 500°C predomina a fase ϵ , rica em nitrogênio. Esta fase conferiu maior estabilidade eletroquímica à liga sinterizada que a fase γ' , pobre em nitrogênio, que é obtida em temperaturas superiores a 540°C .

Os depósitos de titânio sobre a liga Fe-1,5%Mo sinterizada e sinterizada-nitretada também mostraram ser viáveis no combate à corrosão. As amostras sinterizadas recobertas com filme de titânio depositado por 60 minutos apresentaram as menores taxas de corrosão. Embora em menor grau, os depósitos de titânio obtidos com tempos de deposição de 20 e 30 minutos também conferiram maior estabilidade frente à corrosão às amostras sinterizadas. Um efeito sinérgico entre as camadas de nitreto e de titânio foi observado. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos quando o tempo de deposição de titânio foi de 30 minutos. Para o tempo de deposição de 60 minutos, a taxa de corrosão é uma ordem de grandeza maior, todavia, ainda é menor que a taxa de corrosão da amostra sinterizada.

As micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura confirmaram os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas. As amostras com as maiores taxas de corrosão apresentaram superfícies nitidamente mais corroídas.

ABSTRACT

The production of sintered steels has grown over the past decades due to some advantages as economy of materials and low costs to production in the large scale. The residual poros resulting from the manufacturing process affect the behaviour with regard mechanical loading. To improve these superficial characteristics of sintered steels, inorganic coats physically deposited can be employed. In this study, the corrosion resistance of coats of nitride and titanium over Fe-1,5%Mo sintered alloy were assessed. These films were obtained by ion nitriding and magnetron sputtering techniques respectively. Open circuit potential x time and potentiodynamic polarization plots were performed, which permitted to determine the corrosion parameters. The Scanning Electron Microscopy (SEM) technique permitted to evaluate the superficial state of the layers (nitride and titanium) before and after the corrosion tests. The variables employed were temperature, in the ion nitriding process, and deposition time, in the magnetron sputtering technique. The corrosion tests were carried out in 0,5 M $Mg(NO_3)_2$ solution at initial pH = 7,0. The ion nitriding process showed to be feasible in the treatment of Fe-1,5% Mo sintered alloy. All sintered-plasma nitrided samples showed more resistance to corrosion than the sintered ones. The influence of nitrogen concentration in the nitrided layers was evident. Layers obtained at 500°C (rich in nitrogen) conferred more electrochemical stability to the sintered alloy than the layer obtained at 540°C (poor in nitrogen). The titanium layers(deposited over the sintered and the sintered-plasma nitrided alloys) also shown to be plausible to improve corrosion resistance. This sintered samples coated with titanium films deposited for 60 minutes showed very small corrosion rates. Titanium films obtained at 20 and 30 minutes gave too more stability to corrosion than samples sintered, though in minor degree. A synergism effect was observed when titanium films were deposited over nitrided layer previously formed at the surface of Fe-1,5%Mo sintered alloy. In this case, the best result was obtained when the deposition time of Ti was 30 minutes. The corrosion rate obtained for 60 minutes of Ti deposition is one order of magnitude greater. However, it is still smaller than the corrosion rate of the sintered sample. The micrographies obtained with SEM technique confirm the results obtained by electrochemical techniques. The samples with high corrosion rates clearly showed more corroded surfaces.

Capítulo 1

Introdução

O processo de fabricação de aços sinterizados apresenta custos significativamente mais baixos do que os métodos convencionais como a fundição, conformação e usinagem, quando da produção em grandes séries e com estreita tolerância dimensional. Como consequência, a sua utilização cresceu muito nas últimas décadas. No entanto, no estado apenas sinterizado e tratado termicamente, esses aços apresentam baixa resistência ao desgaste químico, tendo em vista a alta porosidade residual decorrente do processo de sinterização. A porosidade é uma característica intrínseca ao processo, podendo ser minimizada através do emprego de técnicas adequadas, porém nunca é eliminada totalmente. Para melhorar esta característica nos aços sinterizados, aumentando assim o seu leque de aplicações, são propostos tratamentos superficiais.

Dentre os tratamentos superficiais, a nitretação por plasma é uma técnica cada vez mais empregada nos cenários acadêmicos e industriais. Dentre outros fatores, ela permite aumentar a dureza superficial de amostras metálicas [1-6] e espera-se, também, aumentar a resistência à corrosão. Estudos já efetuados em aços convencionais demonstraram que, de acordo com a temperatura de nitretação, tem-se a formação de camadas de nitreto de estruturas diferentes[1]. Em temperaturas em torno de 500°C predomina uma camada denominada ϵ , rica em nitrogênio, enquanto que em temperaturas superiores predomina uma camada denominada γ' , pobre em nitrogênio. A influência destas camadas sobre as propriedades mecânicas de metais nitretados vem sendo estudada há algum tempo, todavia poucos estudos foram realizados no sentido de avaliar a influência dessas camadas sobre a resistência à corrosão.

Outro tratamento superficial de emprego crescente é a deposição de Ti via “magnetron sputtering”, uma técnica bastante adequada devido à simplicidade, baixo custo de manutenção do equipamento, altas taxas de deposição e boa aderência dos depósitos [7-12]. A deposição de Ti via “magnetron sputtering” é um tratamento que foi desenvolvido e aperfeiçoado em nossos laboratórios[8].

Neste trabalho o objetivo é estudar a influência que o filme de Ti e o tempo de deposição têm sobre a resistência à corrosão de amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas, além de avaliar a estabilidade das camadas de nitreto.

Escolheu-se como material base para os estudos a liga Fe-1,5%Mo sinterizada. O Mo foi escolhido como elemento de liga, por ser muito utilizado na M/P, por apresentar uma boa resistência à corrosão, além de ser um elemento estabilizante da fase α , endurecendo a ferrita

pela precipitação e por ser um elemento que responde muito bem aos tratamentos termoquímicos na formação de camadas superficiais [2].

Para avaliar a eficiência frente à corrosão dos tratamentos superficiais efetuados, técnicas de E_{corr} x tempo, curvas de polarização potenciodinâmica e análises metalográficas utilizando microscópio de varredura eletrônico foram empregadas.

Esta dissertação está dividida em 7 capítulos, além deste capítulo introdutório. No capítulo 2 será apresentado um levantamento bibliográfico sobre o processo de nitretação e o efeito da concentração de nitrogênio sobre a resistência à corrosão de aços sinterizados. Também serão apresentados levantamentos sobre a atuação do Ti como metal resistente à corrosão, o processo de deposição de filmes metálicos via “magnetron sputtering” e de como o processo de deposição de filmes de Ti pode ser um meio de inibir a corrosão. No capítulo 3 serão apresentadas as técnicas utilizadas para fazer os revestimentos inorgânicos, a nitretação por plasma e a deposição de Ti via “magnetron sputtering”. No capítulo 4 serão apresentados os conceitos de corrosão e de que forma o estudo da corrosão será abordado neste trabalho. No capítulo 5 será apresentado o procedimento experimental utilizado na confecção e nos tratamentos superficiais das amostras. Será feita uma pequena discussão sobre os métodos utilizados pelo programa da PARC¹ no tratamentos dos dados retirados das curvas de polarização potenciodinâmica, para a determinação dos parâmetros de corrosão (R_p , i_{corr} , E_{corr} , $E(I=0)$, β_a , β_c e taxa de corrosão). No capítulo 6 serão apresentados os resultados provenientes dos ensaios eletroquímicos e das micrografias superficiais das amostras antes e depois dos ensaios, seguidos por uma discussão sobre os mesmos. Finalmente nos capítulos 7 e 8 serão apresentados as conclusões deste trabalho (junto com algumas sugestões, para trabalhos futuros) e a bibliografia consultada respectivamente.

¹ Programa EG&G-PARC “SoftCorr Corrosion Measurement Software model 252/352”

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A aplicação de aços sinterizados pela indústria é algo que tem aumentado bastante nas últimas décadas. Em função disto muitos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de se conhecer, entender e assim conseguir um melhor aproveitamento do aço sinterizado. Todavia em relação a resistência à corrosão do aço sinterizado, pouquíssimas pesquisas foram feitas. Este fato foi um dos pontos de partida para a elaboração deste trabalho. Também, como parte dos objetivos deste estudo é avaliar a estabilidade da camada de nitreto frente à corrosão, fez-se uma revisão bibliográfica dos trabalhos já publicados nesta área.

Rajman [13] realizou estudos eletroquímicos sobre amostras de Fe (convencional) nitretadas por plasma em uma solução de NaCl 0,05 M. Os resultados demonstraram que a resistência à corrosão do ferro (convencional) nitretado ocorre pela formação da camada de nitreto. Quando a camada é removida por polarização catódica resulta na perda de proteção à corrosão.

Lu e colaboradores [14] comprovou que a superfície nitretada pode modificar a cinética de dissolução anódica do ferro. Em solução de NaCl 0,05 M, o ferro (convencional) nitretado apresentou um elevado potencial de corrosão e uma taxa de corrosão duas ordens de grandeza menor que a do ferro puro. Verificou também que acrescentando elementos de liga como molibdênio pode haver uma diminuição da corrosão por pites.

Mittelstadt [15] avaliou eletroquimicamente a resistência à corrosão do aço ABNT 4140 nitretado por plasma, verificando que a camada nitretada é uma ótima opção para aumentar a resistência à corrosão.

Em nossos laboratórios, vários trabalhos com aços sinterizados vêm sendo desenvolvidos [16-21]. Estes trabalhos forneceram informações sobre o comportamento frente à corrosão de ligas binárias sinterizadas, Fe/Ni, Fe/C, Fe/Si, Fe/Mo e Fe/Mn, onde observou-se que a resistência à corrosão aumenta da direita para esquerda, com o ferro puro a direita de todas as ligas [18]. Borges e colaboradores [16] verificaram que a presença de poros influi na formação da camada de nitreto, causando falhas na mesma, afetando a resistência à corrosão em meio KNO_3 1,25M e provocando a formação de células galvânicas entre a camada nitretada e o substrato. Resultados eletroquímicos e metalográficos mostraram que tempos menores de sinterização para as ligas Fe-Si e Fe-Mo provocam uma heterogeneidade nas amostras o que implica, durante a nitretação por plasma das mesmas, descontinuidades na camada, o que, por sua vez, resulta numa diminuição da resistência à corrosão [17]. Boblitz e colaboradores [20] confirmaram que a presença de Ni e/ou Mo como elemento de liga em amostras de Fe puro

sinterizado, melhora a resistência à corrosão em meio KNO_3 1,25M. Pereira e colaboradores [21] verificaram que utilizando diferentes elementos de liga (Ni, Mo, Mn, Si, e C), no aço sinterizado, acarreta em diferentes microestruturas e influência na sua performance frente a corrosão.

O trabalho realizado por Chyou [22] sobre o aço 4140 nitretado, mostrou, através de ensaios eletroquímicos, em solução de NaCl 5%, que o nitrogênio e o cromo (elemento de liga), têm uma ação positiva no aumento a resistência à corrosão. Em outro trabalho Chyou [23] estudou a influência do nitrogênio no aço 4140 nitretado por plasma, mostrou que os átomos de nitrogênio na camada nitretada podem ser eletroquimicamente reduzidos a NH_4^+ , favorecendo a dissolução anódica do aço 4140 em pH= 4, numa solução de NaCl 5%. Verificou também que a nitretação causa uma redução na densidade de corrente anódica, indicando que os nitretos impedem a dissolução anódica do aço 4140. Observou, por outro lado, que o aumento na concentração de cromo e nitrogênio nos sítio ativos acarreta também uma inibição na dissolução anódica do aço.

Fontana [1] analisou a influência dos parâmetros de nitretação, tempo, atmosfera e temperatura na formação da camada nitretada sobre o aço 1020. Verificou a formação de dois tipos de camada, a camada ϵ , rica em nitrogênio (Fe_{2-3}N) e a camada γ' pobre em nitrogênio (Fe_4N), podendo variar a predominância de uma camada sobre a outra em função dos parâmetros utilizados durante a nitretação.

Borges e colaboradores [24], fizeram um estudo da influência da atmosfera de nitretação por plasma na resistência à corrosão. Onde o objetivo era avaliar a influência do tipo de camada nitretada, formada sobre o aço 1020 e aço sinterizado MPIF F-0000, na resistência à corrosão em meio KNO_3 1,25M. Conclui-se que maiores concentrações de nitrogênio na atmosfera nitretante, 80% N_2 - 20% H_2 , aumentam a quantidade de nitrogênio presente na camada nitretada, aumentando significativamente a resistência à corrosão.

Outra parte dos objetivos deste estudo é avaliar a estabilidade frente à corrosão eletroquímica de filmes de titânio depositados via “magnetron sputtering” sobre amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas. Também neste campo, pouquíssimos trabalhos têm sido efetuados [10,25-27].

A literatura pertinente [25-29,35-37] atribui elevada resistência à corrosão do titânio à formação de uma camada superficial de óxido bastante estável, formada com o metal ao entrar em contato com ar.

Bilac e colaboradores [10] estudaram a influência de filmes metálicos, de aço inox, incoel e alumínio depositados via “magnetron sputtering” em aços ABNT 4340 e 1020 na resistência à corrosão em meios NaCl 3% e KNO₃ 1,25M . Concluiu que é possível aumentar a resistência à corrosão de aços pela deposição de filmes de metais mais nobres usando a técnica “magnetron sputtering”. Ficou constatado que a resistência à corrosão depende basicamente do material depositado e da espessura do filme.

Capítulo 3

*Técnicas de deposição de
nitretos e titânio empregadas
neste estudo*

3.1. Descargas Elétricas

Uma descarga elétrica é caracterizada por um mecanismo de passagem de corrente elétrica através de um gás. O meio clássico de realizar uma descarga é a aplicação de uma tensão contínua entre dois eletrodos contidos em um tubo com gás.

A tensão aplicada produz um gás ionizado, também denominado plasma pouco ionizado, composto por elétrons, íons e ainda partículas neutras, que se encontram frequentemente em estados excitados. Em função da relação tensão aplicada e corrente gerada, são estabelecidos vários regimes de descargas, como mostrado na figura 3.1. A região utilizada em processos de tratamento superficial por plasma é a região de descarga luminescente anormal, onde a corrente cresce com o potencial. Esta região é utilizada por ter maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme [38]. Nesta região podemos controlar melhor a temperatura do tratamento, pois a temperatura é função da corrente e, portanto, da tensão aplicada. Aumentando-se a tensão, aumenta-se a corrente da descarga, o que implica num aumento no número de colisões das partículas presentes no plasma com a amostra, resultando no aumento da temperatura da amostra.

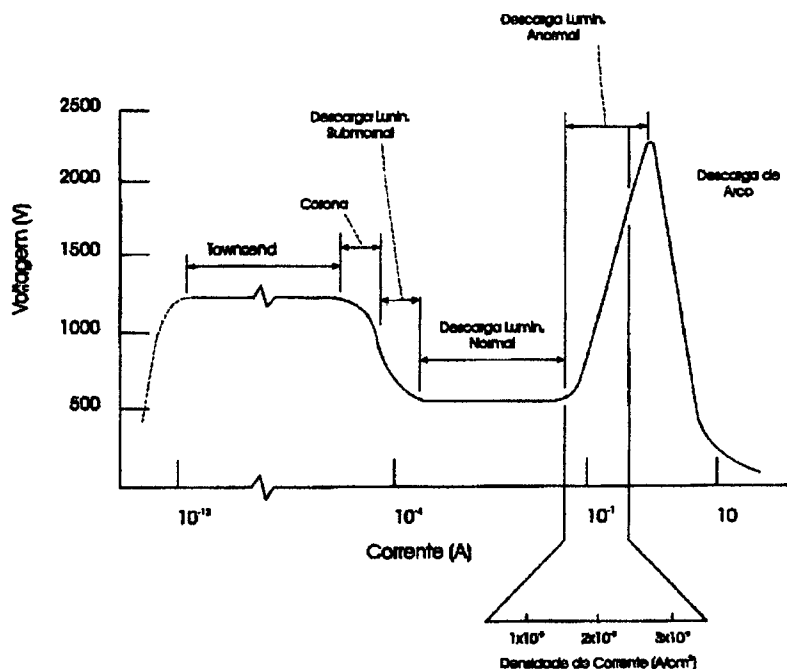


Figura 3.1 : Características tensão-corrente de diferentes tipos de descarga

3.1.1. Potencial do Plasma

A variação do potencial do plasma entre o cátodo e o ânodo numa descarga de corrente contínua luminescente anormal está representada na figura 3.2. Na região central o plasma é uma mistura quase neutra de íons e elétrons e partículas neutras. Esta região corresponde a **região luminescente** e tem potencial E_p (potencial do plasma) que é da ordem de 10 V em relação ao ânodo (geralmente aterrado). Próximo ao cátodo e ao ânodo a intensidade do campo elétrico é maior. Estas regiões são conhecidas respectivamente como **bainha catódica** e **bainha anódica**. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo, é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha catódica, o potencial é da ordem de E_p até o potencial negativo do cátodo (E), dado pela fonte[38]. Por exemplo: se a tensão média aplicada na fonte for de 500 V, a diferença de potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V.

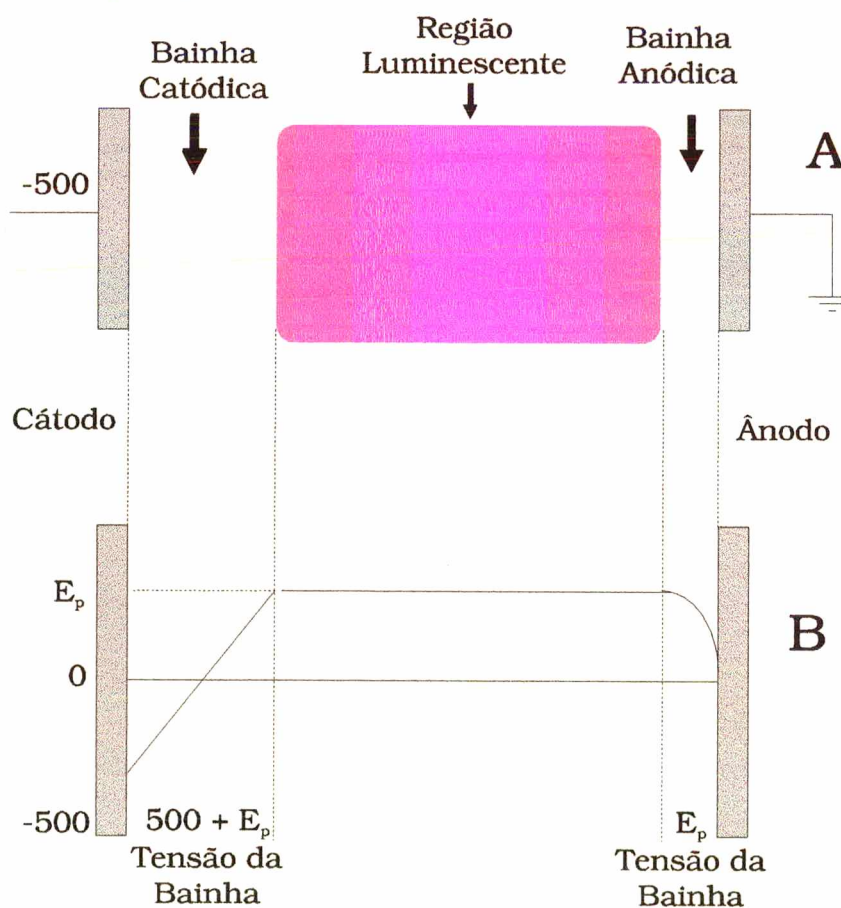
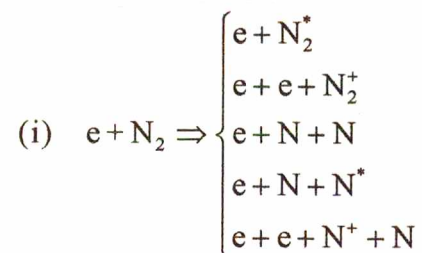


Figura 3.2. - A e B: Regiões de uma descarga (A) em função da distribuição do potencial numa descarga (B) (reproduzido de [15]).

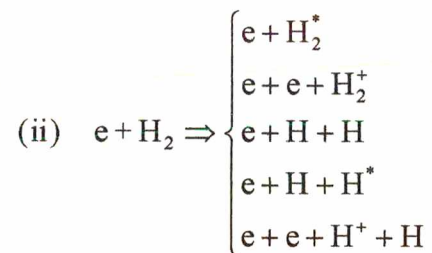
3.2. Nitretação

A nitretação é produzida pela incorporação de nitrogênio no material. A nitretação por plasma, como é denominada, é processado por descarga de uma mistura gasosa, N_2+H_2 , entre dois eletrodos. Nesta descarga, a colisão de elétrons energéticos com moléculas da mistura gasosa pode provocar dissociação, excitação e ionização, formando espécies [38,39], capazes de reagir com o substrato. No processo de nitretação por plasma o hidrogênio tem como função principal aumentar de formação de espécies reativas.

As principais reações de ionização, excitação e dissociação são:



e reações análogas para o hidrogênio,



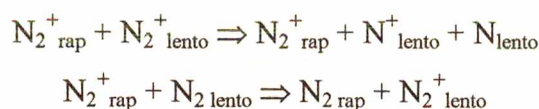
A partir da recombinação dos produtos gerados nas reações principais, temos a formação de radicais do tipo N_iH_j e íons $N_iH_j^+$ [40]. O fluxo de espécies reativas provenientes da região luminescente interagindo quimicamente com o substrato proporciona a formação de nitretos na superfície. Como o cátodo (amostra) é aquecido pelo bombardeamento de íons e das moléculas rápidas [38], o nitrogênio por difusão forma uma camada que pode ser constituída das fases ϵ , γ' ou ainda agulhas de nitretos dispersas no ferro α . Esta hipótese é também adotada por outros autores [41], sendo que além dos radicais N_iH_j e íons $N_iH_j^+$, contribuem também para a nitretação as espécies excitadas (N_2^*) e os átomos (N).

Uma outra hipótese para explicar o processo de nitretação é a adsorção de espécies reativas formadas no plasma na superfície metálica da amostra [41].

Outra hipótese é a proposta por Kolbel [42]. Ele propõe um mecanismo onde os átomos de Fe pulverizados da amostra combinam-se com o nitrogênio ativo no plasma,

formando os compostos FeN ou Fe₂N, que são retroespalhados e condensam na superfície da amostra. O composto FeN ou Fe₂N condensado na superfície da amostra é metaestável para temperaturas de 350 a 600°C, decompondo-se e liberando nitrogênio atômico, que por difusão na estrutura cristalina do ferro, forma fases com menor teor de nitrogênio; fase ε (Fe₂₋₃N) e γ' (Fe₄N).

Michel e colaboradores [54] mostram a importância da região da bainha catódica no mecanismo de nitretação iônica. Estes estudos mostraram a formação das seguintes reações nesta região:



3.2.1. Características das fases ε e γ'

A nitretação forma duas camadas, uma mais extensa conhecida por camada branca e, logo abaixo desta, a camada de difusão.

A camada branca é constituída por duas fases, ε (Fe₂₋₃N) e γ' (Fe₄N). A fase ε se caracteriza por um arranjo hexagonal compacto dos átomos de ferro. Os átomos de nitrogênio ocupam sítios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo *c*. A fase ε pode ter sua composição variando entre Fe₂N e Fe₃N. A fase γ' possui uma estrutura cúbica de face centrada, com um átomo de nitrogênio no centro da célula.

A fase ε (Fe₂N) é estável até 420°C. A partir desta temperatura o nitrogênio é eliminado e esta fase caminha para a fase (ε - Fe₃N). Acima de 580°C, esta fase transforma-se totalmente em γ' (Fe₄N) mais N₂ [43]. A camada de difusão é caracterizada pelo perfil de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma.

3.3. Deposição de filmes metálicos

A deposição de filmes metálicos é um outro tratamento superficial que pode ser feito via plasma, explorando um dos fenômenos que ocorrem na superfície do cátodo: o fenômeno de pulverização catódica (sputtering).

3.3.1. Sputtering

O fenômeno de sputtering foi primeiramente observado no século passado por vários pesquisadores[44,45] e sua utilização inicial como processo de deposição de filmes foi em 1877 [46]. O fenômeno pode ser caracterizado da seguinte forma: um íon no plasma é acelerado pelo campo elétrico em direção ao cátodo, que consiste de uma superfície sólida denominada alvo. Dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, um ou mais fenômenos podem ocorrer [46], mas o fenômeno de nosso interesse é aquele no qual o íon pode provocar uma colisão em cadeia dos átomos do alvo e, possivelmente, ejetar alguns desses átomos. Este processo de ejeção é o fenômeno de “sputtering”.

Através do fenômeno “sputtering”, os átomos ejetados do alvo condensam no substrato, colocado na frente do alvo, formando um filme metálico. Este processo apresenta algumas vantagens[8]. Por exemplo:

1. possibilita a deposição de filmes sobre praticamente qualquer material, mesmo os isolantes e/ou refratários;
2. é uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos), com a conservação da estequiometria;
3. proporciona boa aderência dos filmes depositados com até 15 μm de espessura. Filmes com espessura maiores do que 15 μm possuem muitas tensões internas que prejudicam sua aderência;
4. os filmes apresentam alta densidade, próxima à densidade do alvo.

3.3.2. Deposição de filmes metálicos via “magnetron sputtering”

Existem vários tipos de “sputtering”, entre eles o “sputtering convencional” e o “magnetron sputtering”. Em nosso laboratório foi desenvolvido um reator de deposição de filmes metálicos utilizando o sistema de “magnetron sputtering” [8].

O sistema “magnetron sputtering” consiste em uma descarga em gases (plasma), onde o cátodo é o alvo, a parede do reator o ânodo e o substrato se encontra num potencial flutuante ou negativamente polarizado (figura 3.3.). Para a deposição de filmes metálicos via “magnetron” é feita uma descarga em argônio, pois ele apresenta uma massa molecular

bastante elevada, além de ser inerte ao sistema e não reagir com o filme, favorecendo o processo de “sputtering”. Átomos do gás são acelerados em direção ao alvo, chocando-se contra o mesmo e ejetando átomos do material do qual é feito o alvo, em direção ao substrato que encontra-se logo a frente.

As características do filme metálico (espessura, estrutura, etc,...) formado no substrato, dependem de vários parâmetros do sistema: tensão no magnetron, tensão de polarização das amostras, temperatura de aquecimento das amostras, pressão no reator, fluxo de gás, etc... [8].

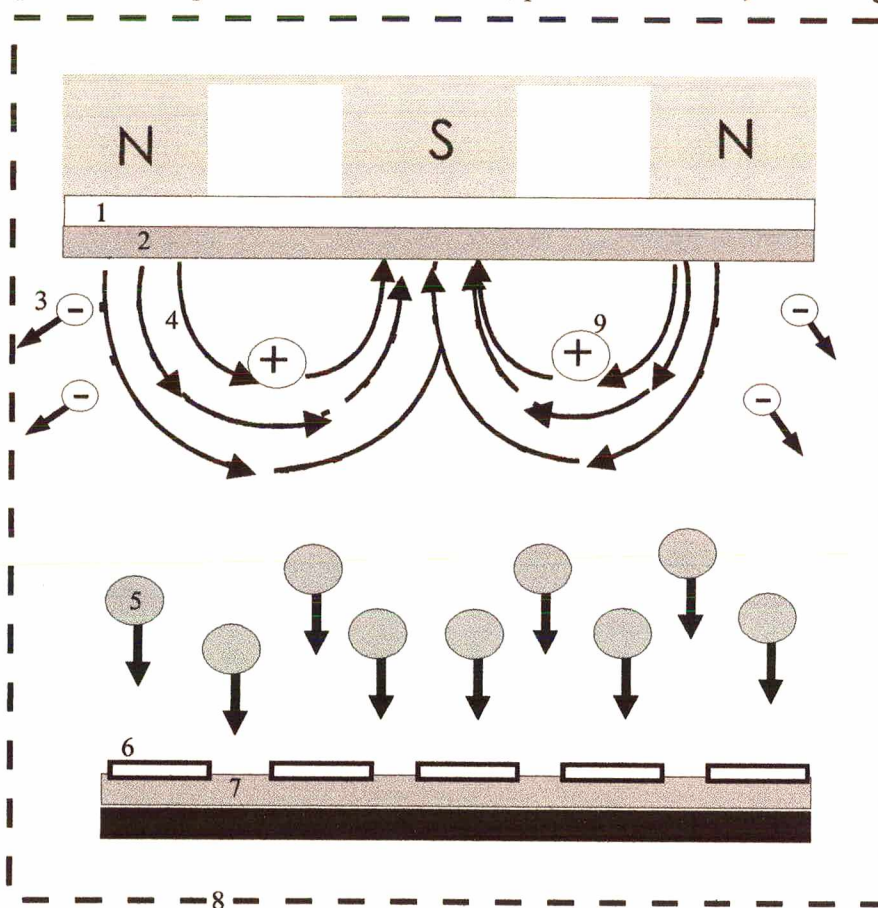


Figura 3.3. - Dispositivo “magnetron sputtering”

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1. cátodo | 8. ânodo - câmara de vácuo aterrado |
| 2. alvo | 9. íons de argônio |
| 3. elétrons | |
| 4. linhas de campo magnético | |
| 5. átomos ejetados do alvo | |
| 6. substrato | |
| 7. porta substrato | |

Capítulo 4

Conceitos em corrosão e linha de trabalho

4.1. Os diferentes pontos de vista do conceito de corrosão

Sempre que se tenta definir corrosão surge uma certa dificuldade, pois para muitos a corrosão só ocorre em metais, e a definem como:

“a corrosão é o processo inverso da metalurgia extrativa, em que o metal retorna ao seu estado original, ou seja, ao minério do qual foi extraído.” [30-34]

Atualmente sabe-se que a corrosão não é privilégio ou desgraça exclusiva dos metais. Outros materiais como a madeira e plásticos também sofrem processo de corrosão [35]. Em função disto pode-se definir a corrosão como:

“a corrosão é a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra.” [30-34]

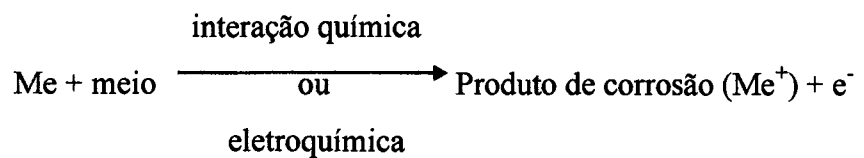
Também não é completamente verdadeiro que a corrosão é um processo destrutivo, ou que se deseja evitar. Há casos em que a corrosão é um processo que protege o material. É o caso de certos metais, como alumínio, titânio e aço inoxidável, que reagem com o meio formando um filme de óxido uniforme e protetor, impedindo a continuidade da reação com o meio. Há outros casos em que a corrosão é desejável, como por exemplo o sistema de proteção catódica, em que a interação de um metal menos nobre (ânodo de sacrifício), com o meio é utilizada propositadamente para proteger estruturas feitas com outros metais mais nobres.

Sendo assim, uma melhor definição será obtida, substituindo-se o conceito de destruição da definição anterior por transformação, qual seja:

“a corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” [30-34]

Como neste trabalho o objetivo é estudar o processo de corrosão em materiais metálicos, é interessante definir a corrosão metálica como:

“a corrosão metálica é a transformação de um metal em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com meio em que se encontra” [30-34]



4.2. Linha de Trabalho

Quando se estuda corrosão e que verifica-se que ela pode ocorrer sob diferentes formas o conhecimento das mesmas é muito importante. Saber caracterizar o tipo de corrosão, auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. As formas de corrosão são [35-36]:

- uniforme;
- galvânica;
- por placas;
- alveolar;
- puntiforme;
- intergranular (ou intercrystalina);
- intragranular (ou transgranular ou transcrystalina)
- filiforme;
- por esfoliação.

Como pode-se perceber, as formas de corrosão são muitas. Neste trabalho, um dos objetivos é avaliar a eficiência no combate a corrosão uniforme oferecida por revestimentos inorgânicos a base de nitretos e Ti.

4.3. Meios de inibir à corrosão

Quando a corrosão não é desejável, pode-se combatê-lo empregando uma das seguintes formas [30-34]:

1. modificar o metal (ou liga), substituindo-o por um outro que não reaja com o meio ou que reaja com velocidade de reação desprezível;
2. modificar o meio, condicionando-o, por exemplo, com controle de pH, gases dissolvidos e adição de inibidores;
3. fornecer energia ao sistema: nos processos de corrosão espontânea, o sistema metal/meio perde energia. Pode-se interromper esta interação fornecendo energia ao sistema. É o caso da proteção catódica;
4. interpor uma barreira entre o metal e o meio: para diminuir ou evitar a interação metal/meio é possível isolar ambos através da interposição de barreiras, tais como, revestimentos orgânicos (tintas, óleos, etc...) ou inorgânicos.

Neste trabalho optou-se por empregar o último método de proteção como frisado anteriormente, o objetivo é obter camadas de nitretos (obtidas via nitretação por plasma) e depósitos de Ti (obtidos via “magnetron sputtering”) que atuem como barreiras e diminuam, assim, o processo de corrosão da liga Fe-1,5% Mo sinterizada.

Capítulo 5

Procedimiento experimental

5.1. Sinterização

As amostras utilizadas neste trabalho foram confeccionadas via metalurgia do pó de acordo com a literatura [48,49] e ainda de acordo com trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório[2,18,20, 21].

Os elementos de liga mais usados na produção de aços sinterizados são, em ordem de importância: C, Cu, Ni, Mo, Cr, Mn, P e Sn [50]. Os critérios utilizados para a escolha destes elementos como elemento de liga são: não possuir elevada afinidade pelo oxigênio, possuir boa compressibilidade e desgastar o mínimo possível a matriz de compactação e não apresentar dificuldades na homogeneização requerida para a aplicação da peça.

O Cu causa arredondamento dos poros devido à presença de fase líquida e evita o encolhimento durante a sinterização, de maneira a manter as dimensões iniciais da peça. O Ni e o Mo, junto com o Cu, Cr e Mn, aumentam a resistência do sinterizado e, junto com o C, melhoram bastante a temperabilidade. O P é bastante utilizado na M/P para aplicações magnéticas “soft”, além de ser muito eficiente durante a sinterização devido a formação de fase líquida. Além disso acelera a cinética de sinterização por ser um estabilizador da fase α do Fe, onde o coeficiente de difusão é maior [2].

O Mo, em particular, foi utilizado como elemento de liga por apresentar uma boa resistência à corrosão, além de ser um elemento estabilizante da fase α , endurecendo a ferrita pela precipitação e por ser um elemento que responde muito bem aos tratamentos termoquímicos na formação de camadas superficiais além de melhorar as propriedades mecânicas e a temperabilidade do aço [2].

A amostra preparada é a base de Fe utilizando como elemento de liga o molibdênio. Para obter a liga, misturou-se pó de Fe puro com um pó pré-ligado na composição de Fe-57%Mo, numa proporção que resultasse na composição final de Fe-1,5%Mo.

5.1.1. Parâmetros de confecção das amostras

As amostras foram produzidas de acordo com o seguinte roteiro:

1. composição para mistura (percentual em peso) : 0,8% estearato de Zn + 1,5% Mo + 97,7%Fe;
2. pressão de compactação: 600 MPa;
3. dewaxing¹: 30 minutos à 550°C em fluxo de H₂;
4. tempo de sinterização: 120 minutos;
5. temperatura de sinterização: 1250°C;
6. atmosfera de sinterização: fluxo de H₂ ultra-puro.

Convém salientar que nenhum tipo de polimento foi feito nas amostras, antes ou depois de qualquer tratamento. O polimento poderia mascarar poros e a nível industrial pode ser caracterizado como um processo de usinagem, o que em termos de custos de produção tornaria o material sinterizado mais caro.

5.2. Limpeza das amostras

Antes de cada tratamento superficial as amostras foram limpas em éter de petróleo a quente por dois minutos. Esta limpeza é feita para garantir que graxa, óleo ou qualquer tipo de resíduo seja eliminado neste processo. Em casos críticos, empregou-se também a limpeza com ultra-som por 10 minutos.

5.3. Nitretação

Nesta seção apresentaremos um esquema do sistema utilizado no processo de nitretação.

¹ É uma etapa da sinterização que retira o lubrificante sólido utilizado durante a compactação das amostras.

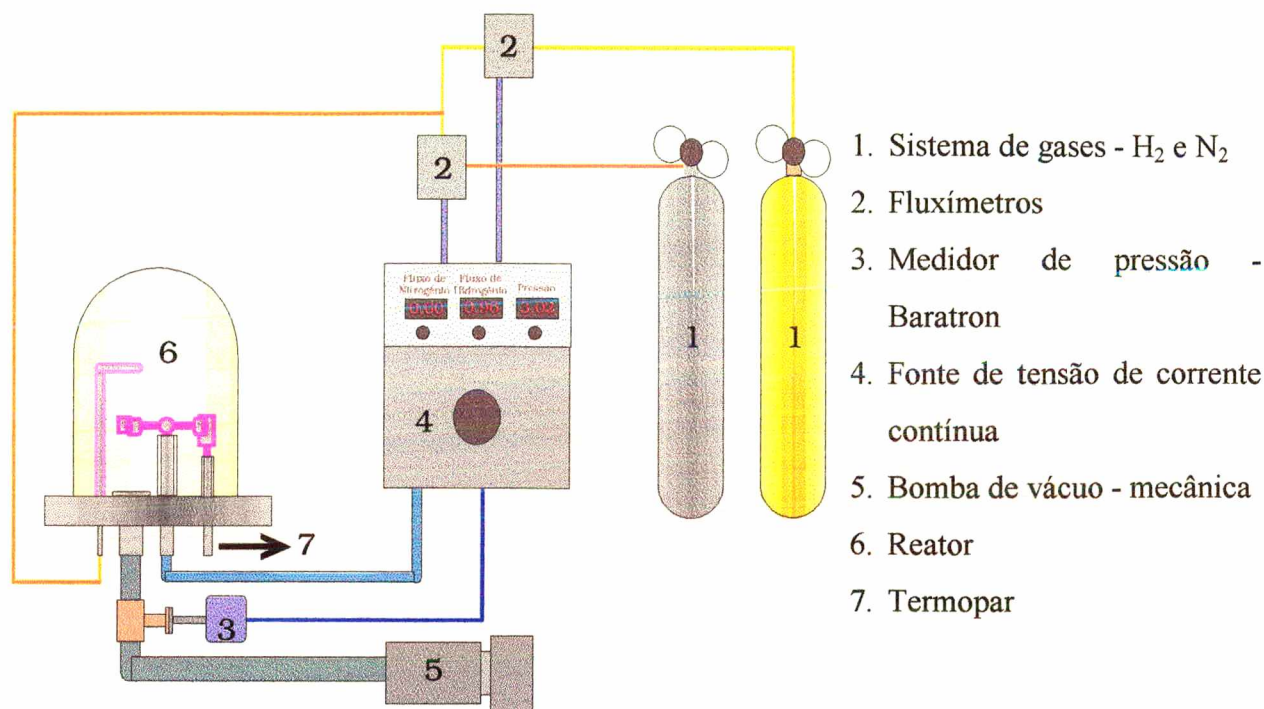


Figura 5.1: Esquema do reator de nitretação.

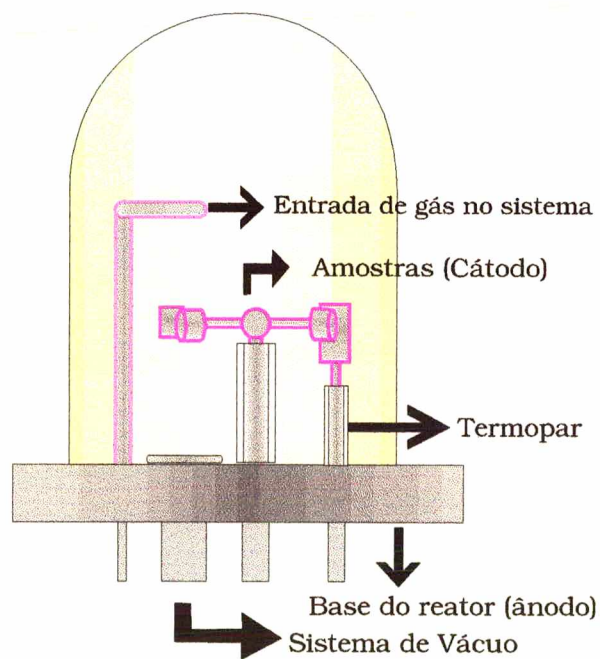


Figura 5.2.: Reator

Antes de iniciar a limpeza das amostras para em seguida dar seqüência à nitretação, a pressão no reator é reduzida até 1,3 Pa com auxílio de uma bomba mecânica

Edwards, ligada ao reator (figura 5.1 e 5.2). Verificada a inexistência de vazamentos no reator inicia-se processo de limpeza das amostras de acordo, com os parâmetros determinados. A limpeza consiste em provocar uma descarga elétrica (plasma), aplicando-se um potencial negativo nas amostras em relação ao reator que se encontra aterrado. Este processo é chamado descarga de limpeza.

Finalizada a limpeza tem início o processo de nitretação. O processo de nitretação consiste inicialmente num ajuste, através de fluxímetros Edwards, da composição da mistura gasosa que vai para o reator (figura 5.2). Determinada a composição da mistura gasosa em fluxo pelo reator e a pressão no interior do mesmo, é aplicada uma tensão, fornecida pela fonte de tensão, nas amostras (cátodo), em relação a base do reator (ânodo) que se encontra aterrada. A temperatura de nitretação é função da tensão aplicada nas amostras (ver seção 3.1). Terminada a nitretação a tensão nas amostras é desligada e um fluxo de H_2 é utilizado para auxiliar no resfriamento das amostras. O uso do H_2 serve para garantir que não haja formação de óxidos nas amostras durante o resfriamento.

5.3.1. Parâmetros de Nitretação

Antes de realizar o processo de nitretação é feita uma descarga de limpeza nas amostras, com os seguintes parâmetros:

1. fluxo de H_2 : $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
2. pressão no reator : 134 Pa
3. tempo de limpeza : 15 minutos
4. tensão aplicada: 400 V

Terminada a limpeza, tem início a nitretação com os seguintes parâmetros:

1. fluxo total de gás: $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
2. mistura gasosa: 20% H_2 + 80% N_2
3. pressão no reator: 400 Pa
4. tempo de nitretação: 120 minutos (após atingir a temperatura de nitretação previamente definida)

5. tensão aplicada: 380 a 500 V
6. temperatura de nitretação: previamente definida
7. resfriamento das amostras: em fluxo de H₂, até atingir 30°C.

5.3.1.1. Temperatura de nitretação

A temperatura de nitretação foi o único parâmetro variável neste tratamento. O objetivo de variar a temperatura foi obter camadas de nitretos com composições diferentes. As temperaturas utilizadas foram de 500, 540, 560 e 580°C. As temperaturas de nitretação foram determinados em função de resultados prévios encontrados na dissertação de Fontana [1]. Sendo que a 500°C ‘e preferencialmente encontrado a fase ε e a 580°C a fase γ’.

5.4. Reator de deposição de Ti

Nesta seção apresentaremos um esquema do sistema utilizado para a deposição de filmes finos de Ti (figura 5.3), do reator de deposição (figura 5.4) e uma simulação do funcionamento do “magnetron sputtering” (figura 5.5).

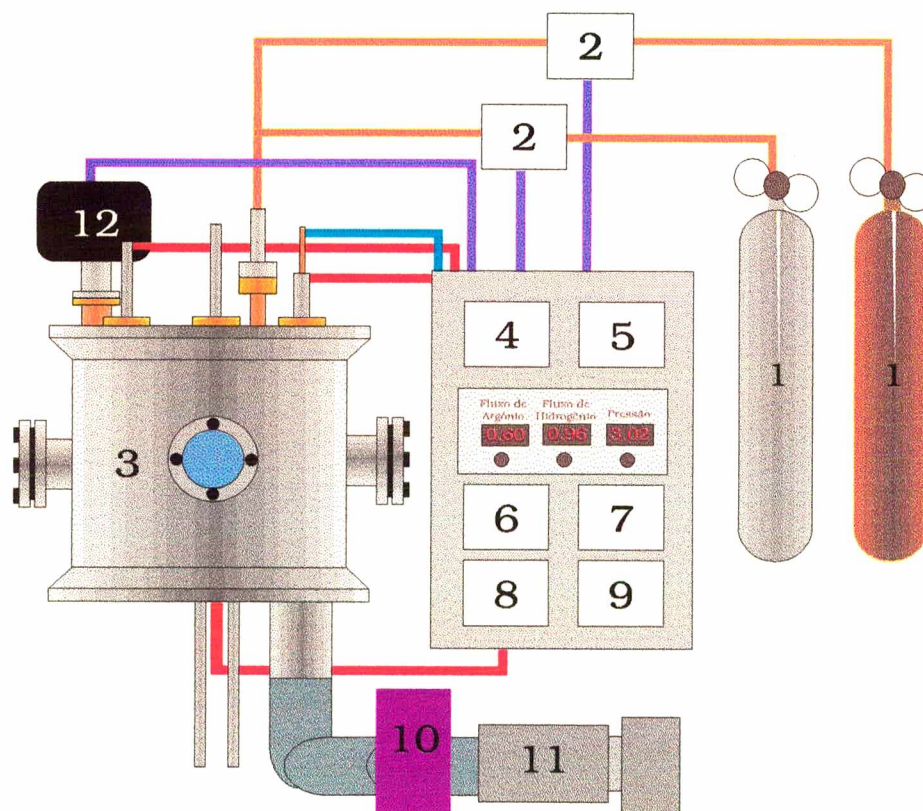
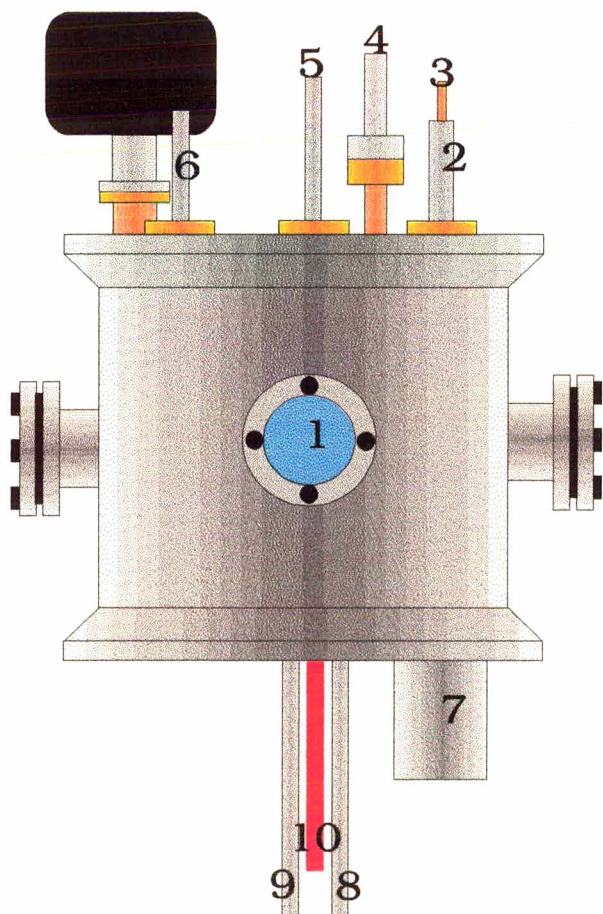


Figura 5.3.- Esquema do reator de depósitos de filmes finos

1. Sistema de gases - N_2 e Ar
2. Fluxímetros
3. Reator de deposição
4. Controle da lâmpada de aquecimento das amostras
5. Osciloscópio
6. Tensão para descarga de limpeza das amostras
7. Termopar
8. Tensão do "magnetron"
9. Tensão de polarização das amostras
10. Bomba difusora
11. Bomba mecânica
12. Baratron



1. Janela de inspeção
2. Suporte e contato elétrico com as amostras
3. Termopar (ligado às amostras)
4. Entrada de gases no sistema
5. Anteparo (utilizado para isolar as amostras do magnetron, durante o processo de limpeza do magnetron)
6. Suporte e contato elétrico com a lâmpada
7. Saída para o sistema de vácuo
8. Entrada de água (refrigeração do magnetron)
9. Saída de água
10. Entrada de tensão do "magnetron"

Figura 5.4.- Reator

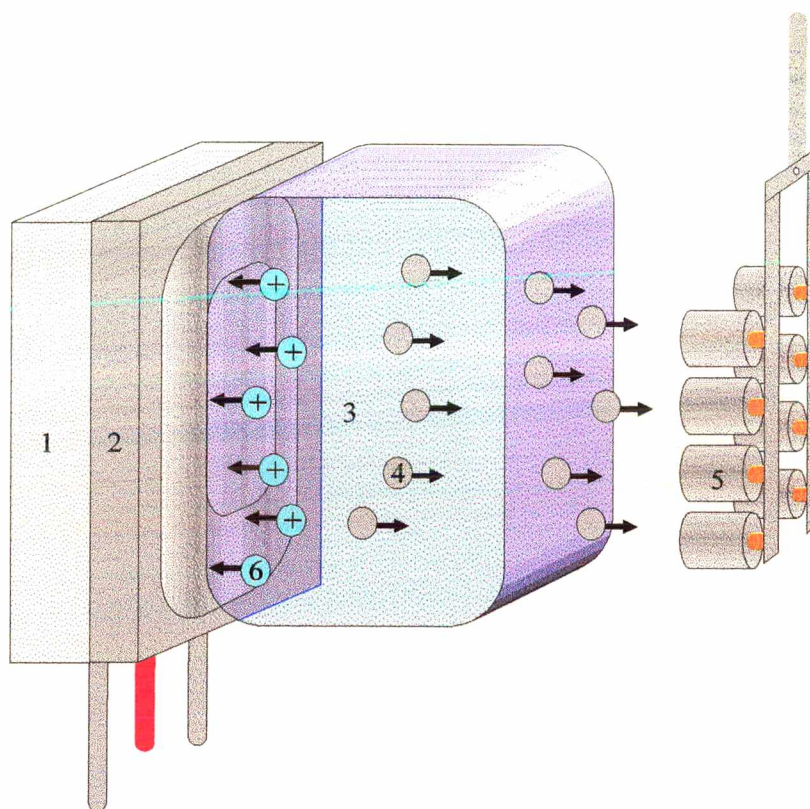


Figura 5.5.: Descarga no "magnetron" - "magnetron" (1), alvo de Ti (2), descarga (3), átomos do alvo (4), amostras de Fe-1,5%Mo sinterizado (5) e íons de argônio (6).

Fixadas as amostras a serem recobertas com Ti no suporte (figura 5.5), o reator é fechado (figura 5.4), é feito um pré-vácuo com uma bomba mecânica para em seguida ligar a bomba difusora, levando o reator a uma pressão de $1,3 \times 10^{-5}$ Pa. Verificada a inexistência de vazamento no reator tem início o processo de limpeza das amostras. A bomba difusora é isolada do reator, funcionando somente a bomba mecânica. Uma mistura gasosa de N_2 e Ar em fluxo é enviada ao reator, aplica-se simultaneamente uma tensão nas amostras ocorrendo a descarga de limpeza. É o mesmo processo utilizado para a limpeza das amostras na nitretação, que serve para complementar a limpeza feita anteriormente com éter de petróleo, objetivando retirar possíveis óxidos existentes na superfície das amostras. Diferente do processo de nitretação, que utiliza H_2 na descarga de limpeza das amostras, no sistema de deposição de filmes de Ti usa-se N_2 , porque o H_2 causa fragilização do alvo de Ti. O processo de limpeza das amostras é feito de acordo com parâmetros pré-determinados.

Feita a limpeza das amostras tem início o processo de deposição do filme de Ti. A bomba difusora é novamente ligada ao sistema levando-o a uma pressão de $1,3 \times 10^{-5}$ Pa. Por

meio de um fluxímetro é enviado um fluxo de Ar ao reator. Definida a pressão e o fluxo de Ar, as amostras são aquecidas por meio de uma lâmpada de 1000W, dentro do reator, até uma temperatura definida. Em seguida é aplicada uma tensão de polarização e, logo após uma tensão no “magnetron”, que já se encontra refrigerado com água corrente. Como o “magnetron” aquece muito durante o processo de deposição, a refrigeração serve para manter as propriedades dos ímãs que encontram-se no seu interior. Aplicada a tensão no “magnetron” para o processo de deposição, inicia-se a cronometragem do tempo de deposição previamente definido (figura 5.5). Terminada a deposição, um fluxo de N₂ garante o resfriamento das amostras sem a formação de óxidos.

5.4.1. Parâmetros de deposição de filmes de titânio

Antes de começar o processo de deposição é feita uma descarga de limpeza nas amostras, com os seguintes parâmetros:

1. fluxo total do gás: $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
2. mistura gasosa: 50%N₂ + 50%Ar
3. pressão no reator: 0,4 Pa
4. tempo de limpeza: 10 minutos
5. temperatura das amostras: 250 a 300°C
6. tensão aplicada: 400 V

Os parâmetros de deposição foram fixados de acordo com estudos feitos sobre deposição de filmes de Ti desenvolvidos por Fontana [8].

1. fluxo de Argônio: $0,66 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
2. pressão no reator: 0,4 Pa
3. temperatura das amostras: 300°C
4. corrente : 1,5 a 2,0 A
5. tensão aplicada no magnetron: 450 a 500 V
6. tensão de polarização das amostras: -100 V
7. tempo de deposição: previamente definido

8. resfriamento das amostras: em fluxo de Ar até atingir 30°C

5.4.1.1. Tempo de deposição do filme de Ti

O tempo de deposição foi o único parâmetro variável no processo. Tempos maiores de deposição implicam em filmes de Ti mais espessos. O objetivo é avaliar a influência da espessura do filme na resistência à corrosão. Os tempos utilizados foram: 20, 30 e 60 minutos. Não foi usado nenhum critério para a escolha dos tempo. O objetivo é simplesmente ter espessuras de filmes diferentes.

5.5. Eletroquímica

Nesta seção serão apresentados os métodos empregados para a determinação dos parâmetros de corrosão, bem como as condições em que conduzidos os ensaios eletroquímicos.

5.5.1. Métodos para determinação dos parâmetros de corrosão

A análise dos resultados advindos dos ensaios será feita com o auxílio dos programa de computador fornecido pela EG&G-PARC “SoftCorr Corrosion Measurement Software model 252/352” [51], que oferece três métodos para a determinação dos parâmetros de corrosão. Estes métodos permitirão caracterizar o sistema eletroquímico no que diz respeito à sua tendência à dissolução ativa ou à formação do filme passivante em regime de circuito aberto, além de permitir a localização, através das curvas de polarização potenciodinâmica, da região de potenciais onde ocorre a dissolução ativa, a região de transição ativa-passiva, a de passivação e a de transpassivação das ligas estudadas, como pode ser observado através da curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa da figura 5.6. Em cada método o programa faz um tratamento matemático diferente dos dados adquiridos durante o ensaio.

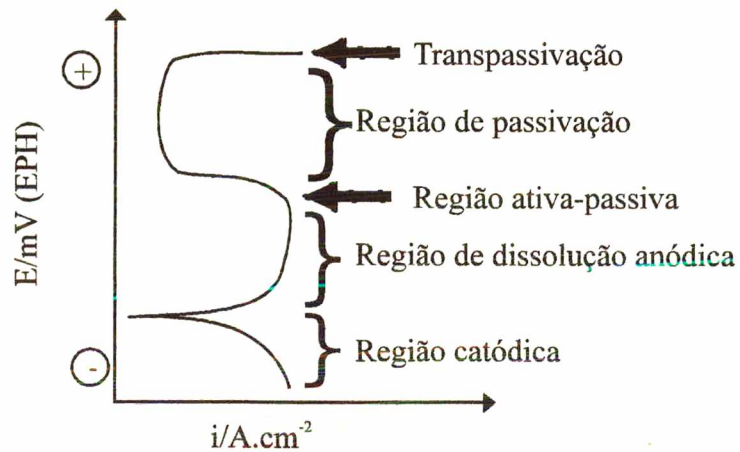


Figura 5.6.: Curva de Polarização Potenciodinâmica ilustrativa [36].

O objetivo de cada método é determinar a taxa de corrosão (TC), que é calculada através da seguinte expressão;

$$TC = 3,268 \times 10^3 \cdot \frac{EW}{d} \cdot \frac{I_{corr}}{A} \quad (1)$$

TC ⇒ taxa de corrosão ⇒ mm/ano

EW ⇒ peso equivalente ⇒ g

d ⇒ densidade ⇒ g.cm⁻³

I_{corr} ⇒ corrente de corrosão ⇒ A

A ⇒ área geométrica do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito ⇒ cm²

O EW (peso do equivalente grama do metal sofrendo corrosão) é determinado através da expressão 2:

$$EW = N_{EQ}^{-1} = \left(\sum \frac{f_i n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad (2)$$

f ⇒ fração molar

n ⇒ número de oxidação

a ⇒ peso atômico ⇒ g

Os parâmetros EW, d e A são pré-definidos, restando calcular I_{corr} para determinar TC. I_{corr} é calculado através da seguinte expressão:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot I_{\text{corr}}} \quad (3)$$

Reescrevendo;

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot R_p} \quad (4)$$

$R_p \Rightarrow$ resistência à polarização \Rightarrow kohm

$\beta_a \Rightarrow$ constante de Tafel \Rightarrow mV/dec

$\beta_c \Rightarrow$ constante de Tafel \Rightarrow mV/dec

$I_{\text{corr}} \Rightarrow$ corrente de corrosão \Rightarrow A

R_p é determinado através da curva de polarização potenciodinâmica como;

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (5)$$

$\Delta E \Rightarrow$ potencial \Rightarrow mV

$\Delta I \Rightarrow$ corrente \Rightarrow A

A diferença em cada método está em como determinar β_a e β_c , para poder determinar I_{corr} e conseqüentemente TC.

O primeiro método é o Rp Calc, que usa o método dos mínimos quadrados linear, que fixa valores para β_a e β_c em 100 mV.dec⁻¹. Com esses valores encontra-se I_{corr} (equação 4) e determina-se TC (equação 1).

O segundo método é o QuickCalc, que também utiliza o método dos mínimos quadrados linear. Mas diferentemente do RpCalc, ele não fixa valores para β_a e β_c . Eles são determinados através do ajuste da equação de Stern-Geary (equação 6 [51]) com os dados aquisitados pelo programa:

$$I(E) = I_{\text{corr}} \left[10^{\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_a}} - 10^{\frac{E_{\text{corr}} - E}{\beta_c}} \right] \Rightarrow \text{Eq. de Stern-Geary} \quad (6)$$

Uma vez que a equação 6 é ajustada, conforme mostra a figura 5.7., os valores de β_a e β_c são encontrados, E_{corr} e I_{corr} são determinados e conseqüentemente determina-se TC

(equação 1). Convém esclarecer o que o método define como potencial de corrosão E_{corr} , na verdade é o potencial quando a corrente é zero, $E(I=0)$. O E_{corr} é, na verdade, o potencial medido em regime de circuito aberto no ensaio E_{corr} x tempo. Na teoria, $E(I=0)$ e E_{corr} devem ter o mesmo valor, mas na pratica existe uma pequena diferença.

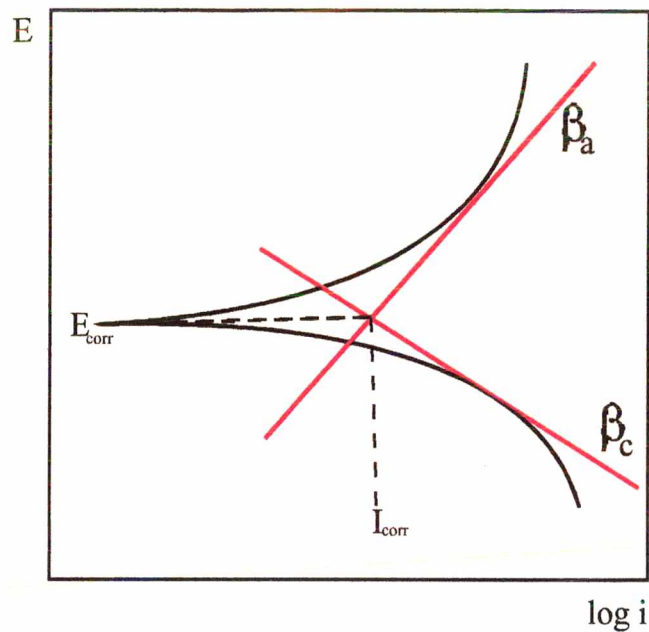


Figura 5.7.: Determinação de β_a , β_c , I_{corr} e E_{corr} pelo ajuste da equação de Stern-Geary com os dados da curva de polarização potenciodinâmica.

O terceiro método é o PARCalc, que utiliza o método dos mínimos quadrados não linear para ajustar a equação de Stern-Geary com os dados da curva de polarização potenciodinâmica.

Os três métodos apresentam um parâmetro que mostra o quão preciso são os resultados obtidos. No RpCalc é o fator de correlação, que deve ser o mais próximo de 1. No QuickCal e no PARCalc é o quiquadrado (χ^2), que deve ser o mais próximo de zero. Um valor igual a 100 ainda é aceitável.

Em função destes parâmetros de “precisão” nos cálculos de β_a e β_c , optamos por utilizar o método QuickCal pois o mesmo apresentou o melhor parâmetro de “precisão”.

5.5.2. Célula Eletroquímica

A seguir apresentaremos um esquema da célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos, assim como o suporte utilizado para as amostras.

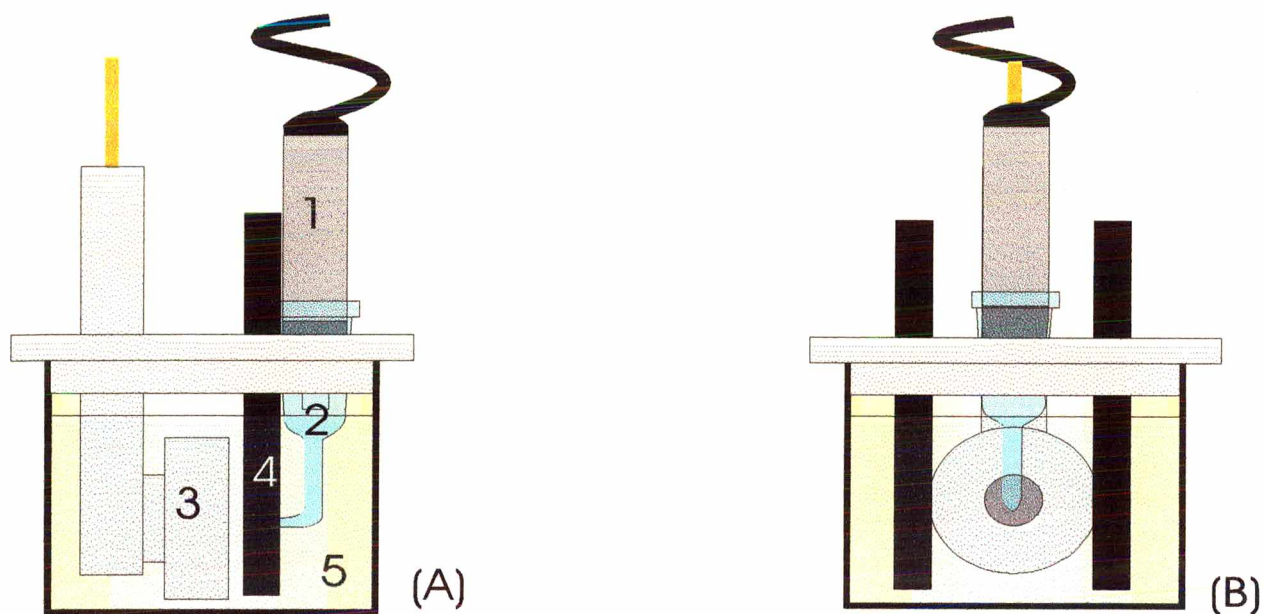


Figura 5.8. Célula eletroquímica - vista lateral (A), vista frontal (B)

1. Eletrodo de referência
2. Capilar de Luggin-Haber
3. Eletrodo de trabalho
4. Contra-eletródo
5. Solução de trabalho

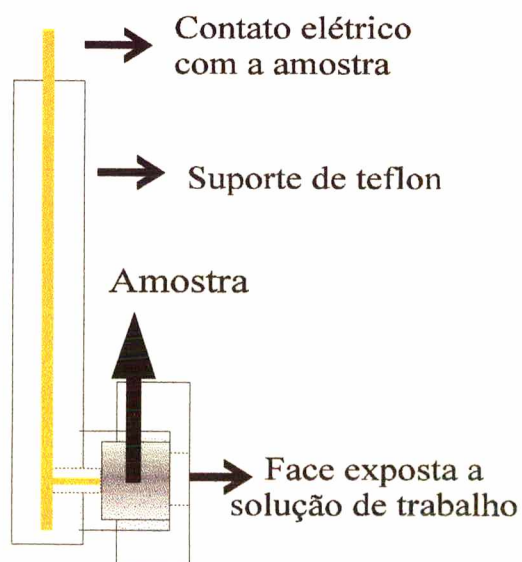


Figura 5.9 : Eletrodo de trabalho

Uma célula de três eletrodos (figuras 5.8A e B) foi confeccionada, praticamente toda em teflon, por ser um material inerte às soluções químicas utilizadas. É uma célula composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado, com um potencial de +242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Entre o eletrodo de referência e o de trabalho é utilizado um capilar de Luggin-Haber que serve para diminuir a resistência entre os dois eletrodos. O eletrodo de trabalho é a amostra a ser analisada eletroquimicamente. A amostra é fixada em um suporte de teflon (figura 5.9), sendo a área exposta de 0,28 cm². A face exposta à solução de trabalho representa a área geométrica da amostra e não a área real, que certamente é muito maior que a geométrica, em função dos poros existentes na superfície. O terceiro eletrodo é um eletrodo de grafite, que serve como fonte ou escoadouro de elétrons, auxiliando nas medições de corrente. Neste trabalho, todos os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio.

5.5.3. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram monitorados pelo sistema EG&G-PARC modelo 263A acoplado a um computador comercial com auxílio do programa EG&G-PARC “SoftCorr Corrosion Measurement Software Model 252/352” [51].

Utilizou-se como eletrólito de suporte soluções de Mg(NO₃)₂ 0,5 M. Com auxílio do pHmetro Orion modelo 720A, o pH da solução de trabalho foi ajustado em 7,0 através de adições sucessivas de NaOH 0,01 M. Todas as soluções foram preparadas a partir de produtos de alta pureza (“pro analysi”).

A água utilizada para preparar as soluções foi obtida se um sistema Milly Q (Millipore), que permite a desionização completa e a eliminação dos produtos orgânicos presentes na água.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um meio não desoxigenado e sempre a temperatura ambiente.

Os eletrodos de trabalho (amostra da liga Fe-1,5%Mo sinterizada e sinterizada contendo os depósitos inorgânicos de nitreto e titânio) não foram submetidos a nenhum tratamento superficial (polimento mecânico ou eletroquímico).

A aplicação das técnicas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmica obedecem à norma ASTM G5-78. A medida do potencial de corrosão teve a duração de 60

minutos. Em seguida, aplicava-se no eletrodo de trabalho, durante 2 minutos, um potencial situado dentro da região de potenciais onde ocorre o desprendimento do hidrogênio ($-400 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$), visando reduzir os eventuais óxidos formados durante a medida do E_{corr} . A etapa seguinte consistiu em obter as curvas de polarização potenciodinâmicas, a partir do potencial $-250 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$ até $1,6 \text{ V}$. A velocidade de varredura do potencial (vvp) foi sempre de $0,8 \text{ mV.s}^{-1}$. Os parâmetros de corrosão R_p , E_{corr} , $E(I=0)$, i_{corr} , β_a , β_c e taxa de corrosão foram obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Não foram feitos ensaios específicos para obter R_p , β_a e β_c separadamente.

5.6. Caracterização das amostras

Afim de caracterizar as amostras e as camadas provenientes dos tratamentos superficiais, nitretação e filme de Ti, foram utilizados os seguintes métodos, além dos ensaios eletroquímicos:

- análise superficial via microscópio eletrônico de varredura - Philips XL 30
- análise da estrutura das camadas por difratometria de raios-X - Philips X'PERT
- análise de composição química através da microsonda do microscópio eletrônico de varredura - Philips XL 30

Capítulo 6

Resultados e discussões

6.1. Amostras sinterizadas

6.1. Caracterização por MEV

As amostras de Fe-1,5%Mo após sinterização apresentaram uma densidade média de $7,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Um valor razoavelmente inferior ao valor teórico que é de $7,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Esta diferença entre o valor teórico e experimental, indica a presença de poros nas amostras. Estes poros são inerentes ao processo de confecção utilizado, matriz uniaxial de duplo efeito e sinterização em forno tubular de resistência.

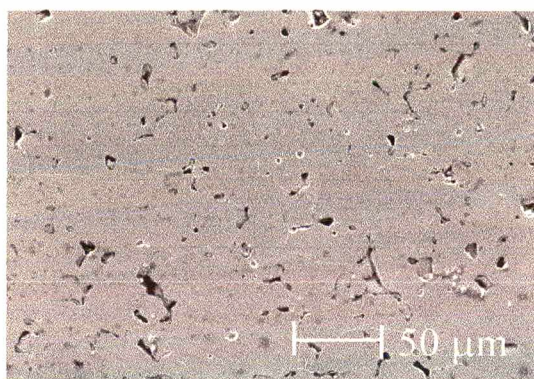


Figura 6.1: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado sem tratamento ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}\text{C}$; corte lateral; 300x).

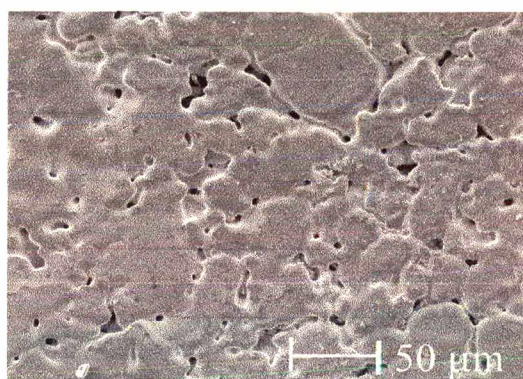


Figura 6.2: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado sem tratamento ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}\text{C}$; superfície da amostra; 300x).

A figura 6.1 mostra a micrografia de um corte lateral feito em uma amostra sinterizada, evidenciando a presença de poros no interior da mesma. Pode-se observar dois tipos distintos de poros: poros arredondados, também chamados de poros secundários, provenientes do processo de sinterização e poros irregulares provenientes do processo de compactação. A figura 6.2 apresenta a micrografia da superfície da amostra sinterizada deixando clara a presença de poros na superfície.

Nas seções 6.2.1 e 6.3.4 serão apresentadas as micrografias das amostras tratadas superficialmente com nitreto e com titânio, respectivamente. A figura 6.2 servirá como referência, para mostrar o efeito dos tratamentos superficiais efetuados e o estado superficial das amostras antes dos ensaios eletroquímicos.

6.2. Amostras sinterizadas-nitretadas

6.2.1. Caracterização por MEV e por difratometria

A seguir são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas.

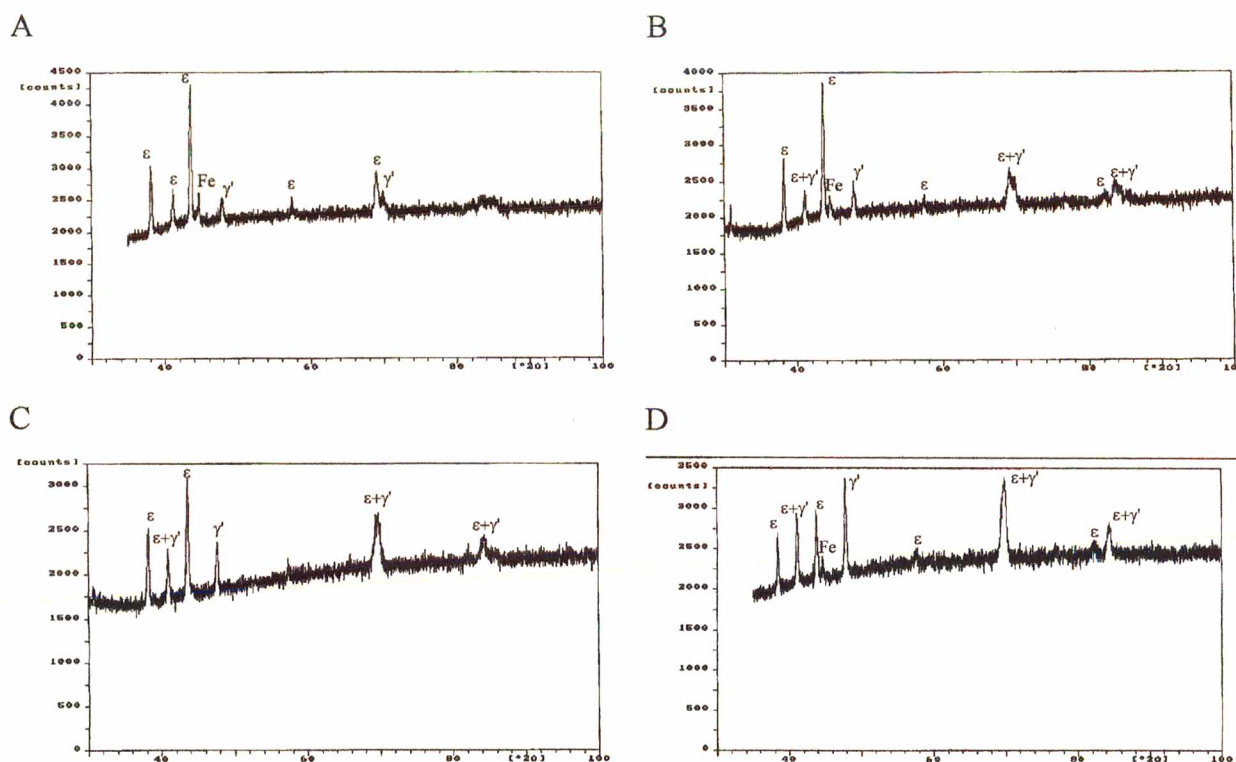


Figura 6.3: Difratogramas das amostras nitretadas - A) nitretada a 500°C, B) nitretada a 540°C, C) nitretada a 560°C e D) nitretada a 580°C

Nos difratogramas da figura 6.3 observa-se a predominância da camada ϵ na amostra nitretada a 500°C (figura 6.3 A), e a medida que a temperatura de nitretação aumenta (figuras 6.3.B - 6.3.D), a camada γ' passa a predominar sobre a camada ϵ , de acordo com Fontana [1]. Isto confirma que a temperatura de nitretação tem influência no tipo de camada de nitreto formada.

As figuras 6.4 - 6.7 apresentadas a seguir são micrografias de amostras sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas, antes dos ensaios eletroquímicos.

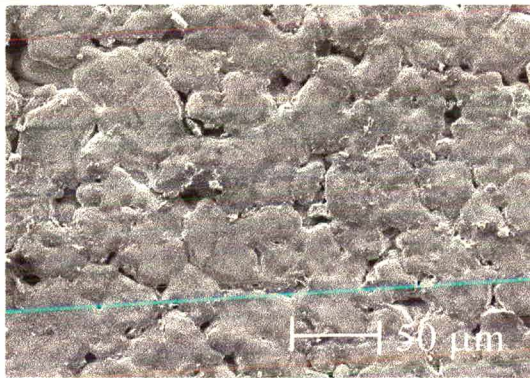


Figura 6.4: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado sem ataque ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=500^{\circ}C$; 300x)

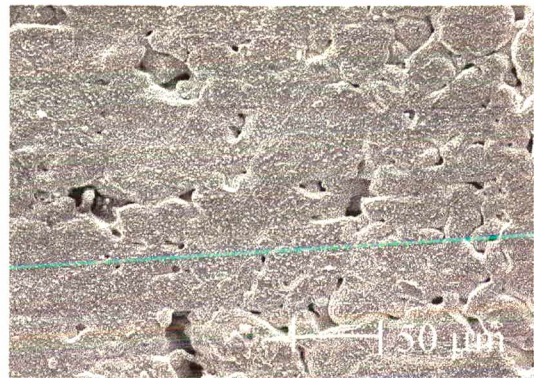


Figura 6.5: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado sem ataque ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=540^{\circ}C$; 300x)

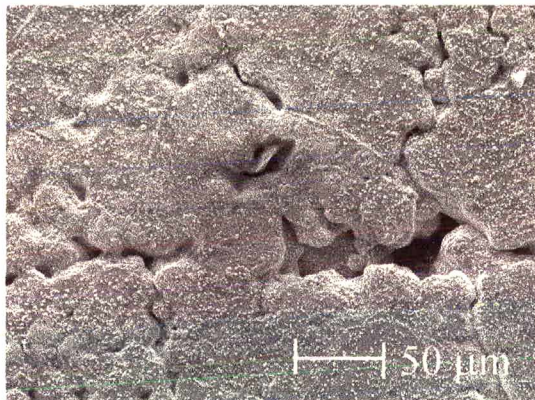


Figura 6.6: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado sem ataque ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=560^{\circ}C$; 300x)

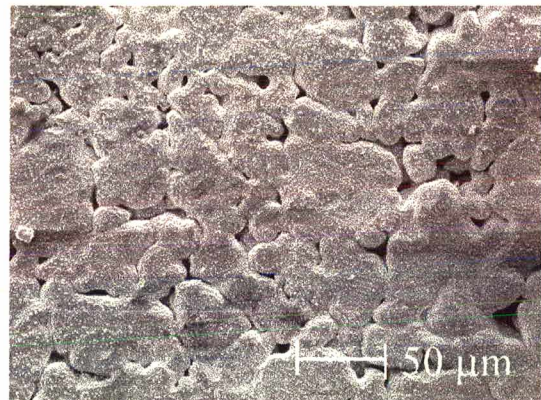


Figura 6.7: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado sem ataque ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=580^{\circ}C$; 300x)

Nas figuras 6.5 - 6.7 pode-se notar uma rugosidade presente na superfície das amostras. Tal rugosidade é uma característica da camada nitretada, também observada por Maliska [2]. Observa-se também que a nitretação não causou fechamento completo dos poros existentes na superfície das amostras sinterizadas, principalmente os poros maiores.

As micrografias mostram ainda que a variação da temperatura de nitretação, responsável por composições diferentes das camadas de nitreto, não influi no grau de fechamento dos poros.

6.2.2. Caracterização eletroquímica

6.2.2.1. Reprodutibilidade dos ensaios

Quando se estuda corrosão encontra-se inúmeras dificuldades. Uma delas é a reprodutibilidade dos resultados, que garantem a credibilidade dos mesmos. Por isso é importante ressaltar que todos os passos foram repetidos sem qualquer alteração, desde a confecção das amostras, dos tratamentos superficiais até os ensaios eletroquímicos e caracterização das mesmas. Esse cuidado teve uma influência muito grande na reprodutibilidade dos resultados, como é mostrado nos gráficos abaixo.

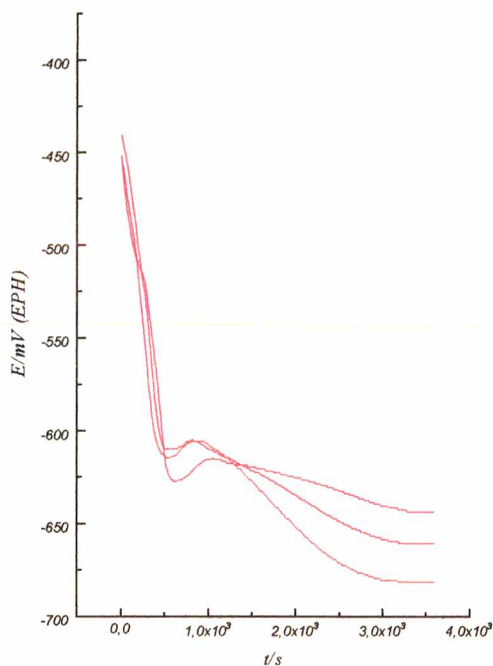


Figura 6.8A: E_{corr} x tempo, Fe-1,5% Mo, sinterizado ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; tempo = 1h)

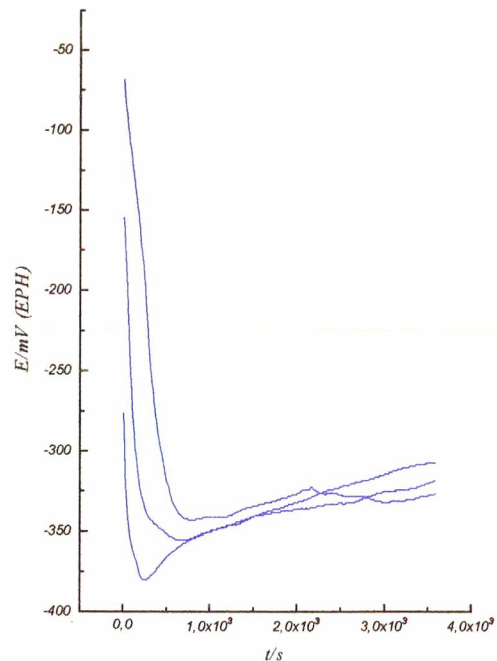


Figura 6.8B: E_{corr} x tempo, Fe-1,5% Mo, sinterizado-nitretado ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; $t_{nitr.} = 2h$; $T_{nitr.} = 500^{\circ}C$; pH inicial 7; tempo = 1h)

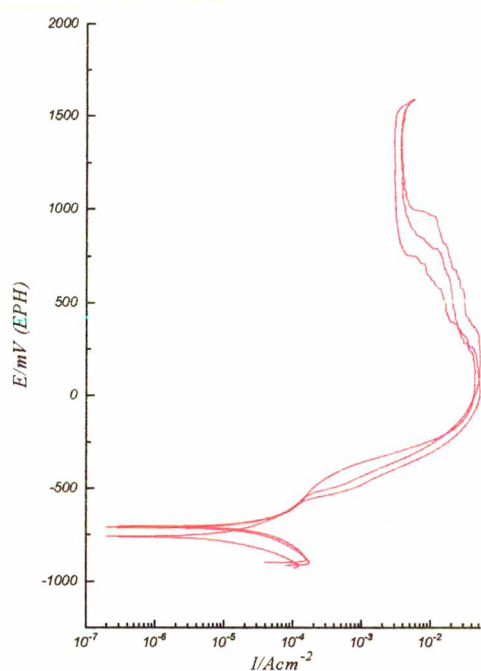


Figura 6.8C: Curvas de polarização potenciodinâmica, Fe-1,5% Mo sinterizado ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; $vvp = 0,8mV.s^{-1}$)

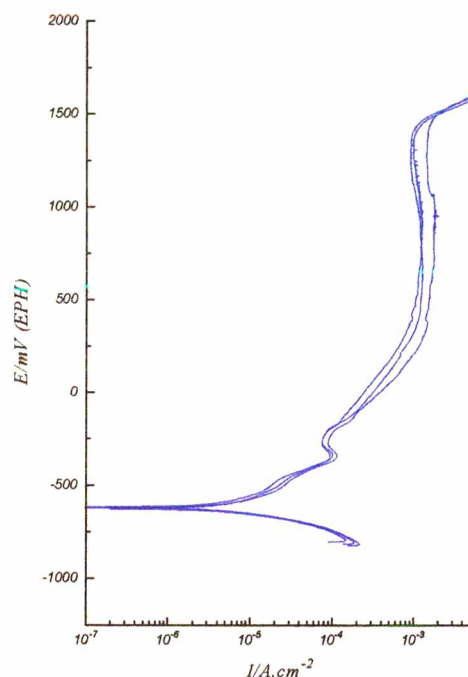


Figura 6.8D: Curvas de polarização potenciodinâmica, Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; $t_{nitr.} = 2h$; $T_{nitr.} = 500^\circ C$; pH inicial 7; $vvp = 0,8mV.s^{-1}$)

Nas figuras 6.8A e 6.8B são apresentados os ensaios E_{corr} x tempo que antecederam os ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas. Para cada amostra foram realizados três ensaios com corpos de prova diferentes. Pode-se observar claramente a elevada reprodutibilidade dos ensaios, tanto para as amostras sinterizadas como para as sinterizadas-nitretadas.

Nas figuras 6.8C e 6.8D são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas. Neste caso também, para cada amostra foram realizados três ensaios com um corpo de prova diferente. Pode-se verificar pelas figuras 6.8C e 6.8D a reprodutibilidade das curvas, tanto para as amostras sinterizadas como para as sinterizadas-nitretadas.

Para os ensaios potenciodinâmicos, de onde foram tirados os parâmetros de corrosão, observa-se uma reprodutibilidade ainda maior que os obtidos nos ensaios E_{corr} x tempo. As figuras 6.8A à 6.8D evidenciam que se consegue obter dados reprodutíveis dos ensaios eletroquímicos efetuados em amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas quando todas as etapas são repetidas cuidadosamente.

6.2.2.2. Ensaio E_{corr} x tempo

Na figura 6.9 são apresentadas as curvas decorrentes dos ensaios E_{corr} x tempo das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas.

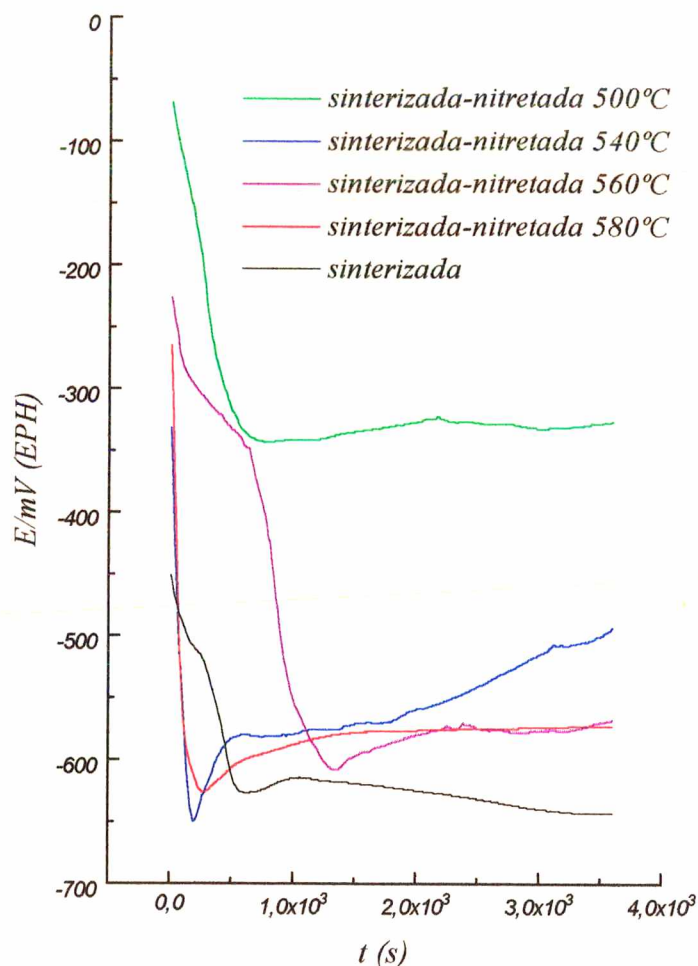


Figura 6.9: E_{corr} x tempo, Fe-1,5% Mo, sinterizado e sinterizado-nitretado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 0,5\text{M}$; pH inicial 7; tempo = 1h)

Analisando as curvas da figura 6.9 observa-se que logo após o início de cada ensaio é medido um potencial elevado, que decai rapidamente. Tal decaimento deve-se a presença de possíveis partículas adsorvidas na superfície da amostra, que ao entrarem em contato com a solução acabam se desolvendo. Essas partículas, supõe-se, isolam a amostra da solução, o que pode ser interpretado pelo potencial elevado medido no início do ensaio. A

medida que elas se desprendem, a amostra fica mais exposta à solução, dando início ao processo espontâneo de corrosão, indicado pela queda do potencial.

Nas curvas referentes às amostras sinterizadas-nitretadas, observa-se praticamente o mesmo comportamento: após a queda inicial do potencial, o mesmo começa a crescer lentamente estabilizando-se, após 1 hora de ensaio, em valores mais nobres, que o potencial de corrosão da amostra sinterizada. Observa-se também entre as amostras sinterizadas-nitretadas que a medida que a temperatura de nitretação diminui, o potencial de circuito aberto tende a se estabilizar em valores mais nobres.

Na curva referente à amostra sinterizada, mesmo após a queda abrupta do potencial, o mesmo continua a decair lentamente para potenciais mais negativos, indicando uma tendência à dissolução.

amostra	sinterizada	sinterizada-nitretada			
		500°C	540°C	560°C	580°C
temperatura de nitretação					
E_{corr} (mV)	-660,0	-368,3	-490,5	-568,0	-572,0

Tabela 6.1: Potencial de circuito aberto determinado a partir dos ensaios E_{corr} x tempo das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas.

A tabela 6.1 apresenta os valores de potencial de circuito aberto, E_{corr} , medido nas amostras após 1 hora de ensaio. Observa-se que o potencial da amostra sinterizada-nitretada a 500°C estabilizou em um valor bem mais elevado que as demais, indicando que o processo de nitretação a 500°C conferiu um caráter mais nobre a liga Fe-1,5%Mo sinterizada. A diferença de valores no E_{corr} entre as amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas pode estar relacionada com a diferença de composição da camada, de acordo com os resultados obtidos por difratometria.

6.2.2.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na figura 6.10 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizada e sinterizadas-nitretadas.

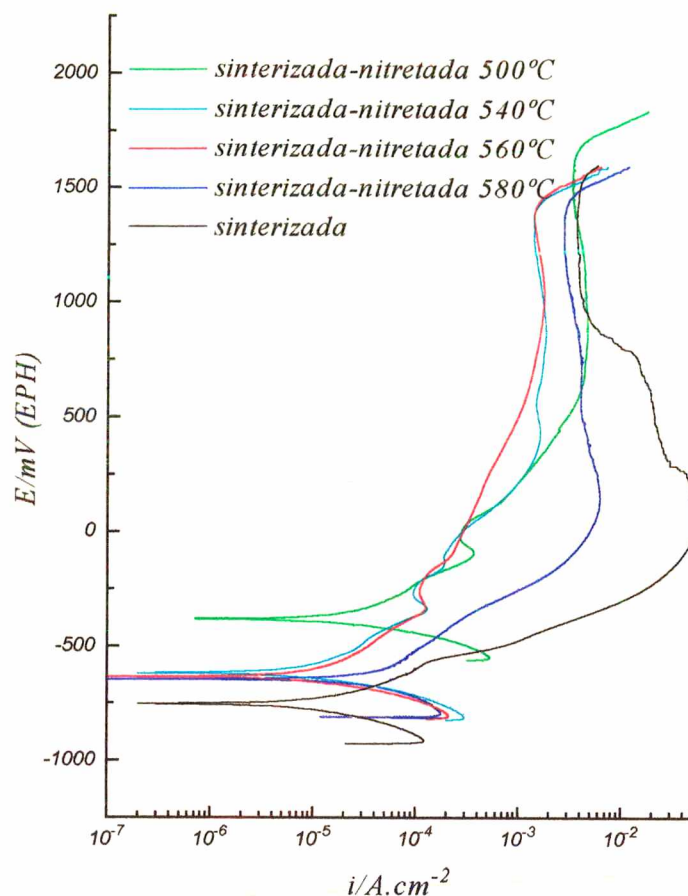


Figura 6.10: Curvas de polarização potenciodinâmica, Fe-1,5% Mo sinterizado e sinterizado-nitretado ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; $v_{vp} = 0,8mV.s^{-1}$)

Após os ensaios E_{corr} x tempo, dava-se início aos ensaios de polarização potenciodinâmica. Entre os dois ensaios aplicava-se um potencial de $-400 mV \times E_{corr}$ durante 2 minutos. O objetivo deste procedimento é de reduzir os óxidos formados durante o ensaio E_{corr} x tempo, deixando a superfície da amostra “livre” de óxidos para em seguida dar início ao ensaio de polarização potenciodinâmica. É possível que o tempo utilizado para a redução dos óxidos seja insuficiente para reduzi-los, mas como o tempo utilizado para todos os ensaios foi o mesmo, então pode-se supor a que se obtinha superfícies idênticas em todos os casos.

Nas curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) apresentadas na figura 6.10, observa-se um comportamento comum logo após o início do ensaio ($-250mV \times E_{corr}$). É medido um aumento rápido no valor da densidade de corrente e em seguida esse valor decai a medida

que o potencial aumenta, tendendo para um valor igual a zero. Esse aumento inicial na densidade de corrente é consequência do processo de redução dos prótons da água.

Analisando as curvas referentes às amostras sinterizadas-nitretadas, pode-se observar o seguinte: a medida que o potencial aumenta, a partir de $E(I=0)$, a densidade de corrente i aumenta, indicando a dissolução da amostra até um determinado valor de potencial onde aparece um pico anódico. A posição deste pico anódico depende da temperatura em que foi efetuada a nitretação. Para temperaturas de 540 e 560°C ele está situado aproximadamente em -250 mV, enquanto que para a temperatura de 500°C o potencial do pico anódico situa-se num valor mais positivo em torno de 0 V. Este pico pode ser atribuído à oxidação de ferro, provavelmente por entre os poros que não foram nitretados. Na amostra nitretada a 580°C este pico não aparece, apenas uma extensa região de dissolução ativa, até aproximadamente +250 mV. Após este potencial a corrente diminui um pouco, caracterizando uma pequena passivação, permanecendo estável até a região de transpassivação.

Observando as curvas de polarização potenciodinâmica, constata-se que a densidade de corrente nas amostras sinterizadas-nitretadas (em todas as temperaturas), é inferior à densidade de corrente das amostras sinterizadas, em qualquer região de potencial.

Na curva referente à amostra sinterizada, observa-se uma região de dissolução ativa até aproximadamente +250mV, potencial a partir do qual a corrente começa a diminuir. Em princípio, este fenômeno caracteriza um processo de passivação. todavia, cabe ressaltar algumas observações feitas durante os ensaios. Durante a variação anódica de potencial, observou-se a formação de resíduos ou produtos da corrosão da liga sinterizada. Este produto em grande quantidade e bastante volumoso, depositava-se sobre o eletrodo. Então, a diminuição de corrente observada pode estar associada à formação desta barreira ou cobertor sobre o eletrodo. Este fenômeno foi observado somente nas amostras sinterizadas. Em alguns casos, os produtos de corrosão desprendiam-se da superfície do eletrodo, depositando-se no fundo da célula eletroquímica.

6.2.2.4. Parâmetros de corrosão

Na tabela 6.2 são apresentados os parâmetros de corrosão determinados a partir de valores retirados das CPP's das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas.

Amostra	sinterizada	sinterizada-nitretada			
		500°C	540°C	560°C	580°C
temperatura de nitretação					
R _p (kohm.cm ²)	3,71	16,89	12,56	10,35	7,10
i _{corr} (μA.cm ⁻²)	265,0	60,40	68,45	95,35	107,5
E (mV) (I=0)	-600,0	-317,5	-343,9	-419,0	-572,0
T. C. (mm/ano)	0,939	0,300	0,356	0,388	0,566

Tabela 6.2: Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas e sinterizadas nitretadas.

Analisando os valores de R_p as amostras sinterizada e sinterizada-nitretada a 500°C, observa-se um valor 5 vezes maior para a amostra sinterizada-nitretada, indicando que a camada nitretada oferece uma maior resistência à polarização. Quanto maior R_p, menor será a densidade de corrente de dissolução, este fato é confirmado quando se analisa os valores da densidade de corrente de corrosão i_{corr} das amostras sinterizada e sinterizada-nitretada a 500°C.

O potencial onde corrente é zero E(I=0) da amostra sinterizada é menor do que o da amostra sinterizada-nitretada a 500°C, indicando um caráter mais nobre a liga recoberta com nitreto. Os valores das taxas de corrosão TC, verificados nas amostras sinterizada e sinterizada-nitretada a 500°C são um resumo dos valores de R_p, i_{corr} e E(I=0), indicando uma melhor performance da amostra sinterizada-nitretada frente à corrosão.

Os valores de R_p entre as amostras sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas, indicam uma diminuição do valor a medida que a temperatura de nitretação aumenta. Observa-se, entretanto, que o pior valor encontrado nas amostras sinterizadas-nitretadas, é ainda maior que o valor encontrado para a amostra sinterizada. Analisando os valores de densidade de corrente de corrosão, verifica-se um aumento a medida que a temperatura de nitretação aumenta, corroborando o que os valores de R_p já indicavam. Em relação ao potencial onde a corrente é zero, observa-se uma diminuição no seu valor a medida que a temperatura de nitretação aumenta, indicando um caráter menos nobre da amostra sinterizada-nitretada a 580°C e um caráter mais nobre da amostra sinterizada-nitretada a 500°C. Mesmo com uma pequena diferença entre os valores, as amostras nitretadas a 500°C se mostraram mais resistentes à corrosão do que as demais. Este fato nos leva a concluir que as

amostras nitretadas a 500°C, onde há uma predominância da camada ϵ (figura 6.3 A), o que significa uma camada com maior concentração de nitrogênio, tem uma melhor performance frente à corrosão. Já a amostra nitretada a 580°C, onde predomina a camada γ' (figura 6.3 D), que em termos de concentração de nitrogênio é pobre, tem uma péssima performance frente à corrosão. Em outras palavras a concentração de nitrogênio na camada de nitreto mostrou ser um fator determinante na resistência à corrosão.

Comparando os valores de E_{corr} da tabela 6.1 e de $E(I=0)$ da tabela 6.2, observa-se uma ótima correlação entre eles. Apesar da pequena diferença entre os valores obtidos (ver seção 5.5.1), tanto os valores de E_{corr} e $E(I=0)$ concordaram a respeito da performance de cada tratamento, frente à corrosão.

O valores de β_a e β_c não foram apresentados pois todos os valores situam-se próximos a 100mV/dec. Mesmo que houvesse uma discrepância muito grande entre esses valores, isto não colocaria em risco os valores determinados para R_p , i_{corr} , $E(I=0)$ e TC.

Certamente, o erro associado a área do eletrodo é muito mais preocupante. Infelizmente, até o momento, não dispõe-se de um método seguro para determinar a área real de eletrodos porosos, como é o caso da liga Fe-1,5% Mo sinterizada. Na impossibilidade de medir a área real, consideramos a área geométrica para efeitos de cálculo dos parâmetros de corrosão.

6.2.2.5. Análise metalográfica após os ensaio eletroquímicos

Nesta seção apresentamos as micrografias das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas após ensaios os eletroquímicos.

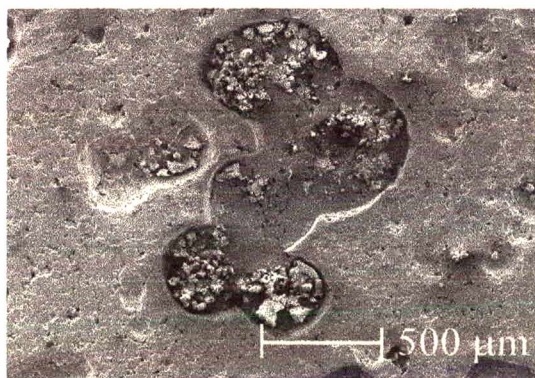


Figura 6.11A: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^\circ\text{C}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 40x)

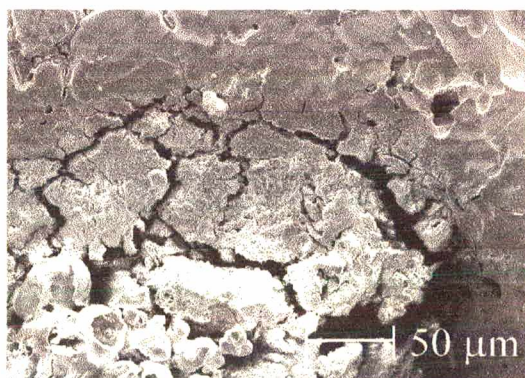


Figura 6.11B: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^\circ\text{C}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

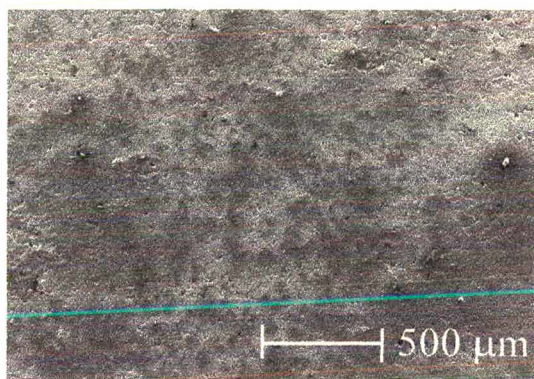


Figura 6.11C: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=500^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 40x)

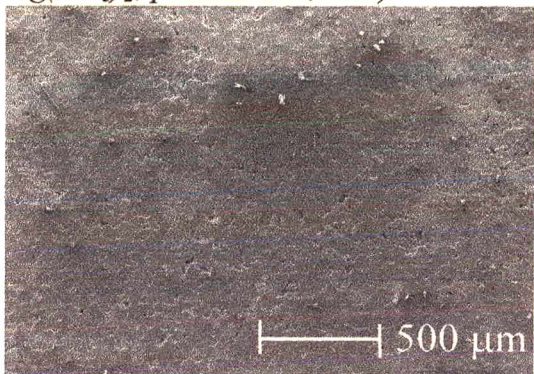


Figura 6.11E: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=540^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 40x)

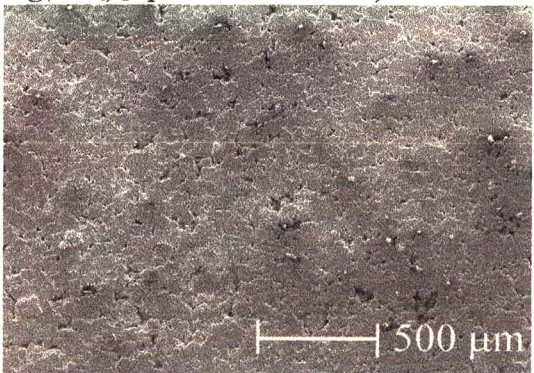


Figura 6.11G: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=560^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 40x)

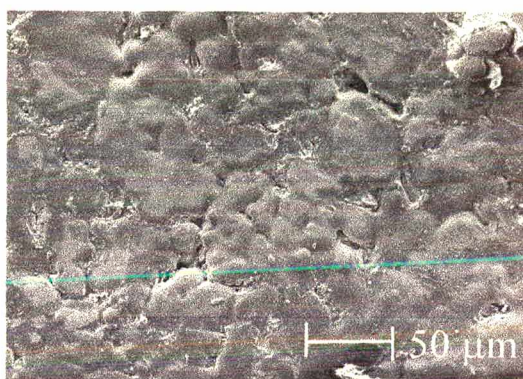


Figura 6.11D: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=500^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

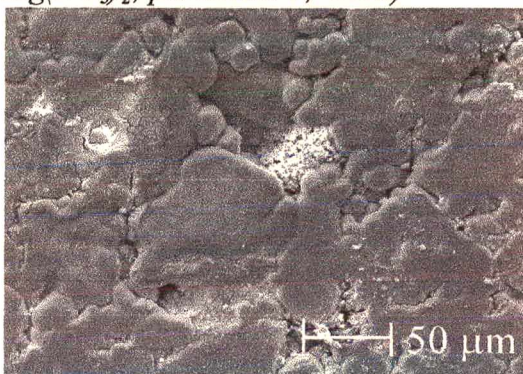


Figura 6.11F: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=540^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

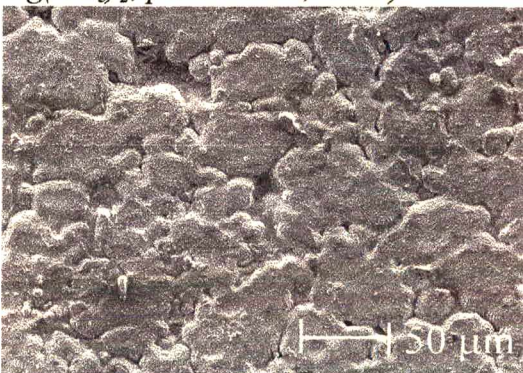


Figura 6.11H: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=560^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

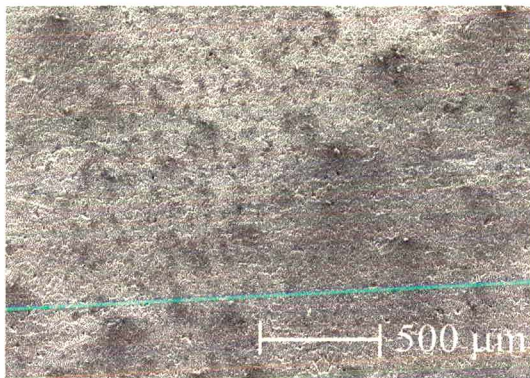


Figura 6.11I: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=580^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 40x)

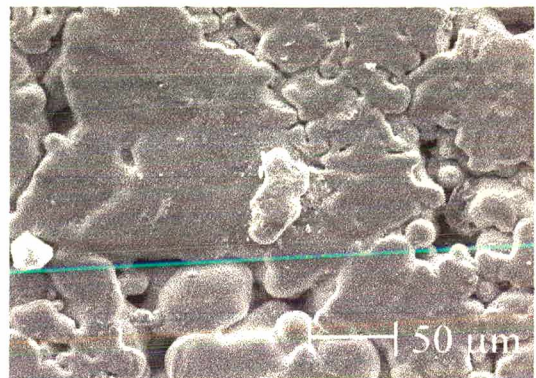


Figura 6.11J: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{nitr.}=2h$; $T_{nitr.}=580^{\circ}C$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

A figura 6.11A mostra a micrografia de uma amostra sinterizada após os ensaios eletroquímicos, onde observa-se uma região que sofreu corrosão, deixando a superfície praticamente destruída. A figura 6.11B é a ampliação da figura 6.11A, onde ela mostra a intensidade do ataque eletroquímico que a amostra sinterizada sofreu e uma região esbranquiçada devido à presença de $Mg(NO_3)_2$, indicado pela microsonda, reforçando o fato que ali houve dissolução da amostra. Na figura 6.11C é apresentada a micrografia de uma amostra sinterizada-nitretada a $500^{\circ}C$ após os ensaios eletroquímicos, onde pode-se observar que, em relação à figura 6.11A, a superfície da amostra permaneceu praticamente intacta. Este comportamento é verificado quando se analisa a figura 6.11D, que é a ampliação da figura 6.11C, onde pode-se observar com mais clareza o bom estado da superfície. Os poros continuaram selados, com exceção de alguns que já deviam estar abertos antes dos ensaios (ver seção 6.2). Analisando as figuras 6.11A a 6.11D, fica claro que a camada de nitreto oferece uma maior resistência à corrosão, quando comparamos com o estado da superfície da amostra sinterizada após ensaios os eletroquímicos.

As figuras 6.11C, 6.11E, 6.11G e 6.11I são micrografias das amostras sinterizadas-nitretadas a diferentes temperatura. Em todos os casos as superfícies permaneceram praticamente intactas, o que sugere que independentemente da temperatura de nitretação, a camada de nitreto oferece uma maior resistência à corrosão. Todavia, os parâmetros de corrosão, determinados a partir dos ensaios eletroquímicos, indicam uma diferença no comportamento das amostras sinterizadas-nitretadas a diferentes temperaturas (ver seção 6.2.2.4). Analisando as figuras 6.11D, 6.11 F, 6.11H e 6.11J, que são as ampliações das figuras

6.11C, 6.11E, 6.11G e 6.11I, pode-se verificar algumas diferenças: na figura 6.11D (nitretada a 500°C) a superfície permaneceu intacta, os poros continuaram selados, com exceção de alguns que já deviam estar abertos antes dos ensaios; na figura 6.11F (nitretada a 540°C) pode-se observar alguns poros bem abertos, com a presença de $Mg(NO_3)_2$ dentro deles, indicando que naquela região houve dissolução. Mas mesmo com alguns poros abertos, boa parte deles permaneceram selados, indicando uma boa resistência da camada nitretada frente à corrosão. À medida que a temperatura de nitretação aumentava (figura 6.11H - 560°C e figura 6.11J - 580°C), a quantidade de poros abertos era maior, indicando uma diminuição da resistência à corrosão da camada nitretada a 560 e 580°C, nesta ordem. Mesmo o pior comportamento dentre as amostras sinterizadas-nitretadas (a 580°C), foi melhor que da amostra sinterizada.

As micrografias apresentadas nesta seção servem para confirmar o que os ensaios eletroquímicos e os parâmetros de corrosão já haviam mostrado. A camada de nitreto, principalmente a obtida a 500°C, confere um caráter mais nobre às amostras, proporcionando uma melhor performance frente à corrosão, quando comparada com a amostra sinterizada.

6.3. Amostras contendo filmes de titânio

A deposição de Ti via “magnetron sputtering” foi o segundo tratamento superficial a ser utilizado para aumentar a resistência à corrosão dos materiais sinterizados.

Este tipo de tratamento foi efetuado sobre dois tipos de superfícies: uma sinterizada, sem qualquer tipo de tratamento superficial e outra sinterizada-nitretada. Os parâmetros utilizados para nitretar as amostras sinterizadas foram os mesmos citados anteriormente, só que ao invés de variar a temperatura, a fixamos em 500°C. Tal valor foi definido em função dos resultados eletroquímicos apresentados pelas amostras sinterizadas-nitretadas a 500°C (ver seção 6.2.1.3).

Fontana [8], que realizou depósitos de Ti de 60 minutos (filmes espessos) sobre amostras de aço convencional (com a superfície polida), não conseguia bons filmes em função de muitas tensões geradas no filme de Ti durante a deposição. Os filmes chegavam a perder a aderência. Estas tensões poderiam, além da baixa temperatura de aquecimento das amostras, estar relacionadas com o tipo de superfície, no caso, uma superfície polida. Observou-se que os depósitos de Ti nas amostras sinterizadas (sem polimento) apresentaram boa aderência. Isto

pode ser atribuído à superfície irregular do material sinterizado, que fornece condições para a deposição de um filme com menos tensões.

6.3.1. Amostras sinterizadas recobertas com titânio

Numa primeira etapa somente as amostras sinterizadas foram recobertas com Ti, em tempos diferentes de deposição. Em seguida avaliou-se o comportamento frente à corrosão deste filme, tendo como referência o comportamento da amostra sinterizada.

6.3.1.1. Caracterização eletroquímica

6.3.1.1.1. Ensaio E_{corr} x tempo

Na figura 6.12 são apresentadas as curvas decorrentes dos ensaios E_{corr} x tempo, das amostras sinterizadas e sinterizadas + Ti.

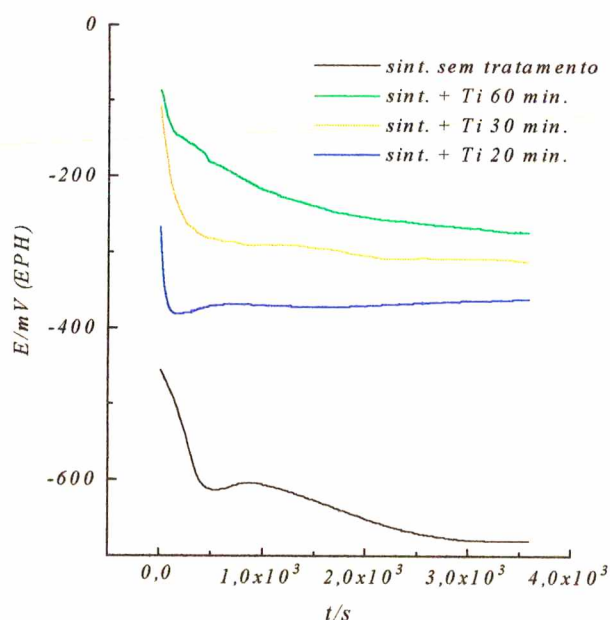


Figura 6.12: E_{corr} x tempo; Fe-1,5% Mo; sinterizado e sinterizado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; tempo= 1h)

Analisando as curvas da figura 6.12 observa-se que logo após o início do ensaio é medido um potencial elevado, que decai rapidamente. Esse comportamento também foi verificado nas curvas das amostras sinterizadas-nitretadas (ver seção 6.2.1.1), onde partículas adsorvidas na superfície da amostra, que a isolam da solução, acabam desprendendo-se,

causando uma queda no potencial. Mas esta queda, para as amostras sinterizadas+Ti, não é tão abrupta quanto a verificada nas amostras sinterizadas-nitretadas. Isto pode ser justificado, provavelmente, pelo fato do Ti criar rapidamente uma camada protetora de óxido, causando uma rápida estabilização do potencial.

Na curva referente à amostra sinterizada, mesmo após a queda abrupta do potencial de corrosão, o mesmo continua a decair lentamente para potenciais mais negativos, indicando uma tendência a dissolução.

amostra	sinterizada	sinterizada+Ti		
		20min.	30min.	60min.
tempo de deposição				
E_{corr} (mV)	-660,0	-361,5	-311,5	-272,5

Tabela 6.3: Parâmetros de corrosão determinados a partir do ensaio E_{corr} x tempo das amostras sinterizadas e sinterizadas+Ti.

Comparando a curva E_{corr} x tempo da amostra sinterizada+Ti depositado por 60 minutos com a curva da amostra sinterizada e os valores apresentados na tabela 6.3, pode-se observar que após 1 hora de ensaio a amostra sinterizada+Ti tem seu potencial estabilizado em valores bem mais positivos, indicando um caráter mais nobre desta amostra. Entre as amostras sinterizadas+Ti, verifica-se que todas apresentaram potenciais de corrosão mais elevados do que o da amostra sinterizada. A diferença está no valor de potencial em cada uma estabilizou. Estes valores indicam que tempos maiores de deposição proporcionam um caráter mais nobre às amostras.

O tempo de deposição do filme de Ti, está relacionado, acredita-se, com o grau de fechamento dos poros. Tempos maiores resultam em filmes mais espessos e, conseqüentemente, um melhor fechamento dos poros.

6.3.1.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na figura 6.13 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas e sinterizadas+Ti.

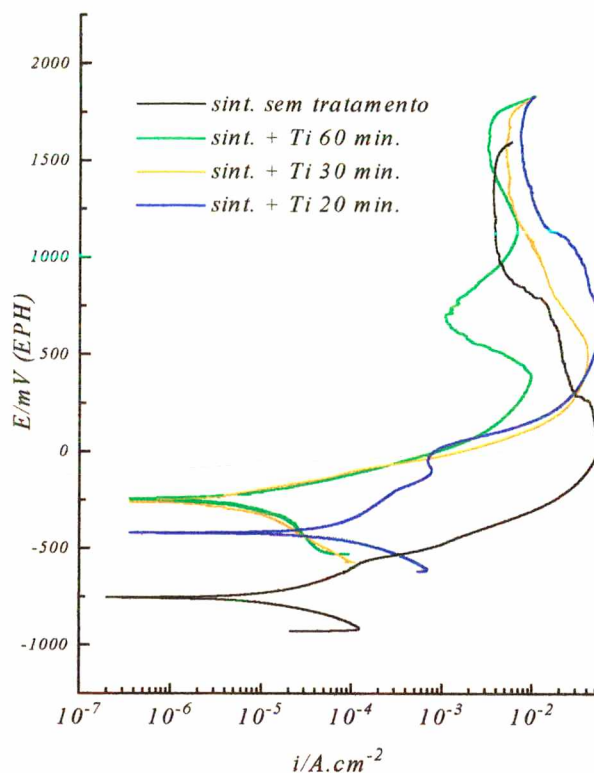


Figura 6.13: Curvas de polarização potenciodinâmica; Fe-1,5% Mo; sinterizado e sinterizado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; $v_{vp} = 0,8mV.s^{-1}$)

Em linhas gerais, as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de Fe-1,5%Mo sinterizadas+Ti apresentam um comportamento semelhante as curvas obtidas para as amostras de Fe-1,5%Mo sinterizadas-nitretadas. Todas as amostras submetidas aos tratamentos superficiais com Ti apresentaram menores correntes na região de dissolução ativa, fato que reflete um melhor comportamento frente à corrosão. Merece destaque, todavia, a curva obtida para a amostra sinterizada+Ti depositado por 60 minutos. Com a variação positiva do potencial surgiram dois picos anódicos: um situado em torno de 500 mV e outro em torno de 1,3 V. Não foram feitos estudos particulares para caracterizar estes picos, mas acredita-se que eles estejam associados à diferentes etapas da oxidação do titânio. O pico situado a 500 mV também pode estar associado à oxidação do ferro presente no substrato. Se observarmos bem, um pequeno pico anódico também aparece, na mesma região de potencial, na curva de polarização da amostra sinterizada.

6.3.2. Amostras sinterizadas-nitretadas recobertas com Ti.

Numa segunda etapa as amostras sinterizadas-nitretadas a 500°C foram recobertas com Ti, com tempos diferentes de deposição. A avaliação do comportamento destas amostras frente à corrosão, teve como referência o comportamento da amostra sinterizada.

6.3.2.1. Caracterização eletroquímica

6.3.2.1.1. Ensaio E_{corr} x tempo

Na figura 6.14 são apresentadas as curvas decorrentes dos ensaios E_{corr} x tempo, das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas + Ti e na tabela 6.4 são listados os respectivos E_{corr} após 1,0 hora de ensaio.

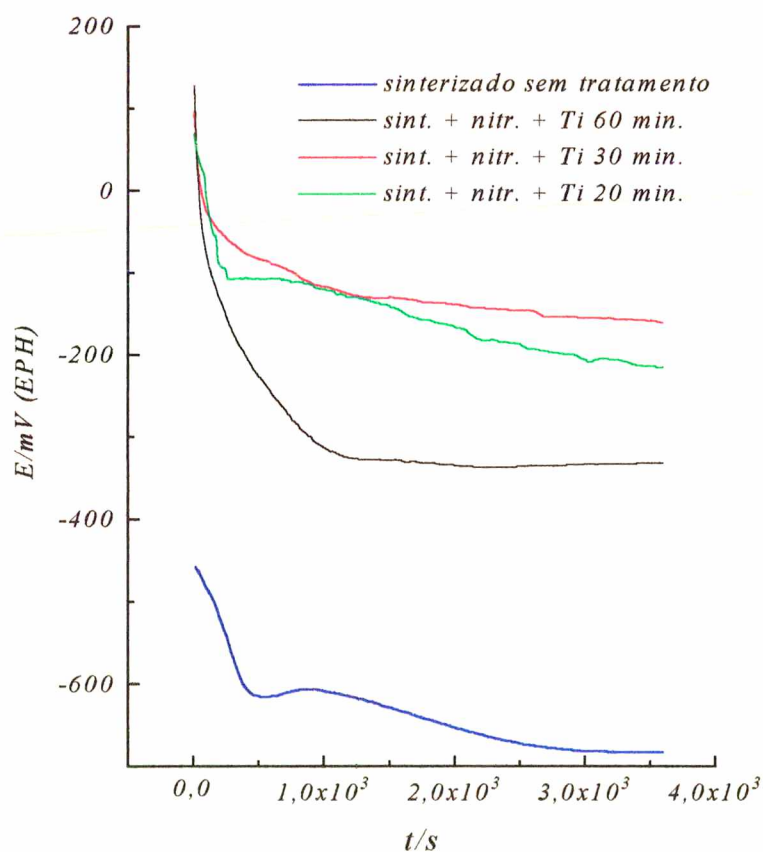


Figura 6.14: E_{corr} x tempo; Fe-1,5% Mo; sinterizado e sinterizado-nitretado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; tempo= 1h)

amostra	sinterizada	sinterizada-nitretada+Ti		
tempo de deposição		20min.	30min.	60min.
E_{corr} (mV)	-660,0	-213,5	-195,5	-331,5

Tabela 6.4: Parâmetros de corrosão determinados a partir do ensaio E_{corr} x tempo das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas+Ti.

Comparando a curva da amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos com a curva da amostra sinterizada e os valores apresentados na tabela 6.4, pode-se observar que após 1 hora de ensaio, a amostra sinterizada-nitretada+Ti tem seu potencial de corrosão estabilizado em valores bem mais positivos, indicando um caráter mais nobre. Entre as amostras sinterizadas-nitretadas+Ti, verifica-se que todas apresentaram potenciais de corrosão maiores do que o da amostra sinterizada. A diferença está no valor do potencial de corrosão em que cada uma estabilizou. Estes ensaios indicam que tempos de deposição de Ti maiores proporcionam um caráter mais nobre as amostras, mesmo para a amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 60 minutos, que necessitou de um tempo maior para a estabilização do potencial. Como comentado anteriormente este fato pode estar relacionado com as tensões geradas no filme de Ti depositado sobre a camada de nitreto, onde a camada de nitreto não teria proporcionado mobilidade suficiente para o filme de Ti se acomodar, pelo fato dela ser muito dura e pela superfície ser mais regular, devido ao processo de nitretação.

6.3.2.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na figura 6.15 são apresentados as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas e sinterizadas-nitretadas+Ti.

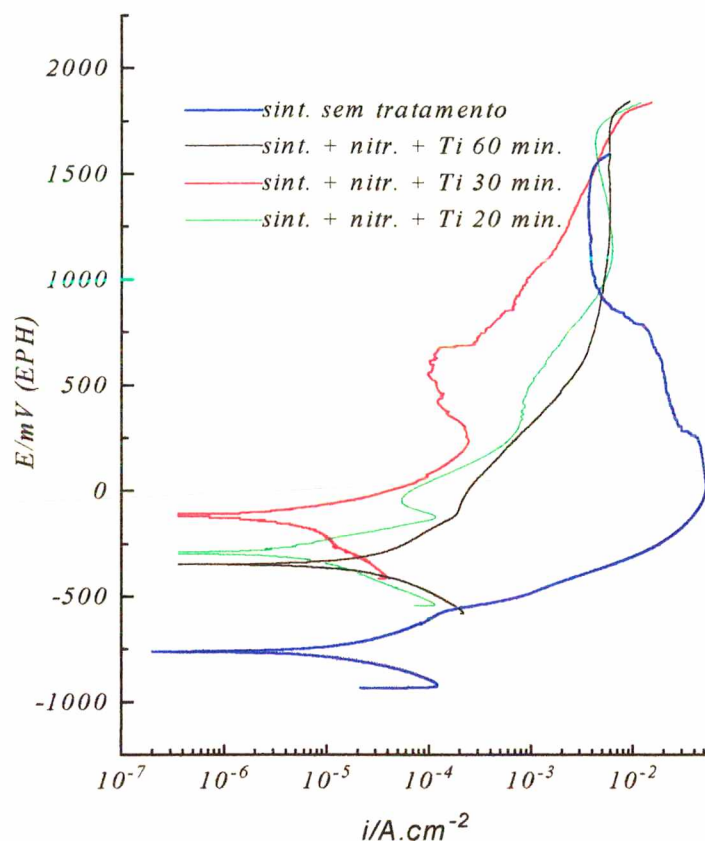


Figura 6.15: Curvas de polarização potenciodinâmica; Fe-1,5% Mo; sinterizado e sinterizado-nitretado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; $v_{vp} = 0,8mV.s^{-1}$)

Estes estudos evidenciaram que todas as amostras sinterizadas-nitretadas submetidas ao tratamento com Ti são mais resistentes à corrosão que a amostra sinterizada. O depósito de Ti por 30 minutos, aparentemente, trouxe melhores resultados. Neste caso também, um pico anódico situado logo abaixo de 500 mV aparece na curva de polarização, acarretando uma queda na corrente.

Outro dado importante a salientar são as diferenças nas densidades de corrente observadas, na região de dissolução ativa, para a amostra sinterizada e para as amostras sinterizadas-nitretadas contendo depósitos de titânio. Se, arbitrariamente, pegarmos o potencial de 0 V e medirmos as correntes, constatamos facilmente que, para as amostras contendo filmes de Ti, as densidades de corrente são 2 ou 3 ordens de grandeza menores. Mais uma vez estes resultados indicam para uma elevada resistência à corrosão destas amostras.

6.3.3. Parâmetros de corrosão

Na tabela 6.5 são apresentados os parâmetros de corrosão determinados a partir de valores retirados das CPP's das amostras sinterizadas, sinterizadas+Ti e sinterizadas-nitretadas+Ti com diferentes tempos de deposição.

Amostra tempo de deposição	sinterizada	sinterizada + Ti			sinterizada-nitretada + Ti		
		20 min	30 min	60 min	20 min	30 min	60 min
Rp (kohm.cm ²)	3,71	7,507	63,17	98,35	69,78	116,75	10,24
i _{corr} (μA.cm ⁻²)	265,0	131,78	15,64	10,03	14,17	8,46	96,60
E (I=0)(mV)	-600,0	-411,0	-251,2	-248,8	-285,3	-111,2	-384,5
T. C. (mm.ano ⁻¹)	0,939	0,060	0,063	0,040	0,057	0,034	0,392

Tabela 6.5: Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizadas, sinterizadas+Ti e sinterizadas-nitretadas+Ti..

Analisando os valores de Rp da amostra sinterizada e sinterizada+Ti depositado por 60 minutos, observa-se um valor 26 vezes maior para a amostra sinterizada+Ti, indicando que o filme de Ti oferece uma maior resistência a polarização. Quanto maior Rp, menor será a densidade de corrente de dissolução. Este fato é confirmado quando se analisa os valores da densidade de corrente de corrosão i_{corr} das amostras sinterizada e sinterizada+Ti.

O potencial onde a corrente é zero da amostra sinterizada é menor do que o potencial de todas as amostras sinterizadas+Ti, indicando um caráter mais nobre proporcionado pelo filme de Ti. Os valores das taxas de corrosão TC, refletem este comportamento.

Os valores de Rp entre as amostras sinterizada+Ti a diferentes tempos de deposição, demonstraram um aumento do valor a medida que a tempo de deposição aumenta. Observa-se que mesmo o pior valor encontrado nas amostras sinterizadas+Ti, é maior que o valor encontrado para a amostra sinterizada. Analisando os valores das densidades de corrente de corrosão, verifica-se um aumento a medida que o tempo de deposição diminui, ressaltando o que os valores de Rp já indicavam. Em relação ao potencial onde a corrente é zero observa-se uma diminuição no seu valor a medida que a tempo de deposição diminui, indicando um caráter menos nobre da amostra sinterizada+Ti depositado por 20 minutos e um caráter mais nobre da

amostra sinterizada+Ti depositado por 60 minutos. Mesmo com uma pequena diferença entre os valores da taxa de corrosão, a sinterizada+Ti depositado por 60 minutos se mostrou mais resistente à corrosão do que as demais. Este fato nos leva a concluir que a amostra sinterizada+Ti depositado por 60 minutos, por possuir um filme mais espesso, provocou um fechamento melhor dos poros, proporcionando uma melhor performance desta frente à corrosão.

Analisando os valores de R_p da amostra sinterizada e sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos, observa-se um valor 31 vezes maior para a amostra sinterizada-nitretada+Ti, indicando que o filme de Ti somado com o efeito da camada de nitreto, oferece uma maior resistência a polarização. Quanto maior R_p , menor será a densidade de corrente de dissolução. Este fato é confirmado quando se analisa os valores das densidades de corrente de corrosão das amostras sinterizada e sinterizada-nitretada+Ti.

O potencial onde a corrente é zero da amostra sinterizada é menor do que o potencial de todas as amostras sinterizadas-nitretadas+Ti, indicando um caráter mais nobre conferido pelas camadas de Ti e nitreto. Os valores das taxas de corrosão TC verificados nas amostras sinterizada e sinterizadas-nitretadas+Ti refletem os valores de R_p , i_{corr} e $E(I=0)$, onde todas indicam uma melhor performance das amostras sinterizadas-nitretadas+Ti frente à corrosão.

Os valores de R_p entre as amostras sinterizadas-nitretadas+Ti com diferentes tempos de deposição, indicam um aumento do valor a medida que o tempo de deposição aumenta, exceto para a amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 60 minutos, que apresentou um valor de R_p 11 vezes menor que o da amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos. Observa-se que mesmo o pior valor encontrado nas amostras sinterizadas-nitretadas+Ti, ainda é maior que o valor encontrado para a amostra sinterizada. Analisando os valores da densidade de corrente de corrosão, verifica-se que eles concordaram com os valores de R_p . Em relação ao potencial onde a corrente é zero, observa-se uma diminuição no seu valor a medida que o tempo de deposição diminui, exceto para a amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 60 minutos, que apresentou o menor valor, indicando um caráter menos nobre. Mesmo com uma diferença entre os valores das taxas de corrosão, as amostras sinterizadas-nitretadas+Ti depositado por 30 minutos se mostraram mais resistentes à corrosão do que as demais. Este fato nos leva a concluir que amostras sinterizadas-nitretadas+Ti depositado por 30 minutos, por possuir um filme com menos tensões e, somado com o efeito da camada de nitreto, selou melhor os poros proporcionando uma melhor performance desta frente à corrosão.

Comparando as amostras sinterizada+Ti e sinterizada-nitretada+Ti, observa-se um efeito de sinergismo entre as camadas de nitreto e Ti, produzindo as menores taxas de corrosão, exceto para a amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 60 minutos.

Comparando os valores de E_{corr} da tabela 6.3 e 6.4 e de $E(I=0)$ da tabela 6.5, observa-se uma ótima correlação entre eles.

6.3.4. Caracterização por MEV

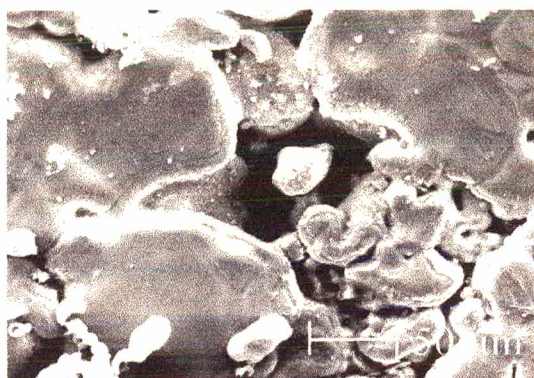


Figura 6.16A: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado+Ti corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{depos.}}=20\text{min.}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

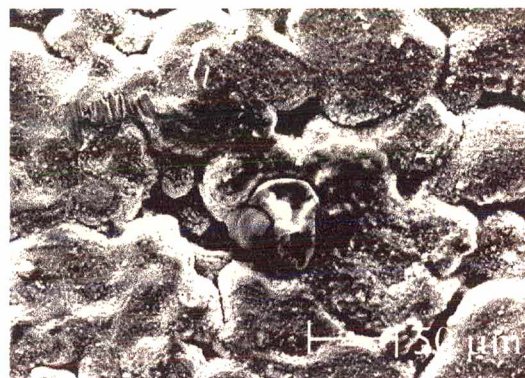


Figura 6.16D: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado+Ti corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{depos.}}=20\text{min.}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

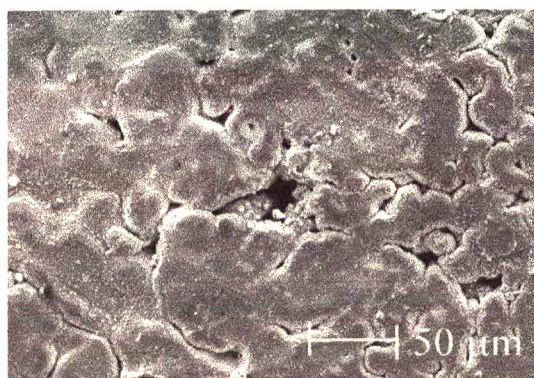


Figura 6.16B: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado+Ti corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{depos.}}=30\text{min.}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

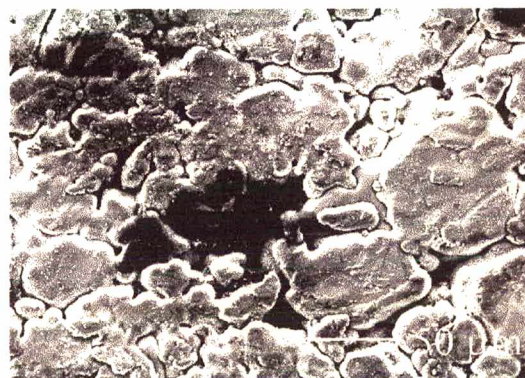


Figura 6.16E: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado+Ti corroído ($t_{\text{sint.}}=2\text{h}$; $T_{\text{sint.}}=1250^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{depos.}}=30\text{min.}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

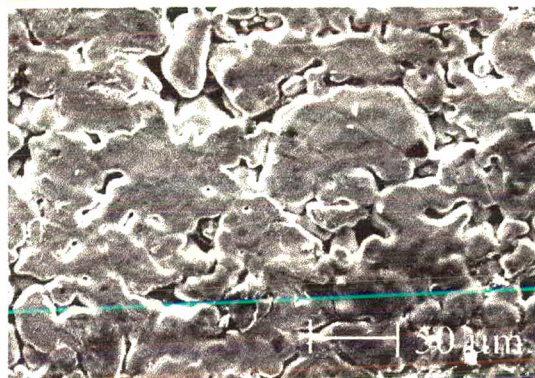


Figura 6.16C: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado+Ti corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{depos.}=60min.$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x)

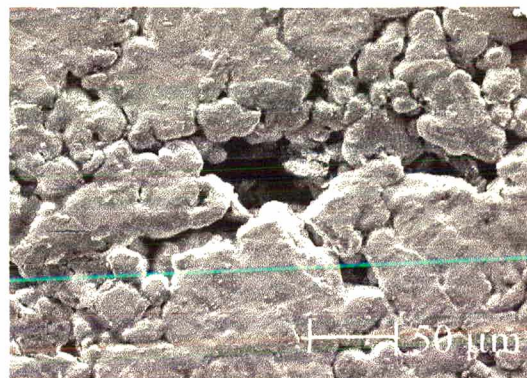


Figura 6.16F: Micrografia; Fe-1,5% Mo sinterizado-nitretado+Ti corroído ($t_{sint.}=2h$; $T_{sint.}=1250^{\circ}C$; $t_{depos.}=60min.$; $Mg(NO_3)_2$; pH inicial 7; 300x).

A figura 6.16A mostra a micrografia de uma amostra sinterizada+Ti depositado por 20 minutos após os ensaio eletroquímicos, onde se observa uma região que sofreu corrosão, deixando a superfície praticamente destruída. Na região destruída observa-se uma partícula dentro do poro aberto pela corrosão. A análise química feito pela sonda do MEV, identificou Ti puro, indicando que, naquela região houve provavelmente, corrosão por pilha galvânica, tendo em vista que o Ti é um metal mais nobre que o substrato. Na figura 6.16B é apresentada a micrografia de uma amostra sinterizada+Ti depositado por 30 minutos após os ensaios eletroquímicos, onde se pode observar que, em relação à figura 6.16A, a superfície apresentou-se menos corroída, com a presença de poucos poros abertos pela corrosão. Analisando a figura 6.16C que mostra a micrografia de uma amostra sinterizada+Ti depositado por 60 minutos, fica evidenciado que o filme de Ti oferece uma maior resistência à corrosão, quando comparamos com o estado da superfície da amostra sinterizada (figura 6.11B) após os ensaios eletroquímicos. A região brilhante que a figura 6.16C mostra é devida à presença de Ti. Como o Ti é um mau condutor, o microscópio, naquela região acaba “carregando”, resultando naquela região brilhante. Isto mostra que, após os ensaios eletroquímico, o Ti continua presente na superfície da amostra.

Na figura 6.16D é apresentada a micrografia de uma amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 20 minutos. Observa-se que superfície encontra-se rugosa, indicando que, devido à falhas no filme, o Ti perde aderência ou sofre dissolução durante os ensaios, deixando a camada de nitreto exposta. Somente parte do filme de Ti perdeu aderência ou sofreu dissolução, pois algumas regiões brilhantes na micrografia indicam a presença de Ti na

superfície da amostra. A figura 6.16E mostra a micrografia de uma amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos após os ensaios eletroquímicos. Observa-se que a superfície permaneceu inalterada e uma região escura, devido à presença de algum resíduo na superfície da amostra, causou o aparecimento de uma sombra. Observa-se também uma região brilhante, indicando a presença de Ti na superfície da amostra. Na figura 6.16F temos a micrografia da amostra sinterizada-nitretada+Ti depositado por 60 minutos, deixando claro por que os ensaios eletroquímicos revelaram um péssimo comportamento para este tratamento. Pode-se observar uma região bem atacada, com a presença de um enorme poro aberto devido ao processo de corrosão. Observa-se também que a superfície não se encontra tão rugosa, indicando a inexistência de uma camada de nitreto uniforme e de uma região brilhante indicando a presença de Ti. Isso nos leva a concluir que as tensões geradas no filme de Ti causaram um rompimento do filme e, conseqüentemente uma dissolução do mesmo junto com a camada de nitreto. O filme de Ti, sendo mais nobre que a camada de nitreto, causaria a dissolução da camada de nitreto.

As micrografias apresentadas nesta seção servem para confirmar o que os ensaios eletroquímicos e os parâmetros de corrosão já haviam mostrado. O filme de Ti depositado sobre a amostra sinterizada lhe confere maior resistência à corrosão. O filme de Ti sobre a amostra sinterizada-nitretada confere uma resistência ainda maior à corrosão, com exceção para o filme depositado por 60 minutos.

6.4. Resumo dos resultados mais importantes obtidos com revestimentos inorgânicos

Nesta seção são apresentados os melhores resultados encontrados em cada tratamento superficial utilizado. Todos eles sendo comparados com a amostra sinterizada.

6.4.1. Ensaios E_{corr} x tempo

Na figura 6.17 são apresentadas as curvas provenientes dos ensaios E_{corr} x tempo das amostras sinterizadas, sinterizadas nitretadas a 500°C, sinterizada+Ti depositado por 60 minutos e sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos.

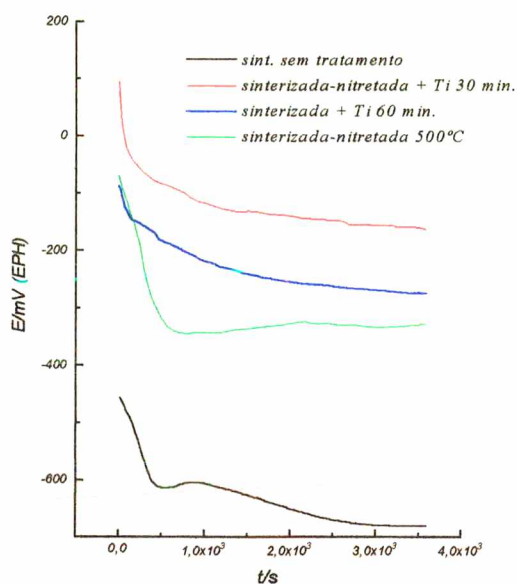


Figura 6.17: E_{corr} x tempo; Fe-1,5% Mo; sinterizado, sinterizado- nitretado, sinterizado+Ti e sinterizado-nitretado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; tempo= 1h)

Observando as curvas da figura 6.17, verifica-se que o potencial de todas as amostras tratadas superficialmente tende a estabilizar em potenciais mais nobres que o potencial da amostra sinterizada.

amostra	sinterizada	sinterizada-nitretada a 500°C	sinterizada+Ti depositado por 60 minutos	sinterizada-nitretada+Ti depositados por 30 minutos
E_{corr} (mV)	-660,0	-368,3	-272,5	-195,5

Tabela 6.6: Parâmetros de corrosão determinados a partir do ensaio E_{corr} x tempo das amostras sinterizada, sinterizada-nitretada, sinterizada+Ti e sinterizada-nitretada+Ti.

Analisando a tabela 6.6 pode-se observar que, entre os tratamentos empregados, o depósito de Ti de 30 minutos sobre a camada de nitreto conferiu a amostra um caráter mais nobre, em segundo o depósito de Ti de 60 minutos sobre a amostra sinterizada e em terceiro a nitretação a 500°C sobre a amostra sinterizada.

6.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na figura 6.18 são apresentadas a CPP's das amostras sinterizadas, sinterizadas nitretadas a 500°C, sinterizada+Ti depositado por 60 minutos e sinterizada-nitretada+Ti depositado por 30 minutos.

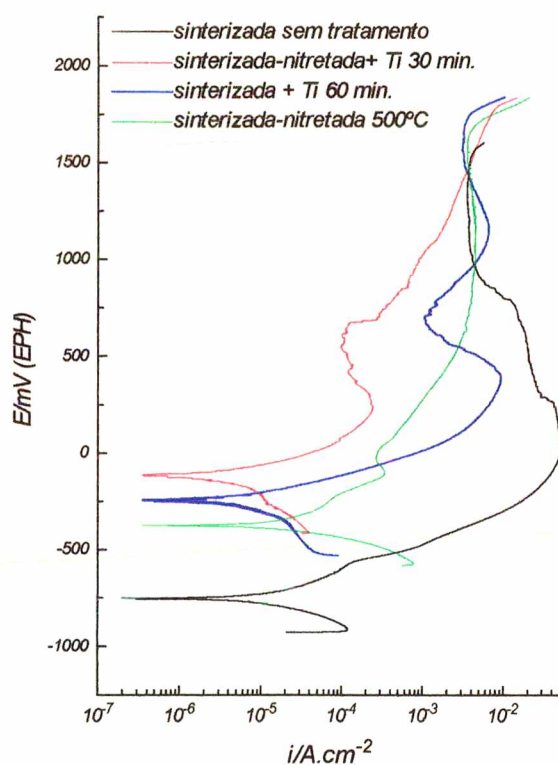


Figura 6.18: Curvas de polarização potenciodinâmica; Fe-1,5% Mo; sinterizado, sinterizado-nitretado, sinterizado+Ti e sinterizado-nitretado+Ti ($Mg(NO_3)_2 = 0,5M$; pH inicial 7; $vvp = 0,8mV.s^{-1}$)

Através da CPP's pode-se comparar a performance dos tratamentos efetuados. O depósito de Ti de 30 minutos sobre a camada de nitreto conferiu maior estabilidade à liga Fe-1,5%Mo sinterizada, seguido do depósito de Ti de 60 minutos sobre a amostra sinterizada e, por último, a nitretação a 500°C sobre a amostra sinterizada.

6.4.3. Parâmetros de corrosão

Na tabela 6.7 são apresentados os parâmetros de corrosão dos melhores tratamentos utilizados sobre a amostra sinterizada: depósito de Ti de 30 minutos sobre a camada de nitreto, depósito de Ti de 60 minutos e nitretação a 500°C.

Amostra	sinterizada	sinterizada-nitretada à 500°C	sinterizada + Ti depositado por 60 minutos	sinterizada-nitretada + Ti depositado por 30 minutos
R_p (kohm.cm ²)	3,71	16,89	98,35	116,75
i_{corr} (μA.cm ⁻²)	265,0	60,40	10,03	8,46
E (I=0)(mV)	-600,0	-317,5	-248,8	-111,2
T. C. (mm.ano ⁻¹)	0,939	0,300	0,040	0,034

Tabela 6.7: Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizada, sinterizada-nitretada, sinterizada+Ti e sinterizada-nitretada+Ti.

Os parâmetros de corrosão da tabela 6.7 confirmam tudo o que já foi discutido a respeito dos tratamentos superficiais. Todos conferiram a amostra sinterizada um aumento na resistência à corrosão. Pelos dados da tabela 6.7 fica claro que o depósito de Ti de 30 minutos sobre a camada de nitreto é o que mais aumentou a resistência da amostra sinterizada, pois foi o que apresentou maior valor de R_p , menor densidade de corrente, maior potencial onde a corrente é zero e menor taxa de corrosão. Em segundo ficou o depósito de Ti de 60 minutos e em terceiro a nitretação.

A escolha do tratamento a ser usado ficaria em conta do material a ser tratado e, principalmente, em função das limitações do equipamento responsável pelo tratamento.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões

O objetivo deste estudo foi o de avaliar a resistência à corrosão de revestimentos de filmes inorgânicos, como nitretos e titânio sobre a liga Fe-1,5%Mo sinterizada. Os filmes foram obtidos empregando-se as técnicas de nitretação por plasma e “magnetron sputtering”, respectivamente. Ensaios E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmica foram empregadas para avaliar a estabilidade eletroquímica destes filmes inorgânicos. Em adição, estudos ao microscópio eletrônica de varredura permitiram avaliar o estado superficial das amostras, tanto sinterizadas quanto as recobertas com os filmes de nitreto e titânio, antes e após ensaios de corrosão.

O processo de nitretação por plasma mostrou ser viável no tratamento de superfícies porosas, como é o caso da liga Fe-1,5%Mo sinterizada. Sem exceção, todas as amostras sinterizadas-nitretadas apresentaram uma maior resistência à corrosão que as amostras sinterizadas. Também ficou evidenciada a influência da concentração de nitrogênio na camada nitretada sobre os ensaios de corrosão. Nas camadas de nitreto obtidas a 500°C, predomina a camada ϵ , rica em nitrogênio e que confere maior estabilidade eletroquímica à liga sinterizada que a camada γ' , que passa a predominar em temperaturas superiores a 540°C e, portanto, pobre em nitrogênio.

De maneira semelhante à nitretação por plasma, a técnica de deposição de filmes de Ti via “magnetron sputtering” sobre a liga sinterizada e sobre a liga sinterizada-nitretada mostrou ser viável no tratamento de superfícies. As amostras sinterizadas recobertas com filme de Ti depositado por 60 minutos apresentaram as menores taxas de corrosão. Embora em menor grau, os depósitos de Ti obtidos com deposições de 20 e 30 minutos também conferiram maior estabilidade frente à corrosão que as amostras sinterizadas. Um efeito de sinergismo entre as camadas de nitreto e de titânio foi observado. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos quando o tempo de deposição de titânio foi de 30 minutos. Para o tempo de deposição de 60 minutos a taxa de corrosão é uma ordem de grandeza maior, todavia, ainda é menor que a taxa de corrosão da amostra sinterizada.

As micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura confirmaram os resultados obtidos por técnicas eletroquímicas. As amostras com maiores taxas de corrosão apresentaram superfícies nitidamente mais corroídas.

Em resumo, pode-se dizer que, de modo geral, os revestimentos inorgânicos de nitreto e titânio conferiram maior estabilidade eletroquímica à liga Fe-1,5%Mo sinterizada. Estudos em andamento nos nossos laboratórios têm demonstrado que as amostras de aço

sinterizado com maiores densidades (menor percentual de poros) tornam os tratamentos superficiais mais eficientes. Para obter materiais mais densos, pode-se pensar em algumas modificações no processo de produção das amostras como, por exemplo, a compactação isostática e/ou a sinterização na presença de fase líquida.

Capítulo 8

Bibliografía

1. FONTANA, L.C.; Dissertação de Mestrado, UFSC, 1991.
2. MALISKA, A.M.; Tese de doutorado, UFSC, 1995.
3. KÜHN-ARROYO, I.; MALISKA, A. M.; CHIMELLO JR. O.; CATTONI, V.; *Aços sinterizados de Elevada Resistência Nitretados por Plasma Parte I - Evolução da Superfície.*, 11º CBECIMAT, Águas de São Pedro - SP, pp. 63, 1994.
4. MALISKA, A. M.; KLEIN A. N.; SOUZA, A. R.; *Caracterização Superficial e Microestrutural de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma*, ABM IV Seminário de Metalurgia do Pó, São Paulo - SP, pp. 389, 1995.
5. BORGES, P. C.; BONSIÉP, S. T. G.; KLEIN, A. N., SNOIJER, B.; *Influência do Processo de Nitretação por Plasma no Limite de Resistência à Fadiga de Aços Sinterizados*, 11º CBECIMAT, Águas de São Pedro - SP, pp. 51, 1994.
6. BINDER, R.; MUZART, J. L. R.; MARTINS S. T.; ODANAI, M.; *Resistência ao Desgaste de Aços Sinterizados por Plasma*, ABM - IV Seminário de Metalurgia do Pó, São Paulo-SP, pp. 301, 1995.
7. RAMALINGAN, S.; *Thin Solids Films*, 118 (1989) 335.
8. FONTANA, L.C.; *Estudo comparativo da obtenção de filmes de TiN via processo de deposição reativo e não reativo*, - proposta de tese submetida a UFSC (1993).
9. ROSSNAGEL, S. M.; *Energetic Particle Bombardment of Films During Magnetron Sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (3) 1025, May/Jun 1989.
10. BILAC, S. A.; FIGUEIRA, D. S.; FONTANA, L. C.; MITTELSTADT, F. G.; FRANCO, C.; V. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol. 12, nº 1 e 2, 1993.

11. HOWSON, R. P.; SPENCER, A. G.; OKA, K.; LEWIN, R. W.; *The Formation and Control of Direct Current Magnetron Discharges for the High-rate Reactive Processing of Thin Films*, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (3) 1230, May/Jun 1989.
12. BILAC, S. A. B.; FARAH, E. A.; *Planar Magnetron Sputtering - Construção e Aplicações*, EBRATS 89.
13. RAJMAN; JURCIK, M.; VEPREK, S.; *Corrosion Passivation of Plasma Nitrided Iron*, *Surface Science*, 189/190, 221, 1987.
14. LU, Y. C.; LUO, J. L.; IVES, M. B.; *Corrosion Science*, 47 (11) 835, 1991.
15. MITTELSTÄDT, F. G.; Dissertação de Mestrado, UFSC, 1993.
16. BORGES, P. C.; PEREIRA, N. C.; FRANCO, V. C.; KLEIN, A. N.; *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, 2 (1994) 61.
17. SOBRAL, A. V. C.; MALISKA, A. M.; MUZART, J. L. R.; KLEIN A. N. and FRANCO, C. V.; *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, 3 (1995) 11.
18. PEREIRA, N. C.; SPINELLI, A.; FRANCO, V. C.; MUZART, J. L. R.; *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, 30 (1995) 4817.
19. SOBRAL, A. V. C.; Dissertação de mestrado, UFSC, 1995.
20. BOBLITZ Parente, A. C.; SOBRAL, A. V. C.; MUZART, J. L. R.; KLEIN A. N. and FRANCO, C. V.; *Electrochemical Behavior and Microstructural Characterization of Plasma Nitrided Layer of Sintered Steels Containing Mo and Ni in Different Concentration*, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material* - trabalho ainda não publicado.

21. PEREIRA, N. C.; MITTESTÄDT, F. G.; SPINELLI, A.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. and FRANCO, C. V.; *Journal of Material Science* 30 (1995) 4817-4822
22. CHYOU, S. D.; SHIH, H. C.; *Structure and Electrochemical Properties of Plasma Nitrided Low alloy Steel*, *Materials Science and Engineering*, A129 (1990) 109.
23. CHYOU, S. D.; SHIH, H. C.; *Corrosion Science*, 4 (1) 1991.
24. BORGES, P. C.; ROCHA, J.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N. e FRANCO, C. V.; *Estudo da Influência da Atmosfera de Nitretação por Plasma na Resistência à Corrosão de Aços ABNT 1020 e Sinterizados MPIF F-0000*, 2nd Latin American Region Corrosion Congress, 1996.
25. HINTERMANN, H. E.; *Thin Solid Films to Combat Friction, Wear and Corrosion*, *J. Vac. Sci. Technol.*, B2 (4), Oct-Dec. 1984.
26. *Metals Handbook*, American Society for Metals - Metals Parr, Ohio 44073. Edited by Howard E. Boyer - Timothy L. Gall.
27. SENNA, M. J. H.; BAUMVOL, I. J. R.; MÜLLER, I. L.; *Resistência à Corrosão de um Aço de Médio Carbono Revestido por Multicamadas de Ti/TiN Depositadas por Magnetron Sputtering*, XI CIBAE - IX SIBEE, V-27, 1995.
28. KIM, J. H.; AKIYAMA, E.; YOSHIOKA, H.; HABAZAKI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K. and Hashimoto, K.; *Corrosion Science*, 34 (6) (1993) 975.
29. SCHUTZ, R. W.; *Powder Metals*, chapter 52.
30. *Corrosion Handbook*, New York, John Wiley, 1948.
31. FONTANA, M. G.; *Corrosion Engineering*, 3^o edição, New York, McGraw-Hill, 1987.
32. WOLYNEC, S.; *Simpósio de Materias de Construção*, 15-31, São Paulo - SP, 1988

33. SHREIR, L.L.; *Corrosion -metal/enviroment reactions* , 2nd edição, Ed. London, 1977.
34. SHREIR, L.L.; *Corrosion - Corrosion Control*, 2nd edição, Ed. London, 1977,.
35. GENTIL, V.; *Corrosão*, 2nd edição, Ed. Guanabara Dois - Rio de Janeiro, RJ , 1982.
36. JONES, D.A.; *Corrosion*, Ed. Macmillan, EUA, 1992.
37. *Corrosion Handbook*, New York, 1948.
38. CHAPMAN, B.; *Glow Discharge Process*, Copyright 1980 br Jon Wiley & Sons, Inc. New York.
39. PETITJEAN, L.; Rapport L. P. 198 - October 1982, Orsay, France.
40. HUDIS, M.; *Study of Ion Nitriding*, J. Appl. Phys., 44, 1489, April 1983.
41. RICARD, A.; MARCHAND, J. L.; MICHEL, H.; GANTOIS, M.; ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15, pg. 53-60, September 1986.
42. MICHEL, H.; FOOS, M.; GANTOIS, M.; ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15-17, pg. 117, September 1986.
43. MICHEL, A.; *Pascal, Tratée de Chemie Inorganic*, pg. 798.
44. WRIED, H. A. and ZWELL, L.; Trans AIME, 1242, 1962 (in Leslie, W. C. *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill Book Company, 1981).
45. JUZA, R.; *Nitrides of Metals of the first Transition Series*, Advances in Inorganic Chemistry, vol. 9, 81, H. J. Emeléus 1966.

46. JACK, K. H.; *The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides*, Acta Cryst., 5, 404, 1952.
47. FASIKA, E. J. and WAGEMBLAST, H.; Trans AIME, 239, 1818, 1967. (in Leslie, W. C. - *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill Book Company, 1981).
48. LAWRENCE, H.V.V.; *Principio de Ciências dos Materiais*, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP , 1970.
49. THÜRMLER, F.; OBERACKERE, R.; *Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, London, 1993.
50. MOSCA, E.; *Powder Metallurgy - Criteria for desing and inspection* Turin. AMMA - Mechanical, metallurgical and Allied Manufactures Association, 1984.
51. EG & G Instruments - *Model 352/252 SoftCorrTM II Corrosion Measurement & Analysis Software*, User's Guide, Copyright 1991 - 1993 , EG & G Instruments
52. KLAR, E.; SAMAL, P. K.; *Corrosion Tests and Standards Manual*, Powder Metals, chapter 59.
53. MPIF - *Determination of Sieve analysis of Metals Powders*, Standard 04, Princeton, N. Y.,USA, 1985.
54. MICHEL, H.; CZERWIEC, T.; GANTOIS, M.; ABLITZER, D.; RICARD, A.; *Surface and Coating Technology* 72 (1995) 103-111.
55. *Metals Handbook*, ninth edition, vol. 1, Properties and Selections: Irons and Steels, ASM, 1978.
56. EG & G - *Princeton Applied Research - Application note corr-4*, 1987.