

*RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
AÇOS SINTERIZADOS E
SINTERIZADOS TRATADOS
POR PLASMA*

PAULO CÉSAR BORGES

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA,
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA, FLORIANÓPOLIS

FEVEREIRO, 1998

Tese Submetida à Universidade Federal de Santa
Catarina para a Obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Mecânica

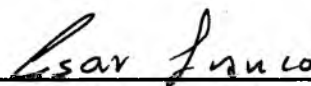
**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS SINTERIZADOS
E SINTERIZADOS TRATADOS POR PLASMA**

PAULO CÉSAR BORGES

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

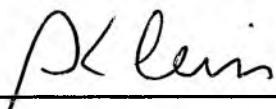


Prof. César Vitório Franco, Ph. D. - Orientador

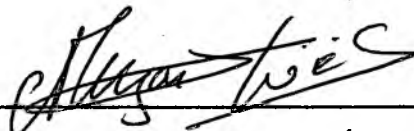


Prof. Abelardo Alves de Queiroz, Dr. Eng.,
Coordenador do Curso

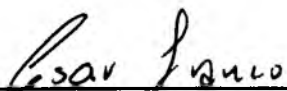
BANCA EXAMINADORA



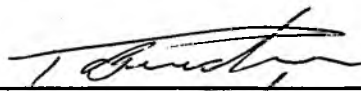
Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.



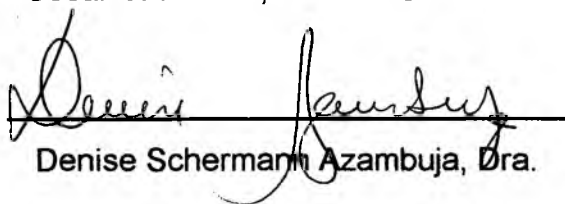
Joel L. R. Muzart, Dr. D. État.



César V. Franco, Ph. D. - Orientador



Pedro A. N. Bernadim, Dr. Eng.



Denise Schermann Azambuja, Dra.



Severino J. G. de Lima, Dr. Eng.

*Para meus queridos pais, Paulo e Ivone,
minha amada esposa e filha,
Cristiane e Laura Helena,*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível devido ao apoio de muitas pessoas e instituições, para as quais eu desejo expressar minha gratidão. Primeiro gostaria de agradecer ao professor Berend Snoiejer que colocou-me dentro do LABMAT e despertou meu interesse pela pesquisa. Ao professor Aloisio Nelmo Kleim que incentivou a continuidade deste trabalho culminando no doutoramento, bem como pela coorientação deste trabalho. Ao professor César Vítório Franco pela paciência, orientação e dedicação. Aos professores Joel Muzart e Antônio E. Martinelli pelo tempo despendido na discussão do trabalho.

Gostaria de agradecer também a equipe do MEV, do Analisador de Imagens e do Difrátômetro de Raios - X pelas análises realizadas, a todos os estagiários que ajudaram na realização de parte do trabalho, em especial, ao estagiário Jefferson da Rocha, aos amigos Jorge e Socorro e a todos os colegas do LABMAT - LEC que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Finalmente eu gostaria de agradecer ao curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, ao CNPq, ao FINEP e PADCT pelo financiamento parcial deste trabalho.

RESUMO

Aços sinterizados tratados por plasma têm sido amplamente utilizados em aplicações que requerem resistência à fadiga e ao desgaste. Otimizando-se os parâmetros de tratamento por plasma, acredita-se ser possível, também, melhorar a resistência à corrosão desses materiais. Neste trabalho analisou-se o efeito dos parâmetros do processo de sinterização e dos parâmetros de tratamento por plasma, na resistência à corrosão. Outras variáveis de resposta como: espessura de camada, fases presentes na camada de compostos e densidade, também foram analisadas. O efeito das variáveis tempo e temperatura foi determinado para cada uma das atmosferas empregadas (75% N₂ + 23,75% H₂ + 1,25% CH₄; 75% N₂ + 25% H₂; 25% N₂ + 75% H₂), utilizando-se experimentos fatoriais completos com ponto central. As superfícies de resposta

para as variáveis dependentes como espessura da camada de compostos, profundidade de endurecimento e taxa de corrosão são mostradas no trabalho. Além disso, observou-se que a atmosfera com metano produz maiores profundidades de endurecimento, maiores espessuras de camada de compostos e menores taxas de corrosão. Em materiais mais densos ($\rho=7,4 \text{ g/cm}^3$) todas as condições de nitrocementação melhoram a resistência à corrosão, indicando que o controle da densidade e do tamanho dos poros são mais importantes do que o controle dos parâmetros de tratamento por plasma. Em materiais porosos ($\rho=7,1 \text{ g/cm}^3$), observou-se que a nitrocementação por plasma revestiu os poros superficiais e os poros ramificados em contato com a superfície, sendo este o motivo do aumento da resistência à corrosão.

ABSTRACT

Plasma-treated sintered steels have been widely employed in applications that require both fatigue and wear resistance. In addition, the corrosion resistance of P/M steels can also be improved tailoring the plasma processing parameters to that end. This work describes the effect of both sintering and plasma treatment parameters on the corrosion resistance of sintered steels. Other meaningful response variables such as thickness and composition of the compound layer, and density have also been evaluated. The effect of the time and temperature has been assessed for each of the atmospheres used, i.e., 75% N₂ + 23.75% H₂ + 1.25% CH₄; 75% N₂ + 25% H₂; 25% N₂ + 75% H₂, using a factorial design with a central point. The surface response of dependent variables such as thickness of the compound layer, hardening depth, and corrosion rate are depicted herein. It could be observed that plasma atmospheres containing

methane resulted in the relatively high hardening depths, thick compound layers and low corrosion rates. The corrosion resistance of dense steels ($\rho=7.4 \text{ g/cm}^3$) could be improved by the plasma treatment regardless of the specific set of parameters, indicating that controlling the density and pore size is more important than adjusting the plasma treatment parameters. On the other hand, plasma nitrocarburation of porous materials ($\rho=7.1 \text{ g/cm}^3$) coated the surface pores improving the final corrosion resistance of the sintered steel.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xviii
Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2: METALURGIA DO PÓ	9
2.1 ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO	10
2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO M/P	14
2.2.1 Métodos Mecânicos de Densificação	15
2.2.2 Métodos Metalúrgicos de Densificação	19
2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA	26
Capítulo 3: CORROSÃO	29
3.1 ESPONTANEIDADE E VELOCIDADE DA REAÇÃO	32
3.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO	35
3.2.1 O Material Metálico	36
3.2.2 O Meio Corrosivo	38
3.2.3 O Projeto da Peça	40
3.3 FORMAS DE CORROSÃO	41

3.3.1 Célula de Ação Local	43
3.3.2 Relação entre Área de Cátodo e Ânodo	44
3.3.3 Aeração Diferencial	45
3.3.4 Corrosão por Pite	46
3.3.4.1 Condições que Causam o Pite	48
3.3.4.2 Natureza Autocatalítica do Pite	48
3.3.4.3 Métodos de Prevenção	49
3.3.5 Corrosão em frestas	50
3.3.5.1 Mecanismo de Corrosão em Frestas	50
3.3.5.2 Métodos de Prevenção	53
3.3.6 Corrosão Galvânica	53
3.3.6.1 Métodos de Prevenção	55
3.3.7 Corrosão Intergranular	56
3.3.7.1 Métodos de Prevenção	57
3.4 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM SINTERIZADOS	58
3.5 COMO MELHORAR A RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE SINTERIZADOS	63
Capítulo 4: TRATAMENTOS POR PLASMA	69
4.1 NITRETAÇÃO POR PLASMA X PROCESSOS CONVENCIONAIS	71
4.2 DIAGRAMAS DE FASES METAL-NITROGÊNIO E METAL-NITROGÊNIO- CARBONO	73
4.2.1 Sistema Fe-N	74
4.2.2 Sistema Fe-C-N	79
4.2.3 Sistema Mn-N	83
4.3 CINÉTICA E EVOCLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA DE COMPOSTOS NA NITROCEMENTAÇÃO	85
4.4 CONTROLE DO TIPO DE CAMADA FORMADA (γ' , ϵ ou $\gamma'+\epsilon$)	89
Capítulo 5: ESTADO DA ARTE E OBJETIVOS	93
5.1 OBJETIVOS	96

Capítulo 6: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE	97
6.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	97
6.1.1 Definição das Variáveis	97
6.1.2 Experimentos	100
6.1.3 Análise dos Dados	101
6.2 MATERIAIS	102
6.2.1 Aço Sinterizado	102
6.2.2 Aço Sinterizado Nitretado/Nitrocementado	105
6.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	106
6.3.1 Metalografia	106
6.3.2 Análise de Imagens	107
6.3.2.1 Cálculo da Área Real	109
6.3.3 Densidade	110
6.3.4 Microdureza	110
6.3.5 Difração de Raios-X	111
6.3.6 Ensaio Eletroquímico	111
6.3.6.1 Célula Eletroquímica	113
Capítulo 7: CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E DA CAMADA DE COMPOSTOS	115
7.1 AÇO SINTERIZADO	115
7.2 AÇO NITRETADO/NITROCEMENTADO	119
7.2.1 Caracterização da camada de compostos	119
7.2.1.1 Espessura	119
7.2.1.2 Profundidade de Endurecimento	128
7.2.1.3 Perfil de Microdureza	135
7.2.1.4 Análise de Fases (Difração de Raios-X)	138
Capítulo 8: COMPORTAMENTO DE CORROSÃO	144
8.1 ENSAIOS DE E_{CORR} VS TEMPO	145
8.2 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS	147

8.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE APÓS CORROSÃO	163
Capítulo 9: CONCLUSÕES	170
9.1 EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO POR PLASMA	170
9.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO POR PLASMA	171
9.3 EFEITO DA ATMOSFERA DE TRATAMENTO POR PLASMA	171
9.4 EFEITO DO NÚMERO DE RECOMPACTAÇÕES	172
9.5 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO PORTADOR DE LIGA	173
REFERÊNCIAS	174
CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	188

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mercado da Metalurgia do Pó - 1995 [04].	3
Figura 2.1 - a) Massa de Pó Compactado; b) primeiro estágio da sinterização; c) estágio intermediário e d) estágio final.	13
Figura 2.2 - Relações Típicas entre Pressão e Densidade na Compactação de Materiais Dúcteis.	17
Figura 2.3 - Técnicas de Liga Utilizadas na Metalurgia do Pó [01].	18
Figura 2.4 - Influência da Granulometria dos Pós no Tamanho Médio dos Poros, A) Tamanho de Pós Grosseiros e B) Tamanho de Pós Finos	21
Figura 2.5 - Fotografias da Microestrutura de Diferentes Amostras Preparadas com Distintas Frações de Tamanhos de Partícula de Cu, a) 250...500 μm , b) 125...160 μm e c) 63...90 μm [34].	23
Figura 2.6 - Grau de Homogeneidade V_g como Função da Fração de Tamanho de Partículas do Pó de Cu Utilizado [34].	25
Figura 2.7 - Efeito Kirkendal (par de difusão Cobre - Níquel [36])	27
Figura 2.8 - Ângulo Formado Entre o Líquido e o Sólido (w).	28
Figura 3.1 - ΔG de Formação de Óxidos [adaptado de 42].	33
Figura 3.2 - Correlação entre a Termodinâmica e Cinética para a Reação de Corrosão Generalizada.	35
Figura 3.3 - Representação Esquemática do Arranjo de Átomos num Reticulado Cúbico: B - Bordas, C - Cantos, D - Discordância e M - Meio.	37

Figura 3.4 - Classificação Prática dos Meios Corrosivos; segundo Shreir [47]	39
Figura 3.5 - Célula de Ação Local, Mostrando a Direção do Fluxo de Elétrons e a Migração dos Íons.	44
Figura 3.6 - Distribuição do ânodo e cátodo em uma gota sobre a superfície de uma placa de ferro: (a) Condição Inicial; (b) Condição final. [reproduzido de 48]	47
Figura 3.7 - Variações na forma do pite, segundo ASTM (secção transversal).	47
Figura 3.8- Processo Autocatalítico Ocorrendo na Corrosão por Pite [49].	49
Figura 3.9 - Formação de Frestas Estreitas Devido a: (a) Geometria Estrutural; (b) Poros em Sinterizados e (c) Depósitos sobre a Superfície.	51
Figura 3.10 - Mecanismo de Corrosão em Fresta [49].	53
Figura 3.11 - Determinação da Resistência à Polarização através de uma Curva Potenciodinâmica (Ensaio Amostra QD em HNO ₃ 0,32 M).[54]	61
Figura 3.12 - Determinação da corrente de corrosão através da Região de Tafel (Ensaio Amostra Q em HNO ₃ 0,32 M) [55].	62
Figura 4.1 - Mudanças de Usuários em Diversos Processos de Tratamento	74
Figura 4.2 - Diagrama de Fases Fe-N. [Reproduzido de 97].	76
Figura 4.3 - Célula Unitária da fase γ' - Fe ₄ N [Reproduzido de 93].	76
Figura 4.4 - Célula Unitária da fase - Fe ₃ N [Reproduzido de 92]	78
Figura 4.5 - Diagramas Ternários Politérmicos para o sistema Fe-C-N, C = Const: (a).C = 0,1% de C; (b) C = 0,45% de C; (c) C = 1,0 % de C; (d) C = 2,0 % de C [95].	81
Figura 4.6 - Diagrama de Equilíbrio Ternário Isotérmico; (a) para 500 °C; (b) 555 °C	82
Figura 4.6 (cont.) - Diagrama de Equilíbrio Ternário Isotérmico; (c) 575 °C	83
Figura 4.7 - Diagrama de Fases Sistema Mn-N [97]	84
Figura 4.8 - Aumento de Massa por Unidade de Área em Função da Riaz	88
Figura 4.9 - Energia Livre de Formação de Nitretos [42]	91
Figura 4.10 - Perfil de Microdureza Esquemático: (a) forte; (b) média; (c) fraca	92

Figura 6.1 - Condições de Tratamento por Plasma: Tempo, Temperatura e Atmosfera, Condições: A a E - atmosfera 75% N ₂ - 23.75% H ₂ - 1.25% CH ₄ (atm 1); F a J - atmosfera 75% N ₂ - 25% H ₂ (atm 2); K a O - atmosfera 25% N ₂ - 75% H ₂ (atm 3).	99
Figura 6.2 - Ciclo Térmico de Sinterização.	104
Figura 6.3 - Reator Piloto de Nitretação.	105
Figura 6.4 - Seção Longitudinal Amostra R: a) foto; e b) foto binarizada.	109
Figura 6.5 - Fração de Intensidade Difrata em Função de 2θ e da Espessura de Camada para Radiação CuK α [17, 108]	112
Figura 6.6 - Curva Típica de Polarização Potenciodinâmica [109].	114
Figura 7.1 - Distribuição de Tamanho de Poros para as Amostras R, S, T, P e W.	117
Figura 7.2 - Micrografias das amostras a) S sem ataque, b) S ataque nital 2%, c) T sem ataque e d) T ataque nital 2%.	118
Figura 7.3 - Superfície de Resposta para a Variável Espessura da Camada Composta (μm), como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: a) PA à PE; e b) PF à PJ.	123
Figura 7.3 (cont.) - Superfície de Resposta para a Variável Espessura da Camada Composta (μm), como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: c) PK à PO; e d) WA à WE.	124
Figura 7.4 - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA à PE; e b) Condição PF à PJ.	126
Figura 7.4 (cont.) - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK à PO; e d) Condição WA à WE.	127
Figura 7.5 - Superfície de Resposta para a Variável Profundidade de Endurecimento (μm) como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: a) PA à PE; e b) PF à PJ.	130

Figura 7.5 (cont.) - Superfície de Resposta para a Variável Profundidade de Endurecimento (μm) como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: c) PK à PO; e d) WA à WE.	131
Figura 7.6 - Gráficos de Pareto para a Variável Dependente Profundidade de Endurecimento como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA à PE; d) Condição PF à PJ.	133
Figura 7.6 (cont.) - Gráficos de Pareto para a Variável Dependente Profundidade de Endurecimento em Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK à PO; d) Condição WA à WE.	134
Figura 7.7 - Perfis de Microdurezas, atm1, Condições: PA, PB, PD.	136
Figura 7.8 - Perfis de Microdurezas, Condições: PD, PI, PN e WD.	137
Figura 7.9 - Perfis de Microdurezas, Condições RE, SE e TE.	137
Figura 7.10 - Difratoograma do Material não Nitretado: Condição P.	139
Figura 7.11 - Difração de Raios-X, Condição PA a PE.	139
Figura 7.12 - Difração de Raios-X, Condição PF a PJ.	140
Figura 7.13 - Difração de Raios-X, Condição PK a PO.	141
Figura 7.14 - Microestrutura, Amostra PL, ataque nital 2%.	142
Figura 7.15 - Difração de Raios-X, Condição WA a WE.	143
Figura 7.16 - Difração de Raios-X, Condição WD, Wdf.	143
Figura 8.1 - Curvas Ecorr x tempo. Condições: a) P a PO; b) W a WE;	146
Figura 8.1 (cont.) - Curvas Ecorr x tempo. Condições: c) R, S, T, RE, SE e TE.	147
Figura 8.2 - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: a) R, P, W, RE, PE e WE; b) P, atm1;	150
Figura 8.2 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: c) P, atm2; d) P, atm3;	151
Figura 8.2 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: e) W, atm1; f) R, S, T, RE, SE e TE;	152
Figura 8.3 - Superfície de resposta para a variável dependente Taxa de Corrosão como Função do Tempo e da Temperatura de Nitretação. Condição: a) PA a PE; b) PF a PJ.	156

-
- Figura 8.3 (cont.) - Superfície de resposta para a variável dependente Taxa de Corrosão como Função do Tempo e da Temperatura de Nitretação. Condição: c) PK a PO; e d) WA a WE. 157
- Figura 8.4 - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA a PE; b) Condição PF a PJ. 159
- Figura 8.4 (cont.) - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK a PO; e d) Condição WA a WE. 160
- Figura 8.5 - Curvas Potenciodinâmicas Corrigidas: a) Sinterizado. 161
- Figura 8.5 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas Corrigidas: b) Sinterizado e Nitrocementado. 162
- Figura 8.6 - Imagens de Elétrons Retroespalhados das Amostras: a) PE; b) PB; c) PJ; d) PO; e) PD. 164
- Figura 8.7 - Microestruturas das Amostras: a) W, antes; b) W, após o ensaio de Polarização Potenciodinâmica. 165
- Figura 8.8 - Microestruturas das Amostras: a) Superfície WE, antes; b) Superfície WE, após ensaio de Polarização Potenciodinâmica; c) Seção longitudinal WE após ensaio de Polarização Potenciodinâmica. 167
- Figura 8.9 - Microestruturas das Amostras: a) PA, antes; b) PA, Após Ensaio de Polarização Potenciodinâmica. 168
- Figura 8.10 - Microestruturas das Seções Longitudinais da Amostra PD: a) Polarização até 0,2 V; b) Polarização até Transpassivação. 169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades de Materiais Obtidos via M/P e Outros Processos Convencionais [adaptado de 05].	05
Tabela 2.1- Propriedades de Amostras de Fe-3%Cu Preparadas com Diferentes Tamanhos de Cu, Pressão de Compactação 600Mpa, Sinterização 2 hs [34].	24
Tabela 3.1 - Heterogeneidades nos Metais [adaptado de 43].	37
Tabela 3.2 - Corrosão do Ferro Quando Acoplado a Outros Metais [51].	54
Tabela 4.1 - Condições de Preparação, Composição e Dimensões da Célula Unitária para as Fases ϵ - Fe _x N e ξ - Fe ₂ N [92].	79
Tabela 4.2 - Parâmetros de Rede das Fases do Sistema Mn-N [95].	85
Tabela 6.1 - Composição dos Pós Utilizados (% em peso).	102
Tabela 6.2- Condições de Processamento das Ligas Sinterizadas.	104
Tabela 6.3 - Parâmetros do Ciclo de Limpeza por Plasma.	105
Tabela 6.4 - Resumo das Condições de Tratamento por Plasma .	106
Tabela 7.1 - Densidade, % Poros, Tamanho Médio de Poros e Fator de Correção para Área	116
Tabela 7.2 - Resultados de Espessura e Profundidade de Endurecimento	121
Tabela 8.1 - Resultados de E_{corr} , $E_{(I=0)}$, I_{corr} , TC, e Classificação	155
Tabela 8.2 - Dados de Corrosão das Amostras Com Correção de Área.	161

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

Antes do homem deter tecnologia para fundir metais, como o ferro e o cobre, descobriu que o forjamento de minérios na presença de monóxido de carbono possibilitava a confecção de peças a partir destes metais. Indícios desta técnica são os pinos de fixação de ferro, utilizados nos blocos de mármore encontrados no Parthenon em Athenas, ou o Pilar de Delhi, datando de 300 a.C., com mais de 6 toneladas de ferro esponja. Com o advento da prática de fusão para o ferro e o cobre, a Metalurgia do Pó caiu em esquecimento por muitos séculos, exceto, provavelmente, por algumas regiões remotas do globo. O ressurgimento ocorreu, por um breve período, no início do século XIX com a necessidade da fabricação de placas de platina, o que foi superado no meio do

século com o advento da fusão. Desta forma, o início da utilização da Metalurgia do Pó como técnica industrial só aconteceu com o advento da invenção da lâmpada elétrica, que necessitava de material, para o filamento, com alta temperatura de fusão; baixa taxa de evaporação; e adequada condutividade. O material que atingiu estes requisitos foi o tungstênio. Em 1910 descobriu-se que barras de tungstênio poderiam ser obtidas através da sinterização a 3000 °C, sendo que o aquecimento era feito através do efeito Joule, por passagem de corrente elétrica através da própria barra. O filamento era obtido através do trabalho progressivo a quente, até atingir o diâmetro requerido. Este processo é, ainda hoje, o método padrão utilizado em todo o mundo, para a fabricação de filamentos incandescentes [01].

Pouco antes e durante a segunda guerra mundial houve um grande desenvolvimento da Metalurgia do Pó (M/P), principalmente na fabricação de alguns produtos de aplicação militar. Nesta época, os aços sinterizados ainda não se tinham imposto, pois a técnica de sinterização não permitia obter melhores propriedades mecânicas e o preço era alto. Foram necessários conhecimentos em outros domínios para superar esta etapa, em particular, a possibilidade de aglomerar as peças na sua forma definitiva e evitar a usinagem, após a sinterização [02]. Os fatores que determinaram o crescimento da M/P sobre os outros processos concorrentes foram: a utilização de matéria prima de forma mais eficiente; o menor consumo de energia; um processo mais limpo e seguro; um menor custo de investimento para a fabricação de um novo componente; a possibilidade de se fabricar vários componentes na forma final,

com boa precisão dimensional, bom acabamento e sem necessidade de operações adicionais; a possibilidade de fabricar componentes impossíveis de serem fabricados por outra técnica.

Desta forma a M/P passou a ser utilizada principalmente em duas situações:

- I. produção de grandes lotes a custo mais baixo (peças mecânicas, Indústria automobilística e de eletrodomésticos, motores industriais, etc, ver Figura 1.1)
- II. produção de componentes ou produtos onde a M/P é a única técnica de produção viável. (filtros metálicos, mancais autolubrificantes, metais refratários, materiais compósitos, etc)

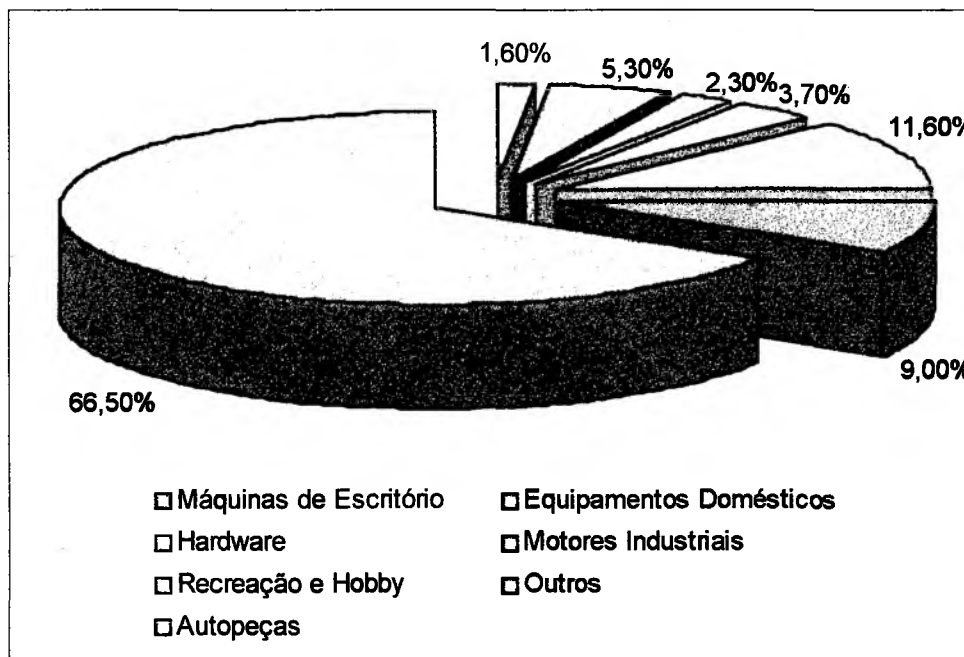


Figura 1.1 - Mercado da Metalurgia do Pó - 1995 [04].

Estabeleceu-se então uma demanda para a metalurgia do pó, que vem crescendo até os dias de hoje. O consumo anual de pó de ferro pela M/P nos Estados Unidos dobrou no período 1968 a 1978 [03]. De acordo com Donand G. White [04] o mercado de pó de ferro norte americano cresceu a uma taxa de 6,1% ao ano, no período de 1985 a 1995, o que equivale a um aumento de 80% em uma década.

Nos últimos tempos, com a redução de custo e o aumento da produção, a ausência de operações adicionais (têmpera e revenido, cementação, jateamento, ferroxidação, nitretação) deixou de ser uma necessidade para o crescimento da M/P. Sendo necessário, então, ampliar os horizontes e melhorar propriedades mecânicas, químicas e tribológicas para sustentar este crescimento contínuo, bem como a utilização de técnicas derivadas da M/P convencional (Forjamento de Pré-formas, Injeção de Pós, Compactação Isostática, Sinterização a Altas Temperaturas, etc.).

Um comparativo entre algumas técnicas convencionais e a M/P pode ser visto na Tabela 1.1. Da análise desta tabela é possível inferir através dos custos e características mostradas, que a M/P é aplicável em muitas situações com algumas vantagens, no custo, desde que o volume de produção seja alto.

No entanto, a presença de porosidade residual nestes componentes, decorrente do processo de fabricação, leva a produtos que não são completamente satisfatórios quando se requer elevada resistência à fadiga, ao desgaste mecânico e à corrosão (tenacidade). Frequentemente, tratamentos

termoquímicos, como por exemplo a nitretação por plasma, são utilizados para melhorar o desempenho destes produtos [13,16,18,73-75].

Normalmente, os materiais ferrosos sinterizados, para a maioria das aplicações, não são limitados pela resistência à corrosão. Com o crescimento da metalurgia do pó, resultando em novas aplicações, a resistência à corrosão passa a ser importante. Em 1950, com o desenvolvimento dos aços inoxidáveis sinterizados, surgiu a possibilidade da utilização de componentes sinterizados, resistentes à corrosão, abrindo novos campos de aplicação para a metalurgia do pó [06]. Contudo, o elevado custo dos pós de aço inoxidável anula, em parte, as vantagens econômicas naturais, da Metalurgia do Pó, nesta classe de materiais.

Tabela 1.1 - Propriedades de Materiais Obtidos via M/P e Outros Processos Convencionais [adaptado de 05].

Características	Usinagem	Fund. Prec.	M/P *	M/P (Injeção de Pós)
Densidade	100%	100%	80-91%	98%
Alongamento	Alto	médio	médio	alto
Resist. à Tração	Alta	alta	médio	alta
Dureza	Alta	alta	baixa	alta
Complexidade	média	média	média	alta
Acab. Superf.	alto	médio	médio	alto
Custo	alto	médio	baixo	baixo
Volume Prod.	baixo	médio	alto	alto

*M/P - Metalurgia do Pó convencional - compactação sinterização

Aços sinterizados de menor preço, mas com suficiente resistência à corrosão, precisam ser desenvolvidos. Neste sentido, o conhecimento do comportamento em corrosão, dos materiais sinterizados, com e sem tratamentos superficiais poderá ser de grande ajuda aos projetistas, podendo, assim, contribuir com o crescimento das aplicações dos componentes sinterizados.

A nível internacional, a resistência à corrosão de aços sinterizados, com ou sem tratamento termoquímico, ainda não é objeto de muitos estudos. Na literatura são encontrados poucos trabalhos, referentes a resistência à corrosão de aços inoxidáveis sinterizados [07-10], os quais relatam que as taxas de corrosão em ensaios de imersão em ácido nítrico, sulfúrico e acético, dos materiais sinterizados, são maiores do que os obtidos em materiais convencionais de mesma composição [06]. A causa da pouca resistência dos aços sinterizados deve-se a maior área superficial apresentada por estes (devido aos poros). Alguns dos poucos trabalhos encontrados, na literatura, que trata da resistência à corrosão de aços sinterizados comuns (não especificados como resistentes à corrosão) foram realizados no âmbito do projeto PADCT, intitulado "Desenvolvimento de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma", no caso feitos por pesquisadores do LABMAT [11-18]

Destes trabalhos conclui-se que a porosidade residual (tamanho, forma, quantidade e distribuição de tamanho), decorrente do processo de produção influencia, acentuadamente, o comportamento de corrosão do aço sinterizado, devido ao aumento de superfície de contato com o agente agressor e do acesso do agente ao interior das peças através dos poros comunicantes. Além disso, o

tipo e a quantidade de elementos de liga, presentes, bem como o grau de homogeneização alcançada durante a sinterização, também produzem forte influência.

Como a microestrutura presente no aço sinterizado é decorrente dos parâmetros de processamento (pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, sinterização no estado sólido ou líquido) e das características dos pós utilizados (tamanho e distribuição de tamanho de partículas, compressibilidade e pureza química), quaisquer alterações nestes parâmetros, também interferem na cinética de sinterização, sendo, então, possível variar amplamente a microestrutura da peça e, conseqüentemente, seu desempenho em relação à corrosão.

Por sua vez, a cinética do processo de nitretação por plasma também é influenciada pela microestrutura da peça que está sendo nitretada. Análises das superfícies nitretadas mostram que a nitretação não produz o selamento dos poros residuais da peça, exceto, no caso de poros muito pequenos (poucos μm), [11,12,16,18-20]. Assim, as pesquisas iniciais mostraram que a proteção à corrosão, dada pela camada nitretada, não é tão efetiva em aços sinterizados, porque o agente agressor tem acesso ao metal, abaixo da camada de nitretos, através dos poros comunicantes. O ideal é a peça ser produzida com baixa porosidade e poros pequenos, o que pode ser conseguido com alta pressão de compactação (ou dupla compactação); com a utilização de pós mais finos do que os habitualmente usados na escala industrial e/ou sinterização, com a presença de fase líquida.

Com este trabalho pretendemos criar a possibilidade de substituir peças que hoje são fabricadas com aço inoxidável por aços sinterizados, tratados por plasma. Hoje são utilizadas peças de aço inoxidável em pinos de porta (ABNT 410), componentes de fechadura (ABNT 304 e 316), prendedores de Linha (ABNT 303), engrenagens de fotocopiadoras (ABNT 304), partes de máquinas de FAX (ABNT 304), peças de equipamentos fotográficos (ABNT 316 e 304), etc [21]. Estas aplicações requerem resistência á corrosão e ao desgaste. Assim, são possíveis de serem substituídas por componentes sinterizados, tratados por plasma, com maior resistência ao desgaste e suficiente resistência á corrosão.

Capítulo 2:

METALURGIA DO PÓ

Pós metálicos são usados pela indústria para a fabricação de uma diversidade de produtos, entre os quais podemos citar: catalisadores; eletrodos de solda; tintas; explosivos. Em todos eles, as partículas de pós mantêm a sua identidade.

A Metalurgia do Pó convencional, por outro lado, em uma definição simples é um processo onde uma massa de pós, normalmente menores do que 150 μm , no diâmetro máximo, é convertida em um componente de engenharia com forma e propriedades predeterminadas, sem que, na maioria dos casos, sejam necessárias operações adicionais, tais como usinagem e têmpera. Os passos básicos no processo tradicional são: obtenção dos pós; mistura; compactação em uma forma (resistência suficiente para o manuseio); sinterização, que envolve o aquecimento a uma temperatura inferior a temperatura de fusão, do principal

constituente. Sendo que nesta etapa as partículas de pó perdem a sua identidade e adquirem as propriedades desejadas.

2.1 - ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO

Como tudo na natureza tende a estar no seu estado de menor energia livre, as partículas de pó tendem a se unir para manter a menor relação entre superfície e volume, assim como uma gota que apresenta mobilidade suficiente para minimizar a sua energia¹. Além da energia de superfície em excesso, tem-se também, a energia introduzida nos pós durante o processo de fabricação e/ou durante o processo de conformação, que podem ser reconhecidos como o número de defeitos acima do número de equilíbrio, para uma dada temperatura. De forma sucinta, na sinterização ocorre a redução da energia livre do sistema, através da:

1. redução da superfície livre, específica dos pós;
2. redução da energia livre, acumulada no "shape" sob a forma de defeitos (discordâncias, vacâncias, pontos de Kink, etc.);
3. redução da superfície dos poros (volume e esferoidização);
4. redução do estado de não equilíbrio devido a solubilidade mútua (homogeneização dos gradientes de concentração), ou reatividade química, caracterizado pela energia livre de formação de solução ou compostos, em sistemas multicomponentes.

¹ só não é esférica devido forças externas (atrito, gravidade)

Fenomenologicamente, o tratamento térmico de sinterização pode ser subdividido em três estágios principais [01]:

1. **primeiro estágio:** neste estágio os contatos mecânicos formados durante a compactação tornam-se contínuos (forma-se o pescoço, "necks"), mas ainda é possível identificar as partículas, individualmente;
2. **estágio intermediário:** neste estágio ocorre um crescimento acentuado dos "necks". Desta forma, as partículas perdem a sua identidade e a matriz torna-se uma fase contínua. A fase "poro" tornar-se-a uma fase contínua (rede interligada de poros) se a porosidade for baixa. Nesta etapa acontece um acentuado crescimento de grão e seus contornos deslocam-se de poro em poro. A maior parte do encolhimento ocorre neste estágio;
3. **estágio final:** neste estágio ocorre o isolamento, arredondamento e coalescimento de poros. A redução da superfície livre dos poros (força motora), pode ser explicada pela equação de Kelvin Thomson (equação 2.1).

$$-\Delta C = \frac{(2V_o C_o \gamma)}{(akT)} \quad \text{onde,} \quad (2.1)$$

ΔC = variação da concentração de vazios

V_o = volume do vazio; a = raio de curvatura;

C_o = concentração inicial de vazios; k = constante de Boltzman;

γ = tensão superficial do material; T = temperatura.

A equação de Kelvin Thomson mostra que, em volta dos poros, existe uma maior concentração de vazios, sendo que, quanto menor o poro, menor o raio de curvatura (a), o que resulta em maior concentração de vazios (ΔC) e,

consequentemente, maior será o fluxo de átomos para esta região, favorecendo, desta forma, o arredondamento e isolamento dos poros. O coalescimento acontece devido a diferença na concentração de vazios dos poros grandes e pequenos.

Na Figura 2.1 a) até Figura 2.1 d) pode-se ver, através de um corte transversal: a) o empacotamento de uma massa de pós, mostrando poros e partículas de diferentes tamanhos, constituídas por vários grãos; b) após o primeiro estágio de sinterização; c) após o estágio intermediário e d) após estágio final (parte dos contornos de grãos foram suprimidos).

A ligação que sucede entre as partículas de pós (sinterização) é governada pelos seguintes mecanismos de transporte de matéria tais como:

- a) difusão superficial;
- b) difusão em contornos de grãos;
- c) difusão volumétrica;
- d) evaporação e recondensação;
- e) escoamento viscoso e plástico;
- f) difusão em líquido (solução e reprecipitação).

Para a sinterização de materiais ferrosos, no estado sólido, os mecanismos envolvidos são, normalmente, os três primeiros. Para sinterização com fase líquida, inclui-se o último.

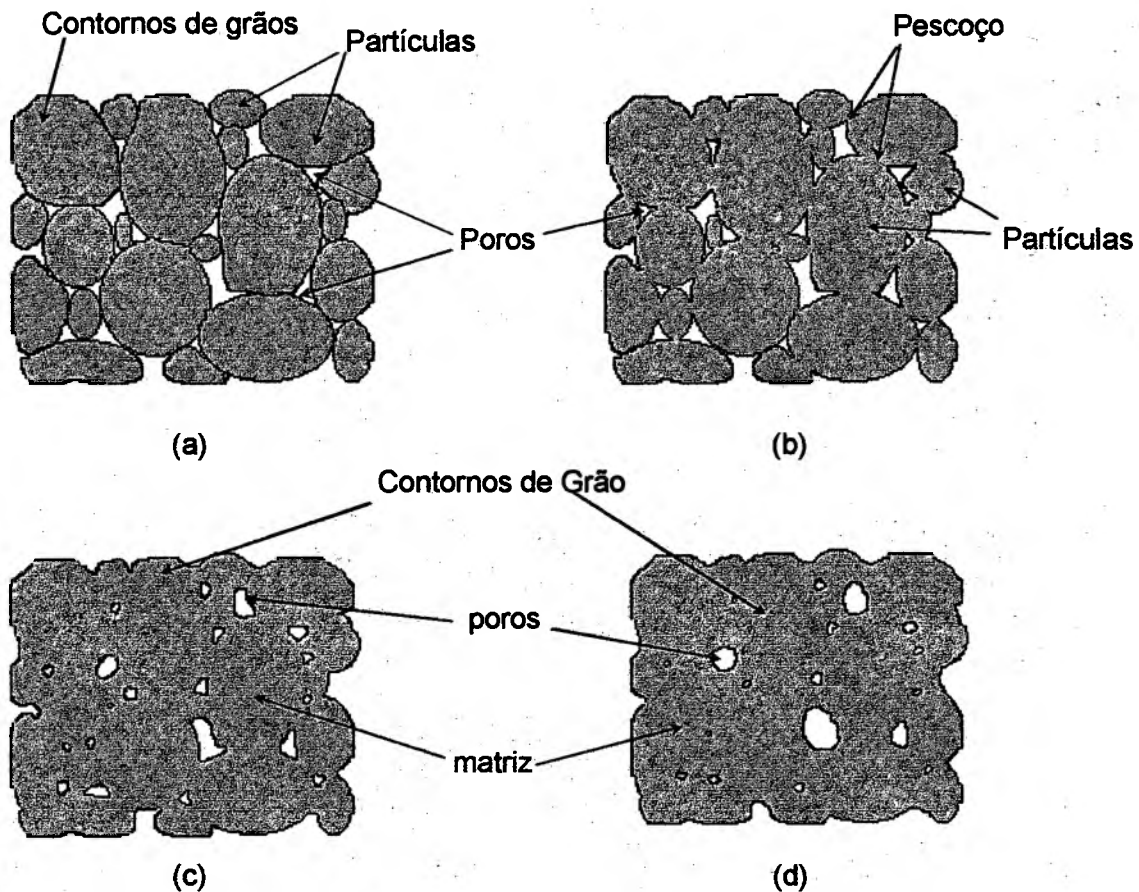


Figura 2.1 - a) Massa de Pó Compactado; b) primeiro estágio da sinterização; c) estágio intermediário e d) estágio final.

A difusão através dos contatos mecânicos (formado entre duas partículas) gerados durante a compactação ou pelo empacotamento natural das partículas, dá origem ao pescoço (necks) conforme Figura 2.1 b). Dando continuidade ao processo de difusão tem-se o aumento da estrutura, a homogeneização e o arredondamento de poros. Este processo é governado pela temperatura, pelo tempo, pela atmosfera de sinterização e pela composição química do sistema.

O aumento da densidade, homogeneização e arredondamento de poros fazem com que algumas propriedades (tensão de escoamento; resistência à ruptura, ao desgaste e a fadiga; alongamento e módulo de elasticidade) também aumentem. O aumento destas propriedades é função do crescimento da seção útil resistente e da diminuição do fator de entalhe, que dá-se com o arredondamento dos poros. A resistência à corrosão, também, será afetada pelos poros. Quanto à corrosão, os poros geram nos sinterizados células de aeração diferencial (corrosão em frestas). Já a falta de homogeneização pode gerar corrosão por formação de células galvânicas.

Sendo assim, é de vital importância, para componentes sinterizados, que a sua microestrutura final compreenda um excelente grau de homogeneização, conjugada a um baixo nível de porosidade e um baixo fator de entalhe (poros arredondados).

2.2 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO M/P

Neste item discute-se algumas das formas possíveis de se alterar a microestrutura dos materiais sinterizados. De acordo com a literatura e trabalhos anteriores no LABMAT, o processo de fabricação exerce influência significativa na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades do material [22-24]. No caso deste estudo a propriedade pesquisada é a resistência à corrosão. Os fatores microestruturais mais importantes são a homogeneidade da liga, densidade e porosidade (quantidade, tamanho e distribuição de tamanho de poros).

A redução da porosidade é um aspecto importante pois diminui a área de contato entre o eletrólito e o substrato, reduzindo a taxa de corrosão, bem como, impedindo a corrosão localizada por frestas.

Os métodos de densificação foram subdivididos, em métodos relacionados aos esforços mecânicos e métodos relacionados com os aspectos metalúrgicos. Com exceção do uso de fase líquida e da infiltração, os métodos discutidos, abaixo, referem-se ao aumento da densidade no estado sólido.

2.2.1. - Métodos Mecânicos de Densificação

Na metalurgia do pó ferrosa a etapa onde se obtém a maior densificação é a compactação, embora não se consiga obter as propriedades desejadas. As técnicas relacionadas com esta etapa estão sucintamente descritas, abaixo [01,10,22-34]:

- **Pressão de Compactação**

O aumento da pressão de compactação é a forma mais imediata de aumentar a densidade. As restrições são a resistência da matriz e a queda de ductilidade do pó, com a deformação, devido ao encruamento (ver Figura 2.1).

- **Compressibilidade dos Pó**

O aumento da compressibilidade dos pó (ductilidade) contribui para aumentar a densidade a verde² (ver Figura 2.2). O aumento de compressibilidade pode ser obtido reduzindo as impurezas, aumentando o tamanho de partícula, alterando a forma das partículas, e outras.

- **Uso de Lubrificantes**

A utilização de lubrificantes com o objetivo de lubrificar ou plastificar a massa de pó, facilita o movimento das partículas (diminui o atrito entre partículas e entre partículas e matriz) e, em alguns casos, pode aumentar a resistência a verde, do compactado. A utilização de lubrificantes e/ou ligantes exige mais uma etapa no processo da M/P. Nesta etapa deve-se retirar o lubrificante através de um ciclo térmico. A velocidade de aquecimento deve ser controlada para evitar que, durante a volatilização e expansão do lubrificante, não ocorra oclusão de gases e, conseqüentemente, pressões elevadas dentro dos poros. Pressões elevadas podem quebrar os contatos, formados durante a compactação e gerar falhas.

- **Técnica de Liga.**

A adição de elementos de liga é um requisito primário para atingir as propriedades desejadas. Na metalurgia do pó a adição dos elementos de liga tem outras funções como permitir a sinterização com fase líquida; aumentar a

² densidade do corpo de prova compactado (antes da sinterização)

compressibilidade dos pós e aumentar a cinética de sinterização. Além disso, são necessários cuidados especiais com a seleção e combinação dos elementos de liga (aditivos) adicionados, para evitar que, durante o processo progressivo de homogeneização, ocorra a formação "in situ" de fases com alta temperatura de fusão e baixo coeficiente de difusão. Quando surgem estas fases, diminui a velocidade do processo de densificação e homogeneização.

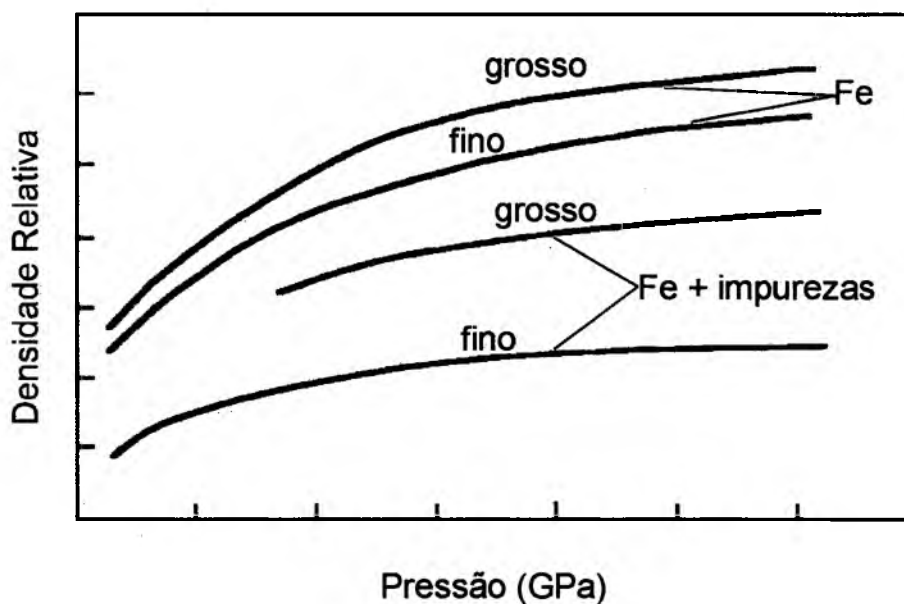


Figura 2.2 - Relações Típicas entre Pressão e Densidade na Compactação de Materiais Dúcteis.

Dentre as técnicas de liga mais comuns aplicáveis a sistemas ferrosos, podemos citar (Figura 2.3):

- mistura de pós elementares (ex. Fe e Cu);
- mistura do pó de base (no caso Fe) com ligas portadoras ou ligas-mestre (contêm todos os elementos da liga num único aditivo (ex. Fe + 76 %Mn + 6,5 %C));

- c) pós pré-ligados (pó na composição final (ex. inóx 304));
- d) pós de ferro com partículas muito finas dos elementos de liga sinterizadas na superfície (diffusion bonded powder);
- e) pós revestidos superficialmente com os elementos de liga.

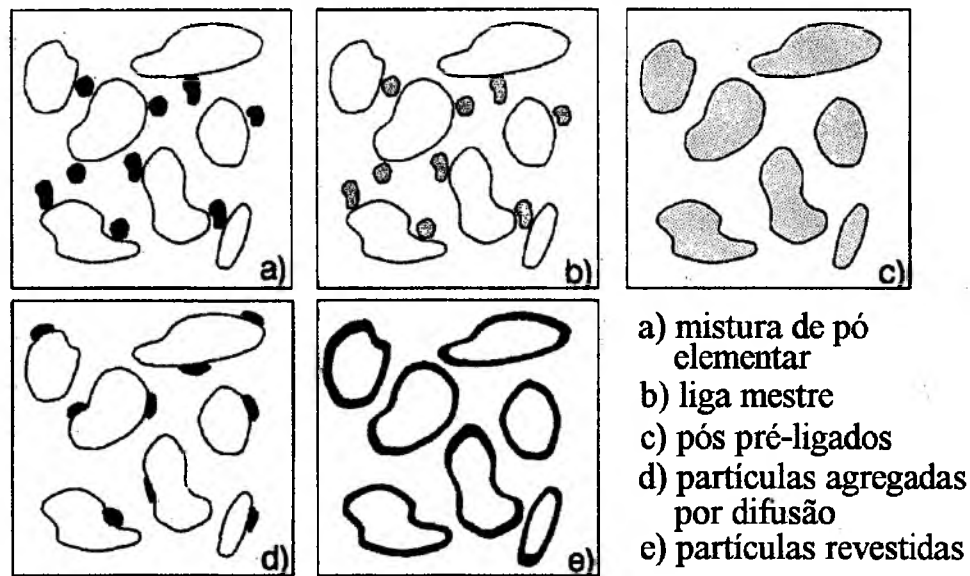


Figura 2.3 - Técnicas de Liga Utilizadas na Metalurgia do Pó [01].

• Variantes da Rotina Básica

A rotina básica da metalurgia do pó consiste nas etapas de mistura, compactação e sinterização. Muitas variantes deste processo foram desenvolvidas no sentido de elevar a densidade. As principais são: dupla compactação, compactação isostática (a frio ou quente), forjamento (a frio ou a quente), extrusão de pós, injeção de pós, laminação de pós [01,27].

A utilização destas variantes implicam na melhora das propriedades e no aumento de custo e tempo de fabricação, devido a operações adicionais necessárias.

2.2.2. - Métodos Metalúrgicos de Densificação

Os métodos relacionados com os aspectos metalúrgicos geram alterações de densidade dos componentes, no ciclo de sinterização. Estes métodos são descritos abaixo:

- **Temperatura de Sinterização**

A difusividade dos elementos em uma da fase está diretamente ligada a temperatura de sinterização. Assim sendo, aumentando a temperatura de sinterização, aumenta-se exponencialmente o coeficiente de difusão. Na M/P ferrosa, a temperatura é limitada pelo custo e durabilidade dos equipamentos (fornos), que são mantidas na prática, na maior parte dos casos, abaixo de 1200 °C.

- **Estabilização da Fase α**

A estabilização da fase α do ferro é especialmente vantajosa na metalurgia do pó; isto se deve ao fato de o coeficiente de autodifusão do Fe a 950 °C ser cerca de 100 vezes maior na fase α , do que na fase γ . Isto pode ser conseguido utilizando elementos de liga alfacênicos³ como P, Mo, Si, etc. Estes elementos que

³ são os elementos de liga que estabilizam a fase α (CCC) do ferro.

se solubilizam no ferro e estabilizam a fase α que, por ter estrutura cristalina com menor fator de empacotamento, possibilita o aumento do coeficiente de difusão, conforme citado acima [01,27,28].

- **Redução do Tamanho de Partículas do Pó**

A redução do tamanho de partícula eleva a energia livre, ativa o processo, aumentando a taxa de transporte de matéria na sinterização e, conseqüentemente, diminui a quantidade de energia de ativação, que deverá ser transferida, para se atingir o nível de sinterização requerido para o componente [23,27,28]. Esta técnica é bem utilizada na moldagem por injeção, onde pós, normalmente menores do que 5 μm , produzem componentes sinterizados com densidades próximas a teórica (ver Tabela 1.1). A variação do tamanho de partícula também interfere no tamanho médio dos poros [23], visto que os espaços inter-partículas diminuem com a redução do tamanho de partícula (ver Figura 2.4).

- **Infiltração**

A infiltração já é bastante utilizada na M/P. Como infiltrantes utilizam-se ligas a base de Cu, Pb, Sn e P. Apesar de reduzir a porosidade, a infiltração não favorece o aumento de resistência à corrosão, visto que a microestrutura da liga apresenta-se constituída de duas fases principais a fase α do Fe (CCC) e a fase correspondente a composição do infiltrante (ex. Cu). Quando materiais dissimilares são imersos em solução corrosiva ou condutora, existe uma diferença de potencial entre os metais, se forem colocados em contato ou conectados

eletricamente. Esta diferença de potencial produz um fluxo de corrente entre eles, provocando um aumento da taxa de corrosão do material menos resistente (Fe) e uma redução do material mais resistente (Cu)

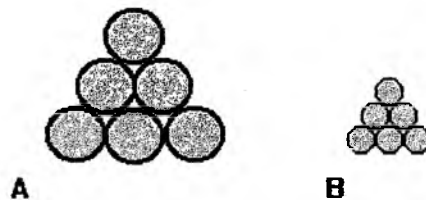


Figura 2.4 - Influência da Granulometria dos Póis no Tamanho Médio dos Poros,
A) Tamanho de Póis Grosseiros e B) Tamanho de Póis Finos

- **Uso de aditivos gasosos**

O uso de atmosferas como $H_2 + 1\%$ de HCl podem reduzir a energia de ativação para a sinterização e/ou aumentar a força motora do processo [27]. Os benefícios da atmosfera parecem duvidosos já que a presença do íon cloreto é extremamente deletério para a resistência à corrosão tanto das peças como do forno.

- **Uso de Fase Líquida**

Quando se forma fase líquida e esta dispersa-se sobre a superfície das partículas sólidas o corpo pode sofrer retração, ou seja, o centro das partículas pode-se aproximar por efeito da força capilar. A distribuição de líquido pela superfície das partículas introduz novo circuito de difusão (via líquido) quando há

solubilidade do sólido no líquido [27-32] e, com isto, a fase líquida acelera a densificação e a homogeneização.

Denninger [33,34] estudou o efeito dos poros gerados durante a sinterização do sistema Fe-Cu e Fe-Mo-C, com fase líquida transiente. Nestes trabalhos, Danninger verificou que o tamanho dos poros secundários está diretamente ligado ao tamanho de partícula do Cu e do Mo adicionados (ver Figura 2.5). No sistema Fe-Mo-C, a formação de fase líquida transiente envolve a dissolução de átomos da matriz Fe e do C, nas partículas de Mo. Isto faz com que os poros secundários formados sejam maiores do que as partículas do portador que lhes deram origem.

Na Tabela 2.1 (A e B) é possível verificar que a alteração do tamanho de partícula não interferiu na densidade das amostras sinterizadas, mas sim nas seguintes propriedades: alongamento, resistência ao impacto, módulo de elasticidade e resistência a tração. É possível verificar, também, que o aumento do tamanho de partícula de Cu provoca uma queda nas propriedades acima citadas.

Analisando a Figura 2.6 pode-se ver que não existe correlação do tamanho de partícula de Cu e, conseqüentemente, da distribuição dos poros secundários com o grau de homogeneidade, apresentado pela amostra após sinterização.

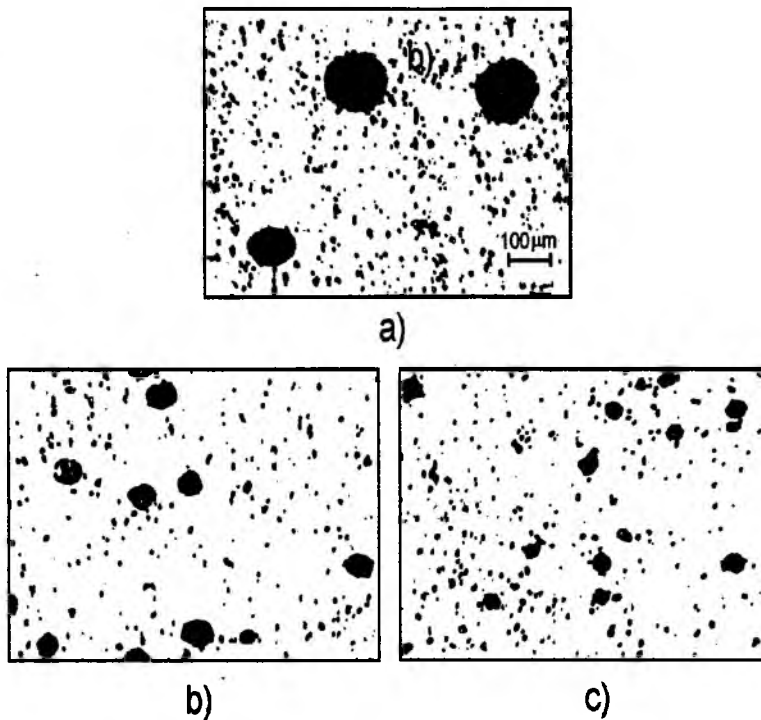


Figura 2.5 - Fotografias da Microestrutura de Diferentes Amostras Preparadas com Distintas Frações de Tamanhos de Partícula de Cu, a) 250...500 μm , b) 125...160 μm e c) 63...90 μm [34].

Pela análise do descrito acima conclui-se que:

1. o tamanho dos poros secundários gerados pelo aditivo é proporcional ao tamanho de partícula do aditivo utilizado;
2. para uma dada percentagem de aditivo a sua granulometria não influencia na densidade final do sinterizado, mas apenas na distribuição de tamanho final dos poros;
3. a homogeneização não sofre influência significativa do tamanho de partícula do aditivo (a distribuição da fase líquida independe do tamanho

de partícula do aditivo, depende apenas da homogeneização na mistura).

4. a porosidade primária (quantidade, tamanho e distribuição) é praticamente independente do tamanho de partícula do portador; depende apenas do tempo de vida e da quantidade de fase líquida transiente formada.
5. é possível projetar a porosidade secundária de um material sinterizado de forma bastante estreita controlando-se o tamanho de partícula do aditivo.

Tabela 2.1- Propriedades de Amostras de Fe-3%Cu Preparadas com Diferentes Tamanhos de Cu, Pressão de Compactação 600Mpa, Sinterização 2 hs [34]:

A), 1120 °C (média de 6-8 amostras)

Fração de Tamanho (μm)	Densidade a verde (Mg/m^3)	Densidade Sinterizada (Mg/m^3)	Variação Dimensional (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Energia de Impacto (J/cm^2)
250-500	7,350± 0,015	7,008± 0,029	1,30 ± 0,16	109,3 ± 22,3	109,3 ± 22,3	0,17 ± 0,14	2,46 ± 0,35
160-250	7,324± 0,004	6,996± 0,033	1,24 ± 0,12	121,9 ± 26,8	121,9 ± 26,8	0,30 ± 0,17	2,71 ± 0,35
125-160	7,337± 0,007	7,042± 0,005	1,05 ± 0,05	200,7 ± 37,6	192,1 ± 38,8	0,43 ± 0,25	3,34 ± 0,52
90-125	7,328± 0,008	7,041± 0,016	1,07 ± 0,04	211,8 ± 29,4	186,9 ± 31,1	0,66 ± 0,18	3,73 ± 0,44
63-90	7,335± 0,005	7,058± 0,008	0,97 ± 0,02	284,9 ± 28,2	264,4 ± 24,5	1,66 ± 0,21	8,38 ± 4,45
43-63	7,349± 0,017	7,064± 0,008	0,92 ± 0,02	295,6 ± 20,1	259,1 ± 24,2	3,15 ± 0,79	9,29 ± 1,44
<42	7,338± 0,008	7,117± 0,014	0,75 ± 0,03	329,1 ± 18,2	280,1 ± 09,7	5,18 ± 1,79	18,66± 2,63

Tabela 2.1 - (cont) B), 1250 °C (média de 6 - 8 amostras)

Fração de Tamanho (µm)	Densidade a verde (Mg/m ³)	Densidade Sinterizada (Mg/m ³)	Variação Dimensional (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Energia de Impacto (J/cm ²)
250-500	7,350±0,015	7,118±0,023	0,77 ± 0,15	220,7 ± 44,6	218,4 ± 40,2	0,42 ± 0,29	5,94± 1,51
160-250	7,324±0,004	7,109±0,042	0,75 ± 0,15	222,1 ± 79,4	214,4 ± 69,2	0,82 ± 0,74	8,32± 4,86
125-160	7,337±0,007	7,167±0,020	0,58 ± 0,06	317,9 ± 41,5	295,0 ± 21,7	3,16 ± 1,23	14,57± 8,39
90-125	7,328±0,008	7,141±0,020	0,67 ± 0,03	328,5 ± 31,1	281,5 ± 28,3	3,25 ± 1,45	16,23 ± 5,42
63-90	7,335±0,005	7,166±0,017	0,54 ± 0,04	374,8 ± 31,4	318,3 ± 31,3	5,67 ± 1,68	26,70 ± 7,83
43-63	7,349±0,017	7,154±0,013	0,56 ± 0,02	360,4 ± 16,7	302,6 ± 21,8	6,68 ± 1,51	24,02 ± 3,53
<42	7,338±0,008	7,178±0,012	0,50 ± 0,03	384,5 ± 20,7	325,9 ± 16,8	7,11 ± 1,77	31,84 ± 6,27

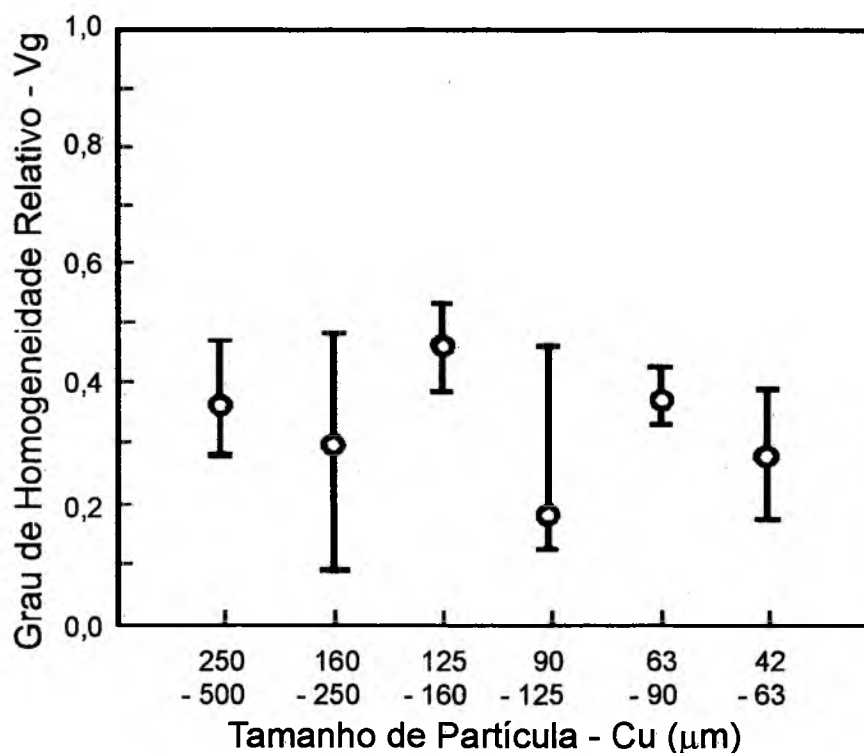


Figura 2.6 - Grau de Homogeneidade Vg como Função da Fração de Tamanho de Partículas do Pó de Cu Utilizado [34].

2.3 -MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA [01,30,33-36]

Os poros que se formam durante o processo de sinterização são chamados de poros secundários. Os poros secundários podem ser formados através de duas formas:

- I. efeito Kirkendal - quando da sinterização no estado sólido de materiais multicomponentes, onde o coeficiente de difusão de A em B é muito maior do que B em A. Nesta situação a velocidade com que A desloca-se para B é muito maior do que a velocidade que B desloca-se para A, gerando, assim, uma maior concentração de vazios na partícula de composição A. Estes vazios coalescem podendo formar microporosidades, ver Figura 2.7.
- II. sinterização com formação de fase líquida que pode ser, fase líquida permanente⁴ ou fase líquida transiente⁵. Independente do tipo de fase líquida os fatores preponderante para a formação de porosidade secundária, são:
 - A. boa molhabilidade, que pode ser expressa, conforme Young, pelo ângulo formado entre o plano e a gota de líquido (Figura 2.8). A distribuição do líquido depende fortemente da molhabilidade do líquido na matriz sólida, ou seja, do valor de w (quanto menor w (ver equação 2.2) maior é a tendência do líquido se espalhar deixando um vazio). Existindo suficiente molhabilidade o transporte de massa

⁴ na temperatura de sinterização o diagrama de fases do sistema indica a presença de líquido para a composição média da liga.

⁵ o diagrama de equilíbrio não indica a presença de líquido para a composição média, mais indica para a composição do aditivo.

ocorrerá através dos canais do esqueleto poroso. Para que isto aconteça a pressão capilar, nesses canais porosos (p_c), deve ser maior do que a pressão capilar no local da partícula (p_l). Isto é, o raio dos poros primários deve ser menor do que o raio dos poros secundários. O raio dos poros secundários pode ser maior do que o da partícula que lhe deu origem. Para que isto ocorra durante o aquecimento, deve haver solubilização dos elementos da matriz no portador.

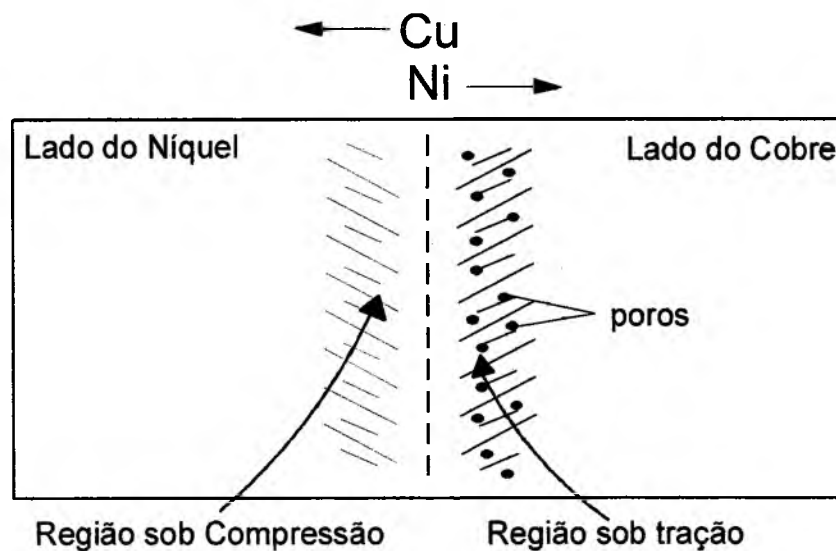
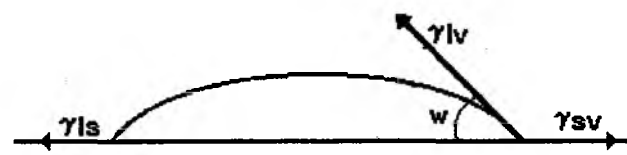


Figura 2.7 - Efeito Kirkendal (par de difusão Cobre - Níquel [36])



$$\cos w = (\gamma_{sv} - \gamma_{ls}) / (\gamma_{lv}) \quad (2.2)$$

Onde:

w = ângulo entre líquido e sólido;

γ_{lv} = tensão superficial líquido vapor;

γ_{ls} = tensão superficial líquido sólido;

γ_{sv} = tensão superficial sólido vapor;

Figura 2.8 - Ângulo Formado Entre o Líquido e o Sólido (w).

Capítulo 3:

CORROSÃO

Como ciência e como tecnologia, o estudo da corrosão e da proteção anticorrosiva são relativamente novas. A mais importante associação do mundo voltada para o assunto é, indubitavelmente, a National Association of Corrosion Engineers - NACE, fundada nos Estados Unidos em 1944.

A primeira estimativa dos custos da corrosão foi realizada nos Estados Unidos em 1949, pelo professor H. H. Uhlig, do Massachusetts Institute of Technology - MIT, na United Nations Scientific Conference on the Conservation and Utilization of Resources, sendo estimada em aproximadamente 5,5 bilhões de dólares por ano.

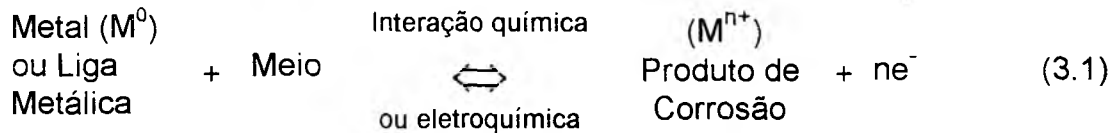
Neste capítulo discutiremos os seguintes itens: espontaneidade e velocidade da reação de oxidação; fatores que influenciam na corrosão e os tipos de corrosão encontrados nos principais materiais metálicos; dificuldades encontradas na determinação da taxa de corrosão em materiais sinterizados e como diminuí-la.

A corrosão pode ser definida de diversas formas, uma delas é: *Corrosão é a deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, em conjunto ou não, com solicitações mecânicas. Esta deterioração normalmente aparece como desgaste, mudanças químicas ou estruturais, que por sua vez gera perda de propriedades, tais como: resistência mecânica, fadiga, elasticidade, ductilidade, etc.*

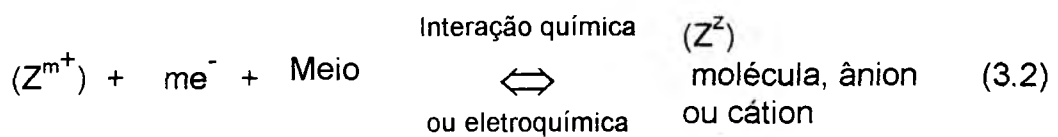
Qualquer observador pode verificar que a maioria dos metais encontrados na natureza, apresentam-se sob a forma de minerais (minérios), óxidos, sulfetos, nitratos, etc. Em função disso é comum ouvir-se a definição: *"a corrosão é o processo inverso da metalurgia extrativa, em que o metal retorna ao seu estado original, ou seja, aquele estado presente no minério do qual o metal foi extraído"* [40-41]

Em materiais metálicos, a corrosão (oxidação) pode ser representada por uma equação genérica de oxidação¹ caracterizada pela perda de elétrons como mostra-se abaixo.

¹ reação anódica



Sempre que ocorrer a reação de oxidação, ocorrerá uma redução² associada, para receber os elétrons cedidos pela oxidação. Esta redução pode ser representada pela Equação 3.2.



A reação de redução, que predomina durante a oxidação do metal, depende do meio que se está trabalhando (temperatura, concentração). As principais reações de redução são indicadas abaixo:



Obviamente, para que aconteça a reação mostrada na Equação 3.3, é necessário que existam cátions metálicos (M^{n+}). Para a reação da Equação 3.4, é necessário a presença de meios ácidos. A reação da Equação 3.5 ocorre em

² reação catódica

condições anaeróbicas, principalmente se o enxofre e/ou outro material consumidor de hidrogênio estiverem presentes. A reação mostrada na Equação 3.6 torna-se predominante, em meios alcalinos ou neutros na presença de oxigênio. E a da Equação 3.7 acontece em soluções ácidas oxigenadas. Maiores informações sobre o meio corrosivo serão dados na seção 3.2.2.

3.1 - ESPONTANEIDADE E VELOCIDADE DA REAÇÃO

Em uma reação, dois fatores são muito importantes. O primeiro deles é a espontaneidade da reação, e o outro, a velocidade com que ela ocorre. Esta análise poderá ser realizada através de dados termodinâmicos, que indicam se uma reação é ou não possível de ocorrer, e cinéticos que indicam a velocidade com que ela ocorrerá.

Analisando a Figura 3.1 pode-se constatar que os dados termodinâmicos (energias livre de Gibbs (ΔG)), para a formação de óxidos é altamente favorável, ou seja, são reações que surgem espontaneamente. O valor de ΔG pode ser entendido pela análise da Equação 3.8, onde ΔG é a diferença entre a energia livre dos produtos e a dos reagentes.

$$\Delta G = G(\text{produtos}) - G(\text{Reagentes}) \quad (3.8)$$

Para que a reação ocorra na direção dos produtos é necessário que o valor da ΔG seja negativo, ou seja, os produtos sejam mais estáveis do que os

reagentes. Isto acontece quando, a uma dada condição de temperatura, pressão e concentração, os produtos apresentam-se num estado de menor energia livre.

Ver exemplo abaixo.

Exemplo:

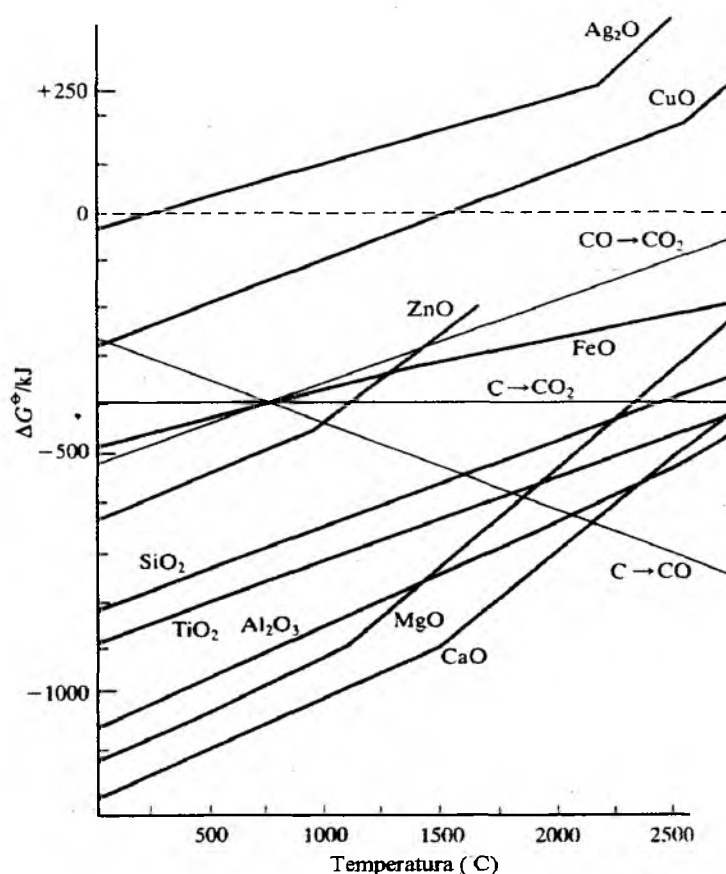


Figura 3.1 - ΔG de Formação de Óxidos [adaptado de 42].

O valor de ΔG está relacionado com a termodinâmica, onde este valor é útil para indicar a espontaneidade de uma reação. Um valor negativo de ΔG não

indica, necessariamente, que uma reação irá ocorrer. Assim, embora a termodinâmica (ΔG) prediga a formação do produto de corrosão, sob um conjunto de condições, a velocidade ou a cinética é influenciada por outros fatores.

Este aspecto pode ser exemplificado considerando-se a corrosão do ferro ou do aço. O produto de corrosão normal, ferrugem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sobre o aço não é particularmente protetor. Portanto, a tendência do aço ser corroído predomina. Por outro lado, a corrosão (em determinados meios) do aço contendo como elemento de liga o Cr resulta em uma superfície coberta por uma fina película de óxido, invisível e aderente. Esta película forma uma barreira contra a oxidação posterior, e 'protege' o aço. Desta forma, a corrosão de um aço contendo como elemento de liga o Cr é termodinamicamente favorável, muito embora não seja cineticamente favorável, principalmente em sistemas aerados onde ocorre a formação de película de óxido (aerados).

Destas considerações, pode ser visto que, embora a tendência de uma reação ocorrer no sentido de converter o metal em produtos de corrosão possa ser dada pela termodinâmica, fatores cinéticos podem modificá-la em grande extensão. Considere-se uma reação de corrosão generalizada, em que a moles do reagente A (metal) reagem com b moles do reagente B (meio) para formar c e d moles dos produtos C e D, respectivamente. A variação da energia livre ΔG para a reação mostrada, esquematicamente na Figura 3.2 (a), é simplesmente a diferença entre o nível de energia dos produtos e o dos reagentes (Equação 3.11). Embora o valor de ΔG possa ser conhecido e favorável para que a reação ocorra da esquerda para a direita, a velocidade ou a cinética não pode ser

estimada. Esquemáticamente, a reação pode seguir diferentes caminhos 1, 2, 3, ou 4 (Figura 3.2 (b)). As reações espontâneas podem variar desde muito lentas (caminho 4) até muito rápidas (caminho 1), ou podem não acontecer, a menos que lhes sejam fornecidos uma energia de ativação ΔE_a , para iniciar a reação (caminho 3). A seguir discute-se como alterar-se a espontaneidade e a velocidade com que as reações de corrosão sucedem-se.

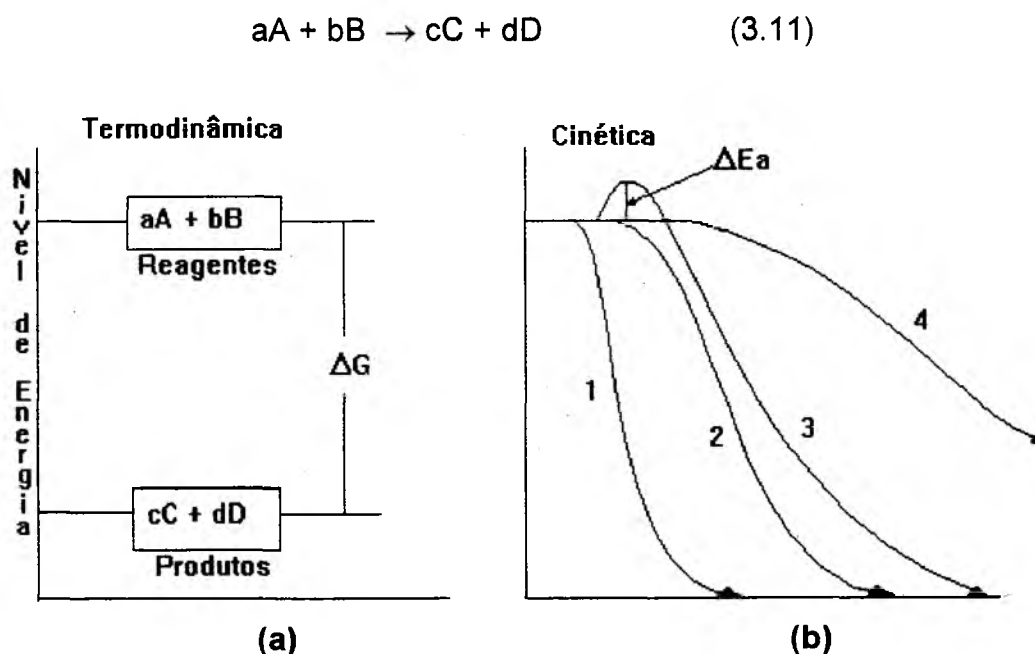


Figura 3.2 - Correlação entre a Termodinâmica e Cinética para a Reação de Corrosão Generalizada.

3.2 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO

Para alterar-se as condições de corrosão de um dado material, deve-se trabalhar com variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e do projeto, pois, estas variáveis afetam diretamente parâmetros termodinâmicos e/ou

cinéticos das reações. Deve-se considerar, também, que a corrosão é um processo sistêmico, ou seja, todos os fatores que envolvem o sistema (solicitações mecânicas e térmicas, campo elétrico, composição do meio), afetam diretamente a resistência à corrosão do material. Um dado material, em um meio sem solicitações mecânicas, é resistente à corrosão e pode não o ser quando certo nível de tensões for aplicado. Além deste, muitos outros exemplos poderiam ser dados.

3.2.1 - O Material Metálico

O material metálico tem maior tendência a sofrer corrosão, quanto maior forem as heterogeneidades existentes. Se imaginar um material ideal, os átomos estarão distribuídos em um arranjo regular, em três dimensões, com cada átomo cercado por número igual de átomos idênticos, tornando-se assim indistinguível um do outro. Como cada átomo está igualmente ligado, e o seu estado de energia também é idêntico, não existindo tendência de um ou outro se oxidar. Em cristais reais, entretanto, a situação é diferente. Em qualquer temperatura diferente do zero absoluto, os átomos no cristal estão em vibração térmica e, em qualquer instante, os estados de energia diferem.

Analisando a Figura 3.3 pode-se visualizar algumas imperfeições existentes nos reticulados cristalinos. As bordas (B) e cantos (C) existem nos contornos de grãos, e os átomos situados nestas regiões apresentam uma maior tendência á oxidação, em função do número de ligações átomo - átomo ser menor. Os átomos situados próximos às discordâncias (D) também apresentam

uma maior tendência a se oxidarem, em função das distâncias átomo - átomo estarem alteradas, gerando estados de tensões diferenciadas.

As heterogeneidades podem ser classificadas em três categorias, as quais são resumidas na Tabela 3.1 [43]

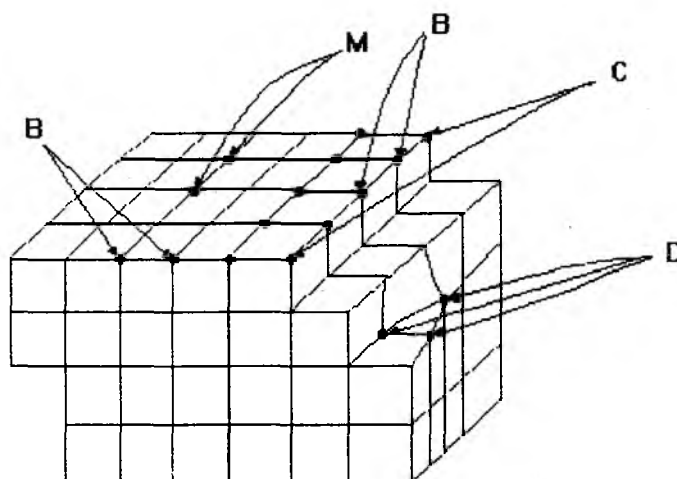


Figura 3.3 - Representação Esquemática do Arranjo de Átomos num Reticulado Cúbico: B - Bordas, C - Cantos, D - Discordância e M - Meio.

Tabela 3.1 - Heterogeneidades nos Metais [adaptado de 43]

ATÔMICAS	MICROSCÓPICAS	MACROSCÓPICAS
1. Defeitos Puntiformes - vacâncias - pontos de "kink" - moléculas adsorvidas 2. Regiões da Bordas 3. Pontos de emergência de Discordância em cunha ou hélice na superfície 4. orientações cristalográficas	1. Contornos de grãos 2. Fases metálicas - metais puros - soluções sólidas - compostos intermetálicos 3. Fases não metálicas 4. Compostos metálicos 5. Impurezas 6. Tensões residuais	1. Contornos de grão 2. Descontinuidades superficiais - riscos, cortes - poros - falhas em películas de Óxidos - falhas em revestimentos Aplicados

Para se reduzir a tendência de uma peça metálica corroer, pode-se restringir o número de heterogeneidades. Exemplos: recozimento com conseqüente eliminação da parte das discordâncias e defeitos puntiformes; alteração da composição química com conseqüente alteração da distribuição de fases, bem como da condição de oxidação superficial do componente, entre outras.

3.2.2 - O Meio Corrosivo

Em corrosão, a natureza do meio que se encontra exatamente na interface metal - solução é determinante no comportamento do material metálico. A corrosão depende mais das propriedades desta interface, que da composição global deste meio, fato este, muitas vezes não considerado em estudos de corrosão.

No estudo da influência dos fatores climáticos sobre a corrosão atmosférica é preciso levar em conta os valores que eles podem assumir na imediata proximidade do metal. Por ter menor capacidade térmica o metal possui temperatura mais elevada o que modifica temperatura e umidade relativa da atmosfera próxima ao metal. Estes e outros fatores são analisados por Hudson [46] os quais caracterizam o que ele chama de micro - clima.

Os meios corrosivos podem ser classificados usando como critério o estado físico, ou então a ocorrência (se natural ou artificial), ou ainda ambos os critérios, conforme Shreir [47] mostra na Figura 3.4.

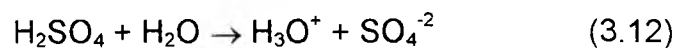
A mudança de parâmetros do meio tais como: composição, contaminantes, pH, temperatura, pressão, velocidade do meio, radiação, umidade, e outros, interferem diretamente na termodinâmica e na cinética da reação de oxidação.

Por exemplo, a variação da composição do meio muda totalmente a espontaneidade e a velocidade de reação. Se se expuser o aço inoxidável a um meio deaerado ele apresentará uma taxa de corrosão elevada. Entretanto se colocar o mesmo aço inoxidável em um meio aerado este meio permitirá que se forme uma película de óxido aderente e impermeável na superfície, servindo como camada protetora contra a corrosão.



Figura 3.4 - Classificação Prática dos Meios Corrosivos; segundo Shreir [47]

Um aço baixa liga não é atacado pelo ácido sulfúrico concentrado, porque o meio apresenta-se pouco ionizado, mas é atacado em ácido sulfúrico diluído, pois com a diluição em H₂O, o ácido sulfúrico ioniza-se (Equação 3.12).



Sendo então necessário que o ácido sulfúrico concentrado absorva umidade, quando estocado em tanques de aço baixa liga, para que a corrosão aconteça. Neste trabalho não se tomará como ponto de vista o meio corrosivo, trabalhar-se-a com o intuito de avaliar a resistência à corrosão do metal, em meios predeterminados.

3.2.3 - O Projeto da Peça.

O engenheiro projetista quando especifica os detalhes de um projeto e determina os métodos de fabricação e de montagem de estruturas e/ou equipamentos necessita de conhecimentos amplos do processo de corrosão, para não incidir em erros catastróficos. Alguns detalhes são de extrema valia, no sentido de garantir um bom aproveitamento do material empregado e a redução dos custos de manutenção, tais como: evitar bolsas e reentrâncias em cordões de solda; aliviar tensões; evitar ângulos fechados e estrangulamentos desnecessários nas tubulações; manter superfícies internas por onde passam líquidos, lisas e livres de reentrâncias a fim de evitar gradientes de concentração de oxigênio e de íons metálicos nos lugares de acúmulo de líquido; evitar contato direto de materiais metálicos de potenciais diferentes (quando inevitável,

deverão ser isolados); facilitar a completa drenagem de líquidos ou a limpeza dos equipamentos, etc.

Como o objetivo deste trabalho é estudar a resistência á corrosão de aços sinterizados e dos parâmetros de nitretação na resistência á corrosão, não se dará atenção especial a esta forma de controle.

3.3. - FORMAS DE CORROSÃO^[40,41,36,48-51]

De forma sucinta, pode-se dizer que a corrosão manifesta-se de forma uniforme ou localizada. Na corrosão uniforme toda a superfície é atacada, levando a perda uniforme de espessura³. Na corrosão localizada ocorre ataque preferencial em alguns pontos, provocando a remoção seletiva de metal, enquanto que a maior parte da superfície permanece sem ou ligeiramente atacada. A corrosão localizada pode ser subdividida nas formas mostradas abaixo:

1. corrosão por pite;
2. corrosão em frestas;
3. corrosão galvânica;
4. corrosão intergranular;
5. corrosão sob tensão fraturante;
6. corrosão sob fadiga e
7. suscetibilidade a trincas induzidas pelo hidrogênio.

³ pode ainda ser chamada de corrosão generalizada.

Dentre todas as formas de corrosão localizadas, citadas acima, as com maior probabilidade de serem encontradas em materiais obtidos via metalurgia do pó são:

- a) a corrosão por pites é importante quando o material for o aço inoxidável sinterizado, ou quando o sinterizado estiver em meios que propiciem a formação de uma camada passiva;
- b) a corrosão por frestas, visto que a presença de poros, por si só, já é um formador de frestas;
- c) a corrosão galvânica que estará presente, principalmente, quando se tratar de ligas binárias e misturas de pós elementares, sendo que, neste caso, haverá sempre um gradiente de concentração dos elementos nas partículas originais dos pó, para os tempos comercialmente utilizados, durante a sinterização;
- d) a corrosão intergranular bem como um novo tipo que se pode chamar de corrosão interpartículas [11]. A corrosão em contornos de partículas ocorrerá em materiais sinterizados, devido ao efeito de frestas promovido pelos poros e a heterogeneidades, normalmente, presentes nesta região. Uma forma comum de se produzir estas heterogeneidades nos contornos de partículas é a sinterização com fase líquida permanente. Nestes casos a corrosão galvânica estabelecer-se-á entre partículas, contornos de partículas e de grãos, onde o excesso de líquido com composição próxima e/ou igual a do aditivo solidificou-se durante o resfriamento.

Antes de se discutir as formas de corrosão localizada, é necessário abordar alguns dos principais fatores que participam na maioria dos casos de corrosão localizada, como:

- a) célula de ação local;
- b) relação entre área de cátodo e área de ânodo e;
- c) aeração diferencial.

3.3.1. - Célula de Ação Local

Uma célula de ação local é uma pequena área superficial que sofre corrosão e contém as regiões (catódica e anódica), em locais separados (ver Figura 3.5). As células de ação local são formadas devido a diferenças entre pequenas áreas vizinhas sobre a superfície metálica e podem resultar de heterogeneidades no metal ou no meio, ou ainda de correntes impressas. Heterogeneidades no metal podem ser um constituinte de segunda fase com potencial de corrosão diferente da matriz (ver Tabela 3.1). Heterogeneidades no meio podem ser provenientes de diferenças de temperatura, de agitação ou de concentração. Correntes impressas podem ser causadas pelo contato com um metal dissimilar (materiais com potencial diferente), ou pela aplicação de um potencial externo.

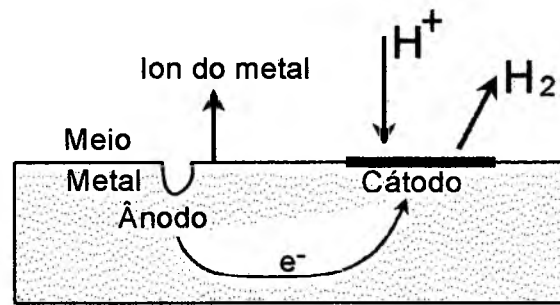


Figura 3.5 - Célula de Ação Local, Mostrando a Direção do Fluxo de Elétrons e a Migração dos Íons.

3.3.2. - Relação entre Área do Cátodo e a Área do Ânodo

O princípio fundamental da corrosão estabelece que a soma da velocidade de todas as reações anódicas deve ser igual à soma da velocidade das reações catódicas. Este princípio também é aplicado ao fenômeno da corrosão localizada, ou seja:

$$\sum I_c = \sum I_a \quad (3.13)$$

sendo que; I_c e I_a são respectivamente as correntes catódicas e anódicas. No caso da corrosão uniforme as regiões catódicas e anódicas são inseparáveis e assume-se que,

$$A_a = A_c \quad (3.14)$$

onde; A_a e A_c são respectivamente as áreas anódicas e catódicas. Deduz-se, então que as densidades de corrente anódica e catódica (i_a e i_c), no caso de corrosão uniforme são iguais,

$$I_a / A_a = i_a = I_c / A_c = i_c \quad (3.15)$$

no caso da corrosão localizada, a área das regiões predominantemente anódica é menor que a área das regiões predominantemente catódicas:

$$A_a < A_c ,$$

onde A_a e A_c são respectivamente área de ânodo e de cátodo. Como as correntes totais anódicas e catódicas são iguais ($I_a = I_c$), a densidade de corrente anódica é maior que a densidade de corrente catódica, isto é:

$$i_a > i_c$$

e, conseqüentemente, quanto maior a diferença entre i_a e i_c , mais intensa será a corrosão localizada.

3.3.3. - Aeração Diferencial

Uma das causas da formação de células de ação local é a aeração diferencial. A maioria das soluções aquosas está em contato com o oxigênio atmosférico. A aeração diferencial origina-se em regiões onde a geometria do sistema ou outros fatores permite uma maior difusão do oxigênio para algumas partes em relação a outras. Sob estas circunstâncias, a concentração de oxigênio será maior em uma parte específica do sistema do que em outra e pode levar a corrosão localizada. Regiões do metal em contato com solução contendo uma concentração maior de oxigênio, geralmente, tornam-se cátodo, e as regiões em contato com regiões com menor concentração tornam-se o ânodo da célula de corrosão.

No experimento realizado por Evans [50], uma gota de solução de NaCl aerada, contendo pequenas quantidades de indicadores (fenolftaleína e

ferricianeto), foi colocada sobre uma superfície horizontal de aço. O fenolftaleína indica a formação de OH^- no cátodo por uma cor rosa e o ferricianeto mostra a liberação do Fe^{2+} através de uma coloração azul escura. As regiões anódicas (azul) e catódicas (rosa), inicialmente, distribuem-se aleatoriamente sob a gota (Figura 3.6 (a)). Com o consumo do oxigênio na área central o ânodo azul (central) se expande, enquanto que o cátodo rosa segrega-se nos arredores da gota, onde o oxigênio está mais acessível. Num anel intermediário entre as zonas azul e rosa o Fe^{2+} do ânodo central, que migrou para a região do cátodo reage com o oxigênio dissolvido (equação 3.6) e precipita como ferrugem $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A distribuição final é esboçada na Figura 3.6 (b). Qualquer gota na superfície de um metal poderá produzir uma célula de aeração diferencial.

3.3.4. - Corrosão por Pite

Pites são uma forma extremamente localizada de ataque que resulta em buracos no metal. Dependendo da microestrutura da liga e/ou envolvimento químico, estes furos podem ser rasos ou profundos, estreitos ou largos, elípticos, horizontal, vertical, etc (Figura 3.7).

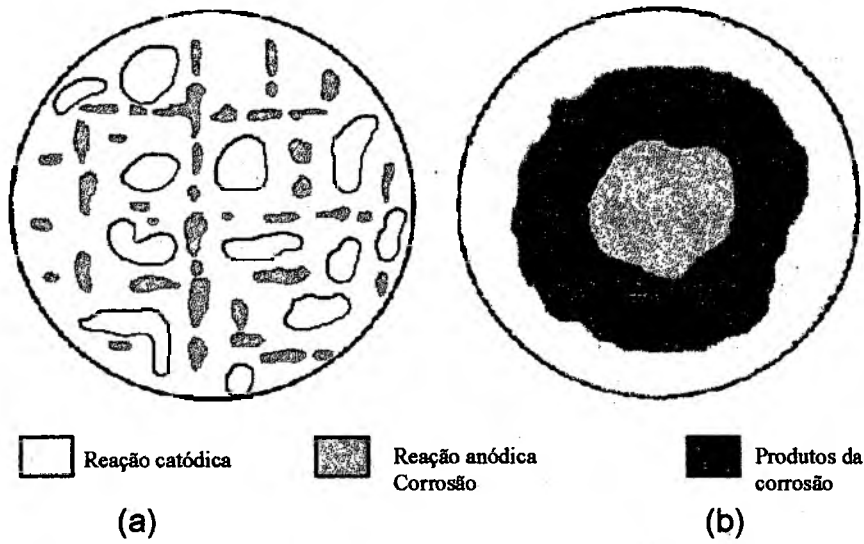


Figura 3.6 - Distribuição do ânodo e cátodo em uma gota sobre a superfície de uma placa de ferro: (a) Condição Inicial; (b) Condição final. [reproduzido de 48]

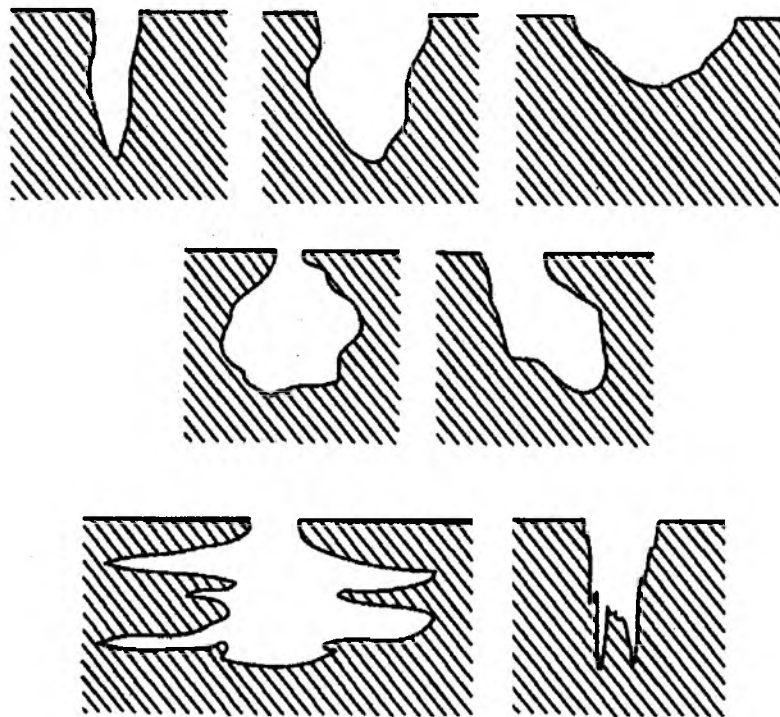


Figura 3.7 - Variações na forma do pite, segundo ASTM (secção transversal).

3.3.4.1. - Condições que Causam o Pite

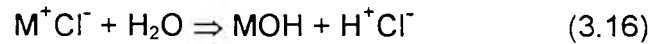
Embora muitas formas de corrosão possam ser atribuídas a heterogeneidades dos metais e/ou do meio, a formação dos pites pode ocorrer em sistemas metal/meio, aparentemente livres de heterogeneidades, mas que contenham ânions agressivos, como íons cloreto em solução. Desta forma, a corrosão por pites é determinada por características microscópicas ou submicroscópicas, sobre a película passiva, que cobre a superfície metálica.

3.3.4.2. - Natureza Autocatalítica do Pite

O processo corrosivo dentro do pite produz condições que aceleram o processo. A Figura 3.8 ilustra a corrosão por pite em uma solução de NaCl aerada. A rápida dissolução do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nesta área, resultando na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. Deste modo, dentro do pite tem-se uma alta concentração de MCl e como resultado de sua hidrólise (Equação 3.16), aumenta-se a concentração de íons H^+ , com conseqüente aumento da acidez localizada⁴, aumentando a dissolução com o tempo. Com a redução do pH dentro do pite diminui-se a solubilidade do O_2 , deslocando o equilíbrio da Equação 3.6. Com isto a redução do oxigênio deixa de ocorrer dentro dos pites e passa a acontecer nas regiões adjacentes, tendendo então a suprimir a corrosão nestas áreas.

⁴ a atividade do íon hidrogênio é usualmente expressa com pH. O pH é definido como:
 $pH = -\log [H^+]$

Desta forma o pite protege catodicamente o resto da superfície e cresce rapidamente, onde se instalou.



onde:

M^+ = metal

Cl^- = íon cloro

H^+ = íon de hidrogênio

MOH= produto de corrosão

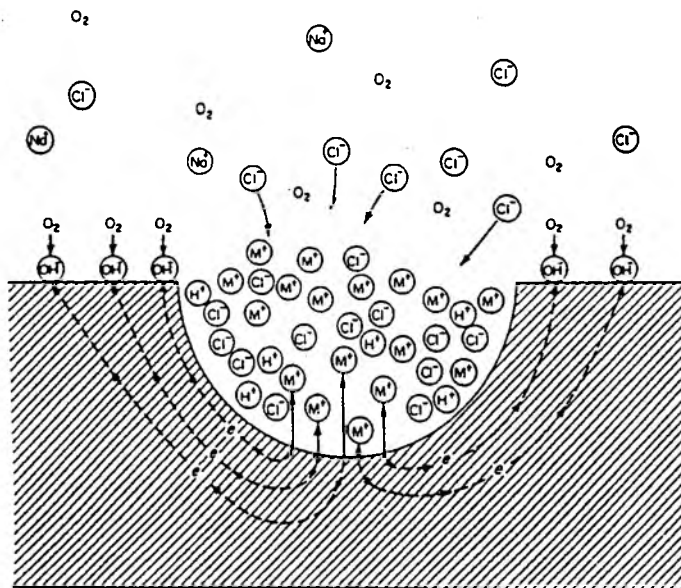


Figura 3.8- Processo Autocatalítico Ocorrendo na Corrosão por Pite [49].

3.3.4.3. - Métodos de Prevenção ^[40,43,48,-51]

A corrosão por pites pode ser controlada variando-se as condições da solução. Por ser mais provável a formação de pites em soluções estagnadas, a agitação da solução inibe a formação de pites. Isto pode ser evitado pela

proteção catódica e, também, pelo uso de inibidores químicos, que alteram as reações de eletrodo da célula de ação local e removem a sua força motriz. Revestimentos da superfície metálica com uma camada de outro metal mais anódico (menos nobre ex. galvanização) também previnem a penetração por pites.

3.3.5. - CORROSÃO EM FRESTAS

É comum em aços o aparecimento de corrosão localizada dentro de frestas e outras áreas cobertas do metal exposto a um meio corrosivo. Este tipo de ataque é normalmente associado a pequenos volumes de solução estagnada causadas por: buracos ou poros; frestas entre estruturas rebitadas; contatos com não metais, como borracha; depósitos de sujeiras ou produtos de corrosão permeáveis sobre a superfície entre outros. Como resultado, este tipo de corrosão é chamado de corrosão em fresta (ver Figura 3.9).

3.3.5.1. - Mecanismo de Corrosão em Frestas

Além da formação das células de concentração de oxigênio, onde as regiões externas às frestas são predominantemente catódicas (regiões ricas em O_2) e as regiões dentro das frestas são predominantemente anódicas, a corrosão por frestas também é influenciada pelas variações de pH subseqüentes nas regiões anódicas e catódicas, que posteriormente estimulam células de ação local (ver 3.3.3 Aeração Diferencial).

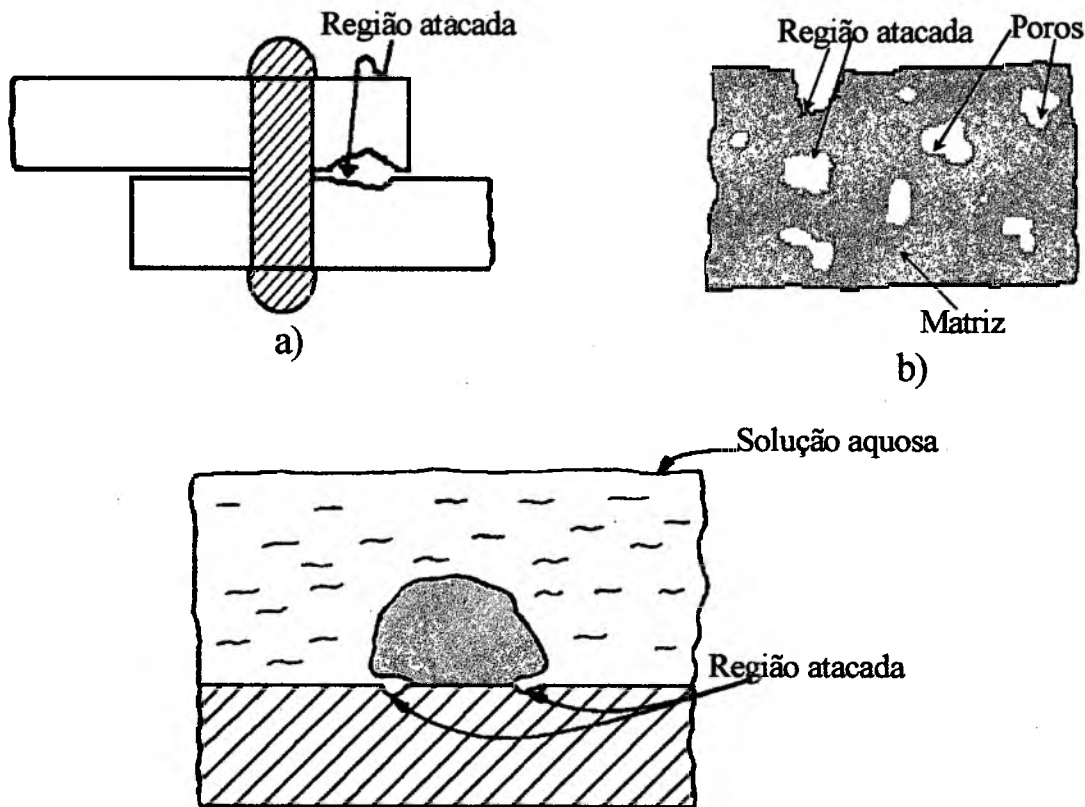


Figura 3.9 - Formação de Frestas Estreitas Devido a: (a) Geometria Estrutural; (b) Poros em Sinterizados e (c) Depósitos sobre a Superfície.

De forma a entender este mecanismo, considere o caso de um componente de aço com uma fresta, imerso em uma solução neutra oxigenada ($\text{pH}=7$) de cloreto de sódio (vide Figura 3.10). No início, as superfícies metálicas, dentro da fresta e externas a ela, corroem com a mesma velocidade, pois todas as superfícies estão em contato com a solução, que contém concentrações suficientemente altas de oxigênio dissolvido. Com o tempo, embora o oxigênio dissolvido continue a ter acesso à superfície exposta, por convecção ou difusão, o acesso do oxigênio à superfície, dentro das frestas, é limitado. A pequena quantidade de oxigênio, difundido através da entrada estreita da fresta, é consumida também por sua reação formando o $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Sob estas condições, a

solução dentro da fresta torna-se “empobrecida” em oxigênio e, portanto, a redução do oxigênio sobre o metal dentro da fresta, cessa. Em seguida, a redução de oxigênio⁵ sobre o metal exposto externamente à fresta, resulta em dissolução anódica do metal dentro da fresta. Um excesso de íons metálicos carregados positivamente acumula-se na fresta, resultando na migração de OH⁻ ou Cl⁻ carregados negativamente para a fresta, com o objetivo de manter o balanço de carga. A chegada do OH⁻ à fresta não altera significativamente o pH. A hidrólise do cloreto de metal ocorre por ser abundante, e não protetor, juntamente com a formação de Fe(OH)₂. O H⁺ formado provoca uma queda no pH (para quase 3). A concentração alta do íon cloreto (3 a 10 vezes aquela da solução total) e o baixo pH evita a passivação, facilitando a dissolução posterior. Quando a dissolução anódica torna-se cineticamente mais fácil dentro da fresta, a superfície exposta torna-se mais negativa e, portanto, catodicamente protegida pelos elétrons liberados dentro da fresta. Desta forma, um processo autocatalítico origina-se sendo que a concentração do íon metálico, na solução dentro da fresta, aumenta e, como consequência, os íons cloreto migram para a fresta, estimulando a corrosão posterior que, intensificada, aumenta ainda mais a concentração do íon metálico dentro da fresta, e assim por diante.

⁵ reação catódica (equação 3.6)

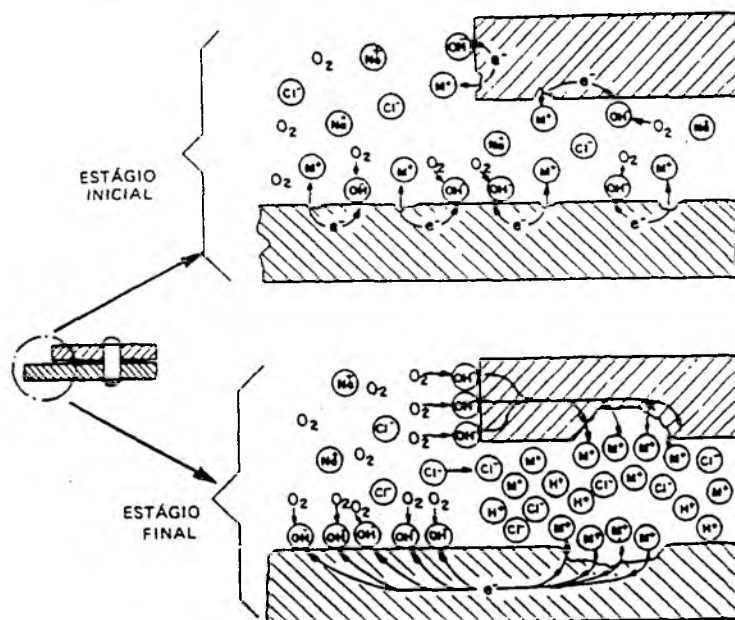


Figura 3.10 - Mecanismo de Corrosão em Fresta [49].

3.3.5.2. - Métodos de Prevenção

A corrosão em frestas pode ser prevenida no estágio de projeto, evitando a formação de frestas durante o projeto e montagem, preenchendo-se as frestas com compostos aderentes e duráveis que excluirão a umidade. Deve-se projetar de forma a evitar a formação de depósitos de corrosão ou outros que dificultem a entrada de oxigênio. Em materiais sinterizados a corrosão em frestas pode ser evitada diminuindo a porosidade e/ou revestindo os poros.

3.3.6. - CORROSÃO GALVÂNICA^[40,43,48-51]

A corrosão galvânica ocorre quando dois materiais com potenciais eletroquímicos diferentes são acoplados, de qualquer forma, na presença de um eletrólito. Esta diferença de potencial gera a transferência de elétrons com conseqüente retirada de íons metálicos do ânodo. A corrosão galvânica

caracteriza-se pelo ataque localizado próximo da região de acoplamento, ocasionando profundas perfurações no material metálico, que funciona como ânodo. Nestas situações a corrosão do material menos resistente aumenta e do material mais resistente diminui (ver Tabela 3.2). A relação entre área de ânodo e cátodo é de extrema importância (ver 3.3.2).

Os fatores determinantes neste tipo de corrosão são listados abaixo:

- os potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito;
- as reações catódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais passivo;
- as reações anódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais negativo;
- as áreas superficiais dos dois metais;
- a natureza e condutividade do eletrólito.

Tabela 3.2 - Corrosão do Ferro Quando Acoplado a Outros Metais [51].

Segundo Metal	Corrosão em Miligramas	
	Ferro	Segundo Metal
magnésio	0,0	3104,3
zinco	0,4	688,0
cádmio	0,4	307,9
alumínio	9,8	105,9
antimônio	153,1	13,8
tungstênio	176,0	5,2
chumbo	183,2	3,6
estanho	171,1	2,5
níquel	181,1	0,2
cobre	183,1	0,0

3.3.6.1 - Métodos de Prevenção

A corrosão galvânica em metais (não obtidos pela M/P) pode ser evitada ou minimizada seguindo-se algumas orientações:

- selecionar o material apropriado, evitando desta forma a formação de pares galvânicos;
- isolar eletricamente o possível par galvânico;
- quando inevitável a formação do par galvânico, deve-se aumentar a área do material mais negativo (ânodo) de forma a minimizar o ataque;
- quando possível deaerar o eletrólito, de forma a evitar que a reação catódica, mostrada na Equação (3.7) ocorra quando na presença do par galvânico;
- aplicar revestimento metálico, utilizando materiais com potenciais o mais próximo possível do potencial do material mais eletropositivo (cátodo);
- proteger catodicamente o par galvânico, utilizando-se de ânodos de sacrifício com potenciais mais negativo do que o metal mais negativo do par;
- utilizar inibidores solúveis nos eletrólitos;

Para os materiais obtidos pela metalurgia do pó todas as orientações citadas acima são válidas. Além destas outras, específicas para a M/P devem ser seguidas:

- evitar sistemas multicomponentes. Quando impossível utilizar as técnicas de liga de forma a minimizar as heterogeneidades;
- utilizar taxas de resfriamento elevadas, de forma a evitar regiões ferríticas e perlíticas;
- aumentar o tempo e/ou temperatura de sinterização;

- evitar sistemas com fase líquida permanente.

3.3.7. - CORROSÃO INTERGRANULAR ^[41,43,48-50]

A precipitação de impurezas reativas, nos contornos de grão, pode levar a corrosão intergranular (CI). Isto se deve a diferença de potencial existente entre o precipitado nos contornos de grão e a matriz. A presença de elementos passivantes, como o cromo, também pode causar a CI, devido a precipitação do carboneto de cromo nos contornos. Como resultado, o contorno de grão ou regiões adjacentes passam a ser menos resistentes à corrosão e como consequência, ocorre corrosão preferencial nos contornos de grão, podendo ser tão severa a ponto de destacar grãos da superfície.

Certos tipos de aços inoxidáveis (em geral austeníticos) tornam-se sensibilizados ao serem aquecidos e mantidos na faixa de temperatura de 425-815 °C⁶, ou sob resfriamento lento, através deste intervalo de temperatura. Nesta faixa de temperatura, carbeto de Cr (principalmente $(FeCr)_{23}C_6$) precipitam-se nos contornos de grão, provocando a diminuição do teor de Cr em solução nos contornos e, conseqüentemente, tem-se uma queda na resistência à corrosão. Além da queda na resistência à corrosão, nos contornos, pode ainda formar-se entre os contornos e a matriz rica em Cr um par galvânico. E como a

⁶ Acima de 815°C estes carbeto são solúveis e abaixo de 415 °C o coeficiente de difusão do C é muito baixo para permitir sua precipitação

relação de área superficial A_a/A_c ⁷ é baixa, intensifica-se o aumento da taxa de corrosão localizada .

3.3.7.1. - Métodos de Prevenção

Geralmente condições de oxidação muito fortes são necessárias para gerar a corrosão intergranular (CI). A maioria dos meios corrosivos fracos não causam o ataque intergranular em estruturas sensificadas. Baixa acidez e meios corrosivos leves podem reduzir a susceptibilidade ao ataque intergranular.

Alterações metalúrgicas são muito comuns para a prevenção da corrosão intergranular. Esta, pode ser feita das seguintes formas:

- recozimento para solubilização;
- redução do teor de carbono (aço inox);
- estabilização das ligas com a adição de elementos que reajam mais facilmente com o carbono (ex. Titânio, Nióbio, e outros) e desta forma evitam a precipitação do Cr (aço inox);
- deformação a frio (encruamento) para tornar a precipitação mais homogênea
- diminuição do tamanho de grão, etc;
- sinterização em atmosfera com baixos teores de carbono, oxigênio e nitrogênio (aço inoxidável);
- as taxas de resfriamento devem ser elevadas, para evitar a precipitação (aço Inoxidável);

⁷ A_a = área de ânodo (contornos de grão corroídos); A_c = área de cátodo (meio dos grãos protegidos)

- não utilizar fase líquida;
- empregar longos tempos e/ou altas temperaturas de sinterização (homogeneização)

3.4 – MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM SINTERIZADOS ^[06,38-40,48,49,52,53]

O conhecimento da resistência à corrosão de um material em determinado meio é de grande importância para os projetistas, pois sem estes dados não é possível projetar para uma vida útil predeterminada, bem como prever manutenções. A determinação da resistência à corrosão de um material em determinado meio pode ser feita de duas formas: A primeira delas é através de ensaios de campo. Neste caso, a peça a ser testada é submetida diretamente às condições reais do meio corrosivo, e os resultados destes ensaios geralmente são obtidos após longos períodos. Como são realizados em condições análogas às de serviço, eles permitem uma avaliação do efeito do meio sobre o material metálico mais correta. Nos ensaios de campo a taxa de corrosão (quando uniforme) pode ser determinada através de medidas de perda de massa, de alteração na espessura, da observação e determinação da porcentagem em área recoberta por produtos de corrosão, etc. Uma outra forma, que surgiu recentemente, é realizada através da análise do ruído eletroquímico gerado em processos de corrosão. Nesta técnica a análise do espectro de ruído que permite determinar a taxa de corrosão [52,53]. A segunda forma de se determinar a taxa de corrosão, em um meio específico, é através de testes de laboratório como:

ensaios eletroquímicos, imersão, névoa salina e outros. Neste caso, normalmente, utilizam-se corpos de prova pequenos e bem definidos. A composição do meio é definida com exatidão, podendo se manter constante as condições de ensaio e acelerar o processo, de forma a conseguir resultados mais rápidos. Os ensaios de laboratório também utilizam-se do cálculo da perda de massa, da alteração na espessura, da porcentagem em área recoberta por produtos de corrosão, além de outros. Mas, no caso de ensaios eletroquímicos, a determinação dos parâmetros: Resistência a Polarização (R_p), β_a (constante de Tafel anódica), β_c (constante de Tafel catódica) e a Corrente de Corrosão para regime de circuito aberto (I_{corr}) é que permite calcular a taxa de corrosão através das equações mostradas abaixo.

Utilizando-se a Equação 3.17 (eq. de Faraday) pode-se calcular a taxa de corrosão [48,49].

$$TC = 3,268 \times 10^3 \times \frac{I_{corr}}{A} \times \frac{EW}{\rho}, \quad (3.17)$$

onde:

TC =	taxa de corrosão (mm/ano)
I_{corr} =	corrente de corrosão (A)
A =	área geométrica do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito (cm ²)
EW =	peso equivalente (g)
ρ =	densidade (g/cm ³)

O cálculo de EW pode ser estimado com a Equação 3.18.

$$EW = N_{EQ}^{-1} = \left[\sum \frac{f_i \times n_i}{a_i} \right]^{-1}, \quad (3.18)$$

onde:

- a = peso atômico (g)
 f = fração molar
 n = número de oxidação

Os parâmetros EW, ρ e A são predefinidos, restando calcular I_{corr} para determinar a taxa de corrosão. A corrente de corrosão (I_{corr}) pode ser determinada através da Equação 3.19 (eq de Stern-Geary) mostrada abaixo [38,48,49].

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times Rp} \quad (3.19)$$

onde;

- Rp = resistência à polarização (kOhm)
 β_a = constante de Tafel anódica (mV/dec)
 β_c = constante de Tafel catódica (mV/dec)
 I_{corr} = corrente de corrosão (A)

O valor de Rp pode ser determinado na curva de polarização estacionária como indicado pela Equação 3.20 (ver Figura 3.11)

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3.20)$$

onde;

- ΔE = variação de potencial (mV)
 ΔI = variação de corrente (A)

O valor de i_{corr} pode também ser determinado diretamente na região de Tafel, como mostrado na Equação 3.20 (ver Figura 3.12)

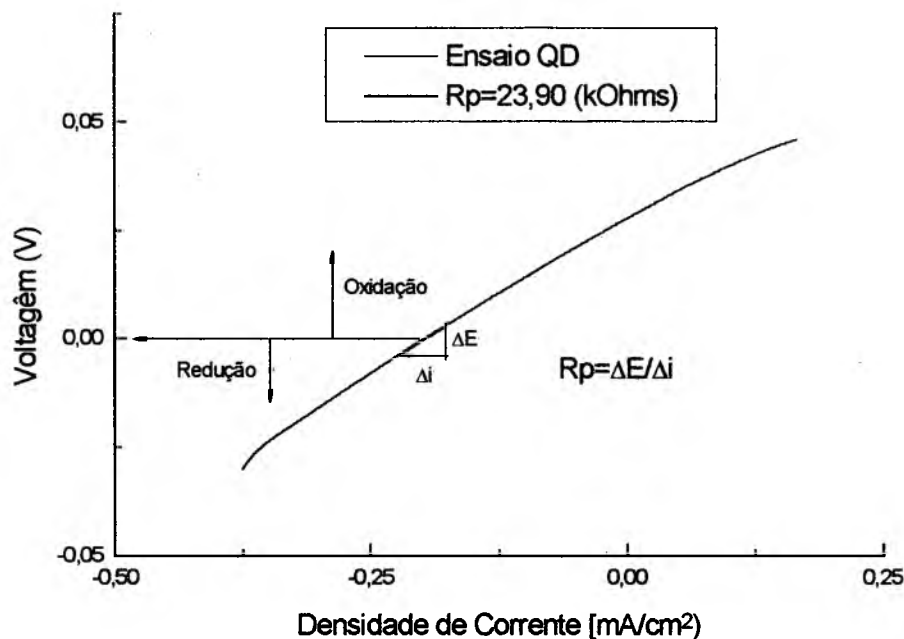


Figura 3.11 - Determinação da Resistência à Polarização através de uma Curva Potenciodinâmica (Ensaio Amostra QD em HNO_3 0,32 M).[54]

Quando se trabalha com materiais porosos, as formas de se determinar a taxa de corrosão, apresentam as seguintes características:

- a perda de massa é problemática devido a dificuldade em se retirar possíveis produtos de corrosão de dentro dos poros, por processos químicos ou mecânicos como a norma ASTM G 1 determina;
- a variação de espessura é problemática devido à complexidade do sistema de medição necessário, visto que geometria, espessura e variação de espessura são normalmente muito pequenas nas condições estudadas;

- a porcentagem em área afetada pelos produtos de corrosão apresenta o inconveniente de não ser corrosão uniforme, bem como da precisão do método;
- a taxa de corrosão determinada através dos parâmetros eletroquímicos (R_p , β_a , β_c , i_{corr}), ainda não é bem aceita como sendo igual a taxa de corrosão que se teria em condições normais de uso⁸, mas, com certeza, é uma boa estimativa quando queremos comparar processos, materiais, tratamentos superficiais, em determinado meio.

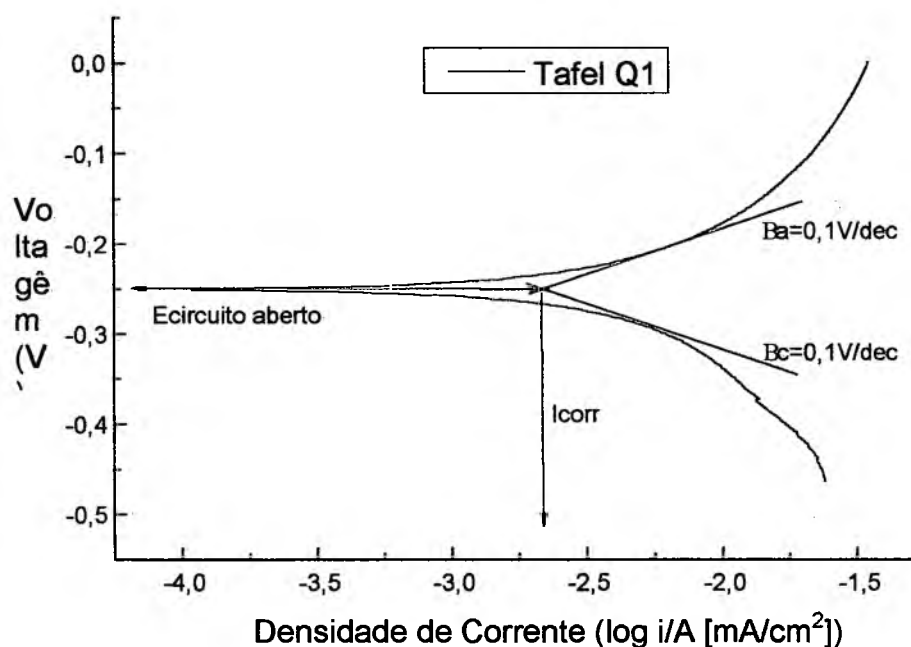


Figura 3.12 - Determinação da corrente de corrosão através da Região de Tafel (Ensaio Amostra Q em HNO_3 0,32 M) [55].

⁸ ensaios de campo

3.5 - COMO MELHORAR A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SINTERIZADOS^[06-18, 37, 41, 45]

A resistência à corrosão de materiais metálicos sinterizados pode ser melhorada a partir de quatro métodos principais: Modificação do processo, do meio, do metal e utilização de tratamentos de superfícies.

Métodos Baseados na Modificação do Processo:

- melhorar as condições superficiais (acabamento);
- aplicar proteção catódica e/ou anódica.

Métodos Baseados na Modificação do Meio Corrosivo:

- aerar e aumentar o pH do meio;
- purificar ou diminuir a umidade do ar;
- adicionar inibidores.

Métodos Baseados na Modificação do Metal:

- aumentar a pureza;
- adicionar elementos de liga;
- aplicar tratamento térmico;
- controlar o tamanho dos poros;
- controlar a densidade.

Métodos Baseados em Tratamentos de Superfície

- aplicar revestimentos com produtos da reação (tratamento químicos ou eletroquímicos da superfície metálica (ex. anodização));
- aplicar revestimento orgânicos (ex. tintas, filmes eletrodepositados (pirrol));
- aplicar revestimentos metálicos (ex. zincagem);
- aplicar revestimentos inorgânicos (ex. esmaltes, cimentos, Plasma spray - Al_2O_3 , magnetron sputtering - Ti, TiN);
- tratamento por plasma;
- fazer implantação iônica.

Uma razão muito comum para a aplicação de revestimentos e/ou tratamentos superficiais, em materiais metálicos, é o aumento da sua resistência à corrosão [56]. Tratamentos superficiais podem ser aplicados para mudar o comportamento de corrosão do substrato através do provimento de uma proteção como; formação de barreira, proteção catódica (material de sacrifício) ou inibição do processo de corrosão.

A resistência à corrosão é alterada com os tratamentos superficiais, através de um ou mais dos mecanismos abaixo:

Barreira

No mecanismo de barreira, um revestimento superficial impermeável isola o substrato do meio agressivo. Desta forma introduz ao sistema substrato superfície meio corrosivo uma elevada resistência, baixando a corrente de

corrosão a níveis insignificantes. A barreira funciona enquanto o revestimento for contínuo. A continuidade é particularmente importante, quando revestimentos nobres forem utilizados, evitando deste modo que o ataque galvânico, devido as falhas, ocorra.

Proteção Catódica

A proteção catódica ocorre com a utilização de um material menos nobre que o substrato, no revestimento, de modo que ele se corroe preferencialmente e produz a proteção catódica (galvânica) a qualquer parte do substrato que venha a ser exposta, devido a poros ou riscos.

Inibição

No mecanismo de inibição, os produtos de corrosão do material de sacrifício, depositado no substrato catódico, agem como o mecanismo de barreira no processo de corrosão.

Dentre as técnicas de revestimento ou alteração da composição superficial dos materiais ferrosos possíveis, será estudado, neste trabalho, a influência dos parâmetros de nitretação por plasma no comportamento de corrosão.

Desde o trabalho de Hanaman que estudou o comportamento de corrosão de ferro nitretado em 1913, o conhecimento, nesta área, tem apresentado um crescimento relativamente lento. Deste modo, poucas informações sobre o comportamento da resistência à corrosão de superfícies nitretadas estão

disponíveis. E o que existe tende a ser contradito pela experiência prática. Apesar de recentes esforços gastos na investigação deste assunto, as relações entre composição química, estrutura e propriedades eletroquímicas ainda permanecem obscuras[57].

De acordo com Lu [58] o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão, através de um ou mais dos seguintes mecanismos:

- homogeneização estrutural da liga;
- mudança da solução química isto é: através da formação de íons amônio que afetam o pH local ou combina com espécies oxidantes para formar espécies menos ativas;
- aumenta a segregação superficial, resultando em filmes superficiais enriquecidos com elementos benéficos;
- ocorre um enriquecimento no elemento N na superfície, o que inibe a dissolução anódica de regiões com defeitos cristalográficos superficiais, como dobras (kinks) e degraus;
- em soluções neutras 0,05 M NaCl, o nitreto de ferro tem um potencial de circuito aberto maior do que o ferro. A taxa de dissolução anódica do ferro é duas ordens de grandeza maior do que a do nitreto de ferro;
- em soluções neutras, como as que podem existir no estágio inicial do desenvolvimento dos pites, os nitretos impedem a dissolução anódica do ferro e diminuem a acidificação local nos pites. Desta forma, impedem o processo autocatalítico de desenvolvimento do pite. Este mecanismo concorda com outros autores [59,60].

Ibendorf [57] comparando as curvas de polarização de ligas Fe, Fe+6,4%Cr, Fe+12,8%Cr, verificou que o aumento do teor de elemento de liga muda o potencial de circuito aberto, para valores mais negativos, acompanhado por um aumento na tendência de passivação. O potencial de circuito aberto para a camada de nitreto ϵ é em geral nobre, tendo um valor de +0,34 V (ECS), independente do conteúdo de liga. Sabe-se que este valor se deve a passivação da fase ϵ devido ao contato com o oxigênio e que após uma redução catódica, este potencial muda para -0,65V (ECS). Em geral, os resultados mostram que a fase ϵ apresentam uma forte tendência à passivação.

Angeline estudou a resistência à corrosão em um aço similar ao AISI 1040, nitretado em amônia a 700 °C, e carbonitretado em banho de sal a 570 °C [62]. A fase principal na superfície do material foi relatada como sendo a fase ϵ - Fe₂₋₃N. Os resultados indicaram que uma camada espessa e compacta, composta preferencialmente pela fase ϵ , melhora a resistência à corrosão em soluções neutras. A taxa de corrosão da camada é menor que a do substrato.

Jurcik-Rajman estudou a resistência à corrosão de Ferro puro (99,5%) nitretado por plasma, em solução de NaCl [63]. Os resultados mostram que a resistência à corrosão esta associada à formação anódica de uma camada passiva. A corrosão do substrato ocorre devido aos pites.

Chyou estudou o efeito da nitretação por plasma em aço AISI 4140, em solução de NaCl [65]. Chyou constatou que a inibição da dissolução anódica deve-se ao enriquecimento de Cr e N, atômico nos sítios ativos. O potencial de

circuito aberto (E_{corr}) da camada cai no domínio passivo, para $\text{pH} > 6$, enquanto que para o substrato cai apenas, para $\text{pH} > 11$.

Brusic estudou o efeito do teor de nitrogênio (0 a 21 % atômico) na corrosão e passivação de filmes formado por Magnetron Sputtering, em solução de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KOH}$ [64]. Durante o processo de deposição ocorre a formação de um filme misto de óxido (Fe_2O_4 + pequenas quantidade nitrogênio). A estabilidade do filme de oxido aumenta com o teor de nitrogênio. O aumento da estabilidade provavelmente deve-se ao efeito combinado do aumento do teor de nitrogênio no óxido, do aumento da espessura do óxido e da redução do tamanho de grão. Aumentando-se o teor de nitrogênio no filme, reduz-se a taxa de corrosão t em soluções deaeradas, mas, aumenta em soluções aeradas.

Em resumo, a nitretação por plasma diminui a taxa de dissolução anódica e a acidificação local nos pites e frestas, aumenta o potencial de circuito aberto e apresenta uma maior tendência à passivação. Desta forma, é especialmente indicada para ser utilizada em materiais sinterizados.

Capítulo 4:

TRATAMENTOS POR PLASMA

A alteração da superfície dos materiais contribui significativamente para melhorar certas propriedades tais como: mecânica (fadiga, dureza); química (tensão superficial e corrosão) e tribológica (atrito, desgaste adesivo, abrasivo e erosivo). A percepção destas alterações levou a criação de mais um ramo dentro da engenharia (Engenharia de Superfícies).

Dentro da engenharia de superfícies, existem duas categorias de modificação superficial: a primeira delas pela deposição de um material na superfície e a outra se caracteriza pela modificação de uma região superficial do próprio substrato. As técnicas de deposição incluem, além daquelas bem estabelecidas, como deposição por soldagem, aspersão térmica, eletrodeposição e revestimentos por reações químicas, outras aplicadas mais recentemente, tais

como: deposições química e físicas de vapor (CVD, PVD), com laser e por reações sol-gel [56,66,67]. As técnicas de modificações superficiais envolvem tratamentos mecânicos, térmicos, termoquímicos e de implantação iônica. Estes incluem métodos tradicionais como: jateamento, têmpera superficial, ferroxidação, carbonetação, nitretação, nitrocementação e outros mais avançados, que compreendem desde aquecimento por laser, plasma e feixe de elétrons, até a implantação iônica por feixe de íons acelerados[56,69,70].

A espessura e as propriedades da camada gerada pela engenharia de superfícies variam enormemente em função da técnica e parâmetros de tratamento utilizados. Como consequência, cada técnica exibe suas vantagens e desvantagens em cada aplicação específica. Esta camada pode variar desde dezenas de nanômetros para o caso da implantação iônica, até milímetros com ligas superficiais criadas com o uso de laser [70,71] e podem atingir níveis de dureza que variam desde 200 Vickers para jateamento [72] até 10.000 Vickers para camadas de diamante.

Neste trabalho, optou-se por tratamentos de superfície que resultam na modificação da região superficial do substrato, tais como a nitretação e a nitrocarbonetação por plasma.

O objetivo deste tópico é:

1. fazer uma breve comparação dos processos de nitretação por plasma com os processos convencionais;

2. discutir as transformações microestruturais que ocorrem na superfície do material, após nitretação por plasma, tipos e características dos nitretos presentes.

4.1 - NITRETAÇÃO POR PLASMA X PROCESSOS CONVENCIONAIS

A nitretação é utilizada na indústria para melhorar as propriedades superficiais de ferramentas e componentes mecânicos, particularmente os fabricados com aços e ferros fundidos. Em geral, sua aplicação permite a obtenção simultânea de maior dureza [72], resistência ao desgaste [73,74], à fadiga [75] e à corrosão [11-18,76].

Dentre os processos termoquímicos de endurecimento superficial, a nitretação a gás e em banho de sal ocupa um espaço importante na indústria. Junto com estes dois processos de nitretação, tem-se, hoje, a nitretação por plasma.

A nitretação caracteriza-se pelo fornecimento de nitrogênio à superfície do material que pode reagir com o ferro e com alguns elementos de liga para formar compostos intermetálicos (γ' - $(M)_4N$ e ϵ - $(M)_{2-3}N$)¹. Uma parte dos átomos de nitrogênio difundem-se para o interior do material, ficando em solução sólida ou na forma de precipitados. Tipo, tamanho, forma, quantidade e distribuição de precipitados são os principais responsáveis pela alteração das propriedades físicas, químicas, tribológicas e mecânicas da superfície, bem como a presença do átomo de nitrogênio e/ou carbono intersticialmente. Após preparação e ataque

com nital² a camada de compostos formada pelos nitretos γ' , ϵ ou $\gamma' + \epsilon$ aparecem na superfície do aço como uma camada de cor branca, sendo por isto, também conhecida como camada branca [78,79].

A nitretação por plasma, confere algumas vantagens sobre os processos convencionais de nitretação, quando aplicados em aços convencionais, tais como [80-87]:

1. reduzido tempo do ciclo;
2. reduzida distorção da peça;
3. variação dimensional em torno de 0,01%
4. não necessita de acabamento final (ou apenas o mínimo);
5. possibilita o endurecimento de apenas algumas regiões;
6. dureza, resistência ao desgaste e à fadiga sem fragilização;
7. revestimento uniforme mesmo com geometrias complexas;
8. reduzidos custos de operação;
9. não poluente;
10. alta repetibilidade de processo, (redução de refugos);
11. possibilita selecionar as condições de operação para formar o tipo específico de camada desejada.

A nitretação por plasma de aços sinterizados também apresenta algumas vantagens adicionais em relação aos métodos convencionais, a gás e em banho de sal, que são [83-86]:

¹ M=Metal (principalmente o Fe), algumas vezes nitretos mistos do tipo $(Fe+M)_x N$.

² Solução de Álcool Etílico e Ácido Nítrico de 2 a 5% em volume.

1. não provoca exsudação de sais após a nitretação;
2. não fragiliza por nitretação interna dos poros

Estas vantagens podem ser melhor visualizadas na Figura 4.1, onde Chandler [88] mostra que existe um grande número de desistências em técnicas de nitretação a gás e em banho de sal e um grande número de novos usuários para a técnica de nitretação iônica (por plasma).

4.2 - DIAGRAMAS DE FASES METAL-NITROGÊNIO E METAL-NITROGÊNIO-CARBONO

Neste tópico serão apresentados os sistemas Fe-N, Fe-C-N, e Mn-N já que a liga estudada contém 3,8% de Mn + 0,4% C + Fe (balanço). O carbono apesar de estar em “baixos” teores 0,4% peso, tem efeito muito importante no controle do tipo de camada a ser formada [83, 94-96, 99]. Além dos sistemas Fe-N, Fe-C-N e Mn-N, também serão abordados os tipos e os mecanismos de formação de subcamadas (γ' e ϵ) que ocorrem no sistema Fe-C-N.

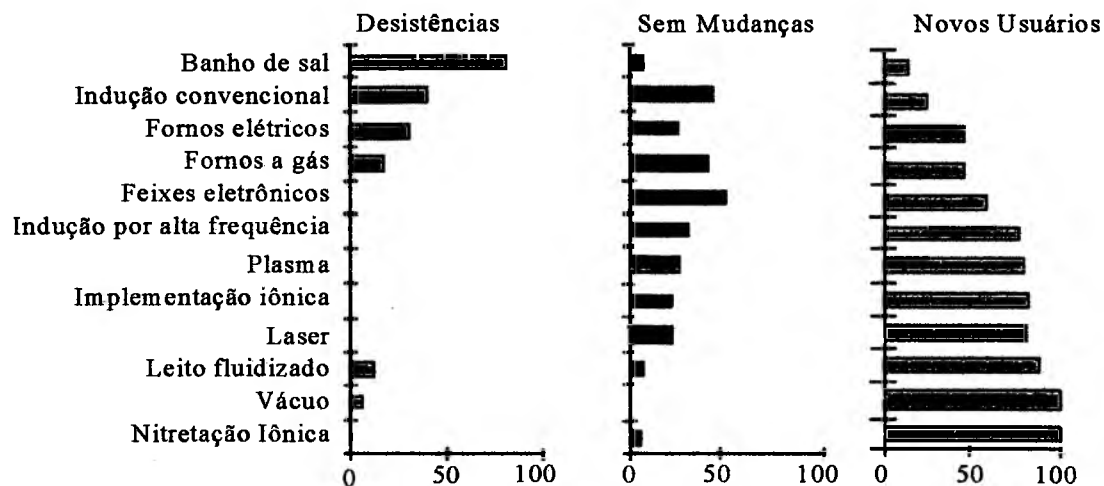


Figura 4.1 - Mudanças de Usuários em Diversos Processos de Tratamento Superficial [Reproduzido de 88].

4.2.1 - Sistema Fe-N^[90,92,93,97].

O diagrama de fases do sistema Fe-N [90] pode ser visto na Figura 4.2 onde se verifica uma grande semelhança com o sistema Fe-C. As soluções sólidas de nitrogênio no ferro são: α -ferrita (Cúbica de Corpo Centrado), γ -austenita CFC (Cúbica de Face Centrada) e a fase ϵ HC (Hexagonal Compacta). Além das soluções sólidas descritas acima, existem outras fases: γ' Fe₄N (CFC); ξ Fe₂N com estrutura ortorrômbica e a fase metaestável α'' Fe₁₆N₂.

A primeira fase do sistema Fe-N é a fase α isomorfa da fase α do sistema Fe-C, com baixa solubilidade de nitrogênio, distribuindo-se nos interstícios da célula unitária do Fe, em proporção de 0,004 % em peso a 200 °C, a um máximo de 0,1% em peso para a temperatura de 592 °C. O nitrogênio age no sistema Fe-N como estabilizador da fase γ CFC, tornando-a estável para temperaturas superiores a 590 °C. Esta fase também é isomorfa da fase γ do sistema Fe-C

(estável acima de 727 °C), com os átomos de nitrogênio distribuídos aleatoriamente nos interstícios, até atingir a concentração máxima de 2,8% em peso para a temperatura de 650 °C, como pode ser visto na Figura 4.2.

Quando o teor de nitrogênio atinge teores de 5,7% a 6,1% em peso, forma-se a fase γ' -Fe₄N que também possui estrutura CFC como na fase γ . Os átomos de nitrogênio ocupam interstícios octaédricos do reticulado. Seu parâmetro de rede a varia entre 3,787 Å e 3,803 Å, dependendo da concentração de nitrogênio apresentada.

A célula unitária apresenta átomos de ferro nas posições 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ e um átomo de nitrogênio intersticial em $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, existindo outros três sítios equivalentes para o nitrogênio na célula unitária em $\frac{1}{2} 0 0$, $0 \frac{1}{2} 0$ e $0 0 \frac{1}{2}$, mas estes permanecem desocupados, conforme mostra a Figura 4.3. O nitrogênio intersticial em $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ é dito octaedricamente envolvido por seis Fe, porque os seis Fe do centro das faces estão posicionados no extremo de um octaedro, que envolve o átomo de nitrogênio. Na célula unitária do reticulado γ' existem seis interstícios vazios, do tipo octaédrico, em torno de cada átomo de ferro; quatro no mesmo plano da face (001) e um em cada plano da família {002} diretamente acima e abaixo deste. Apenas um será ocupado para formar o composto Fe₄N. O diâmetro do átomo de ferro, nesta estrutura, é de 2,68 Å e o espaço livre nos interstícios (sítios octaédricos) é 1,1 Å. A fase γ' é a mais estável do sistema Ferro-Nitrogênio, apresentando boa estabilidade até temperaturas de 640 °C [91].

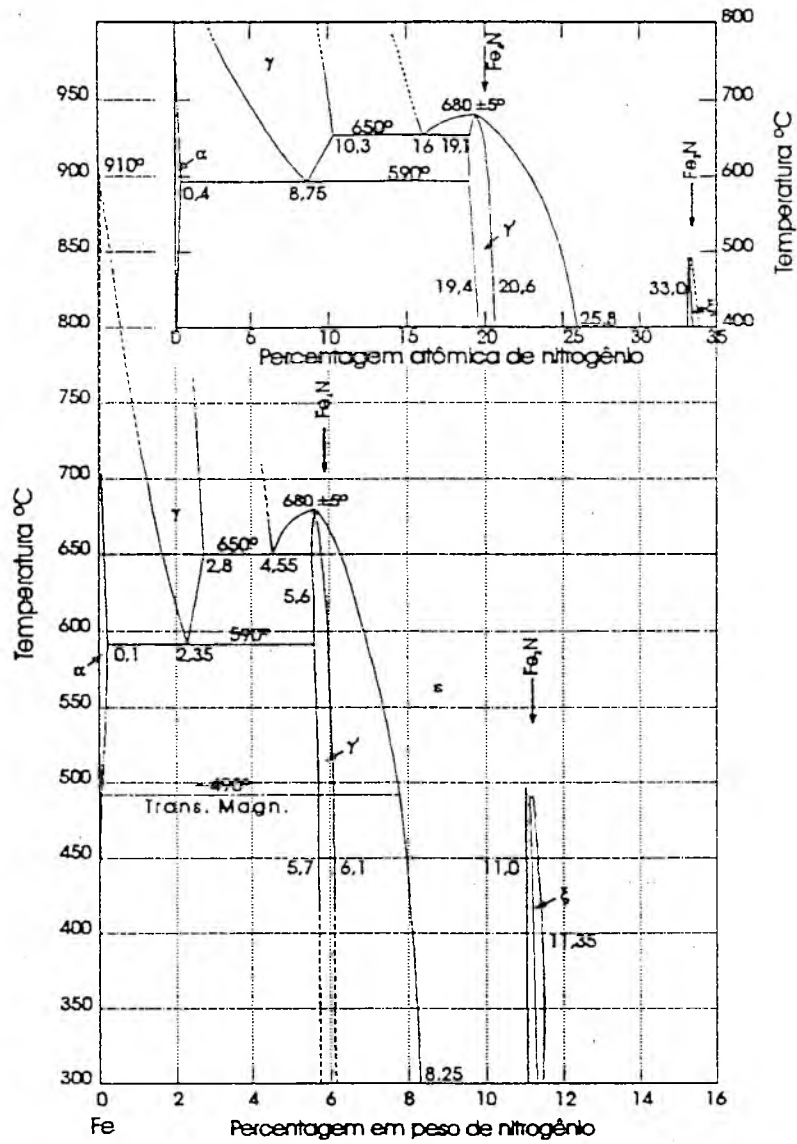


Figura 4.2 - Diagrama de Fases Fe-N. [Reproduzido de 97].

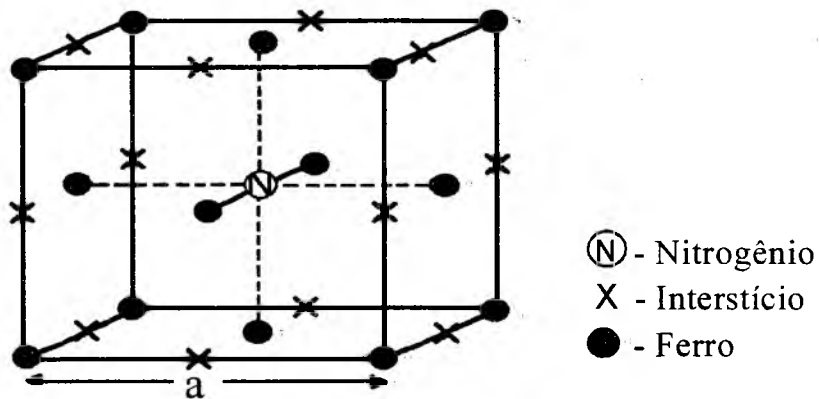
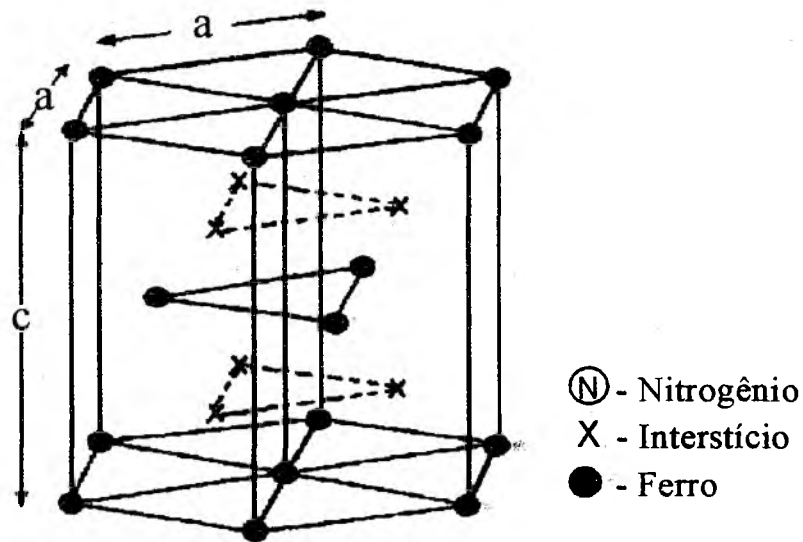


Figura 4.3 - Célula Unitária da fase γ' - Fe_4N [Reproduzido de 93].

Continuando a aumentar o teor de nitrogênio tem-se o início da formação da fase ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, com estrutura HC (Hexagonal Compacta). Nesta fase o teor de nitrogênio pode variar desde valores inferiores aos requeridos para a fase γ' , como de 4% em peso para temperaturas de aproximadamente 800 °C, aos valores requeridos para a fase ξ . Detalhes da solução ϵ Fe_xN podem ser obtidos do trabalho de Jack, K. H. [92], para a faixa de $x= 2,01$ à 4,0 [92]. Na fase ϵ os interstícios octaédricos são distribuídos em camadas perpendiculares ao eixo c , com espaçamento $c/2$ e com um empacotamento bidimensional, compacto dentro de cada camada de interstício, como indicado pelo ponto x na Figura 4.4. As camadas de interstícios (planos) formam uma rede hexagonal simples com dimensões $a^{\perp} = a$ e $c^{\perp} = c/2$, onde a e c são as dimensões da rede hexagonal compacta, mostrada na Tabela 4.1, para diferentes teores de nitrogênio em solução sólida. Foi observado para a fase ϵ - Fe_3N que um terço dos interstícios em cada camada é preenchido, de maneira que os interstícios que circundam um átomo de nitrogênio no seu plano é diretamente acima e abaixo deste, permaneçam desocupados. Desta forma mantém-se a maior distância possível entre eles dentro de uma célula unitária. A estequiometria ϵ - Fe_2N é formada pela adição de mais um átomo de nitrogênio na fase ϵ - Fe_3N , o qual entra apenas em planos alternados, de acordo com o diagrama mostrado na Figura 4.2. Existe ainda uma quinta fase ξ - Fe_2N , para a faixa de composição entre 11,0 à 11,35% em peso, com estrutura ortorrômbica. Esta última fase ainda não apresenta importância para aplicações práticas.

Figura 4.4 - Célula Unitária da fase - Fe₃N [Reproduzido de 92]

Um aspecto excepcionalmente comum nas fases do sistema Fe-N discutidos acima é a ordem dos átomos intersticiais. Somente na fase γ (austenita) os átomos de nitrogênio se distribuem de forma aleatória. Duas possíveis razões para um arranjo aleatório nesta fase são [92]:

1. a concentração de átomos de nitrogênio na fase γ é pequena. Desta forma eles jamais estarão próximos o suficiente para influenciar um ao outro;
2. no equilíbrio a fase γ é estável, apenas a altas temperaturas, onde a vibração térmica dos átomos dificultam a ordem,

Tabela 4.1 - Condições de Preparação, Composição e Dimensões da Célula Unitária para as Fases ϵ - Fe_xN e ξ - Fe_2N [92].

Fase	Composição		Dimensões da Célula Unit.			Preparação	
	% wt. N	% at. N	a (Å)	c (Å)	C/a (Å)	Temp. (°C)	NH_3/H_2
ϵ^*	5,7	24,1	2,660	4,344	1,633	700	0,10
ϵ^*	5,9	24,9	2,667	4,349	1,631	700	0,10
ϵ	8,7	37,4	2,723	4,394	1,613	400	-
ϵ	9,4	41,3	2,742	4,409	1,608	400	-
ϵ	9,6	42,3	2,748	4,409	1,605	450	-
ϵ	10,1	45,0	2,752	4,413	1,604	300	-
ϵ	11,0	49,3	2,764	4,420	1,599	500	∞
ξ	11,1	49,8	2,764	4,425	$b/\sqrt{3}=$ 2,789	450	∞
ξ	11,3	50,8	2,765	4,425	$b/\sqrt{3}=$ 2,788	400	∞

4.2.2 - Sistema Fe-C-N

Muitos autores [83, 94-96, 98, 99] mostraram que a adição de carbono no sistema ferro-nitrogênio muda sensivelmente o comportamento do mesmo. De acordo com Fry [98] os nitretos de ferro, quando aquecidos em atmosfera de amônia e gases carbonetantes, absorvem até 6,4% de C. A análise dos diagramas isotérmicos e politérmicos apresentados pelos pesquisadores [94,95] mostram que pequenos teores de C induzem mudanças significativas na estrutura

* Corrigido para a presença de 15% de Mn.

e na composição das fases presentes na camada carbonitretada. As principais diferenças são [94,95]:

a presença de carbono é responsável pelo aumento do campo de estabilidade da fase ε - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}_x, \text{C}_y)$, e um decréscimo no campo de estabilidade da fase γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}_x, \text{C}_y)$, como pode ser visto no diagrama de fase do sistema Fe-C-N

1. Figura 4.5 e Figura 4.6. As fases carbonitretos γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}_x, \text{C}_y)$ e ε - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}_x, \text{C}_y)$ são isomorfos das fases de nitretos γ' - Fe_4N e ε - Fe_{2-3}N respectivamente; com a adição de carbono são criadas condições para reações de formação de regiões de duas fases, que são distribuídas em ordem específica de acordo com os diagramas politérmicos, veja
2. Figura 4.5;
para concentrações de carbono maiores do que 2% ou para relações C/N maiores do que 1/2, a fase θ - Fe_3C (cementita) participa no equilíbrio de fases, estando presente em todas as regiões de duas fases: $\alpha + \theta$, $\gamma + \theta$; $\gamma' + \theta$; $\varepsilon + \theta$ (
3. Figura 4.5);
4. aumentando a temperatura e o teor de carbono, cria-se uma região de transição ou intermediária entre a camada branca e a camada de difusão, com elevada instabilidade termodinâmica ($\gamma + \theta + \gamma'$);
5. a quantidade de Fe_3C nas várias regiões é função das condições de equilíbrio das fases estabelecidas pelos diagramas politérmicos e isotérmicos. A quantidade da fase θ - Fe_3C no aço muda com o aumento do teor de carbono. Neste contexto, os resultados experimentais são totalmente precisos e lógicos, e indicam a formação da fase Fe_3C na região carbonitretada (camada branca)

em aços baixo carbono, ou a descarbonetação da zona de difusão fechada pela camada branca, em aços médio e alto carbono; grau de saturação na camada carbonitretada aumenta durante o processo de resfriamento (

6. Figura 4.5), gerando a precipitação de segunda fase (α'') e conduzindo a uma camada carbonitretada, significativamente, diferente da camada de nitretos, em estrutura e formação .

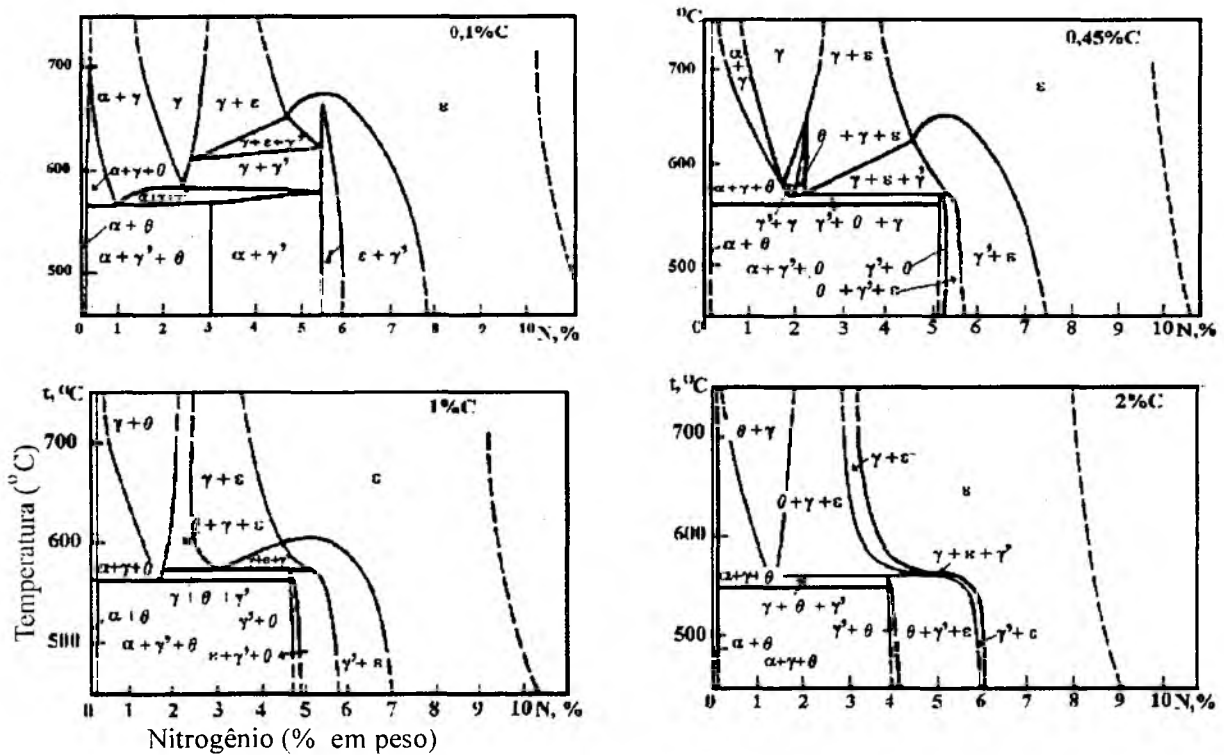
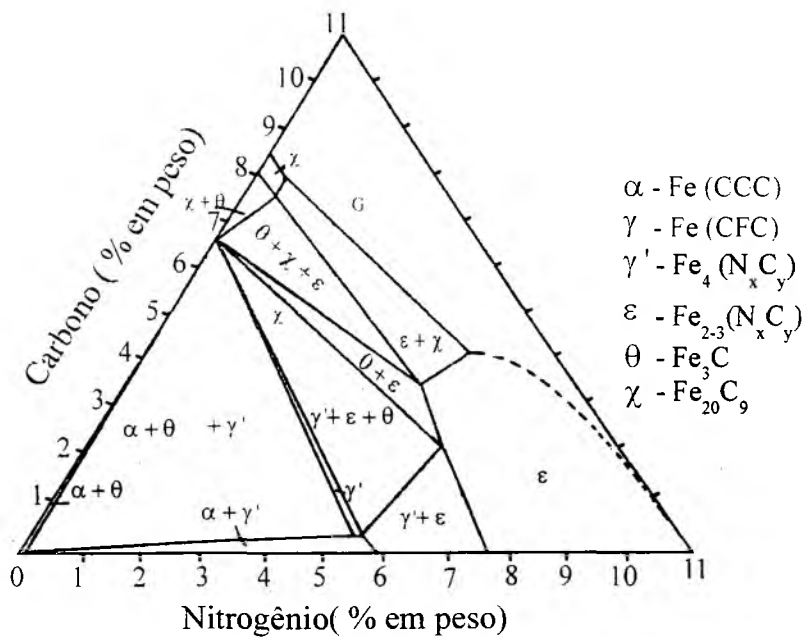
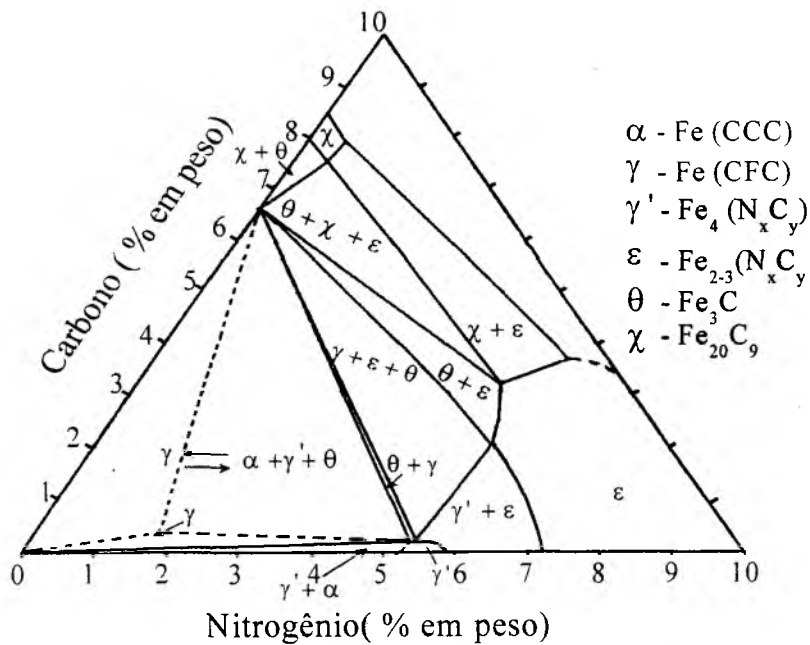


Figura 4.5 - Diagramas Ternários Politérmicos para o sistema Fe-C-N, C = Const:
 (a).C = 0,1% de C; (b) C = 0,45% de C; (c) C = 1,0 % de C;
 (d) C = 2,0 % de C [95].



a)



b)

Figura 4.6 - Diagrama de Equilíbrio Ternário Isotérmico; (a) para 500 °C; (b) 555 °C;

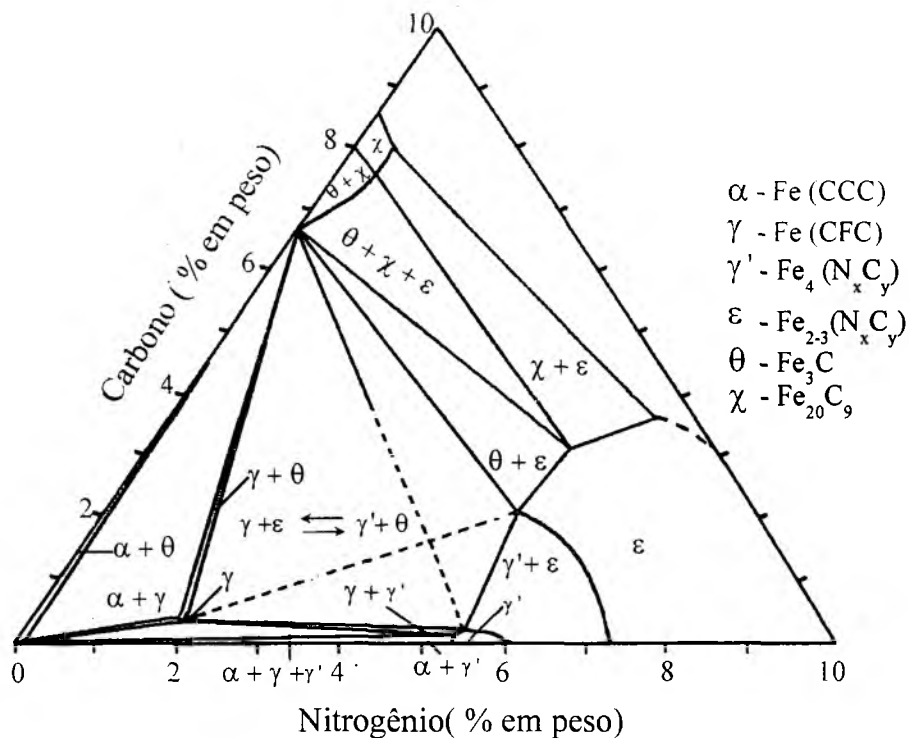


Figura 4.6 (cont.) - Diagrama de Equilíbrio Ternário Isotérmico; (c) 575 °C

4.2.3 - Sistema Mn-N.

O diagrama de fases do sistema Mn-N [97] pode ser visto na Figura 4.7. Neste diagrama é possível visualizar 9 fases: α - (Cúbica de Corpo Centrado); β - (cúbica); γ - (tetragonal de face centrada); δ - (tetragonal de face centrada); ε - Mn_7N_2 (Cúbica de Face Centrada); ξ - Mn_5N_2 (HC); η - (Tetragonal de Face Centrada); líquido e N_2 - (gasosa).

As fases ε , ξ e η são fases intermediárias. Analisando o diagrama de fases mostrado na Figura 4.7, pode-se verificar a existência da fase α com solubilidade máxima de nitrogênio de 0,13 % em peso. A solução sólida γ , que é uma fase tetragonal de face centrada, obtida através do resfriamento da fase δ com uma razão axial de 0,96 à 0,98. Dando continuidade ao resfriamento, esta fase-

transforma-se em $\alpha + \varepsilon$, no ponto eutético (aproximadamente 8,5% de nitrogênio e 500 °C). A fase intermediária, ε com composição variando entre 5,99 à 6,5 % em peso de nitrogênio, é estável até temperaturas de 700 °C, sendo esta a única fase magnética do sistema, com temperatura de Curie entre 465 à 475 °C. Para a faixa de composição entre aproximadamente 7,0 e 11,5% em peso de nitrogênio, pode-se visualizar a fase não ordenada ζ , incluindo as composições Mn_5N_2 e Mn_2N , esta fase dissocia-se em γ e N_2 a temperaturas superiores a 940 °C. A partir de 13,5% de nitrogênio surge a fase η para temperaturas inferiores a 570 °C e teor máximo de nitrogênio de 14%.

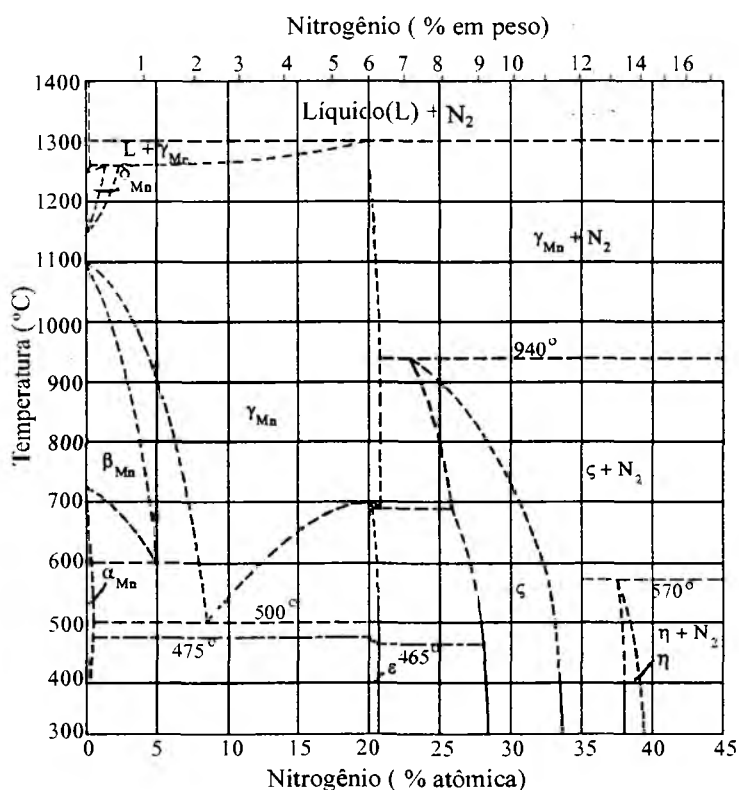


Figura 4.7 - Diagrama de Fases Sistema Mn-N [97]

Os parâmetros de rede das fases : α , β , γ ; ε - Mn_7N_2 ζ - Mn_5N_2 e η são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros de Rede das Fases do Sistema Mn-N [95].

Fase	Dimensões			% at N	Estrutura	Obs.
	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)			
α	8,912					não mag.
	8,915					
β	6,302					não mag.
	6,318					
δ						não mag.
γ						não mag.
ϵ	3,852				ordenada	magnética
	3,868					
ζ	2,779	4,529	1,630	27,2	não ord.	não mag.
	2,834	4,537	1,601	35,0		
η	4,202	4,039	0,9612	37,8	não ord	Não mag.
	4,215	4,137	0,9815	38,8		

4.3 - CINÉTICA E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA DE COMPOSTOS NA NITROCIMENTAÇÃO

A taxa de aumento de massa, durante o processo de carbonitretação do ferro, não é governado por uma simples lei de crescimento. Um grande número de mecanismos paralelos e seqüenciais ocorrem, associados a mudanças microestruturais na camada composta e podem ser distinguidos. A evolução microestrutural da camada de compostos durante a nitrocimentação foi muito bem estudada por Somers [96]. Neste trabalho o autor utiliza a análise gravimétrica in loco, microscopia ótica (*ataque Murakami*), análise de microsonda e Raio-X, com o objetivo de descrever a formação da camada de compostos em ferro puro. A nitrocimentação foi realizada em atmosfera 53,1% vol. NH₃ + 43,9%

vol. H₂ + 3% vol. CO à temperatura de 843 K. Os diferentes estágios do crescimento da camada durante a nitrocementação podem ser vistos na Figura 4.9.

- Estágio I

ocorre a nucleação e crescimento das fases γ' sobre a fase α , seguido da nucleação e crescimento da fase ϵ no topo de γ' . O completo recobrimento da fase α pela camada composta ($\gamma' + \epsilon$) acontece nos primeiros 25 minutos. Inicialmente o aumento de massa é rápido. Este efeito é atribuído a absorção do gás durante o aquecimento da amostra. Após o completo recobrimento da superfície a taxa de acréscimo de massa diminui, pois o crescimento deve ocorrer através da difusão intersticial do nitrogênio através da camada de compostos. A difusão do nitrogênio (e carbono) na ferrita é muito mais rápida do que em γ' com estrutura CFC³. A discussão acima explica a semelhança da curva de crescimento com um S, durante o estágio I. O mesmo fenômeno foi observado durante a nitretação.

- Estágio II

neste estágio ocorre o crescimento parabólico das fases γ' e ϵ na camada composta (governado por difusão).

³ o caminho de passagem entre os vazios é maior na estrutura cristalina CCC, bem como o fator de empacotamento é menor.

- Estágio III

neste estágio ocorre a nucleação e o crescimento de poros ao longo dos contornos de grão da fase ϵ (a nucleação intergranular também é possível). Esta nucleação deve-se a metaestabilidade das fases do sistema com o gás nitrogênio, levando a precipitação de moléculas de N_2^4 dentro da fase ϵ [96]. Somers supõe, também, uma maior dissociação do monóxido de carbono em relação a amônia, nos canais, explicando desta forma uma maior absorção de carbono através de suas superfícies, atribuindo-se, assim, condições de nitrocarbonetação diferentes. Este estágio é caracterizado por um desvio positivo da lei parabólica, que prevalece no estágio II, resultado de um aumento da área real de contato entre o gás carbonitretante e a camada de compostos, devido ao desenvolvimento dos canais porosos.

- Estágio IV e V

a maior absorção de carbono nos canais porosos do estágio III, induz a formação de uma região rica em carbono dentro da subcamada ϵ . O coalescimento e expansão lateral destas regiões, passando a envolver os canais ao longo dos contornos de grão da fase ϵ , são denotados como estágio IV. Após o desenvolvimento desta região rica em carbono a lei parabólica de aumento de massa volta a valer, estágio V.

⁴ a pressão parcial do N_2 em equilíbrio com a fase ϵ pode ser maior do que 25 GPa a 843 K

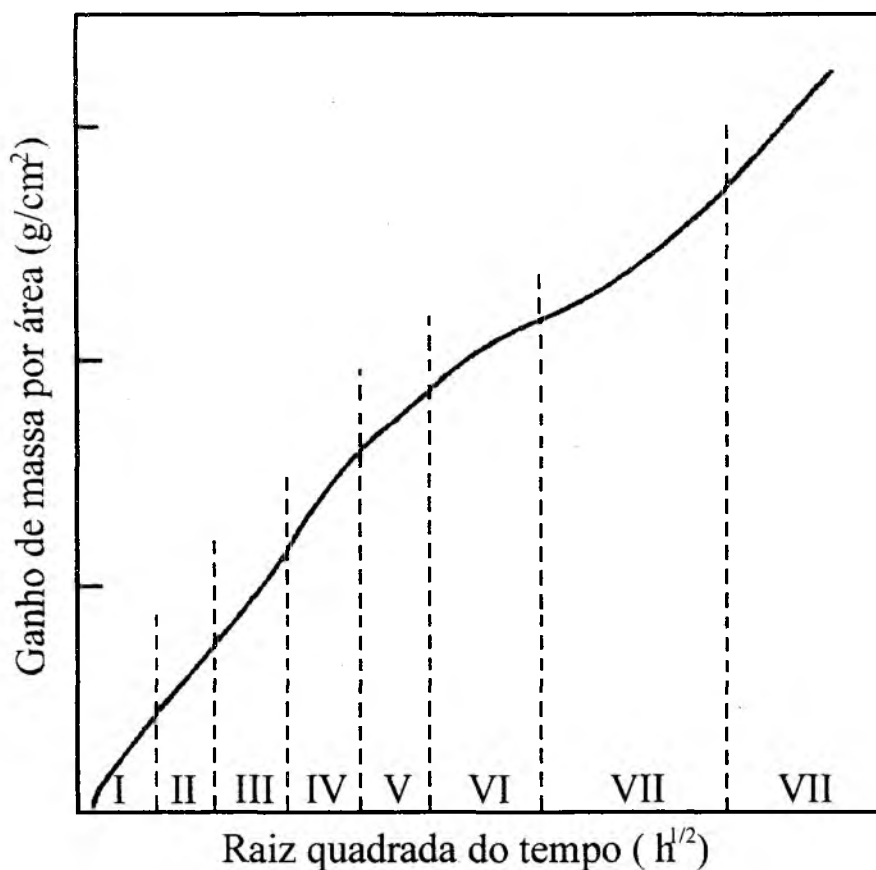


Figura 4.8 - Aumento de Massa por Unidade de Área em Função da Raiz Quadrada do Tempo de Nitrocarbonetação. [Reproduzido de 96]

- Estágio VI

neste estágio observa-se o início da nucleação da fase θ - Fe₃C (cementita) dentro das regiões ricas em carbono (paredes dos canais porosos). Este processo de conversão $\varepsilon \rightarrow \theta$ é acompanhado da formação de muitos poros (desprendimento de N₂). A baixa solubilidade do nitrogênio na cementita pode resultar na formação de uma subcamada contínua de θ entre as fases ε porosa, em contato com a atmosfera, e a subcamada ε maciça abaixo. Como o fluxo difusional de carbono e nitrogênio, através da

fase θ , é muito menor do que aqueles possíveis através da fase ε , o estágio VI é caracterizado por um desvio negativo da lei de aumento de massa parabólica, que prevalece no estágio V.

- Estágio VII e VIII

no estágio VII, núcleos da fase ε desenvolvem-se na interface γ'/α e crescem em direção a subcamada da fase ε maciça. Este processo pode ser provocado pelo abastecimento insuficiente de nitrogênio, de forma a manter o crescimento da subcamada da fase γ' , e pela ocorrência de segregação de carbono na interface γ'/α . Como resultado tem-se a formação de pontes da fase ε ligando o substrato e a subcamada maciça da fase ε . O estágio VIII inicia-se quando a lei parabólica de aumento de massa passa a valer novamente, após todo o carbono ser absorvido pela transformação da fase γ' , na fase maciça ε .

4.4. -CONTROLE DO TIPO DE CAMADA FORMADA (γ',ε ou $\gamma' + \varepsilon$)

As propriedades mecânicas (fadiga, dureza), tribológicas (coeficiente de atrito) e eletroquímicas (corrosão) são extremamente dependente da composição e estrutura das fases. Desta forma o controle do tipo de fase (γ' e/ou ε) ou tamanho, forma, e distribuição das fases $\gamma' + \varepsilon$, na camada composta, são de extrema importância para o controle destas propriedades.

Vários autores concordam que o controle do tipo de fase formada na camada de compostos, durante o processo de nitretação, só é possível se detiver o controle

sobre um ou mais dos parâmetros citados abaixo [82-84, 87, 89,98, 100-104, 105]:

- tipo e quantidade de elementos de liga em especial o carbono;
- atmosfera de nitretação;
- temperatura de processamento;
- tempo de processamento;
- velocidade de resfriamento;

De acordo com Bocchini [84], Edenhofer [103], Kovacs [100] e Fontana [101] a influência da atmosfera pode ser assim classificada:

- com teores menores do que 5% de N_2 , forma-se uma camada de difusão com nenhuma, ou muito fina, camada de compostos;
- com teores entre 15 e 30% de N_2 , surge uma camada de compostos mais espessa, prevalecendo a fase γ' ;
- com teores maiores do que 60%, com temperaturas abaixo de 480 °C, predomina a fase ϵ . E com a adição de carbono a fase ϵ predomina, mesmo a temperaturas mais altas.

De acordo com Inal [104, 106], Karamis [102]; e Lightfoot [105] se o material a ser nitretado contiver elementos de liga que interagem com o nitrogênio, estes terão grande influência no desenvolvimento da nitretação. A influência dos elementos de liga é função:

- do grau de interação entre o elemento de liga e o nitrogênio (ver Figura 4.10);
- da facilidade de nucleação e crescimento do precipitado;

- da concentração do elemento de liga;

De acordo com Lightfoot [105], a nitretação de materiais com elementos de ligas, que apresentem diferentes afinidades pelo nitrogênio, produz perfil de microdureza diferente como pode ser visto na Figura 4.10. A afinidade do elemento de liga pelo nitrogênio interfere diretamente no gradiente de dureza, encontrado no perfil, sendo tanto mais abrupto quanto maior a afinidade.

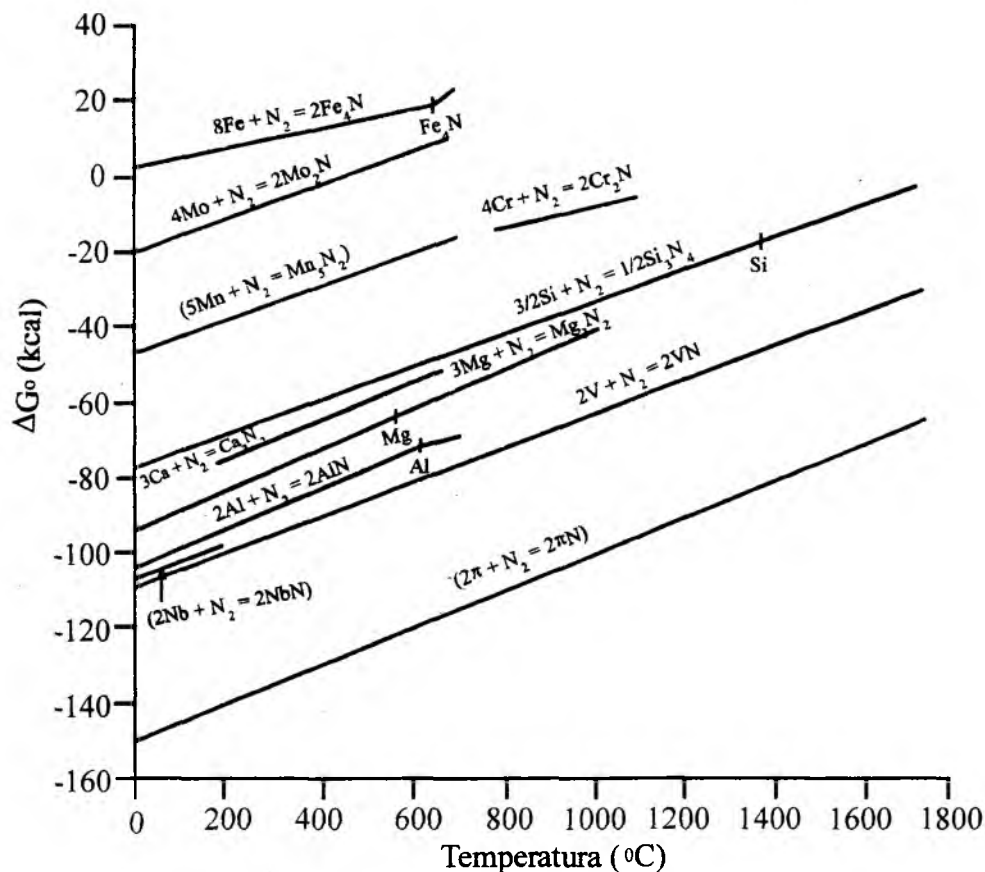


Figura 4.9 - Energia Livre de Formação de Nitretos [42]

De acordo com Karamis [102], altos teores de elementos de liga e carbono aumentam a quantidade da fase ϵ na camada composta, à medida que se aumenta o tempo de nitretação. Alguns autores [99;100;104] demonstraram que

elementos de liga como Cr e Al, ou seja, elementos que apresentam alta afinidade pelo nitrogênio, estabilizam a fase ϵ e elementos com pouca ou nenhuma afinidade, como o Cu e Ni, que são, amplamente utilizados na metalurgia do pó, estabilizam a fase γ' . Apesar do Cu e Ni estabilizarem a fase γ' , a sua utilização não é recomendada em função de efeitos adversos no endurecimento da camada.

De acordo com Rie [83], aumentando-se a temperatura de nitretação, diminui-se a quantidade da fase γ' e aumenta-se a quantidade da fase ϵ . Estes resultados apresentados divergem do apresentado por Fontana [101].

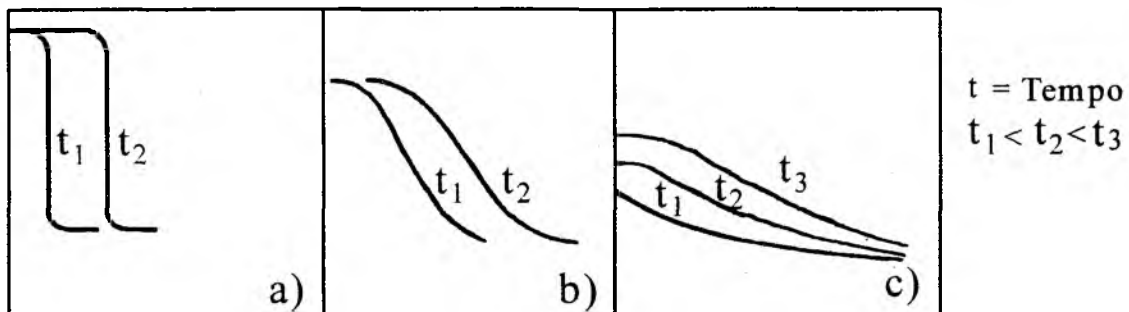


Figura 4.10 - Perfil de Microdureza Esquemático: (a) forte; (b) média; (c) fraca: interação [adaptado de 105].

Capítulo 5:

OBJETIVOS

A resistência à corrosão de aços sinterizados ainda não foi bem estudada. Mesmo assim, a produção de materiais sinterizados ferrosos cresce a uma taxa de 8% ao ano. Isto faz da Metalurgia do Pó um dos processos de fabricação mais promissores.

Como foi discutido anteriormente, a otimização da resistência à corrosão, de qualquer material, pode ser feita por três formas principais: mudança no meio ambiente, mudança no projeto e alterações no material (composição, fases presentes, tamanho, forma e distribuição de tamanho de poros). Neste trabalho serão discutidas as alterações no material. Os trabalhos encontrados na literatura, que tratam de alterações em materiais sinterizados com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, são comentados abaixo.

Estudos prévios em aços sinterizados inoxidáveis relatam uma forte dependência da resistência à corrosão com a porosidade. Os piores valores

encontrados se situam na faixa de 6,7 a 7,0 g/cm³. Em densidades maiores e menores a resistência à corrosão é superior [07]. No trabalho de Mathiesen [08] foi discutido o efeito da morfologia dos poros no comportamento da corrosão. O aumento da densidade, utilizando-se pressões de compactação diferentes, reduz a resistência à corrosão, enquanto que a densificação através do tempo e da temperatura de sinterização não mostrou correlação entre porosidade e resistência à corrosão [08]. Outros trabalhos discutem a influência dos parâmetros de sinterização (tempo, temperatura, composição e atmosfera de sinterização) na resistência à corrosão de aços inoxidáveis [09, 10]. Diminuir os teores de nitrogênio, carbono e oxigênio na atmosfera de sinterização implementa a resistência à corrosão. Quando a sinterização for realizada em amônia dissociada, deve-se utilizar elevadas taxas de resfriamento para minimizar a absorção de nitrogênio e a precipitação de nitretos de Cr. A precipitação de nitretos de cromo reduz a resistência à corrosão.

A composição e a distribuição de fases, na superfície de um material, podem ser feitas de muitas formas. Tratamentos de superfície são utilizados para se alterar as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas de diversos materiais [11-14, 56-60, 67,69-75, 77]. Em aços convencionais os tratamentos de nitretação mostraram excelentes resultados em relação à corrosão [57-60, 62-65, 77]. Alguns dos trabalhos, realizados em aços sinterizados nitretados, indicam uma forte dependência das condições de processamento utilizadas na resistência à corrosão. Os trabalhos de Sobral [12, 15] indicam piora na resistência à

corrosão dos materiais sinterizados quando nitretados. Os de Parente [14] e de Pereira [13] mostram dependência dos elementos de liga utilizados.

Sobral discute o comportamento da corrosão de aços sinterizados (Fe - 1,5% Si e Fe 1,5% Mo) com e sem tratamento por plasma em soluções de KNO_3 e NaCl [12,15]. Os resultados indicam que as heterogeneidades na amostra provocam descontinuidades na camada nitretada e conseqüentemente na resistência à corrosão destas ligas. Os elementos Si e Mo e a nitretação destas ligas piora a resistência à corrosão. Ensaios de polarização cíclicas e análise em MEV indicam que o tipo de corrosão é uniforme.

Parente estudou a resistência à corrosão de ligas binárias (Fe-5%Mo e Fe-10%Ni) sinterizadas nitretadas [14]. O Ni e o Mo melhoram a resistência à corrosão em relação a Fe puro, nestas composições. Quando as amostras são submetidas ao potencial da região de passivação, sobre controle potencioestático, verifica-se também a formação de uma camada de óxido. A nitretação reduz a taxa da corrosão da liga Fe - 5% Mo, na região de dissolução anódica.

Borges estudou o efeito da densidade de ferro puro sinterizado com e sem tratamento por plasma, em solução de KNO_3 [11]. A porosidade afeta a resistência à corrosão e provoca a formação de células galvânicas entre a camada de nitretos e o substrato (poros). A diferença de área entre o cátodo (camada de nitretos) e o ânodo (poros) provoca ataque intenso nos contornos de partículas.

Pereira discute a resistência à corrosão dos materiais sinterizados e nitretadas por plasma (Fe/Ni, Fe/C, Fe/Si, Fe/Mo, Fe/Mn e Fe) em solução de

KNO_3 [13]. Foi observado que a densidade de corrente medida a 0,2V do potencial de corrosão (E_{corr}), de cada liga, diminui da esquerda para a direita, indicando redução na resistência à corrosão neste sentido.

5.1 - OBJETIVOS

Este trabalho, discute alguns aspectos da influência das condições de nitretação por plasma, na resistência à corrosão de materiais sinterizados, tratados por plasma. Os melhores resultados obtidos no tratamento por plasma são aplicados nas diferentes condições de processamento da M/P. Os principais passos seguidos durante este trabalho, são resumidos a seguir:

1. determinar o efeito das variáveis tempo, temperatura e atmosfera de tratamento por plasma (adição de CH_4 e a relação N_2/H_2 na atmosfera) na resistência à corrosão. Estes parâmetros devem influenciar na formação da camada de compostos (espessura e fases presentes na camada);
2. determinar o efeito do número de recompactações e do tamanho de partícula do portador de liga, na resistência à corrosão do material sinterizado, com e sem tratamento por plasma. Estes parâmetros devem influenciar na densidade, no tamanho dos poros, no fator de forma e no número de poros existente por volume.

Capítulo 6:

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Antes de discutir as técnicas de análise utilizadas, neste trabalho, definir-se-ão as variáveis independentes que, provavelmente, afetam a resistência à corrosão dos aços sinterizados com e sem tratamento por plasma. Outras variáveis de resposta também serão definidas

6.1 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

6.1.1 Definição das Variáveis^[107]

A microestrutura dos aços sinterizados (composição química, fases presentes, densidade, "revestimentos") determina as propriedades mecânicas,

químicas e tribológicas. As variáveis escolhidas são os parâmetros do processo que, possivelmente, influenciam na densidade, no diâmetro médio dos poros e na distribuição de tamanho dos poros como também na composição química da superfície.

As variáveis independentes escolhidas dividem-se em dois tipos: as relacionadas à sinterização (número de recompactações e tamanho médio da partícula do portador de liga) e as relacionadas ao processo de nitretação/nitrocementação (tempo, temperatura e atmosfera). As variáveis dependentes (variáveis de resposta) escolhidas são: taxa de corrosão; espessura da camada de compostos; fases presentes na camada de compostos; densidade; e profundidade de endurecimento. A primeira variável foi escolhida por indicar a resistência à corrosão, as demais por supor que apresentam influência na resistência à corrosão, com exceção para a profundidade de endurecimento, que auxilia na caracterização do processo de nitretação/nitrocementação.

Para facilitar a identificação dos experimentos foi criado um código para identificar as condições de sinterização e de tratamento por plasma.

O primeiro dígito composto por uma letra, identifica a condição de sinterização e pode ser:

- **R** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$;
- **S** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $45 < x < 63 \mu\text{m}$;
- **T** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $63 < x < 75 \mu\text{m}$;
- **P** recompactado a 600 MPa e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$; e

- **W** recompactado duas vezes a 600 MPa e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$;

O segundo dígito, composto por uma letra, identifica a condição de tratamento por plasma, e o terceiro dígito, composto por um número, identifica o número de repetição. A Figura 6.1 representa graficamente as condições de tratamento por plasma utilizada,

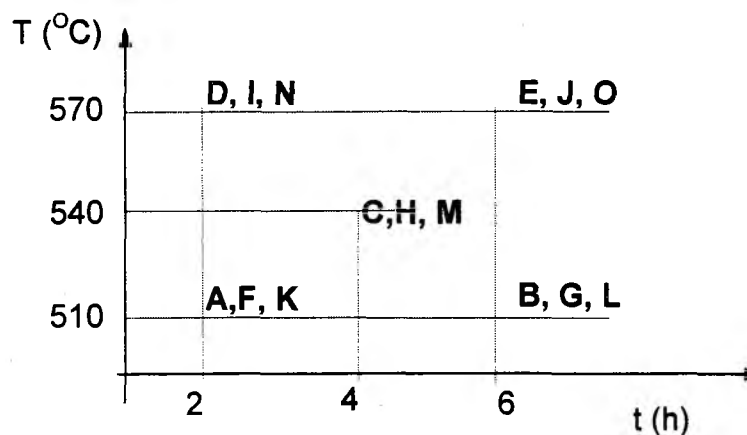


Figura 6.1 - Condições de Tratamento por Plasma: Tempo, Temperatura e Atmosfera, Condições: A a E - atmosfera 75% N₂ - 23.75% H₂ - 1.25% CH₄ (atm 1); F a J - atmosfera 75% N₂ - 25% H₂ (atm 2); K a O - atmosfera 25% N₂ - 75% H₂ (atm 3).

Exemplo ⇒ **PD3**

Terceira repetição do material sinterizado com uma recompactação e tamanho de partícula de portador menor que 45 μm e tratado por plasma, na atmosfera 1 por 2 horas a 570 °C.

Um resumo do código de identificação é mostrado na página 188, a fim de facilitar ao leitor a interpretação dos resultados mostrados a seguir.

6.1.2 - Experimentos

Para se estudar o efeito das variáveis independentes (tempo, temperatura, e atmosfera de nitretação, número de recompactações e tamanho de partícula do portador de liga) sobre as variáveis de resposta (espessura de camada, profundidade de endurecimento, fases presentes na camada de compostos e taxa de corrosão), realizou-se os seguintes experimentos:

1. fixou-se as condições de obtenção do material sinterizado (n° de recompactações e tamanho de partícula do portador, material P) e variou-se tempo e temperatura em dois níveis (+ ponto central C, H e M)¹, para cada uma das atmosferas de tratamento por plasma. Desta forma pôde-se estimar o efeito da relação N_2/H_2 (PF, PG, PH, ..., PO), e da adição de CH_4 (PA, PB, ..., PJ). Os tratamentos do experimento podem ser vistos na Figura 6.1. Os demais parâmetros do processo de nitretação foram mantidos constantes (ver item 6.2.2);
2. após a realização do experimento 1, constatou-se que a atmosfera 1 (75% N_2 - 23.75% H_2 - 1.25% CH_4) apresentava os melhores resultados em relação a variável de resposta taxa de corrosão. Desta forma, fixou-se a atm1 e estudou-se o efeito do número de recompactações (variação de densidade). Trabalhou-se, então, com dois níveis de temperatura e tempo de nitretação (+ ponto central) para cada condição de processamento (número de recompactações), para avaliar seu efeito sobre as variáveis de resposta;

¹ o ponto central é necessário para aplicarmos o modelo $y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2$ para levantar a superfície de resposta através do método dos mínimos quadrados.

3. um terceiro experimento (exper. 03) foi realizado visando identificar o efeito do tamanho médio da partícula do portador de liga (material: R, S, T). Este material foi nitretado na condição E.

6.1.3 - Análise dos Dados^[107]

Para a análise de variância e ajustar a superfície de resposta foi utilizado o programa STATISTICA² para Windows versão 5.0, 1984-1985. Para a comparação de médias foi utilizado o seguinte Teste Estatístico:

- Seja a hipótese $H_0: x_1 = x_2$ onde x_1 é a média do experimento 1 com desvio padrão da população s_1 e n_1 repetições x_2 a média do experimento 2 com desvio padrão da população s_2 e n_2 repetições e α ($\alpha = 5\%$) a probabilidade de se aceitar H_0 quando ela for falsa. Tem-se então:

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 1)} \quad (6.1);$$

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (6.2); \text{ e}$$

$$t_{(n_1+n_2-2; \alpha)} \Rightarrow t_{\text{tabelado}}$$

Se $t < t_{\text{tabelado}}$ aceita-se H_0

Se $t > t_{\text{tabelado}}$ rejeita-se H_0 .

² STATISTICA é Copyright © Stat Soft, Inc.

6.2 MATERIAIS

6.2.1 Aço Sinterizado

As composições químicas dos pós utilizados para a produção das ligas encontram-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição dos Pós Utilizados (% em peso)

Pó	C	O	Si	Mn	P	S	Fe
Ancorsteel 1000 B	< 0,01	0,09	< 0,01	0,1	0,005	0,009	bal.
Portador FeMnC	6,5	-	0,22	76,05	0,25	0,01	bal.

As ligas foram sinterizadas para a composição de Fe + 3,8% Mn + 0,4 % C, utilizando-se como material de base, o pó de ferro Ancorsteel 1000 B. O Mn e o C foram introduzido na forma de um portador de liga (master alloy) FeMnC. Foi também utilizado 0,08 % de pó de grafita, para ajustar o teor de C para 0,4%.

A seqüência de preparação foi a seguinte:

1. **Mistura dos pós** - foi realizada por 90 minutos a uma rotação de 45 rpm em misturador do tipo Y, utilizando-se pó de ferro, 5% do portador FeMnC (nas faixas de tamanho mostrado abaixo), 0,08 % de carbono e de 0,6% de estearato de Zn, como lubrificante sólido:
 - a) portador FeMnC com tamanho de partícula $x < 45 \mu\text{m}$;
 - b) portador FeMnC com tamanho de partícula $45 < x < 63 \mu\text{m}$;
 - c) portador FeMnC com tamanho de partícula $63 < x < 75 \mu\text{m}$.

2. **Compactação** - foi realizada em matriz uniaxial de duplo efeito cilíndrica com diâmetro de 9,5 mm, a uma pressão de 600 MPa.
3. **Pré-Sinterização** - foi realizada em forno tubular de resistências elétricas, com sistema de aquecimento Heraeus tipo ROK/F7/60, no interior de um tubo de aço inox AISI 310, a 600 °C, por uma hora, em atmosfera controlada (90% H₂ + 10 % CH₄), com taxa de aquecimento média de 30 °C/min. O controle da temperatura foi realizado por um termopar do tipo K (Cromel Alumel) colocado próximo às amostras.
4. **Recompactação** - foi realizada em matriz uniaxial de duplo efeito cilíndrica, com diâmetro de 10 mm, a uma pressão de 600 MPa. Para a segunda recompactação, as amostras foram lixadas no diâmetro com o objetivo de compensar a deformação elástica da matriz e do pó, durante compactação.
5. **Sinterização** - foi realizada com o mesmo equipamento utilizado na pré-sinterização, a 1220 °C por uma hora em atmosfera controlada (90% H₂ + 10 % CH₄). O ciclo térmico pode ser visto na Figura 6.2.

As condições de processamento das ligas sinterizadas utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 6.2.

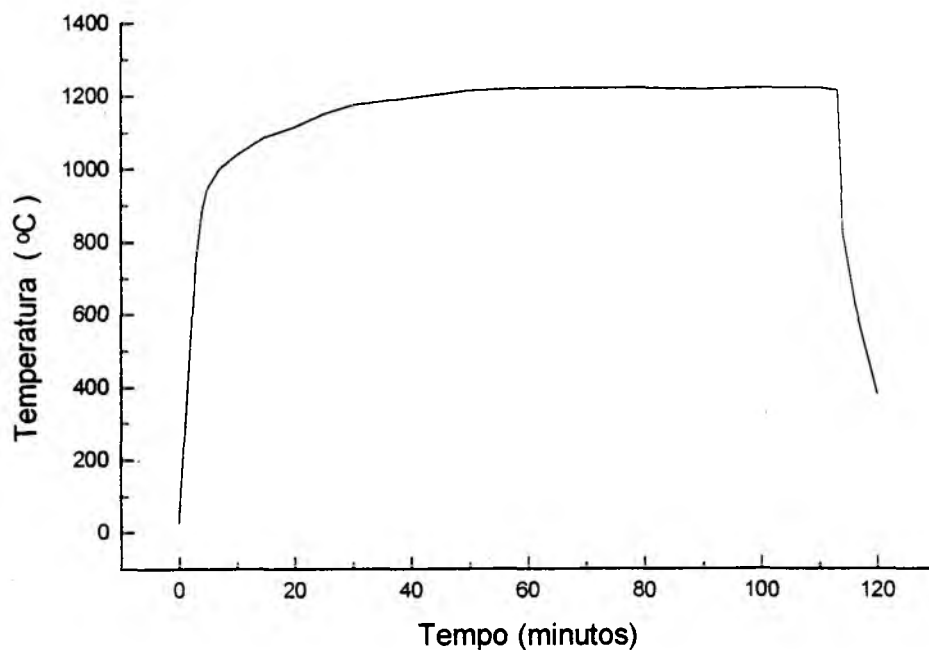


Figura 6.2 - Ciclo Térmico de Sinterização

Tabela 6.2- Condições de Processamento das Ligas Sinterizadas.

Identificação	Tamanho de Partícula do Portador (μm)	Número de Recompactações
R	$X < 45$	-
S	$45 < x < 63$	-
T	$63 < x < 75$	-
P	$X < 45$	uma
W	$X < 45$	duas

6.2.2 Aço Sinterizado Nitretado/Nitrocementado

Após a sinterização as amostras foram nitretadas ou nitrocementadas, em um reator piloto, conforme ilustrado na Figura 6.3.

Antes da nitretação/nitrocementação propriamente dita, as amostras passaram por duas etapas de limpeza. A primeira, em ultrassom com acetona, por 2 minutos e a segunda, por plasma em descarga de H₂, por 15 minutos. Os parâmetros de limpeza, por plasma, utilizados são mostrados na Tabela 6.3:

Tabela 6.3 - Parâmetros do Ciclo de Limpeza por Plasma.

Fluxo de Hidrogênio	2,0 cm ³ /s
Pressão Interna do Reator	200 Pa
Tempo	15 minutos
Temperatura	300 °C
Potencial	400 à 450 V

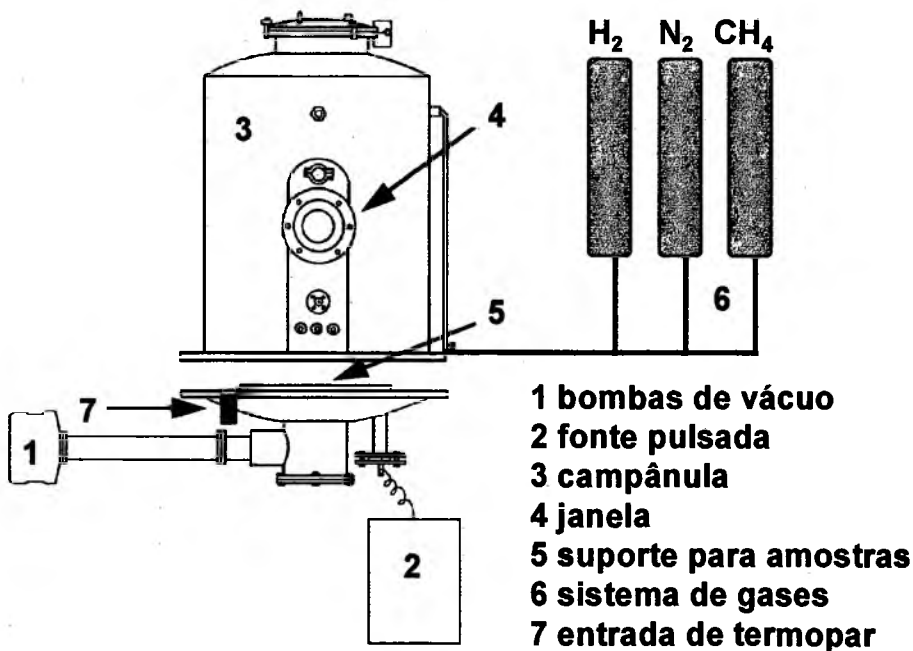


Figura 6.3 - Reator Piloto de Nitretação

Os parâmetros de nitretação/nitrocementação por plasma são resumidos na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Resumo das Condições de Tratamento por Plasma .

Temperatura	510 °C (783 K); 540 °C (813 K) e 570 °C (843 K)
Tempo	2 horas; 4 horas e 6 horas
Atmosfera	75% N ₂ + 23,75% H ₂ + 1,25% CH ₄ ; (atm 1) 75% N ₂ + 25% H ₂ (atm 2) e 25% N ₂ + 75% H ₂ (atm 3)
Vazão	4 cm ³ /s (4 x 10 ⁻⁶ m/s)
Pressão	400 Pa
Voltagem	400 a 610 V
Atmosfera de Resfriamento	N ₂
Tempo Ligado	80 à 120 μs
Tempo Desligado	80 à 120 μs

A identificação das condições de nitretação e nitrocementação por plasma podem ser vistas na Figura 6.1 ou no resumo dos códigos de identificação mostrados na página 188.

6.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

6.3.1 - Metalografia

As análises microestruturais foram feitas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 (MEV) e microscópio óptico Carl Zeiss-Jena Neophot 30. As amostras foram polidas mecanicamente (secção longitudinal) com pasta de

diamante e/ou suspensão de alumina de 1 μm . O ataque utilizado para revelar a microestrutura do aço, bem como a camada de compostos, foi o Nital 2%.

6.3.2 - Análise de Imagens

A análise de imagens foi realizada utilizando-se o programa *analysis Pro 2.11.002*, da empresa *Soft-Imaging Software GmbH*. O método baseia-se: na aquisição da imagem, ou seja, obter uma foto digital de uma região de interesse, de preferência clara e representativa; na binarização da imagem, ou seja, transformação de imagem colorida em duas cores preto e branco e na obtenção e avaliação dos resultados.

Após a binarização, aplica-se a função *Detect*, para que o programa reconheça cada região previamente selecionada. Assim, é possível, neste momento, obter medições de cada partícula detectada, como, área, perímetro, diâmetro, *fator de forma*, entre outras. O programa ainda fornece a opção de classificar as partículas, de acordo com um certo parâmetro (área, por exemplo). Esta classificação divide uma faixa de valores do parâmetro selecionado, em intervalos (bins). Pode-se, então, obter uma distribuição (um gráfico com frequência versus classes) estatística deste parâmetro, para esta imagem. Concluindo, os resultados podem ser obtidos para cada partícula, para as classes e para toda a foto, em questão.

Cálculo do diâmetro médio: após encontrar um centro geométrico para a partícula a ser medida, são aferidas as distâncias entre as bordas, variando a

inclinação de um ângulo α ($\alpha = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, \dots, 180^\circ$). O diâmetro médio final é a média aritmética destes valores.

O cálculo do fator de forma fornece informações sobre o grau de arredondamento do poro. Para uma partícula esférica ele é igual a 1. Quanto mais alongada a partícula, menor é o fator de forma. A fórmula para o cálculo é a seguinte:

$$f_f = \left(\frac{4 \times \pi \times A}{\text{perimetro}^2} \right) \text{ onde,} \quad (6.3)$$

f_f = fator de forma;

A = área.

Caso a partícula seja muito pequena, a fórmula acima produzira um valor maior que 1, devido à discretização inerente ao programa. Para que os dados sejam confiáveis, estas partículas devem ser omitidas da análise, ou examinadas com um aumento maior.

A análise de imagens foi realizada com o objetivo de determinar-se o diâmetro médio dos poros, a distribuição de tamanho dos poros, o fator de forma e o fator de correção para a área (área real da superfície do sinterizado).

Para a análise de imagens foram utilizadas 15 fotos obtidas em MEV através do detector de elétrons retroespalhados, com ampliação de 200 x. Os valores de diâmetro médio dos poros foram determinados a partir de três amostras. Para a determinação da distribuição de tamanho dos poros classificou-se os poros medidos acima, em dez classes, representando-se graficamente a fração de área, como função do diâmetro.

6.3.2.1 - Cálculo da Área Real

Para o cálculo da área real, assumiu-se que a distribuição dos poros é homogênea e os poros não são comunicantes (ramificados), fazendo com que qualquer corte longitudinal seja representativo. De cada amostras, tirou-se 15 fotos com ampliação de 300 x (ver Figura 6.4 a). Foram utilizadas três amostras para cada condição. O comprimento real da superfície foi medido no analisador de imagens, de acordo com a equação 6.4. Calculou-se, então, a porcentagem do aumento médio, no raio, através da média dos valores obtidos. Este valor foi utilizado para o cálculo da área real.

$$\% = \frac{L2}{L1} * 100 \text{ onde,} \quad (6.4)$$

L1 = comprimento geométrico

L2 = comprimento superficial real

% = fator de correção para o raio

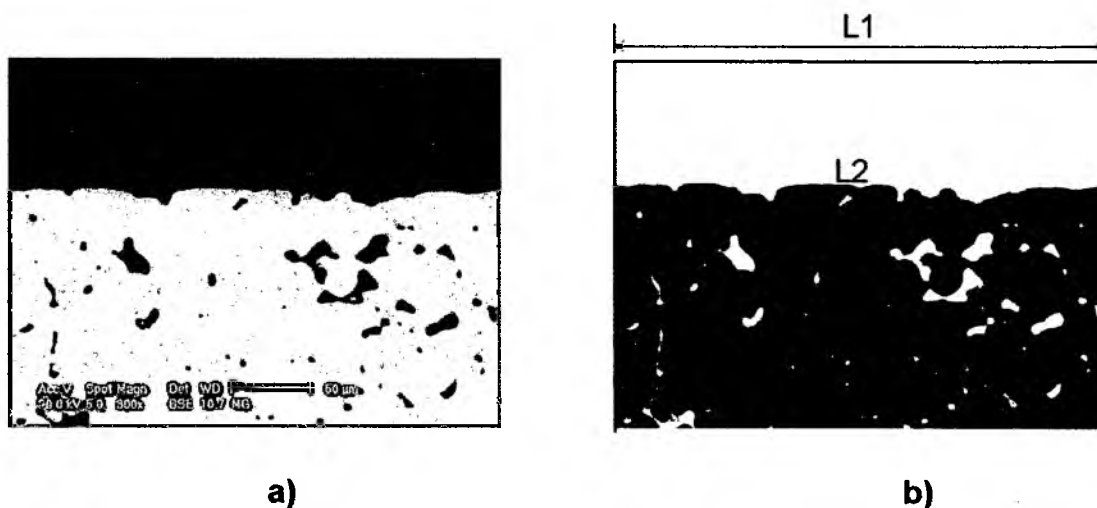


Figura 6.4 - Seção Longitudinal Amostra R: a) foto; e b) foto binarizada.

6.3.3 - Densidade

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes. Usou-se como base a norma ISO 2738-1973. A massa foi determinada em uma balança analítica, com resolução de 0,1 mg. Os corpos de prova, antes de serem pesados em água destilada (líquido de referência), foram impregnados com parafina fundida. Os cálculos de densidade foram realizados de acordo com a equação 6.5:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_2}{m_2 - m_3} \quad (6.5)$$

ρ = densidade calculada

m_1 = massa da amostra no ar

m_2 = massa da amostra no ar, após impregnação

m_3 = massa aparente da amostra em água, após impregnação

ρ_2 = densidade da água, assumida como 0,997 g/cm³.

6.3.4 - Microdureza

Para se determinar o perfil de microdureza utilizou-se três amostras semelhantes, preparadas mecanicamente (metalografia). Para cada ponto foram realizadas, no mínimo, cinco indentações com 0,025 kg durante um tempo de 15 segundos. O valor médio foi utilizado para cada ponto. A distância escolhida entre cada ponto é de 30 μm . A profundidade de endurecimento foi definida como a distância da superfície, onde a dureza se iguala aos valores obtidos no centro da amostra, ou seja testando a hipótese $H_0: x_1 = x_2$, como mostrado no item 6.1.3.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester, equipado com penetrador Vickers.

6.3.5 - Difração de Raios-X

A identificação das fases da camada de compostos foi realizada por um difratômetro Philips, X'Pert. Usou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. A faixa angular de 30° a 100° (2θ) foi investigada a uma velocidade de varredura do goniômetro de $0,02^\circ/\text{s}$. Com o objetivo de se diminuir o volume de interação do feixe de raios-X, para algumas amostras, foi realizada a difração mantendo-se o ângulo de incidência fixo em 4° , e velocidade de varredura do goniômetro de $0,01^\circ/\text{s}$. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. Na Figura 6.5 temos a fração de intensidade difratada pela camada como função de 2θ , sendo que cada linha corresponde a uma espessura de camada composta pela fase γ' . Seja uma amostra nitretada com $2 \mu\text{m}$ de camada γ' submetida a difração de raios-X. A camada participa com 89% da intensidade difratada se 2θ for 40° , para ângulo (2θ) superior a intensidade difratada pela camada, diminui de acordo com a curva.

6.3.6 - Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura controlada ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) usando-se um Potenciostato/Galvanostato da EG&G-PARC Princeton Applied Research (PARC), modelo 273 A, com interface para um microcomputador PC 586, via cartão de interface GPIB da National Instruments

Co. Os dados obtidos foram tratados utilizando-se o Programa Analysis M 270, versão 4.0, também da PARC para aquisição e tratamento dos dados.

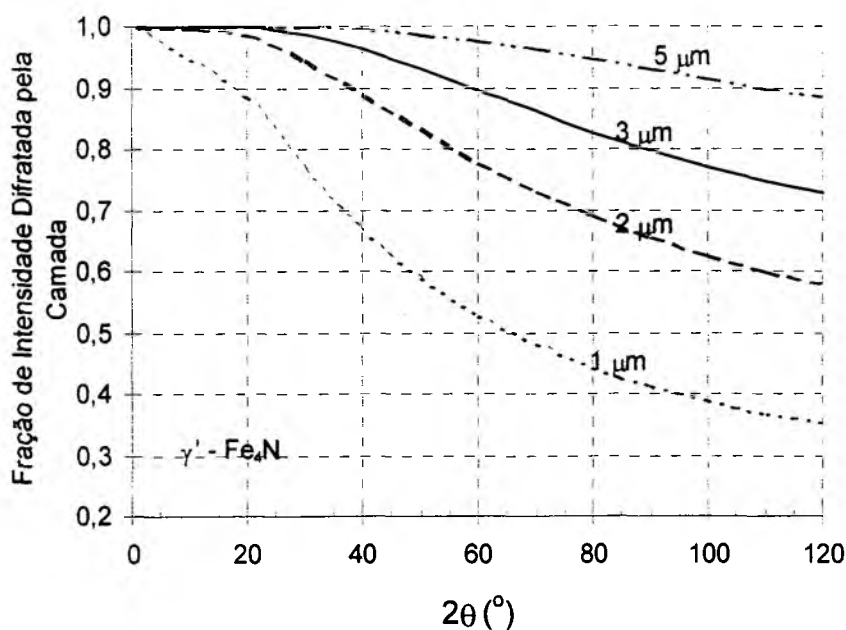


Figura 6.5 - Fração de Intensidade Difrataada em Função de 2θ e da Espessura de Camada para Radiação $\text{CuK}\alpha$ [17, 108].

Os eletrodos de trabalho (material sinterizado, sinterizado nitretado ou sinterizado nitrocementado) foram ensaiados na condição de processamento sem nenhuma alteração (polimento mecânico ou eletroquímico).

Utilizou-se como eletrólito uma solução de KNO_3 0,5 M, (pH 6). A solução foi preparada a partir de KNO_3 de alta pureza e água obtida de um sistema Milly ϕ (MILLIPORE), não desoxigenada.

Neste trabalho utilizou-se dois tipos de ensaios eletroquímicos:

1. **E_{corr} vs tempo:** medição do potencial de corrosão durante 2700 segundos para se determinar a tendência à dissolução ou à formação de filme passivante em regime de circuito aberto, bem como a variação do potencial de circuito aberto (E_{corr}) dos materiais ensaiados no eletrólito em estudo;
2. **Potenciodinâmicos:** antes do ensaio potenciodinâmico propriamente dito, polarizou-se o eletrodo de trabalho por 120 segundos a $-400 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$, com o objetivo de reduzir possíveis óxidos formados durante a medida de E_{corr} . A seguir varreu-se o potencial de $-250 \text{ mV} \times$ potencial de circuito aberto ($E_{(\text{oc})}$) até $1,6 \text{ V}$, a uma velocidade de $0,8 \text{ mV/s}$, para determinar os parâmetros de corrosão (R_p , $E(I=0)$, I_{corr} , β_a , β_c) e localizar a região de potenciais, onde ocorrem a dissolução ativa, transição ativa-passiva, passivação e transpassivação dos materiais estudados. Uma curva de polarização potenciodinâmica típica indicando estas regiões pode ser vista na Figura 6.6.

6.3.6.1 - Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada consiste de um sistema de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é a própria amostra (com área geométrica de $0,283 \text{ cm}^2$), o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência acoplado a um capilar de Luggin e o contra-eletrodo formado por duas barras de grafite (inertes), todos imersos em uma solução de $\text{KNO}_3 - 0,5 \text{ M}$. No texto os valores de potencial

são referidos em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Maiores detalhes sobre os sistemas podem ser obtidos nas referências [110-112].

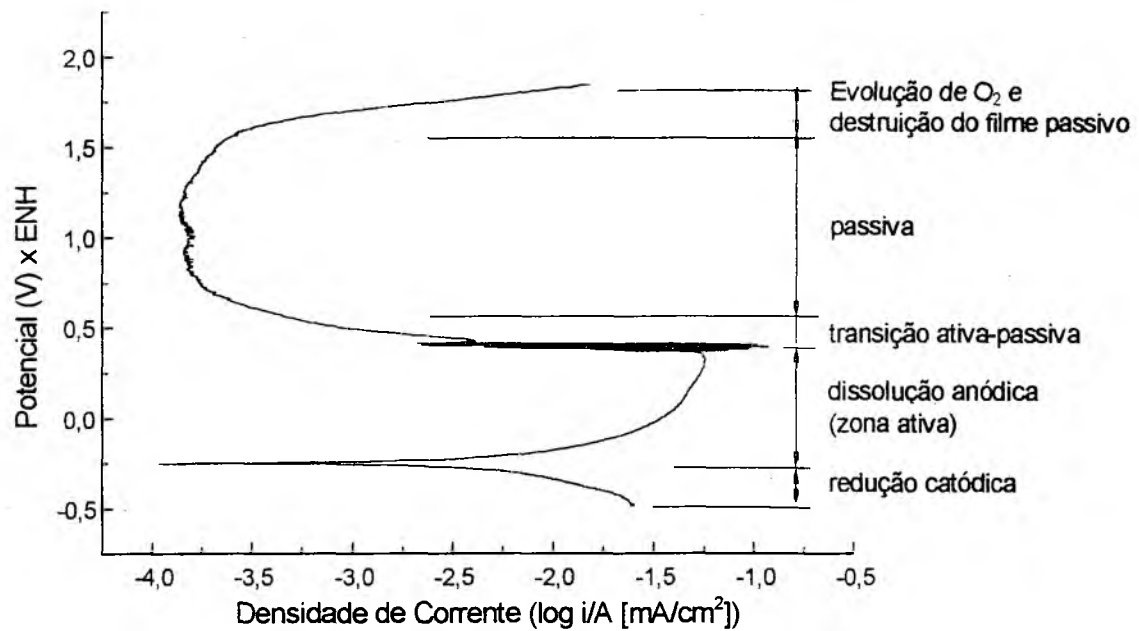


Figura 6.6 - Curva Típica de Polarização Potenciodinâmica [109].

Capítulo 7:

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COM E SEM TRATAMENTO POR PLASMA

Neste capítulo são caracterizados os materiais sinterizados (substrato), os materiais nitretados e os materiais nitrocementados. Isto é necessário a fim de distinguir o processo de tratamento por plasma e permitir identificar os parâmetros importantes no controle da corrosão.

7.1. - AÇO SINTERIZADO

Todo o trabalho foi realizado com ligas sinterizadas (3,8% Mn + 0,4% C + (bal) Ferro). Estas ligas foram processadas em cinco condições diferentes, variando-se a densidade, o tamanho médio dos poros, a distribuição de tamanho de poros, o fator de forma e a área real. Os valores de densidade e tamanho

médio de poros, o fator de forma e o fator de correção para a área podem ser vistos na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Densidade, % Poros, Tamanho Médio de Poros e Fator de Correção para Área

Ident.	Substrato	Densidade (g/cm ³)	Tamanho Médio de Poros (μm)	Fator de Forma	Correção para Área
R	(x ≤ 45 μm)	6,8 ± 0,1	8 ± 25	0,73 ± 0,45	2,98
S	(45 ≤ x ≤ 63 μm)	6,7 ± 0,1	9 ± 23	0,72 ± 0,45	2,56
T	(63 ≤ x ≤ 75 μm)	6,6 ± 0,1	10 ± 25	0,72 ± 0,47	2,02
P	(x ≤ 45 μm)	7,1 ± 0,1	7 ± 19	0,68 ± 0,47	1,86
W	(x ≤ 45 μm)	7,4 ± 0,1	5 ± 7	0,84 ± 0,33	1,43

O fator de correção de área, para as amostras produzidas nas condições R, S e T, foi subestimado. Isto deve-se ao fato de que estas amostras apresentam uma certa quantidade de poros comunicantes. O método adotado para o cálculo da área real baseia-se na hipótese de ausência de poros comunicantes.

A alteração do tamanho de partícula do portador (Material R, S, T) provocou uma pequena alteração na densidade das amostras, devido ao inchamento durante a formação de fase líquida [29]. Quanto maior o tamanho de partícula do portador, maior a concentração de líquido em pontos específicos, fazendo com que as distâncias de difusão do líquido sejam maiores (maior deslocamento de líquido), bem como a relação das pressões capilares (p_c/p_i). Estes fatores, em conjunto, conduzem a um maior inchamento.

A porcentagem de poros em área como função do seu diâmetro médio (distribuição de tamanho de poros) pode ser vista na Figura 7.1. A porcentagem de poros total (A_t) detectada para as amostras R, S e T, 13,2%, 13,0%, e 13,2% respectivamente, estão muito próximas. Já para as amostras P e W os valores variam significativamente. A distribuição de tamanho de poros para as amostras R, S e T não são tão diferentes como se esperava, apenas a fração de área para diâmetros superiores a 100 μm sofreu alteração. Para as amostras P e W houve uma diminuição significativa no número de poros com conseqüente redução da fração de área, para cada faixa de tamanho, de forma quase que proporcional.

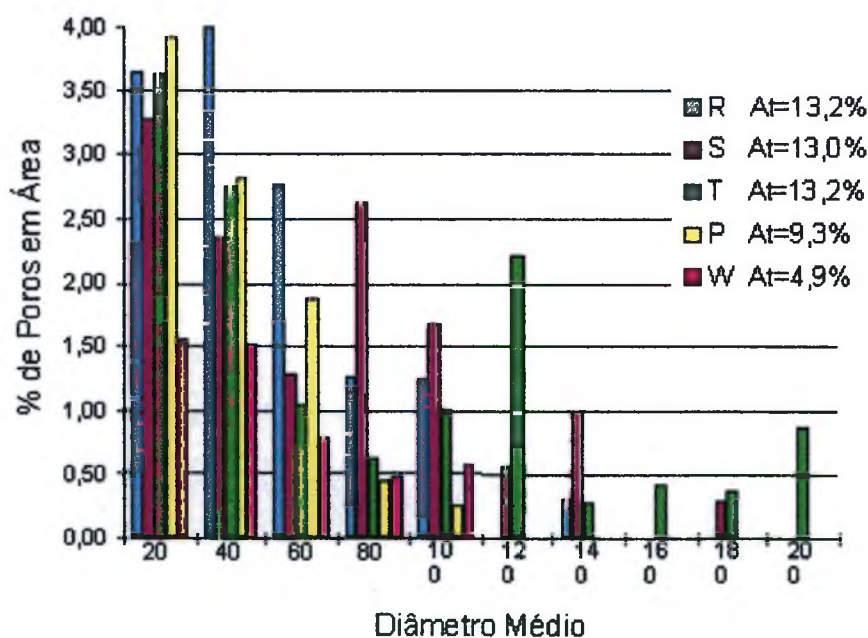


Figura 7.1 - Distribuição de Tamanho de Poros para as Amostras R, S, T, P e W.

A Figura 7.2 ilustra a microestrutura das amostras. É possível constatar a presença de poros (P), perlita (PL), ferrita (F), e de algumas regiões Bainíticas (B). Os parâmetros mantidos fixos no processo de sinterização mostraram-se robustos, mantendo, praticamente constante, a homogeneidade dos materiais sinterizados. Este fato é especialmente importante no caso das amostras R, S e T, onde o tamanho de partículas do portador foi alterado.

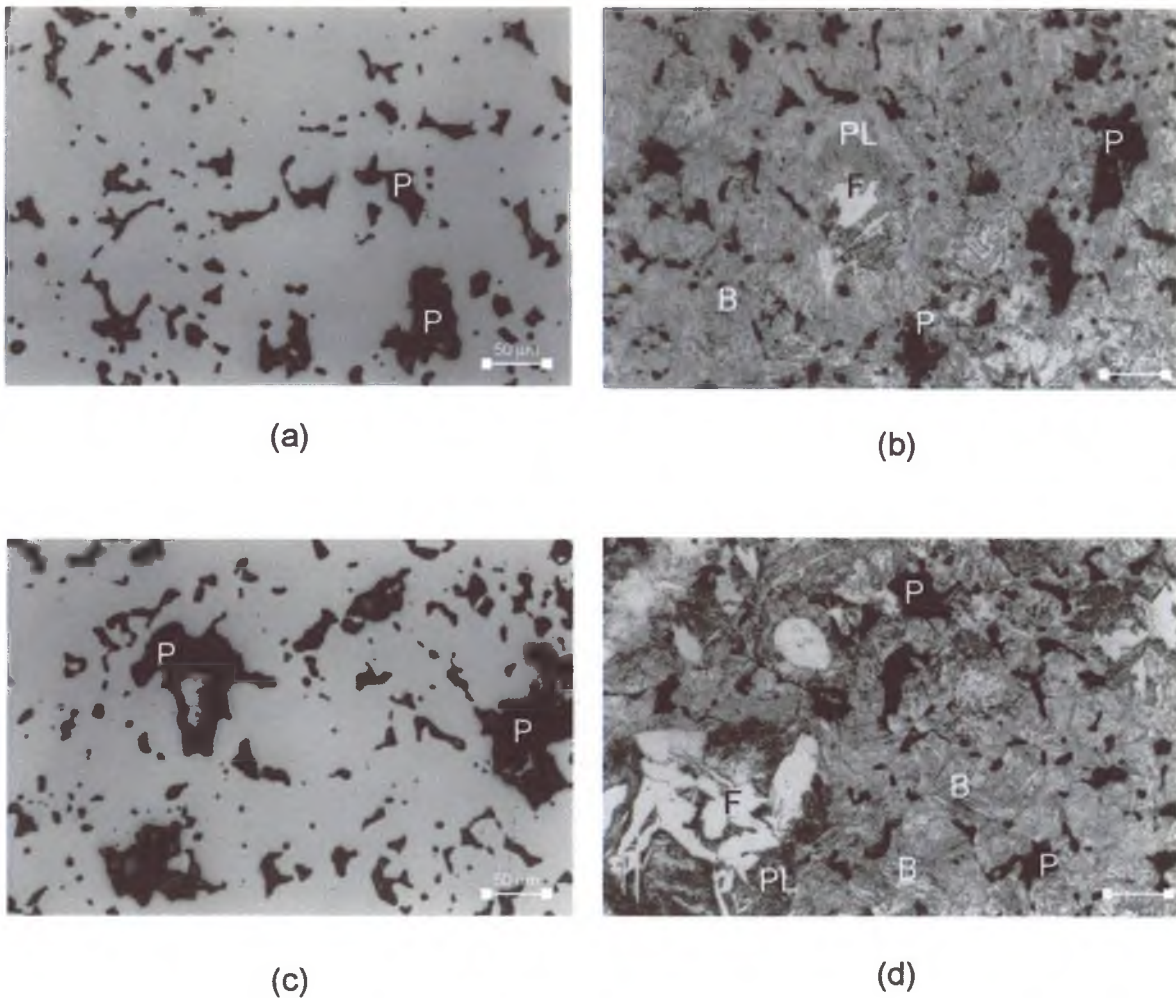


Figura 7.2 - Micrografias das amostras a) S sem ataque, b) S ataque nital 2%, c) T sem ataque e d) T ataque nital 2%.

7.2. - AÇO TRATADO POR PLASMA

Após a sinterização e a caracterização, os materiais foram submetidos ao processo de nitretação/nitrocementação por plasma.

Os dados referentes à espessura de camada, profundidade de endurecimento, perfil de microdureza e identificação das fases, que estão em contato com o eletrólito durante o processo de corrosão (fases presentes na camada de compostos), são mostrados abaixo.

7.2.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AÇO TRATADO POR PLASMA

Os valores da espessura da camada de compostos e a profundidade de endurecimento, para as amostras nitretadas e nitrocementada, são mostrados na Tabela 7.2. A identificação corresponde ao exposto no item 6.1.1.

7.2.1.1 - Espessura

As superfícies de resposta para a variável dependente, espessura da camada de compostos, dos experimentos PA a PE, PF a PJ, PK a PO e WA a WE são mostradas na Figura 7.3. Todas as superfícies são inclinadas em relação aos seus eixos de referência. Edenhofer [78] descreve o mecanismo de formação de nitretos como sendo decorrente da pulverização de átomos de Fe do cátodo, formação de nitretos no estado de vapor e posterior condensação na superfície do cátodo. Nos resultados mostrados na Figura 7.3 b) e c), pode-se ver que aumentando o tempo de 2 para 6 horas (570 °C) , não ocorre aumento da espessura de camada (6,0 para 5,0 e 3,4 para 3,5 μm respectivamente). Isto

porque no início do processo, a concentração de ferro na superfície da amostra é muito elevada, o que leva à formação imediata de grande quantidade de nitretos na superfície da amostra. Com o decorrer do tempo de nitretação, a concentração de Fe na superfície diminui com a formação da camada de nitretos, cuja taxa de crescimento diminui. Aumentando-se o tempo de 2 para 6 horas (510 °C), ainda sobrevem aumento de espessura da camada de compostos (2,7 para 3,9 e 2,1 para 2,6 μm). A estabilização do crescimento da camada de compostos para tempo menor, em temperatura mais elevada, deve-se provavelmente ao aumento do coeficiente de difusão do nitrogênio na matriz, ou seja, menor disponibilidade de Fe na camada (menor crescimento) e maior perda de nitrogênio para a camada de difusão (maior redução). Outros autores também relataram que com o aumento do tempo ocorre a estabilização do crescimento da camada de compostos [78,87].

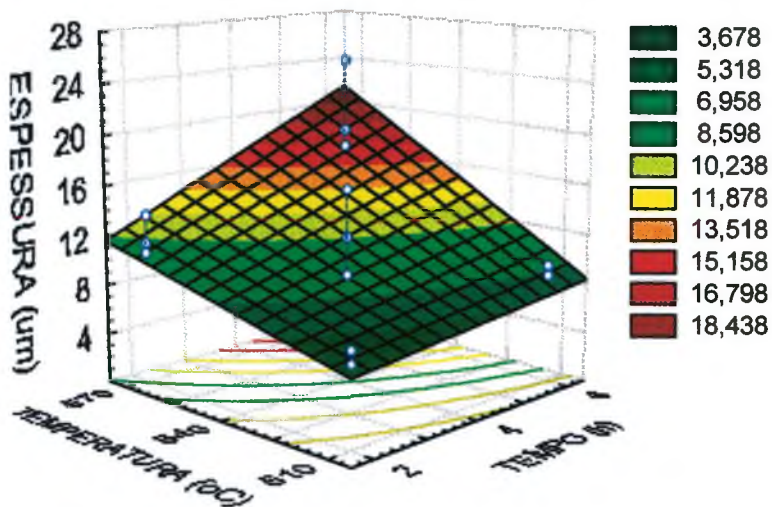
Se comparar as superfícies obtidas com alto teor de nitrogênio (Figura 7.3 b) e baixo teor (Figura 7.3 c) pode-se verificar, também, que o aumento do teor de N_2 na atmosfera produz um aumento da espessura da camada de compostos. Nos outros aspectos as duas superfícies são muito similares.

Tabela 7.2 - Resultados de Espessura e Profundidade de Endurecimento

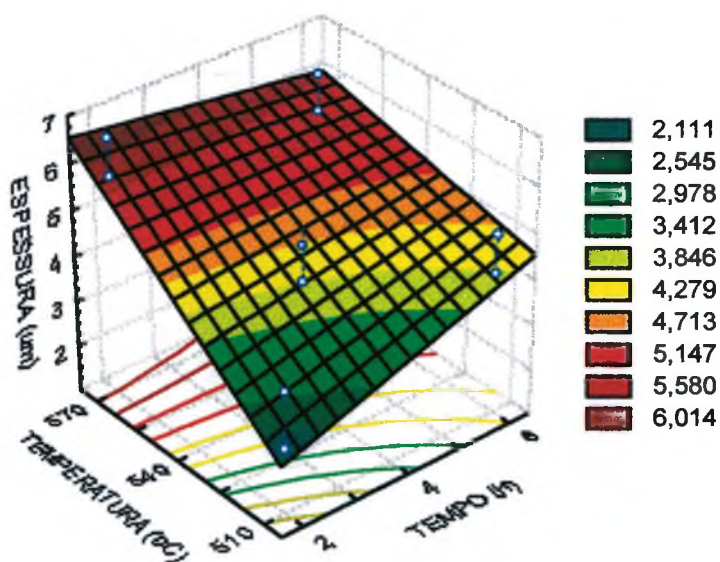
Identificação	Espessura (μm)	Profundidade (μm)
PA	2,6 \pm 1,0	210 \pm 15
PB	5,6 \pm 1,7	420 \pm 15
PC	9,0 \pm 4,7	280 \pm 17
PD	8,7 \pm 3,8	270 \pm 15
PE	17,5 \pm 10,0	300 \pm 15
PF	2,7 \pm 1,6	150 \pm 15
PG	3,9 \pm 2,0	340 \pm 15
PH	5,5 \pm 2,0	190 \pm 17
PI	6,0 \pm 2,0	180 \pm 15
PJ	5,0 \pm 4,0	330 \pm 15
PK	2,1 \pm 1,4	150 \pm 15
PL	2,6 \pm 1,0	240 \pm 15
PM	3,5 \pm 2,0	180 \pm 30
PN	3,5 \pm 2,4	180 \pm 15
PO	3,4 \pm 1,8	180 \pm 15
WA	3,0 \pm 1,2	120 \pm 15
WB	4,1 \pm 2,5	210 \pm 15
WC	7,5 \pm 3,9	180 \pm 17
WD	7,6 \pm 3,7	150 \pm 15
WE	10,5 \pm 3,9	240 \pm 15
RE	14,7 \pm 5,5	270 \pm 15
SE	13,0 \pm 4,3	270 \pm 15
TE	13,4 \pm 3,1	240 \pm 15

Na Figura 7.3 a) o maior valor de espessura da camada foi atingido para valores altos de temperatura e tempo. Comparando a Figura 7.3 a) e b) verifica-se que a adição de CH₄ produz um grande aumento da espessura de camada e a variável tempo passa a ser importante, mudando, significativamente, as características da superfície. Nesta faixa de temperatura, o coeficiente de difusão do carbono é maior do que o do nitrogênio no ferro. Portanto a adição de carbono na atmosfera facilita a difusão do nitrogênio pelo mecanismo de difusão conjunta.

Comparando-se as Figura 7.3 a ($\rho = 7,1 \text{ g/cm}^3$) e d ($\rho = 7,4 \text{ g/cm}^3$), tem-se o efeito da densidade sobre a variável espessura de camada. As superfícies de resposta são similares e o aumento de densidade reduz a espessura da camada e a variação, ou seja, diminui o efeito do tempo e da temperatura. O aumento de espessura para densidade menor é facilmente entendido. Quanto menor a densidade, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior é a superfície de reação. No terceiro experimento (R, S, T, RE, SE, e TE), pode-se verificar que o efeito do tamanho de partícula de portador, sobre a espessura, não foi significativa.

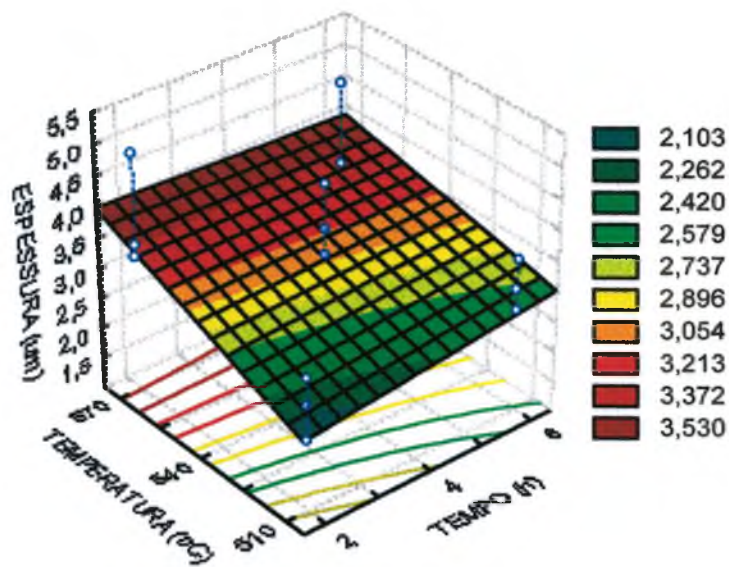


a)

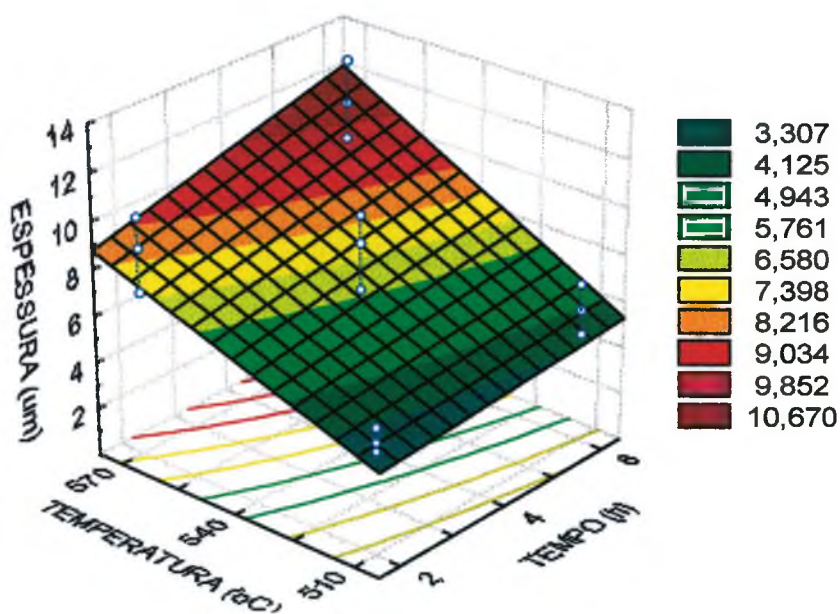


b)

Figura 7.3 - Superfície de Resposta para a Variável Espessura da Camada Composta (μm), como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: a) PA à PE; b) PF à PJ,



c)

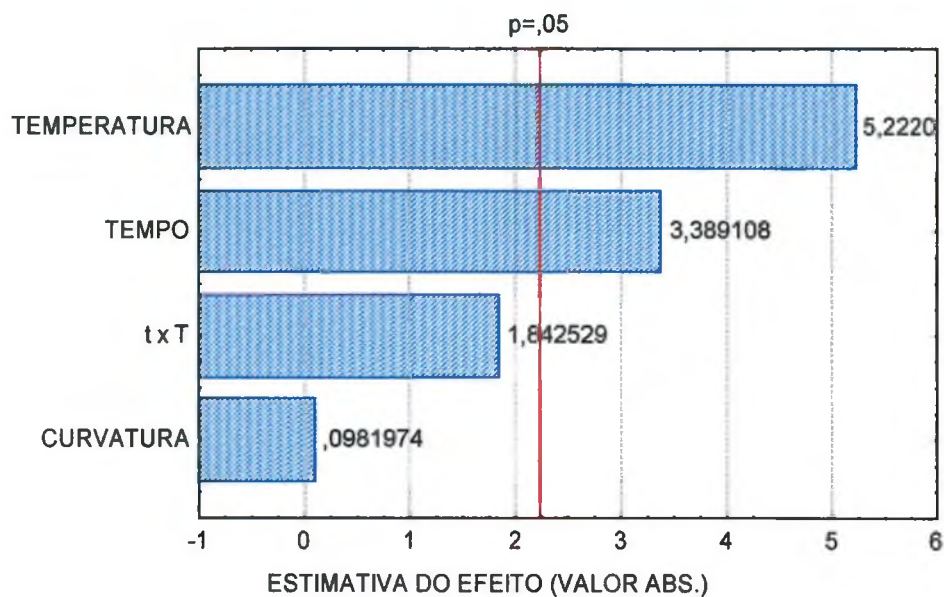


d)

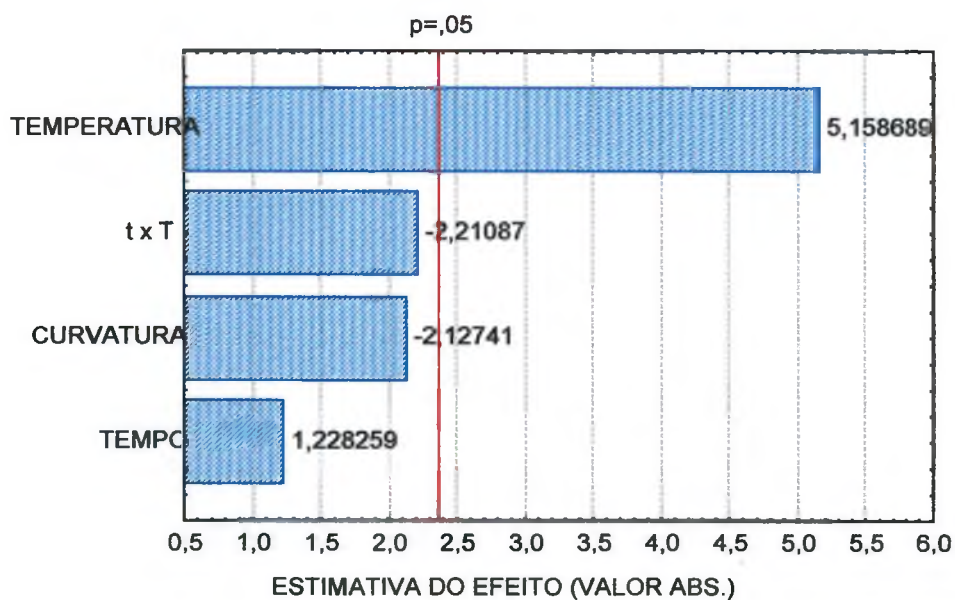
Figura 7.3 (cont.) - Superfície de Resposta para a Variável Espessura da Camada Composta (μm), como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: c) PK à PO; e d) WA à WE.

O resultado da análise de variância dos dados é mostrado nos gráficos de Pareto. Todas as variáveis, cuja estimativa do efeito (em valor absoluto) ultrapassar a linha $p=0,05$, apresentam confiabilidade de 95%, ou seja, esta variável independente apresenta influência sobre a variável de resposta em questão. Nos gráficos de Pareto, mostrados na Figura 7.4 b) e c) pode-se ver que somente a variável independente (temperatura) apresenta efeito com confiabilidade superior a 95% ($p=0,05$). As demais variáveis (tempo, interação do tempo e temperatura e a curvatura) não são importantes. O fato do efeito da curvatura e da interação ($t \times T$) não serem importantes, significa que o modelo utilizado para ajustar a superfície é adequado, e não existe interação entre o tempo e temperatura de nitretação, por plasma, sobre a variável dependente espessura, nas condições estudadas. Para aumentar a espessura de camada de compostos em tratamentos, nestas atmosferas, deve-se alterar principalmente a temperatura.

Nos gráficos de Pareto mostrados na Figura 7.4 a) e d) pode-se observar que a variável independente temperatura é significativa. Já o tempo é apenas importante para a Figura 7.4 a). As demais variáveis não são importantes e não devem ser alteradas com o intuito de mudar os valores de espessura da camada de compostos.

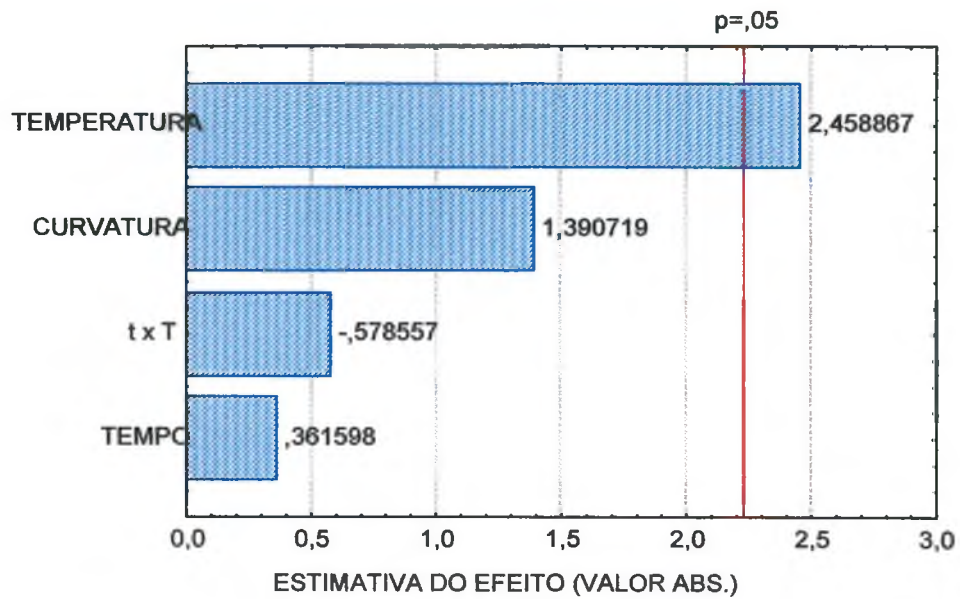


a)

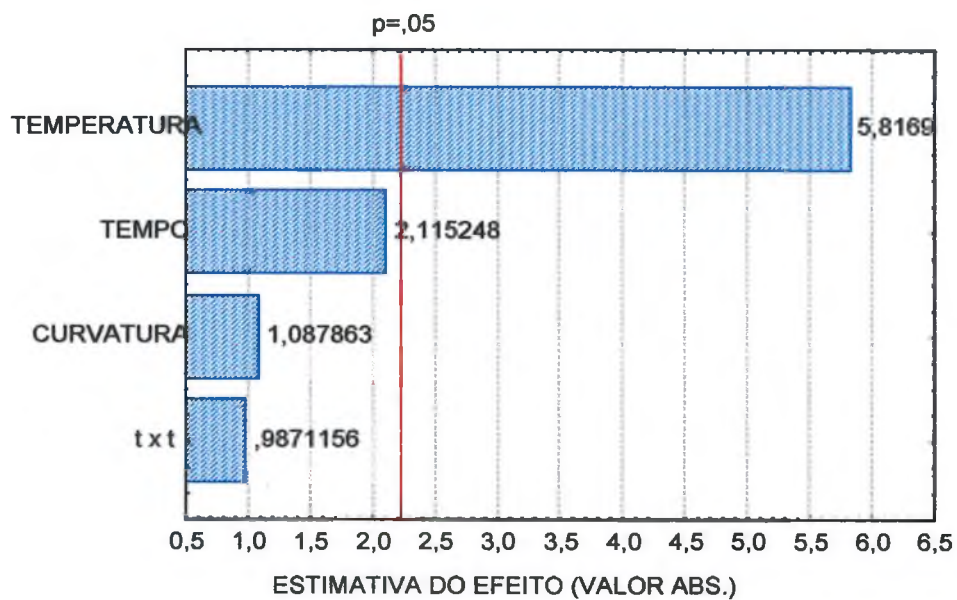


b)

Figura 7.4 - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA à PE; b) Condição PF à PJ.



c)



d)

Figura 7.4 (cont.) - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK à PO; e d) Condição WA à WE.

7.2.1.2 - Profundidade de Endurecimento

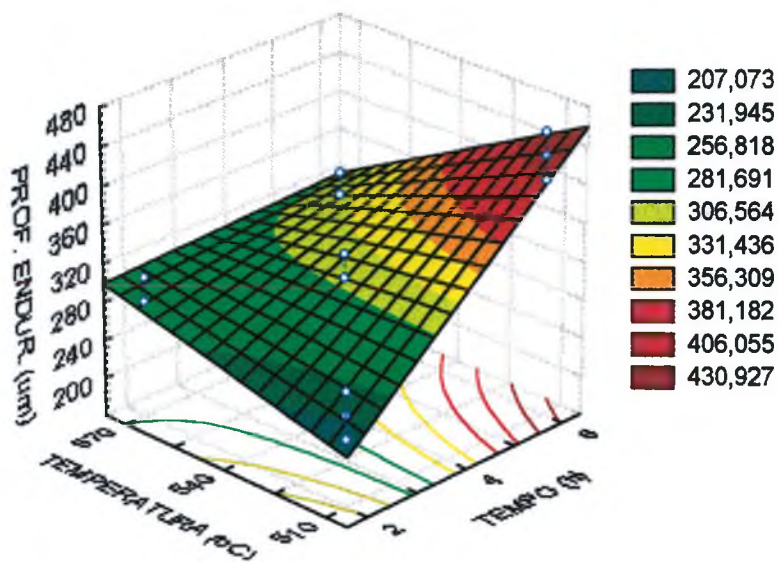
As superfícies de resposta para a variável dependente, profundidade de endurecimento dos experimentos PA a PE, PF a PJ, PK a PO e WA a WE são mostradas na Figura 7.5 a), b), c) e d), respectivamente. Como no caso da espessura, todas as superfícies são inclinadas em relação aos seus eixos de referência. As superfícies mostradas na Figura 7.5 a), b) e c) apresentam algumas peculiaridades. Todos os tratamentos foram realizados sobre o mesmo tipo de substrato (material P). Aparentemente, em todas estas superfícies, o efeito do tempo é o mais significativo (maior inclinação), principalmente em baixas temperaturas. O aumento da temperatura para tempos longos não aumentou a profundidade de endurecimento. Provavelmente, este fato está relacionado à dificuldade da passagem do nitrogênio através da camada de compostos, bem como ao efeito de revenimento durante o processo de nitretação. Quanto maior a temperatura, maior é o tamanho dos precipitados. Quanto menor sua quantidade, menor é o efeito de bloqueio ao movimento das discordâncias, conseqüentemente, menor é o endurecimento. O tempo intensifica este efeito em temperaturas altas, apesar de, provavelmente, produzir um perfil de composição com maiores teores de nitrogênio e carbono, quando o caso.

Para o experimento realizado com o material mais denso, mostrado na Figura 7.5 d), maiores valores de profundidade de endurecimento foram obtidos para temperaturas e tempos maiores, ao contrário do encontrado para as superfícies obtidas com o material P (menor densidade). O coeficiente de difusão superficial é superior ao volumétrico. Com o aumento da densidade tem-se a

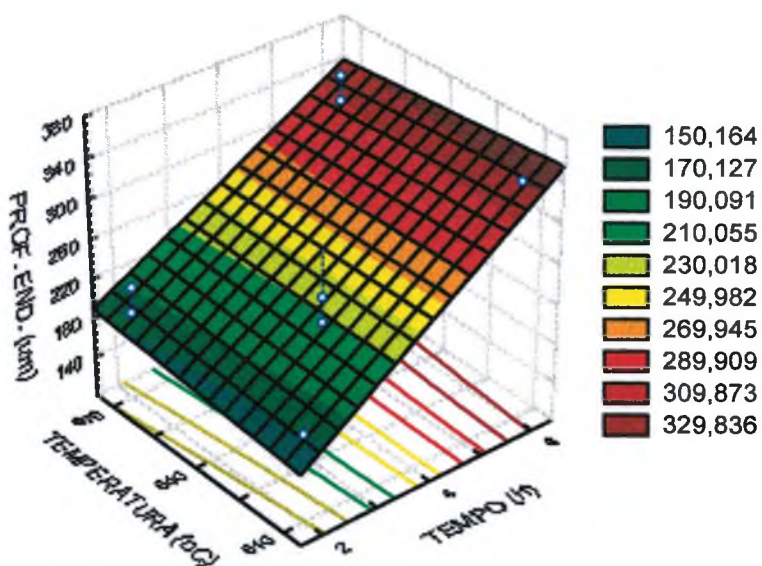
diminuição da superfície e, conseqüentemente, da importância relativa da difusão superficial.

De acordo com o mostrado na Figura 7.5 b) $N_2/H_2=3$ e Figura 7.5 c) $N_2/H_2=0,33$ o aumento do teor de N_2 na atmosfera de nitretação mudou significativamente a superfície, aumentando o efeito do tempo. Das Figura 7.5 a) com 1,24% CH_4 e Figura 7.5 b) sem CH_4 , vê-se que a adição de CH_4 produziu um grande aumento da profundidade de endurecimento, principalmente a baixas temperaturas. O efeito da densidade é mostrado na Figura 7.5 a) ($\rho = 7,1 \text{ g/cm}^3$) e Figura 7.5 d) ($\rho = 7,4 \text{ g/cm}^3$), onde se nota que as superfícies mudaram significativamente. Em ambas, o efeito do tempo, temperatura e a interação $t \times T$ são importantes e o máximo foi atingido em maior tempo de tratamento. A principal diferença decorre do fato de que na superfície, visualizada na Figura 7.5 a), maiores valores de profundidade de endurecimento ocorrem para valores baixos de temperatura, enquanto que para a superfície, mostrada na Figura 7.5 d), as maiores profundidades de endurecimento surgem para temperatura elevada.

Como no caso da espessura de camada de compostos o efeito do tamanho de partícula de portador não foi significativo em relação a variável profundidade de endurecimento.

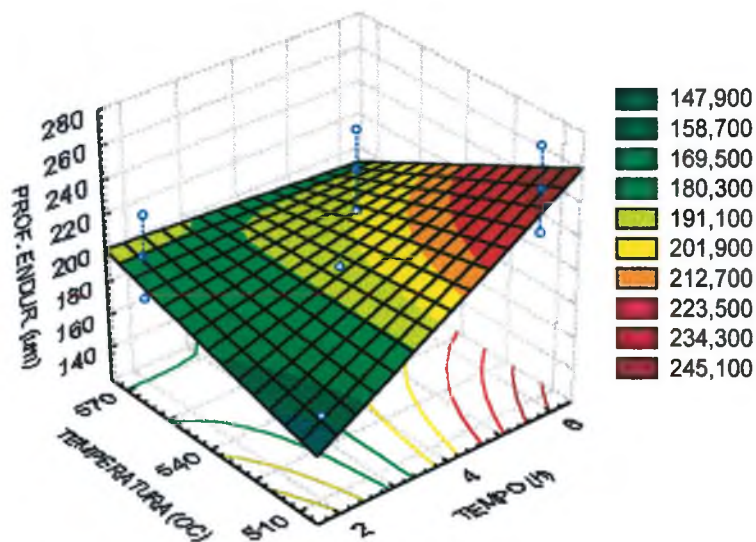


a)

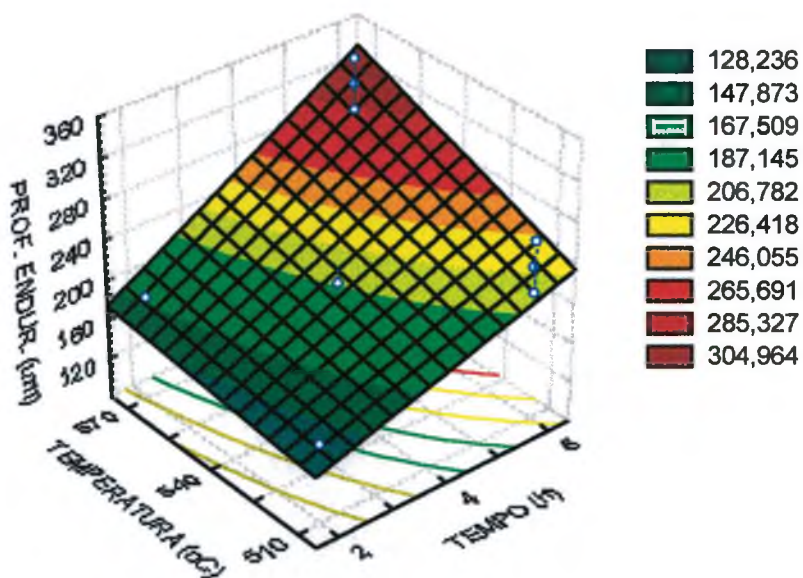


b)

Figura 7.5 - Superfície de Resposta para a Variável Profundidade de Endurecimento (μm) como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: a) PA à PE; b) PF à PJ.



c)

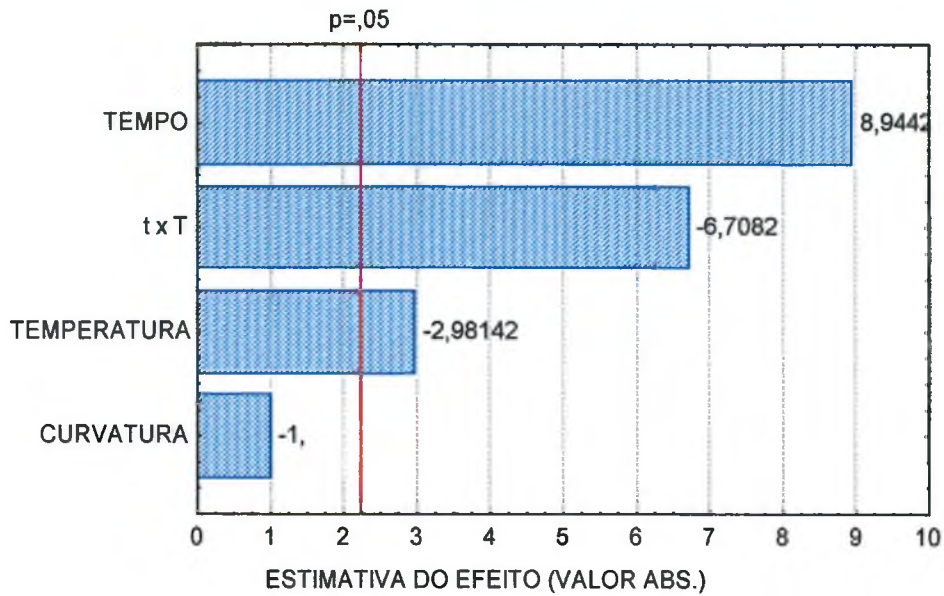


d)

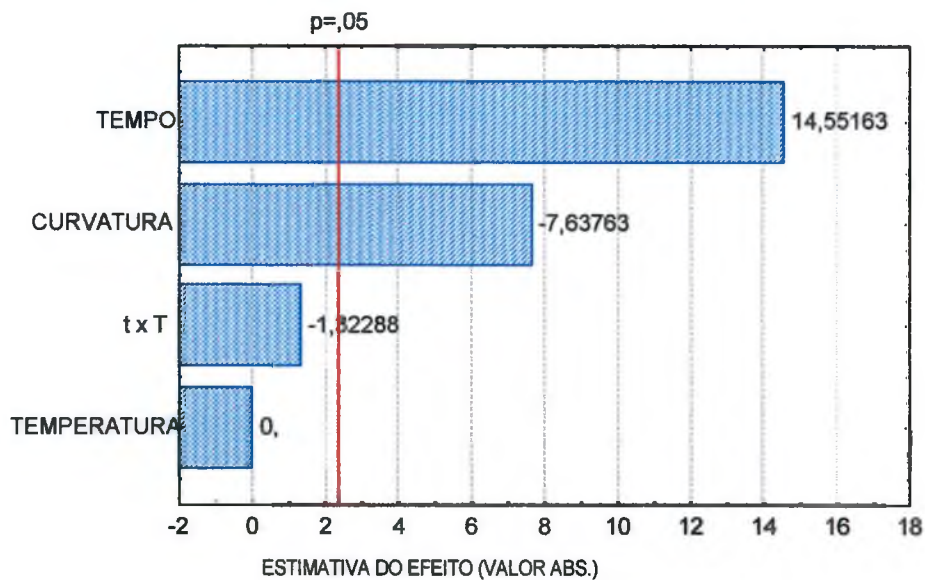
Figura 7.5 (cont.) - Superfície de Resposta para a Variável Profundidade de Endurecimento (μm) como Função do Tempo e Temperatura de Tratamento por Plasma. Condições: c) PK à PO; e d) WA à WE.

O resultado da análise de variância dos dados é mostrada nos gráficos de Pareto (Figura 7.6 a), b), c) e d)). Nos gráficos da Figura 7.6 a) e d), o efeito do tempo, da temperatura e da interação tempo x temperatura foram todos importantes (confiabilidade superior a 95%, $p = 0,05$), enquanto o efeito da curvatura não o foi, indicando que o modelo adotado é adequado para esta superfície, na faixa estudada. Os valores de profundidade devem ser otimizados alterando-se as variáveis de controle (tempo e temperatura).

Nos gráficos de Pareto, mostrados na Figura 7.6 b) e c) verifica-se que a variável tempo é significativa, enquanto que o efeito da curvatura e da interação $t \times T$ são importantes em b) e c), respectivamente. As demais variáveis não são importantes. O fato da curvatura apresentar confiabilidade superior a 95% em b) indica que o modelo usado não é adequado. Desta forma, o modelo quadrático $y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$ deve ser resolvido pelo método dos mínimos quadrados. Como o número de constantes aumentou, seria necessário um maior número de experimentos (maiores informações ver ref. [107]).

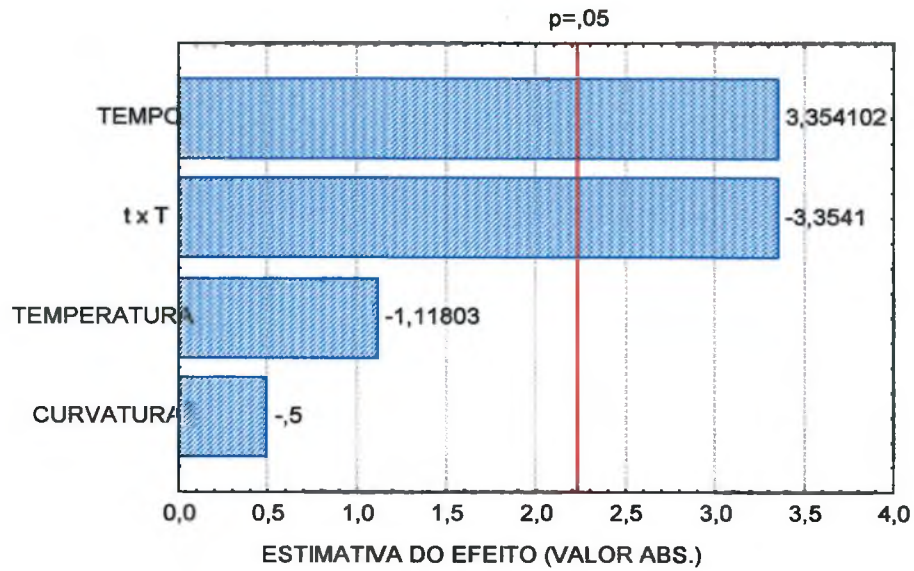


a)

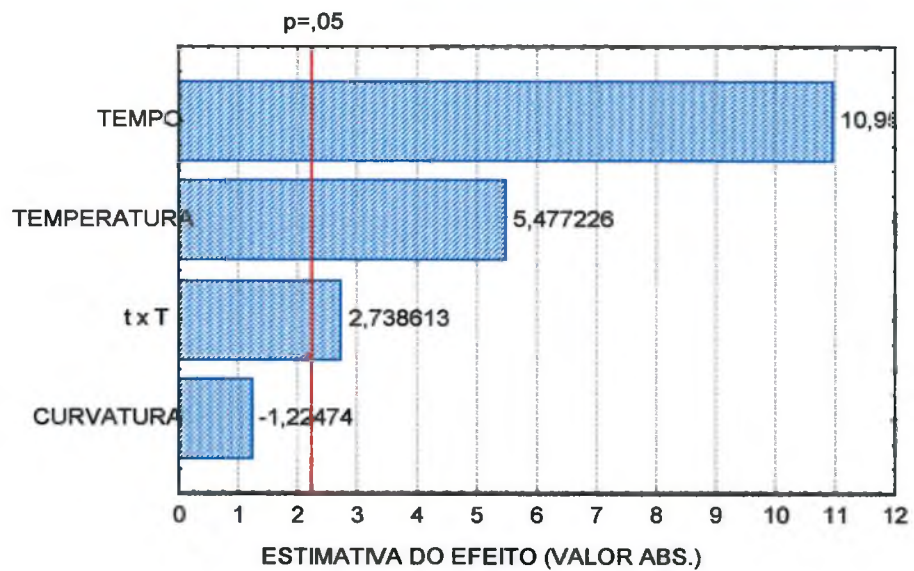


b)

Figura 7.6 - Gráficos de Pareto para a Variável Dependente Profundidade de Endurecimento como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA à PE; b) Condição PF à PJ.



c)



d)

Figura 7.6 (cont.) - Gráficos de Pareto para a Variável Dependente Profundidade de Endurecimento em Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK à PO; d) Condição WA à WE.

7.2.1.3 - Perfil de Microdureza

Alguns dos perfis de microdurezas são exibidos na Figura 7.7, Figura 7.8 e Figura 7.9. Na Figura 7.7 são mostrados os perfis PA, PB e PD. Comparando os perfis PA e PB tem-se o efeito do tempo, e como visto aumentando-se o tempo de nitretação temos um acréscimo dos valores de dureza e da profundidade de endurecimento. Isto era de se supor, já que tempos mais longos permitem uma maior concentração de nitrogênio na camada de difusão. Comparando os perfis PA e PD tem-se o efeito da temperatura. Pode ser visto que aumentando-se a temperatura ocorre um decréscimo dos valores de microdureza. Reduzindo-se a temperatura, diminui-se o coeficiente de difusão e, conseqüentemente, a concentração de nitrogênio no perfil. Por outro lado, diminui-se também o tamanho dos precipitados e aumenta a quantidade destes. Isto leva a redução da distância média entre os precipitados. Como conseqüência o movimento das discordâncias é dificultado e amplia-se os valores de microdureza.

Na Figura 7.8 são exibidos os perfis PD, PI, PN e WD. Comparando-se os perfis PD e PI observa-se o efeito da adição de CH_4 na atmosfera de nitretação, provocando um acréscimo nos valores de dureza e na profundidade de endurecimento. Comparando-se os perfis PI e PN, pode-se tirar o efeito da relação N_2/H_2 . O acréscimo de nitrogênio, na atmosfera de nitretação, aumenta o potencial de nitrogênio e o perfil de concentração e, como efeito, aumenta os valores de microdureza. Comparando-se os perfis PD e WD tem-se o efeito da densidade do substrato. Os resultados indicam que a densificação diminui a área

de contato e, como seqüência lógica, limita o teor de nitrogênio e a microdureza no perfil.

Na Figura 7.9 verifica-se os perfis de microdureza para as amostras RE, SE, TE, onde se alterou o tamanho médio da partícula do portador de liga. Os valores de microdureza para cada ponto estão muito próximos, não sendo possível inferir sobre este fator algum efeito sobre a variável de resposta analisada.

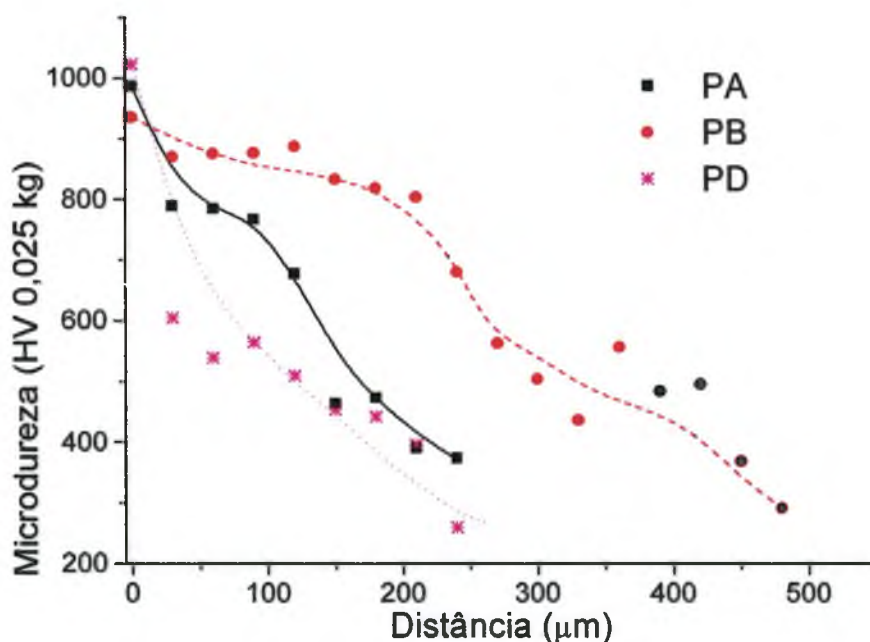


Figura 7.7 - Perfis de Microdurezas, atm1, Condições: PA, PB, PD.

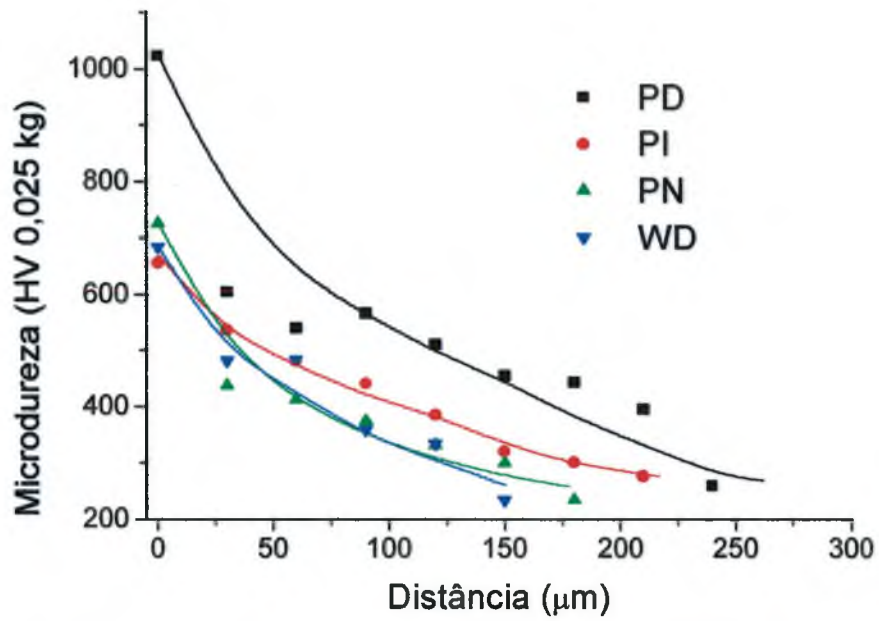


Figura 7.8 - Perfis de Microdurezas, Condições: PD, PI, PN e WD.

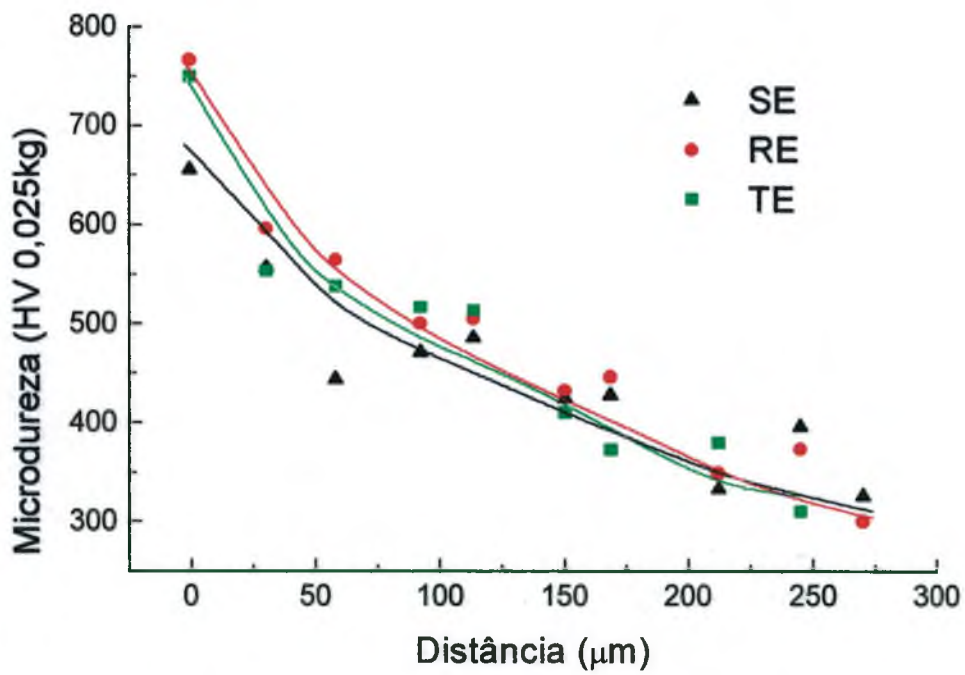


Figura 7.9 - Perfis de Microdurezas, Condições RE, SE e TE.

7.2.1.4 - Análise de Fases (Difração de Raios-X)

As amostras sinterizadas e sinterizadas tratadas por plasma foram submetidas a análise por difração de raios-X. A Figura 7.10 mostra o resultado do material sinterizado P. Apenas a fase α do ferro (Fe - CCC) foi positivamente identificada. As linhas de difração da fase θ - Fe₃C identificada por microscopia óptica não foram observadas. Nos difratogramas das amostras nitretadas ou nitrocementadas foi possível identificar a presença de nitretos γ' - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N além da fases α do ferro. De acordo com a análise por microscopia óptica e o gráfico mostrado na Figura 6.5, acredita-se que as linhas de difração de raios-X da fase α do ferro deve-se a grande profundidade de penetração do feixe de raios-X com a amostra. Os cartões de referência JCPDS utilizados para a identificação destas fases foram: Fe α # 06-0696 , γ' # 06-0627 e ϵ #03-0925 e #03-1179.

A difração de raios-x das amostras PA a PE são mostradas na Figura 7.11. A fase ϵ - Fe₂₋₃N foi identificada em todas as amostras, enquanto que a fase γ' - Fe₄N só foi positivamente identificada, nas amostras PA, PB, PC e PE. A identificação da fase γ' foi possível devido à presença de uma linha de difração característica entre 47,79° a 48,05°, além de outras. A maior intensidade relativa para este pico foi de 3,5%, indicando que sua quantidade é muito pequena, em relação à fase ϵ - Fe₂₋₃N que deve ser a fase majoritária nestas condições de nitrocementação.

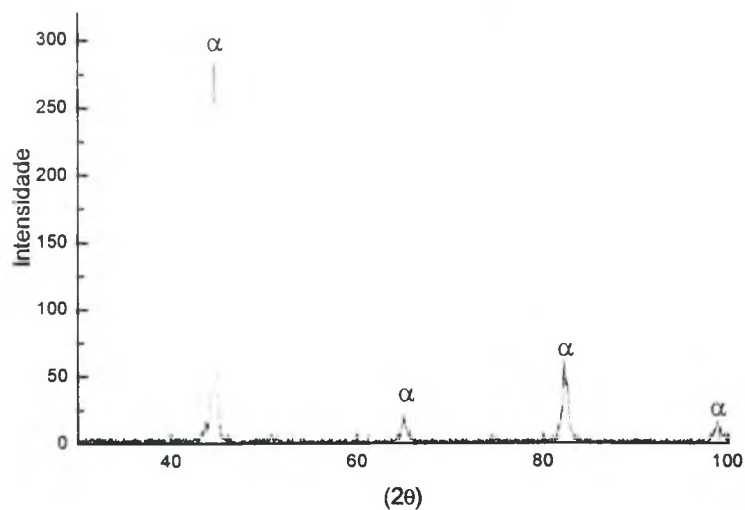


Figura 7.10 - Difratoograma do Material não Nitretado: Condição P.

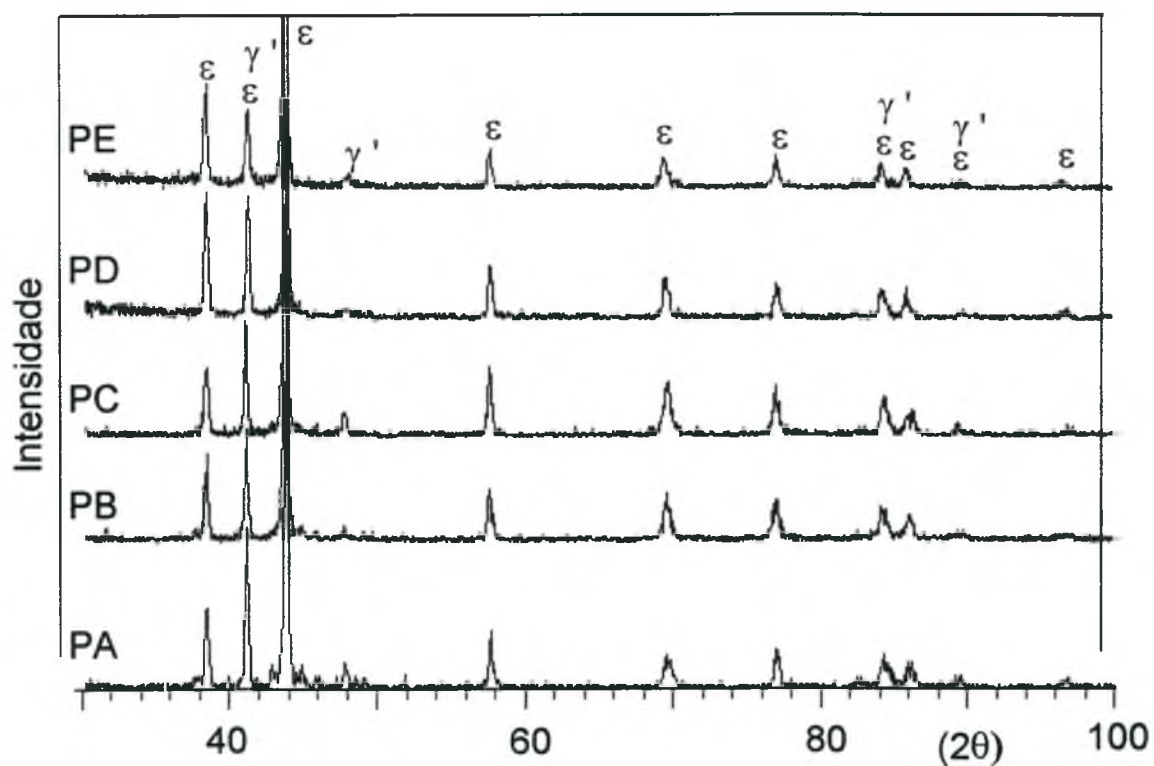


Figura 7.11 - Difração de Raios-X, Condição PA a PE.

Na Figura 7.12 pode-se ver a difração de raios-x das amostras PF a PJ. As fases ϵ - Fe_{2-3}N e γ' - Fe_4N foram identificadas em todas as amostras, enquanto

que a fase α - Fe (CCC) só foi positivamente identificada, na amostra PF, por uma linha de difração característica em $44,45^\circ$, além de outras. A fase ε - Fe_{2-3}N foi identificada como majoritária nas amostras PF à PH e a fase γ' - Fe_4N nas amostras PI e PJ. Este resultado está de acordo com os trabalhos de Bochini [84], Edenhofer [103], Kovacs [100] e Fontana [101], "A quantidade relativa de γ' cresce com o aumento da temperatura". Comparando-se as Figura 7.11 e Figura 7.12 verifica-se que a adição de CH_4 na atmosfera de nitretação favorece a formação da fase ε . Esta constatação baseia-se na relação de intensidade das linhas de difração referentes a fase γ' posicionada entre $47,83^\circ$ e $47,88^\circ$ e a referente a fase ε , posicionada entre $43,52^\circ$ e $43,82^\circ$.

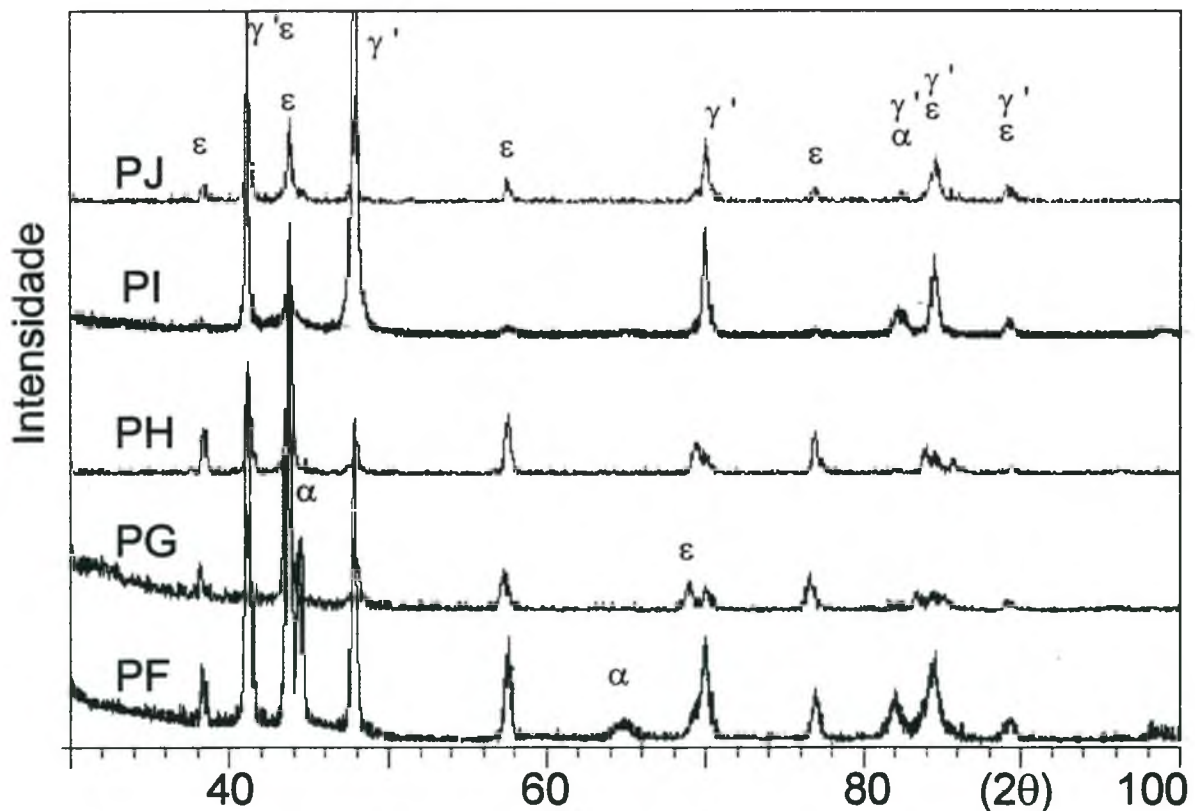


Figura 7.12 - Difração de Raios-X, Condição PF a PJ.

A difração de raios-x das amostras nitretadas na atmosfera 03 (PK a PO) são mostradas na Figura 7.13. A fase γ' foi observada em todas as amostras, a fase α nas amostras PK a PM e a fase ε nas amostras PL a PO. A fase γ' é a fase majoritária nas amostras PK, PM, PN e PO. O aumento da quantidade relativa da fase ε na amostra PL, provavelmente está relacionada com baixa temperatura e longo tempo de tratamento por plasma. É possível verificar descarbonetação na interface camada branca substrato, nestas amostras (ver Figura 7.14). Isto indica difusão de carbono do substrato em direção à camada ou ao plasma, confirmando o trabalho Rusev[95]. Provavelmente maior tempo de tratamento por plasma permite maior absorção de carbono pela camada, desta forma, estabiliza a fase ε . A redução do teor de nitrogênio na atmosfera de nitretação aumenta a estabilidade da fase γ' Figura 7.12 e Figura 7.13.

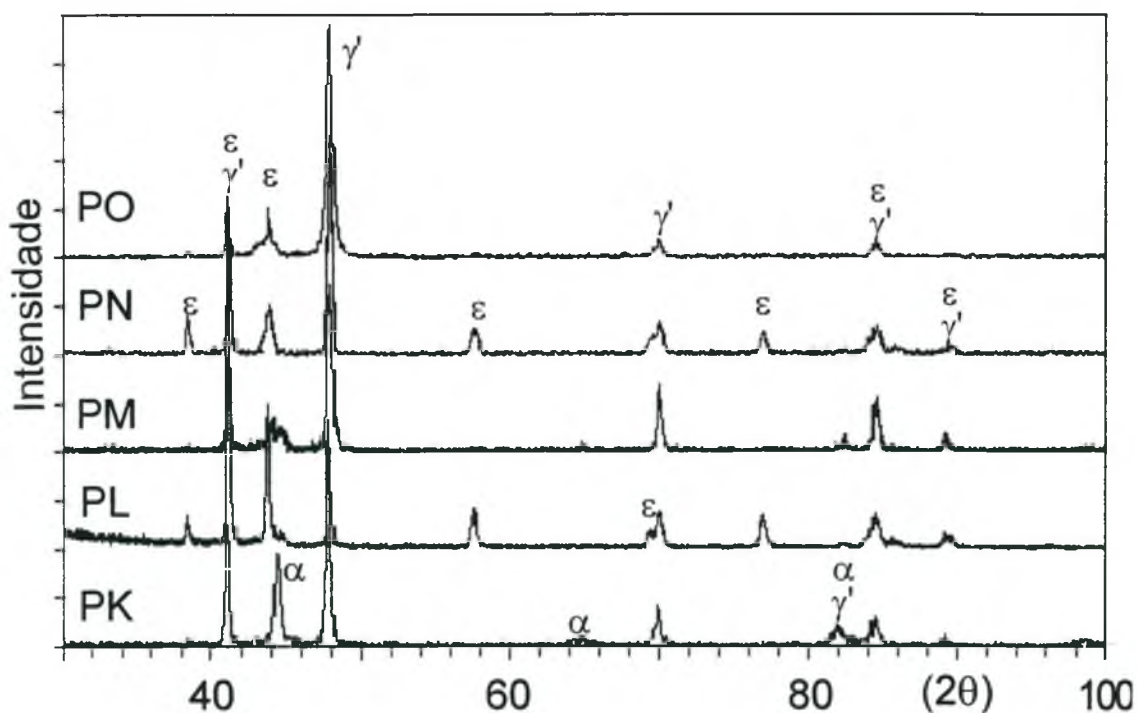


Figura 7.13 - Difração de Raios-X, Condição PK a PO.

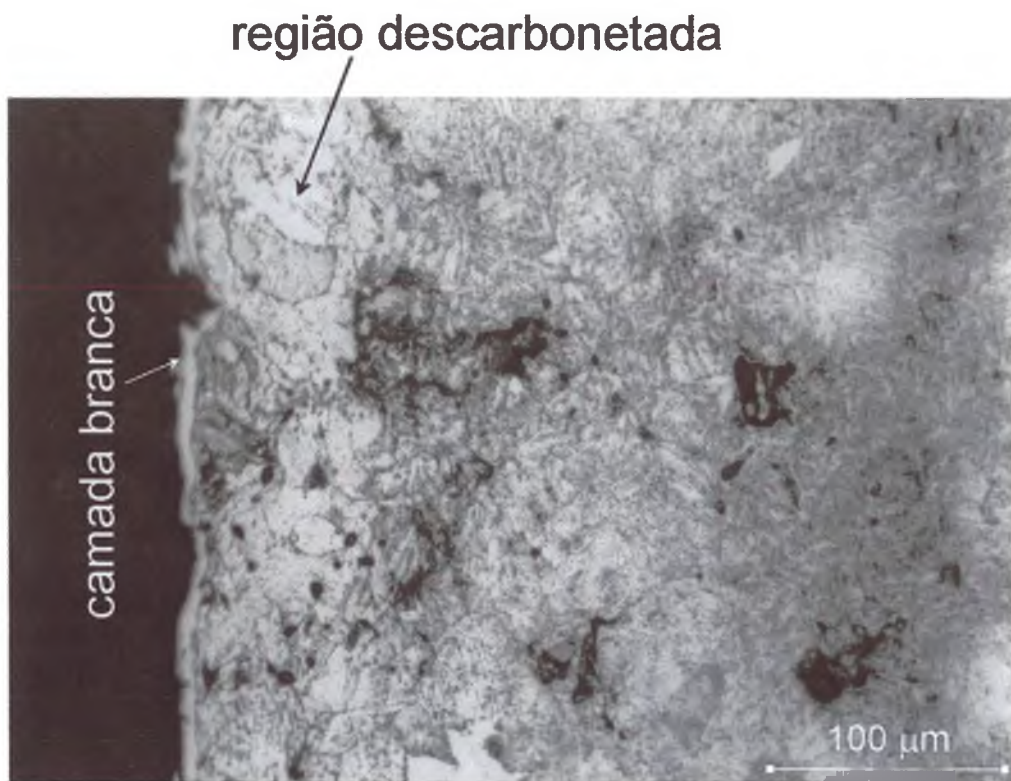


Figura 7.14 - Microestrutura, Amostra PL, ataque nital 2%.

As linhas de difração para as amostras nitretadas WA à WE são mostradas na Figura 7.15. A fase ϵ foi identificada como majoritária em todas as amostras. A fase γ' também foi observada em todas as amostras, enquanto que a fase α só foi positivamente notada na amostra WA. Para a amostra WD foi realizada a difração de raios-X com θ fixo (Figura 7.16). Assim, foi possível determinar as fases presentes na região mais superficial das amostras. Os resultados indicam que a fase ϵ é a fase principal na região superficial desta amostra, bem como, está em maior quantidade do que na região em contato com o substrato.

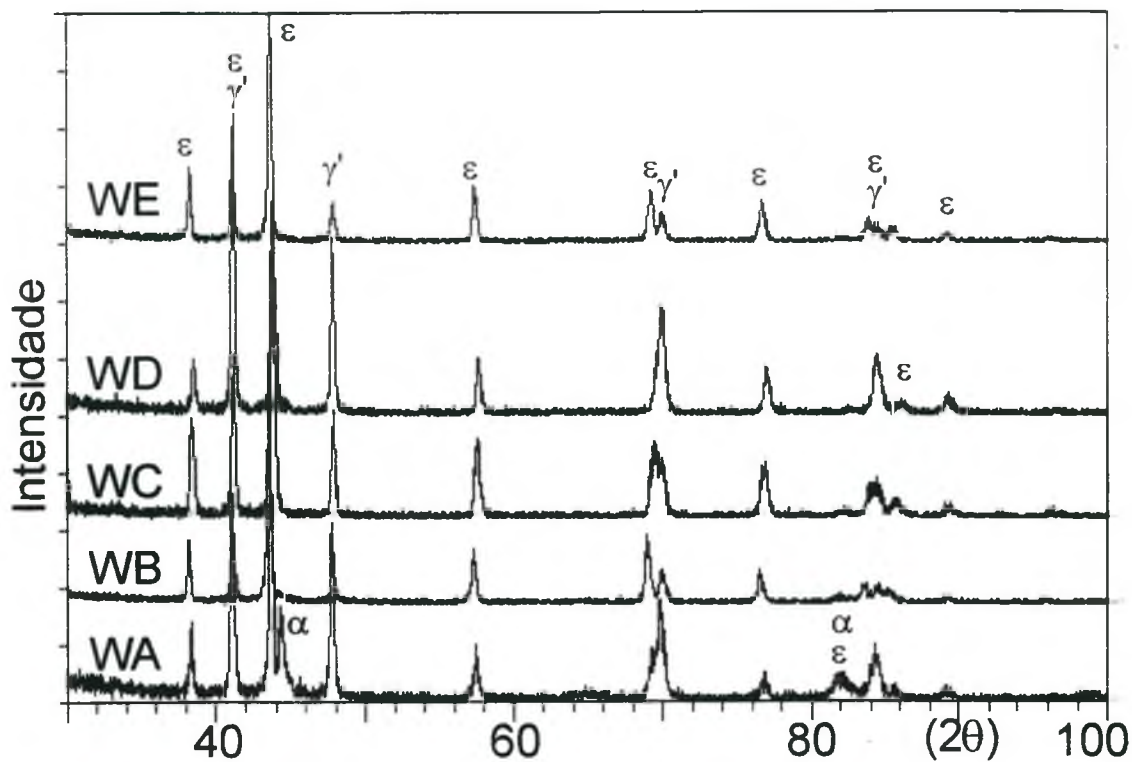


Figura 7.15 - Difração de Raios-X, Condição WA a WE.

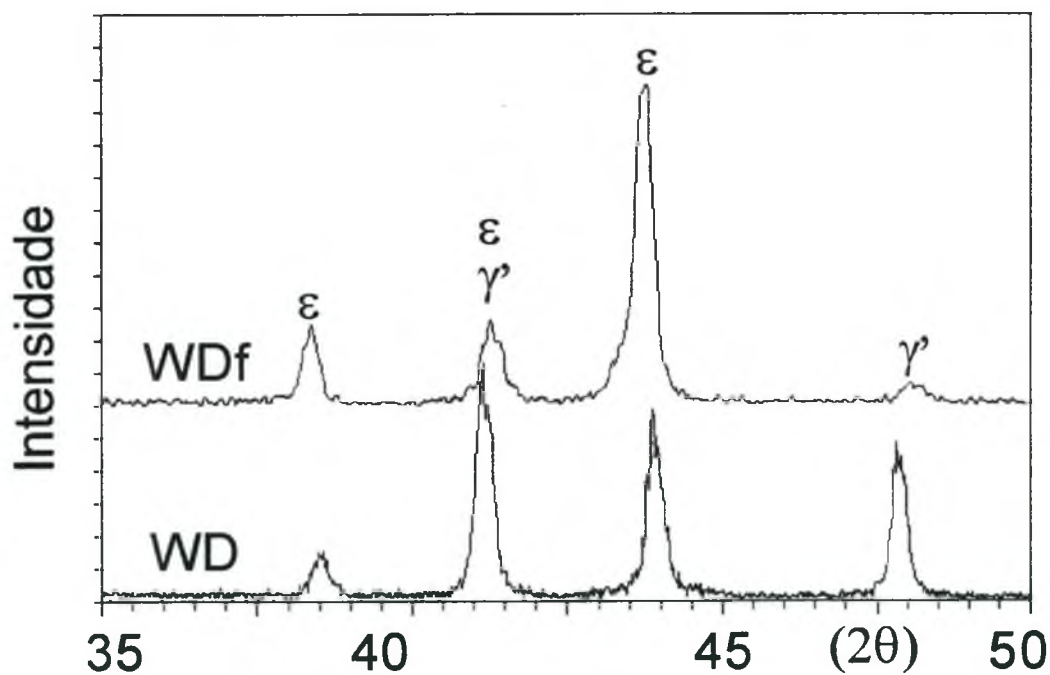


Figura 7.16 - Difração de Raios-X, Condição WD, WDf.

Capítulo 8:

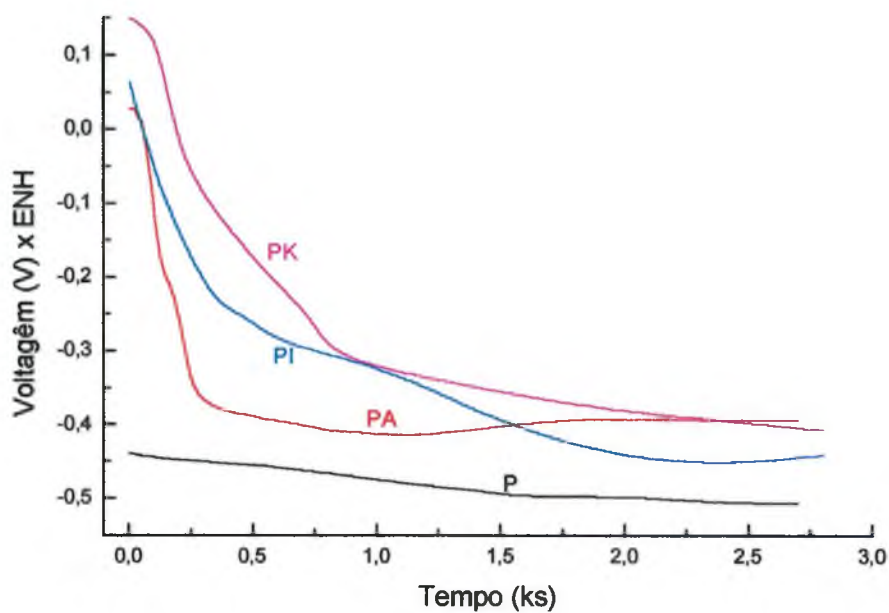
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO

Os resultados de corrosão dos materiais sinterizados e sinterizados nitretados ou nitrocementados são mostrados a seguir. Neste capítulo serão discutidos os resultados dos ensaios E_{corr} vs tempo e das curvas de polarização potenciodinâmica. As taxas de corrosão estimadas com base nos parâmetros eletroquímicos (derivados do gráfico de Tafel) serão mostrados na forma de uma superfície. Também será discutida a correlação da taxa de corrosão com as outras variáveis dependentes (espessura de camada, fases presentes na camada de compostos e densidade).

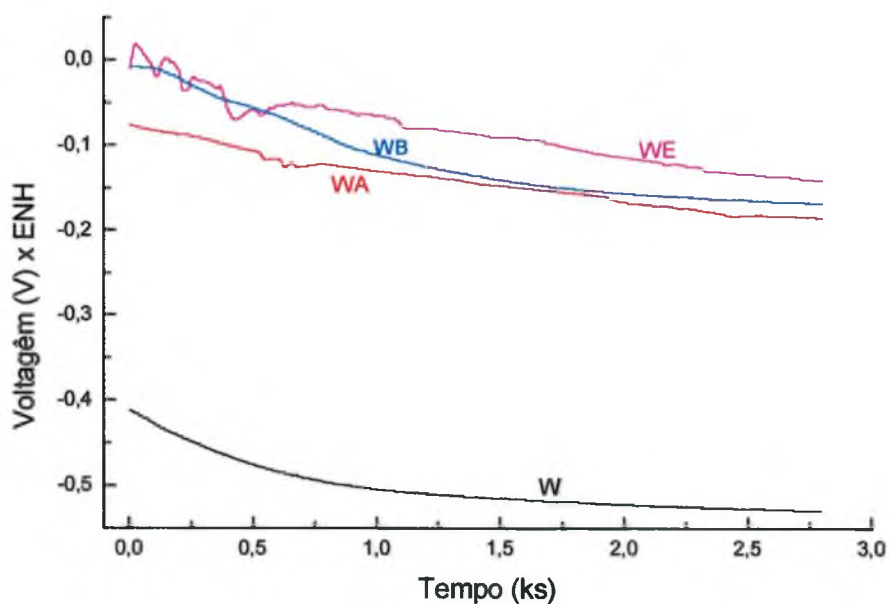
8.1 - ENSAIOS DE E_{corr} vs tempo

A Figura 8.1 mostra alguns resultados dos ensaios E_{corr} x tempo para as condições P a PO, W a WE e R, S, T, RE, SE e TE

Na Figura 8.1 a) pode-se ver que o tratamento, por plasma, do material P elevou o valor de E_{corr} para valores mais nobres. Todavia, com o decorrer do tempo, houve um rápido decaimento de potencial, indicando que o processo de corrosão já havia iniciado, com evidência clara da tendência a não passivação, exceto para as amostras PA, cujo o potencial elevou-se levemente, a partir de 1 ks. Esta tendência ocorreu com a maioria das amostras nitretadas na atmosfera 1. Na Figura 8.1 b), a principal característica foi a grande diferença do potencial final (E_{corr}) para as amostras nitretadas. A inclinação das curvas é muito inferior à encontrada, para os materiais mostrados na Figura 8.1 a). Na Figura 8.1 c), também houve decaimento rápido de potencial até um tempo em torno de 0,5 ks, deslocando o potencial para a região ativa, após o qual o potencial flutuou numa faixa de $\pm 0,04$ mV (ver Curvas RE, SE e TE). Os valores de E_{corr} também aumentaram com o tratamento por plasma, tornando o material mais nobre.

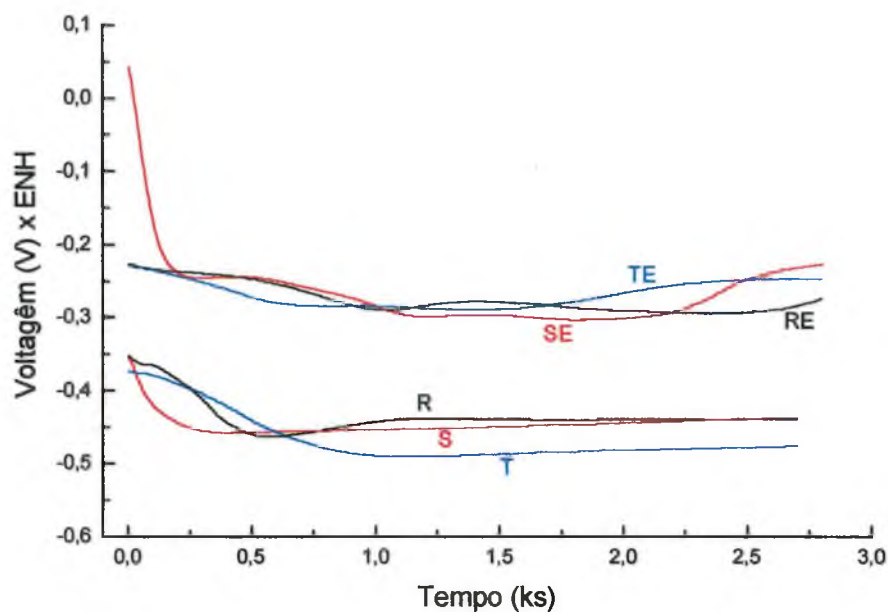


a)



b)

Figura 8.1 - Curvas E_{corr} x tempo. Condições: a) P a PO; b) W a WE;



c)

Figura 8.1 (cont.) - Curvas E_{corr} x tempo. Condições: c) R, S, T, RE, SE e TE.

8.2 - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Neste item discute-se as curvas de polarização potenciodinâmica em relação às alterações, na tendência à passivação e dissolução dos materiais. Alguns dos parâmetros da região de Tafel são mostrados na Tabela 8.1. Na Figura 8.2 a) tem-se as curvas de polarização potenciodinâmica, para os materiais R, P e W, na condição com e sem tratamento por plasma. A análise das curvas dos materiais sem tratamento por plasma (R, P e W) indicam o aparecimento da região de passivação para os materiais P e W, sendo que quanto mais denso o material, menor é a corrente de passivação (I_{pass}) e o potencial de início da passivação (E_{pass}). A nitrocementação destes materiais (curva RE, PE e TE) induziu a uma queda da corrente na região de dissolução

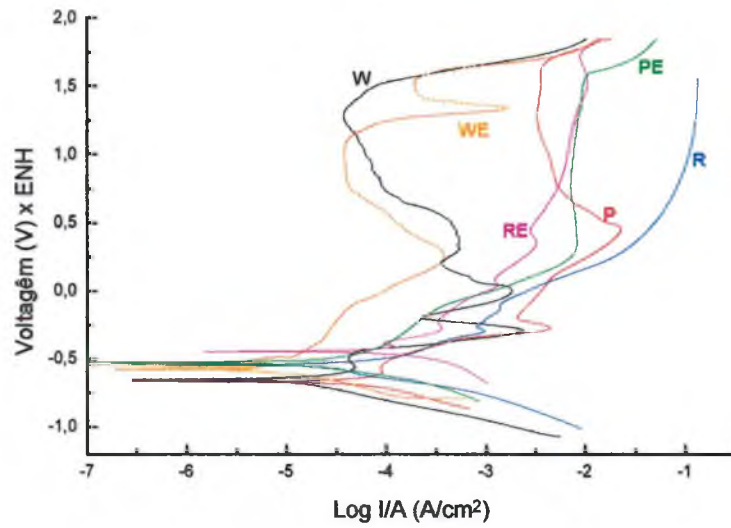
anódica, e conseqüentemente, da taxa de corrosão. Mas o E_{corr} não varia significativamente a não ser para W.

Na Figura 8.2 b) tem-se os resultados para o material P tratado na atmosfera 1. As curvas mostram que os valores de corrente na região de dissolução anódica são menores para o material nitrocementado. Os valores de corrente na região de passivação, em geral, são menores para o material não nitrocementado, indicando que para potenciais elevados, a resistência à corrosão do filme de óxido é maior do que para a camada branca. Já para os valores de potenciais próximos da região ativo-passiva, a camada de compostos apresenta melhor desempenho. É possível, também, que esteja ocorrendo o rompimento da camada, nas regiões menos espessas, com a formação de pilha galvânica entre o substrato e a camada de compostos.

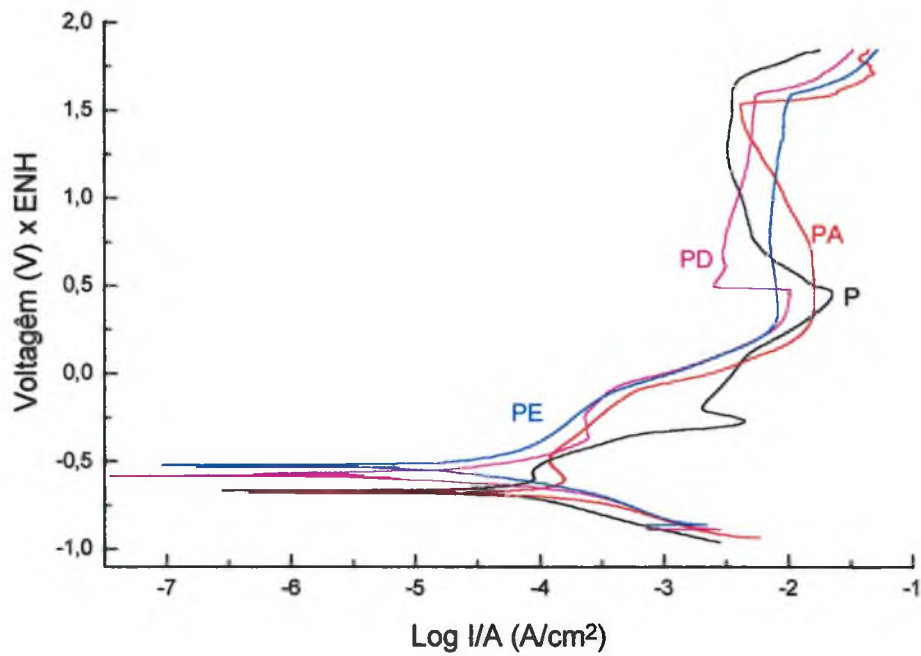
Na Figura 8.2 c) e d) tem-se os resultados para o material P tratado nas atmosferas 2 e 3, respectivamente. Neste caso o tratamento por plasma suprimiu a região de passivação existente para o material P na faixa de 0,7 a 1,6 V. Mas a região de dissolução anódica do material nitretado estende-se até a região de transpassivação, e os valores de corrente foram inferiores, até mesmo, aos valores encontrados para a região de passivação do material P.

Os resultados para o material W nitrocementado na atmosfera 3 são mostrados na Figura 8.1 e). Neste caso ficou nítido uma elevação do potencial para corrente igual a zero ($E_{(i=0)}$), indicando que o material nitrocementado é mais resistente à dissolução. A corrente de dissolução anódica é menor desde o potencial de $E_{(i=0)}$ até aproximadamente 1 V e, conseqüentemente, a taxa de

corrosão também o é. O material WE diferenciou-se dos demais materiais nitrocementados nesta atmosfera e isto foi observado para uma faixa de potencial aplicado entre 1,25 V até 1,5 V. Nesta região de potencial ocorreu a transpassivação e posterior repassivação, indicando talvez a presença de um novo composto na camada. A transpassivação ocorre de fato acima de 1,5 V para todos os materiais. Na Figura 8.2 f) tem-se os resultados para os materiais sinterizados, processados com as três faixas de tamanho de partícula, do portador de liga (R, S e T), após nitrocementação na condição E (RE, SE e TE). Os resultados não mostraram efeito significativo, do tamanho de partícula do portador de liga, para estes materiais. Comparando o desempenho do material, após sinterização e após a nitrocementação, pode-se ver que os valores $E_{(i=0)}$ são superiores para o material nitrocementado e a corrente de dissolução anódica é inferior. Isto indica que mesmo para materiais porosos ($\rho = 6,7 \text{ g/cm}^3$) ocorre redução na taxa de corrosão em potenciais mais elevados.



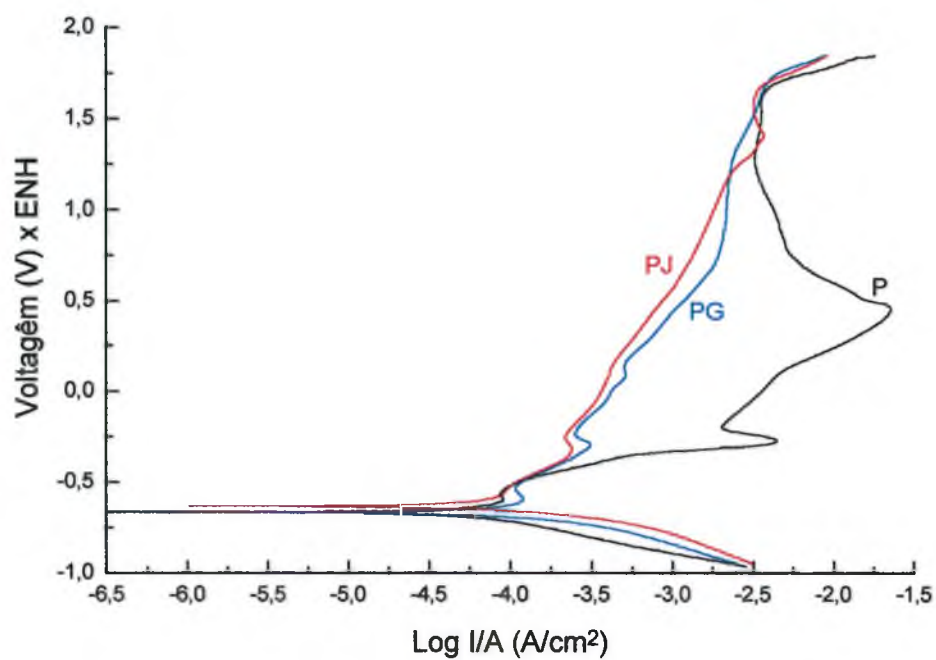
a)



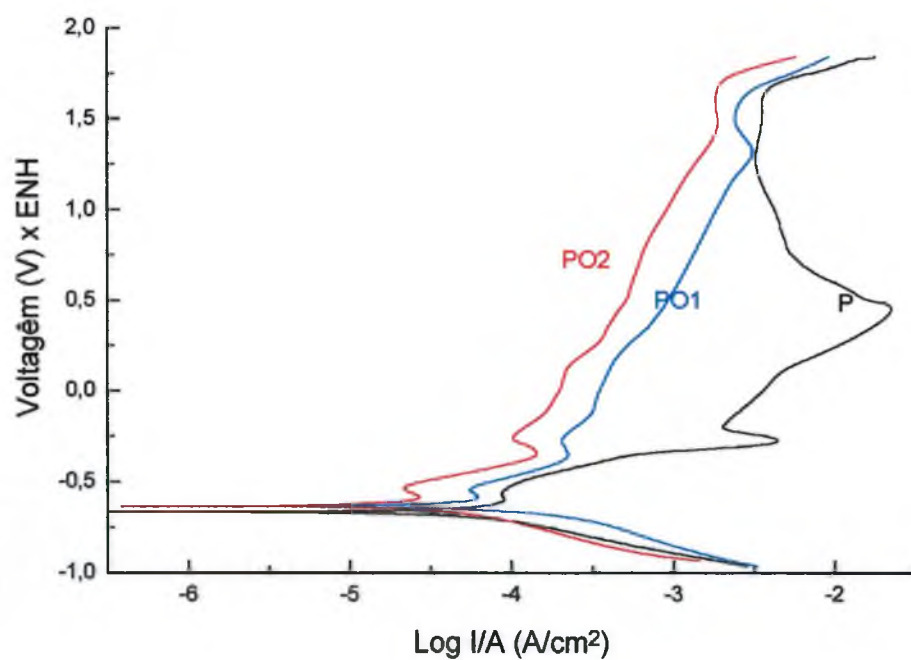
b)

Figura 8.2 - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: a) R, P, W, RE, PE e WE; b)

P, atm1;

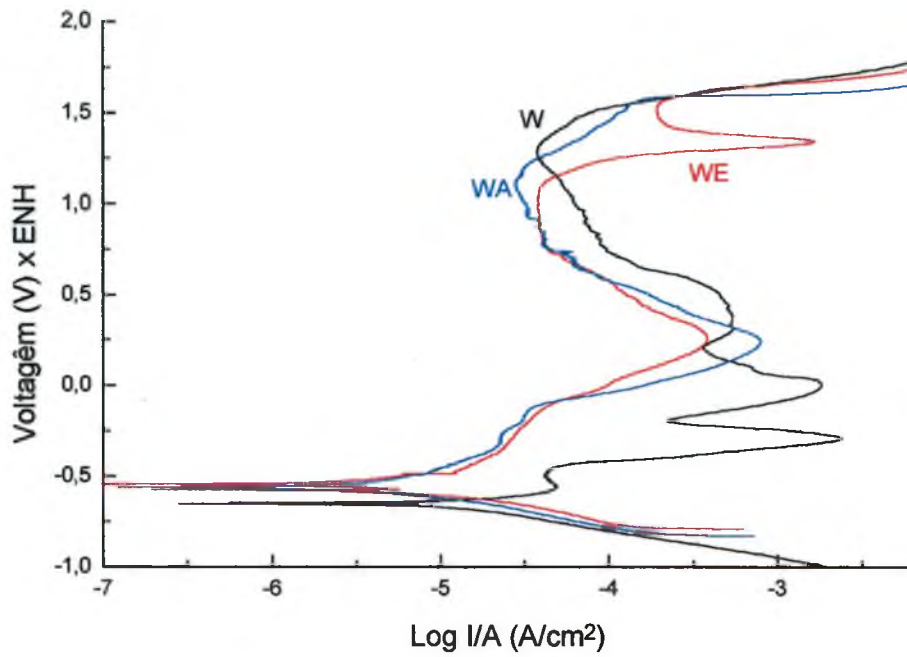


c)

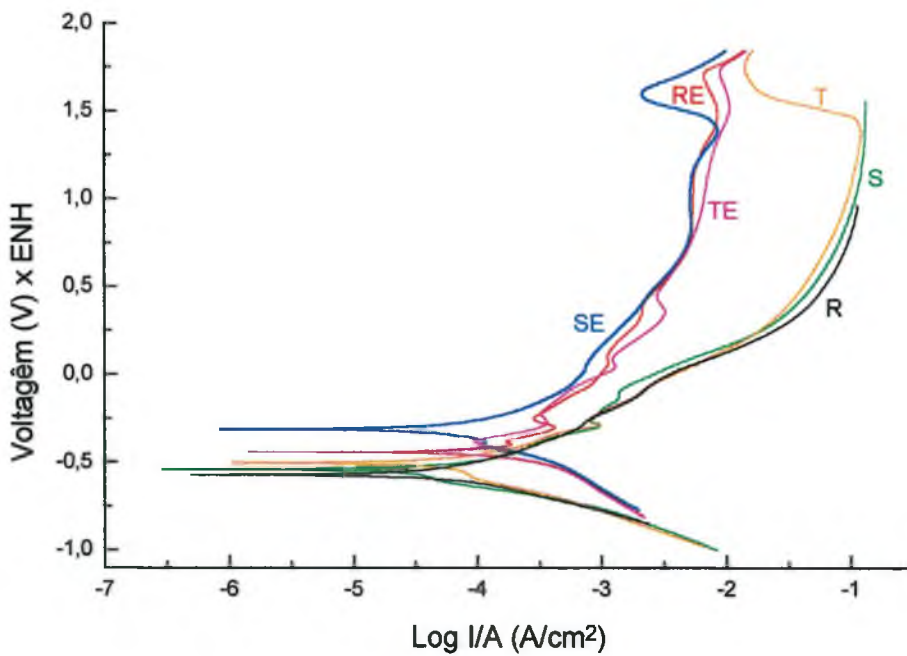


d)

Figura 8.2 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: c) P, atm2; d) P; atm3;



e)



f)

Figura 8.2 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas. Condições: e) W, atm1; f) R, S, T, RE, SE e TE.

Os valores médios de i_{corr} , $E_{(i=0)}$, taxa de corrosão (TC_c), E_{corr} , e a classificação¹ [49] são mostrados na Tabela 8.1. As superfícies de resposta para a variável dependente Taxa de Corrosão, dos experimentos PA a PE, PF a PJ, PK a PO e WA a WE, são mostradas na Figura 8.3 a), a d) respectivamente. Todas as superfícies são inclinadas em relação aos seus eixos de referência, com exceção da superfície mostrada na Figura 8.3 d). Apesar da superfície d) mostrar uma pequena inclinação (mínimo 0,03 e máximo 0,06 mm/ano), se se aplicar a hipótese H_0 , chega-se à conclusão de que as médias de cada condição são idênticas entre si. A análise dos dados, também indicam que os fatores explicam apenas 13,4% da variação ocorrida, ou seja, para esta condição, os fatores tempo e temperatura não exercem nenhuma influência. Os melhores valores de taxa de corrosão foram conseguidos para as condições PD em a), PI em b) e PL em c). Em todas estas condições, a taxa de corrosão foi inferior ao valor encontrado para o substrato (P), com exceção do material PI. Para o material W todas as condições de nitrocementação, também melhoram a taxa de corrosão em relação ao substrato W.

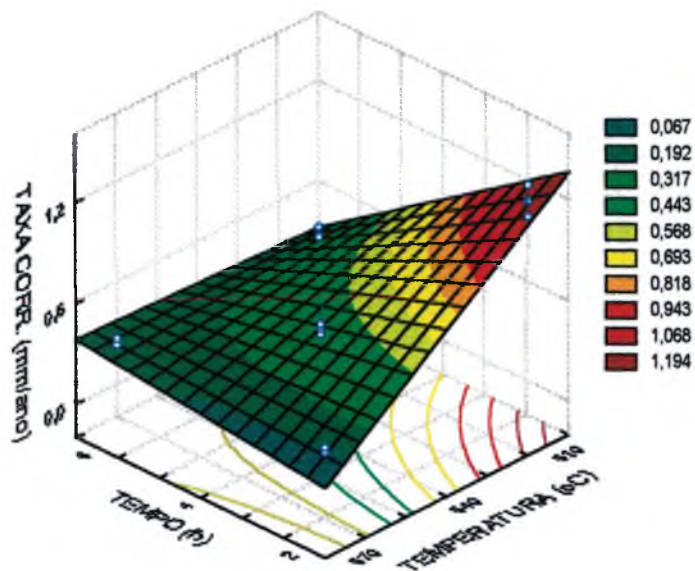
¹ Baseado em ligas à base de ferro e níquel. Taxas entre 0,1 à 0,5 mm/ano (**bom**) são consideradas excessivas para materiais mais caros, enquanto que taxas superiores a 5 mm/ano (**inaceitáveis**) são aceitáveis para materiais baratos (i. é. ferro fundido).

Comparando as Figura 8.3 a) a c) com a Figura 7.3 a) a c), parece existir uma espessura de camada de compostos crítica, abaixo da qual a TC aumenta com a nitretação por plasma. Contudo esta variável não é a única importante. Na atmosfera 1 o aumento da espessura de camada, habitualmente coincidiu com a redução da taxa de corrosão. A amostra PD apresentou os melhores resultados e a espessura é inferior ao valor encontrado para PE. Na difração de raios-X de PD identificou-se apenas a fase ϵ - $\text{Fe}_{2,3}(\text{N}, \text{C})$, enquanto nas demais existia uma certa quantidade da fase γ' - Fe_4N . Além disto, a camada branca da amostra PE contém uma maior quantidade de poros. A formação de poros na camada ocorre como função da decomposição da fase ϵ em Fe_3C e nitrogênio. Este processo é acompanhado da formação de poros [96, 113]. A principal diferença entre a Figura 8.3 b) e c) foram os valores médios da Taxa de Corrosão (TC). Para a superfície c), os valores foram inferiores mesmo com camada menos espessas, indicando que é muito mais importante o recobrimento em toda extensão da superfície, do que a espessura de camada. O aumento da espessura por si só não garante o melhor recobrimento. Isto pode estar relacionado com a maior capacidade de limpeza da atmosfera, com teores alto de hidrogênio. Comparando-se as taxas de corrosão dos materiais com zero, uma e duas recompactações (R, P, W) existe um ponto de máximo em P. Este resultado parece estar de acordo com o trabalho de Klar [07] em aços inoxidável. De acordo com o autor isto acontece como função da morfologia dos poros.

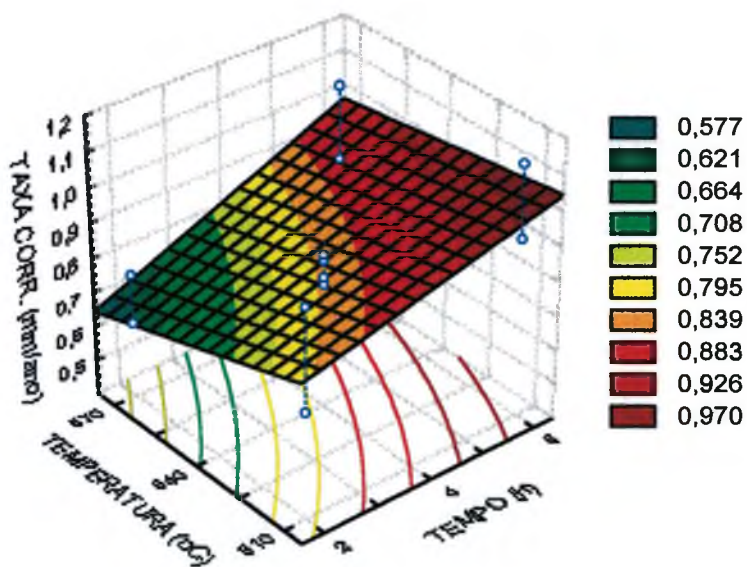
Tabela 8.1 - Resultados de E_{corr} , $E_{(I=0)}$, I_{corr} , TC, e Classificação

Material	E_{corr} (mV)	$E_{(I=0)}$ (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)	Classificação
P	-0,50	-0,67	41,51	$0,48 \pm 0,08^2$	Bom
PA	-0,45	-0,68	95,70	$1,11 \pm 0,15$	Pobre
PB	-0,42	-0,53	14,57	$0,18 \pm 0,05$	Bom
PC	-0,44	-0,46	16,74	$0,20 \pm 0,04$	Bom
PD	-0,39	-0,57	5,56	$0,06 \pm 0,03$	Excelente
PE	-0,40	-0,53	10,87	$0,13 \pm 0,02$	Bom
PF	-0,52	-0,66	67,50	$0,78 \pm 0,35$	Satisfatório
PG	-0,46	-0,66	85,20	$0,99 \pm 0,24$	Satisfatório
PH	-0,39	-0,54	62,00	$0,72 \pm 0,08$	Satisfatório
PI	-0,40	-0,63	50,30	$0,58 \pm 0,17$	Satisfatório
PJ	-0,44	-0,64	77,09	$0,89 \pm 0,26$	Satisfatório
PK	-0,29	-0,45	18,36	$0,21 \pm 0,24$	Bom
PL	-0,41	-0,52	15,10	$0,18 \pm 0,06$	Bom
PM	-0,43	-0,61	44,97	$0,52 \pm 0,45$	Bom
PN	-0,28	-0,46	17,53	$0,20 \pm 0,08$	Bom
PO	-0,35	-0,52	34,49	$0,40 \pm 0,34$	Bom
W	-0,52	-0,64	-13,3	$0,15 \pm 0,02$	Bom
WA	-0,19	-0,56	3,40	$0,04 \pm 0,01$	Excelente
WB	-0,17	-0,55	4,70	$0,05 \pm 0,03$	Excelente
WC	-0,14	-0,59	4,85	$0,05 \pm 0,03$	Excelente
WD	-0,12	-0,32	4,17	$0,05 \pm 0,06$	Excelente
WE	-0,14	-0,57	5,83	$0,06 \pm 0,06$	Excelente
R	-0,45	-0,59	38,89	$0,45 \pm 0,16$	Bom
S	-0,44	-0,53	54,61	$0,63 \pm 0,45$	Satisfatório
T	-0,46	-0,62	77,24	$0,90 \pm 0,72$	Satisfatório
RE	-0,31	-0,45	110,5	$1,28 \pm 0,29$	Pobre
SE	-0,22	-0,32	45,81	$0,53 \pm 0,09$	Satisfatório
TE	-0,29	-0,45	71,27	$0,83 \pm 0,91$	Satisfatório

² média \pm 1,96 x desvio padrão da amostra.

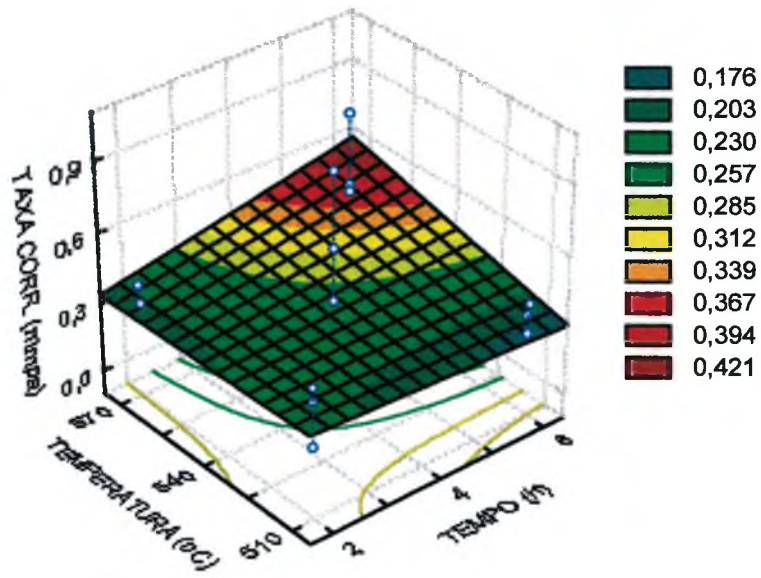


a)

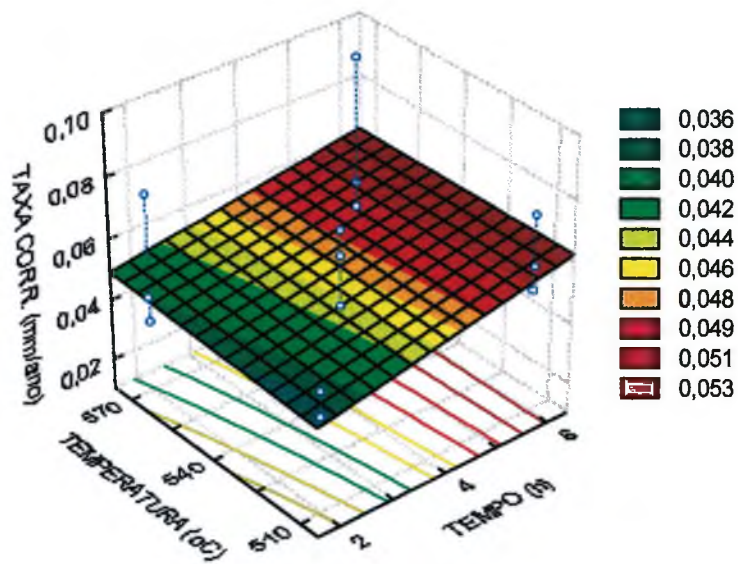


b)

Figura 8.3 - Superfície de resposta para a variável dependente Taxa de Corrosão como Função do Tempo e da Temperatura de Nitretação. Condição: a) PA a PE; b) PF a PJ.



c)



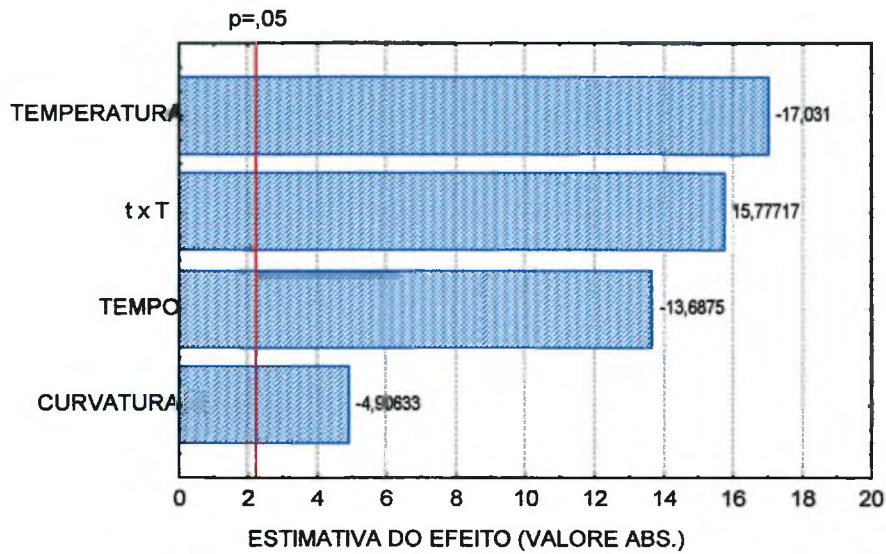
d)

Figura 8.3 (cont.) - Superfície de resposta para a variável dependente Taxa de Corrosão como Função do Tempo e da Temperatura de Nitretação. Condição: c) PK a PO; e d) WA a WE.

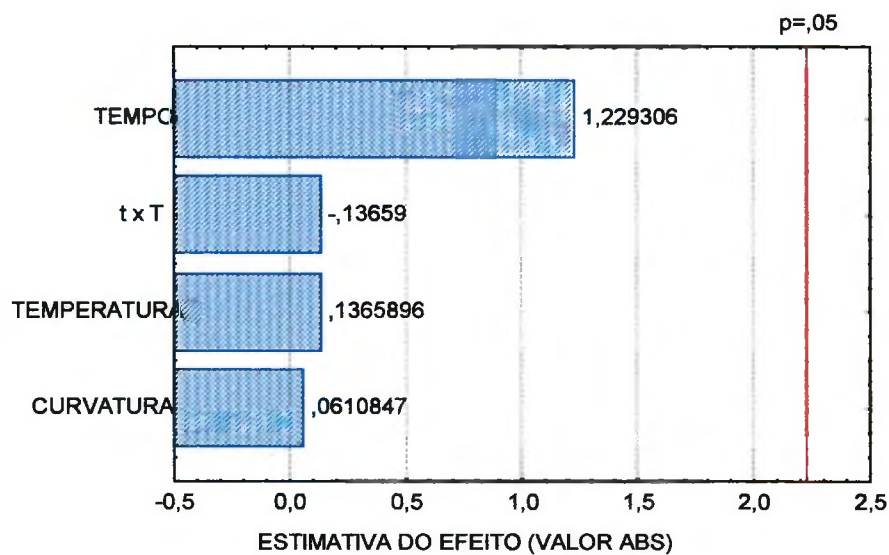
O resultado da análise de variância dos dados são mostrados nos gráficos de Pareto, da Figura 8.4 a) e d). Pode-se ver que apenas o gráfico mostrado em a) contém variáveis cujo o efeito é significativo ($\alpha = 5\%$). Nos demais, nenhuma das variáveis puderam ser consideradas como significativas. Na figura a) todas as variáveis (tempo, temperatura e a interação tempo x temperatura) apresentaram confiabilidade superior a 95%, indicando forte influência sobre a variável de resposta taxa de corrosão. A checagem da curvatura também foi significativa, indicando que o modelo quadrático deverá ser aplicado para se obter uma superfície de resposta precisa.

Na Tabela 8.2, pode-se observar os resultados dos materiais P e W, sinterizados e nitrocementados (atmosfera 3), após correção da área para o valor real. Para isto foi utilizado o fator de correção de área, mostrado na Tabela 7.1. Os resultados indicam que o aumento da corrosão, devido aos poros, deve-se a pelo menos dois fatores: efeito do aumento de área e alteração das condições de ataque em regiões microscópicas.

Comparando-se os valores de P, PA a PE com W, WA a WE, é possível notar que a correção aproxima os valores de I_{corr} e TC. Às curvas potenciodinâmicas, também se aproximam, mas não se tornam idênticas, o que seria de se esperar, se o aumento da taxa de corrosão fosse proveniente apenas do aumento de área (Figura 8.5). Isto confirma que em alguns pontos, a taxa de transferência de carga e, conseqüentemente, a corrosão é diferenciada (corrosão em fresta).

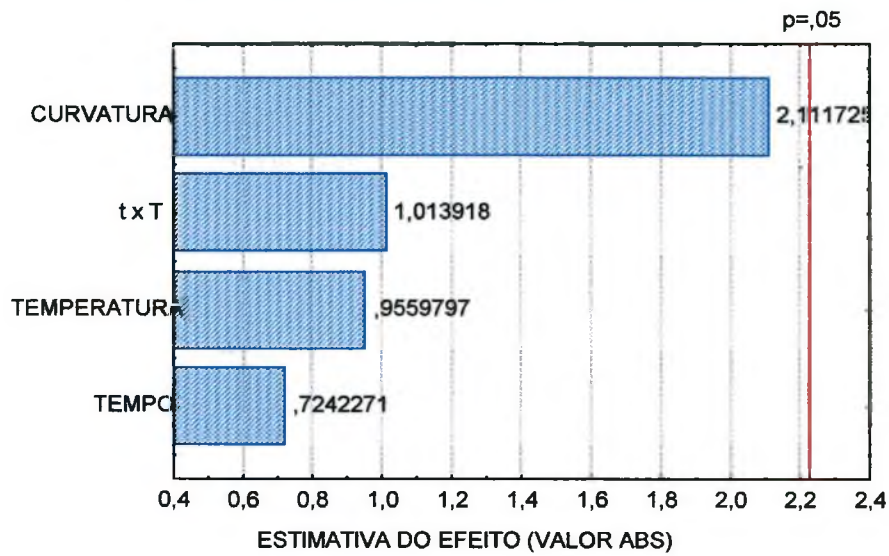


a)

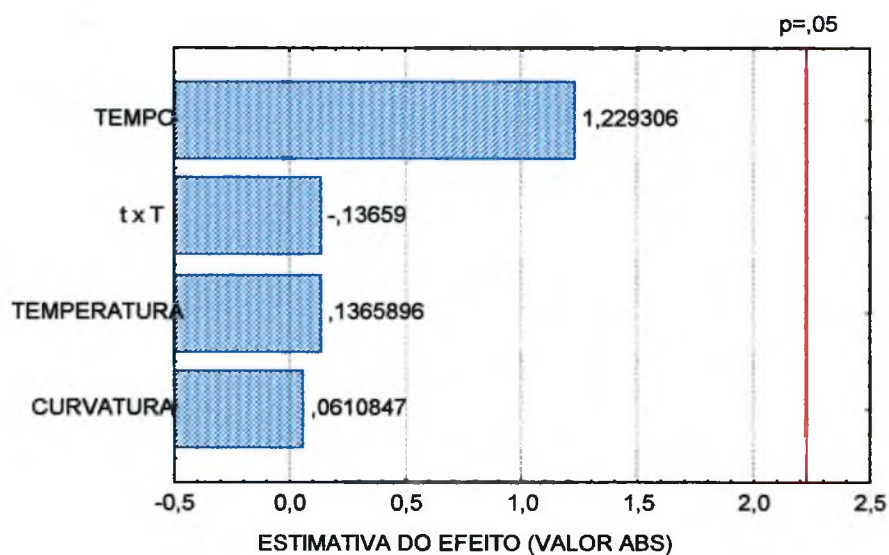


b)

Figura 8.4 - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: a) Condição PA a PE; b) Condição PF a PJ,



c)

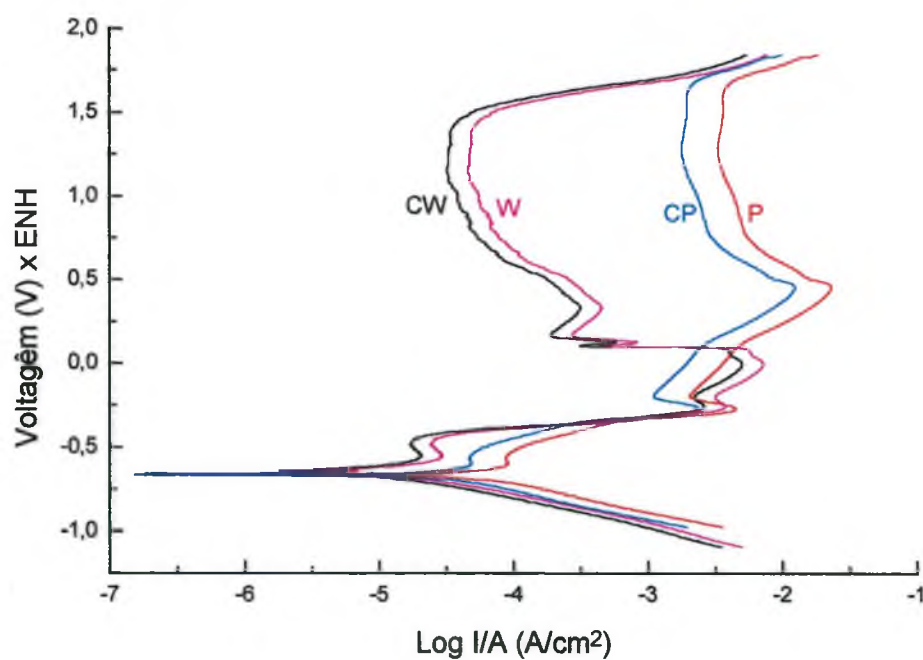


d)

Figura 8.4 (Cont.) - Gráfico de Pareto para a Variável Dependente Espessura como Função das Variáveis Independentes Tempo e Temperatura: c) Condição PK a PO; e d) Condição WA a WE.

Tabela 8.2 - Dados de Corrosão das Amostras Com Correção de Área.

Identificação	E_{corr} (mV)	$E_{(I=0)}$ (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)	Classificação
CP	-	-	22,32	0,26	Bom
CPA	-	-	51,45	0,60	Satisfatório
CPB	-	-	7,83	0,10	Ótimo
CPC	-	-	9,00	0,11	Bom
CPD	-	-	2,99	0,03	Ótimo
CPE	-	-	5,84	0,07	Ótimo
CW	-	-	7,15	0,10	Ótimo
CWA	-	-	1,83	0,03	Excelente
CWB	-	-	2,53	0,03	Ótimo
CWC	-	-	2,61	0,03	Ótimo
CWD	-	-	2,24	0,03	Ótimo
CWE	-	-	3,13	0,04	Ótimo



a)

Figura 8.5 - Curvas Potenciodinâmicas Corrigidas: a) Sinterizado.

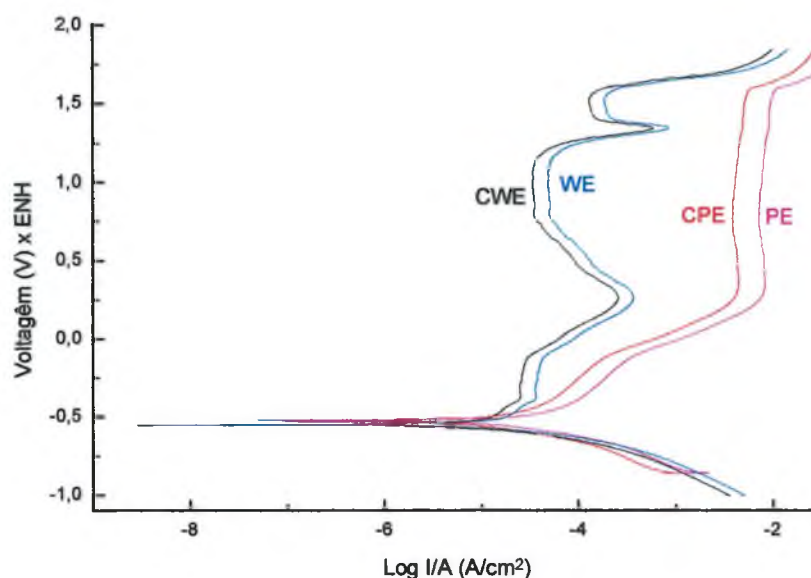
**b)**

Figura 8.5 (cont.) - Curvas Potenciodinâmicas Corrigidas: b) Sinterizado e Nitrocementado.

Como foi visto na Tabela 8.1, os valores de taxa de corrosão de algumas das amostras tratadas por plasma são superiores aos valores encontrados para os seus respectivos substratos (P, W, R, S e T). As amostras nitretadas na atmosfera 3 apresentaram resultados de corrosão melhores do que às nitretadas na atmosfera 2, apesar de suas espessuras de camada serem inferiores. A análise dos cortes longitudinais das amostras nitretadas/nitrocementadas são mostradas na Figura 8.6 a) a d). A nitrocementação por plasma, além de produzir valores superiores da espessura da camada de compostos, também levou à nitretação interna dos poros superficiais (Figura 8.6 a)) e, até mesmo, da ramificações destes Figura 8.6 b). Justifica-se desta forma os excelentes resultados de TC encontrados para estas amostras. Para as amostras nitretadas na atmosfera 3, também foi possível verificar a nitretação interna dos poros

superficiais (Figura 8.6 d)). Para as amostras nitretadas na atm², foi possível se identificar um grande número de regiões, onde a nitretação interna dos poros não ocorreu (Figura 8.6 c)). Para que o tratamento por plasma melhore a resistência à corrosão dos materiais sinterizados, é necessário que não exista porosidade aberta no sinterizado e que durante o processo de nitretação/nitrocementação ocorra a nitretação interna de todos os poros abertos à superfície. Isto se torna mais fácil em materiais com densidade superior a 7,1 g/cm³.

Na difração de raios-X, identificou-se, apenas, a fase ϵ - Fe₂₋₃N para a amostra PD. Nas demais amostras surgiram linhas de difração referentes à fase γ' - Fe₄N. A Figura 8.6 ilustra micrografias obtidas através de elétrons retroespalhados, onde as diferenças de densidade das fases, presentes na camada, resultam em diferentes tons de cinza. Análises de EDAX destas regiões permitiram identificar diferenças no teor de nitrogênio, confirmando a presença de fases distintas na camada de compostos.

8.3 - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE APÓS CORROSÃO.

A microestrutura obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a amostra W, antes do ensaio de polarização potenciodinâmica, é indicada na Figura 8.7 a). Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, obteve-se a microestrutura mostrada na Figura 8.7 b). A análise destas microestruturas superficiais indicam que o processo de corrosão é uniforme mesmo após a transpassivação.

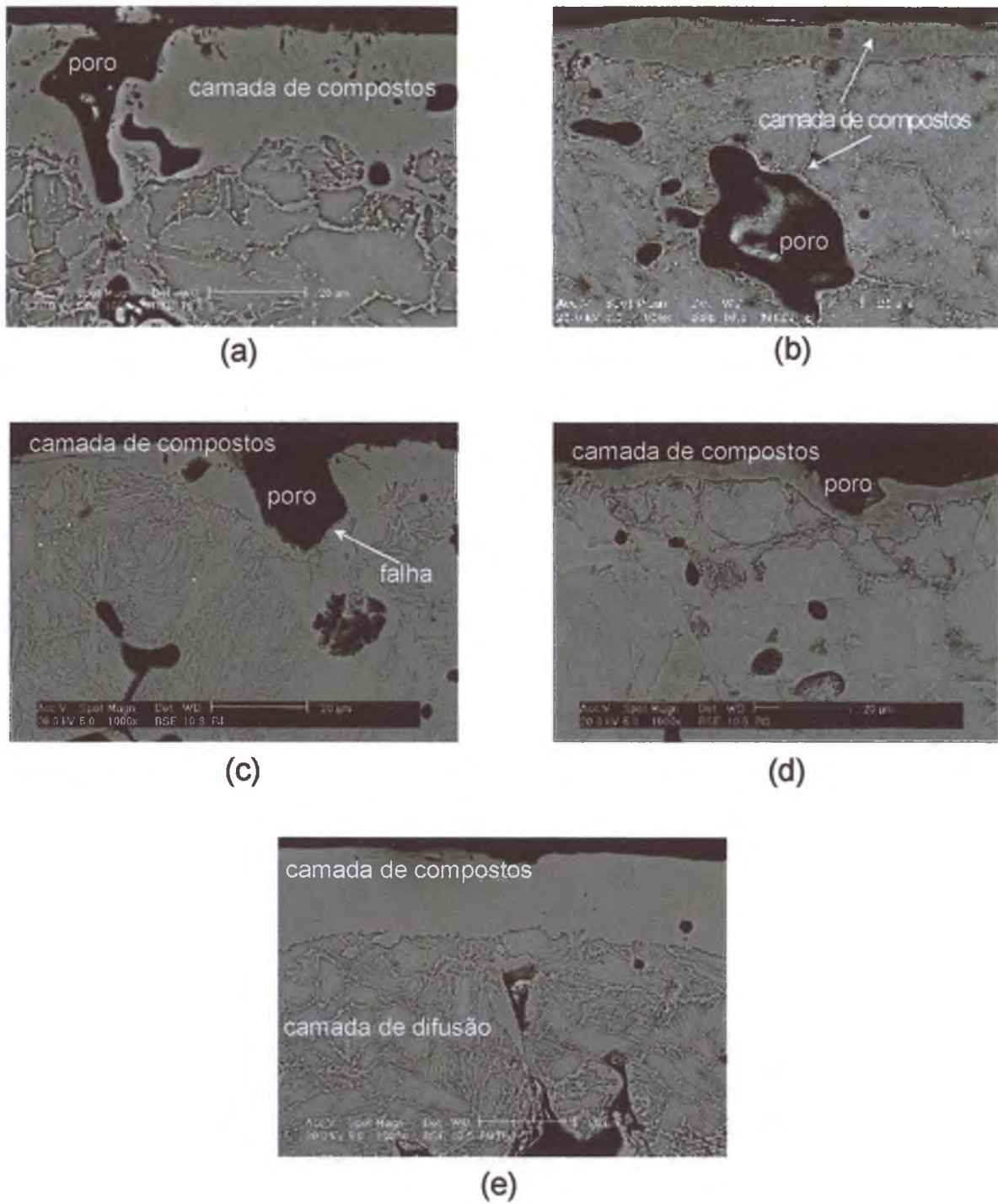


Figura 8.6 - Imagens de Elétrons Retroespalhados das Amostras: a) PE; b) PB; c) PJ; d) PO; e) PD.

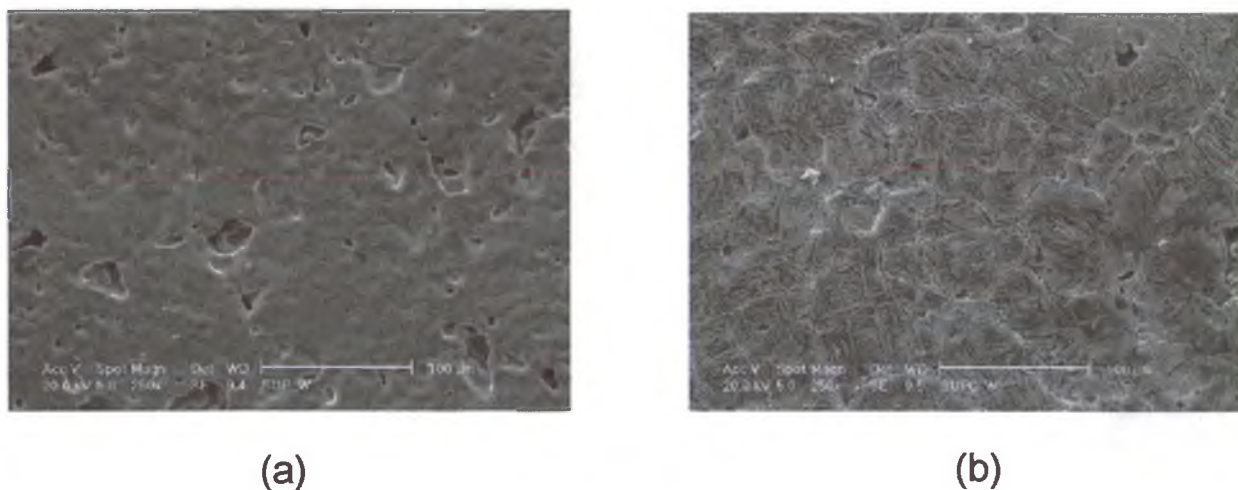
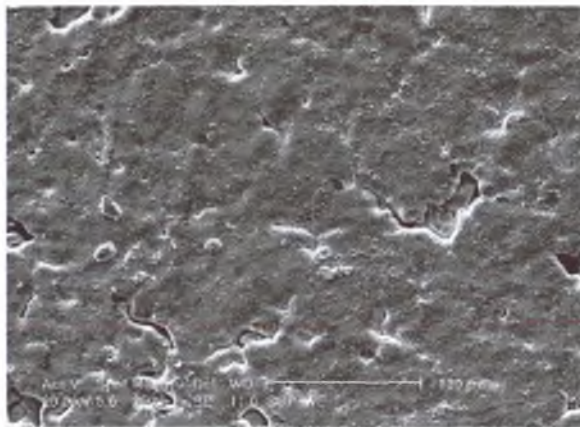


Figura 8.7 - Microestruturas das Amostras: a) W, antes; b) W, após o ensaio de Polarização Potenciodinâmica.

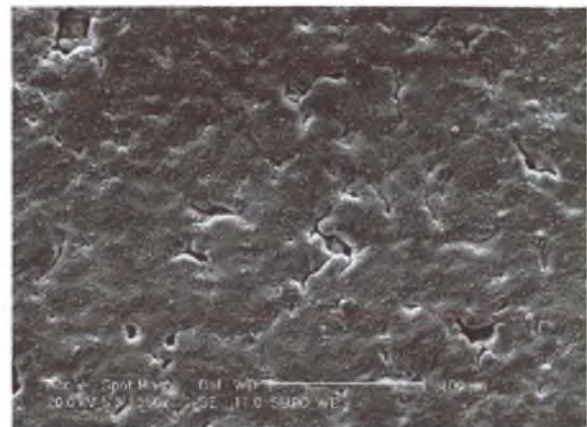
As microestruturas obtidas para as amostras WE, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica, são mostradas na Figura 8.8 a) e b) e c). O ataque corrosivo apresentado foi do tipo uniforme, com um pequeno ataque nas regiões interpartículas (poros) e nas regiões bifásicas da camada. O ataque também foi menos intenso do que o apresentado pela amostra W (Figura 8.7 b)), o que concorda com os resultados da Tabela 8.1

Na Figura 8.9 a) e b), pode-se visualizar as micrografias de seções longitudinais obtidas em MEV, para a amostra PA antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica. O ataque corrosivo apresentado foi severo tanto na camada de compostos, como nos poros ramificados em contato com a superfície.

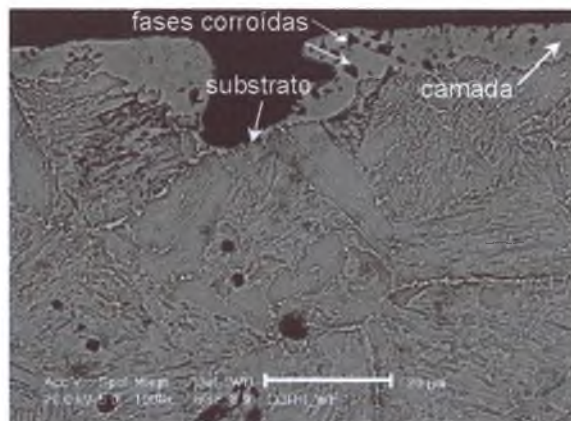
Seções longitudinais da amostra sinterizada P, tratada por plasma na condição D, são visualizadas na Figura 8.10. Em a) tem-se a amostra PD, após a polarização potenciodinâmica até o potencial de 0,2 V vs $E_{(i = 0)}$. Em b), após polarização até a transpassivação. Pode-se observar um ataque muito severo sobre a camada para a amostra polarizada até a transpassivação, sendo que em alguns pontos houve corrosão da interface camada substrato. Nesta região a corrosão ocorreu de dentro para fora, indicando que o substrato é mais nobre do que a camada. As curvas potenciodinâmicas da amostra nitrocementada indicam correntes superiores aos valores encontrados, para o substrato, quando o potencial excede a 1 V (Figura 8.2 b)). Este fato confirma a formação de um filme de óxido sobre o substrato de natureza mais nobre, do que a camada de compostos obtida por nitrocementação. Outra hipótese é que o filme atue como barreira de forma mais eficiente (mais denso, menor condutividade). Para os materiais nitretados este fato não ocorreu. Apesar dos resultados de corrosão apresentados para os materiais nitrocementados serem melhores do que os obtidos para as demais atmosferas. Acredita-se que os possíveis carbonitreto e/ou carbeto presentes na camada prejudicam o seu desempenho frente ao ataque corrosivo.



(a)

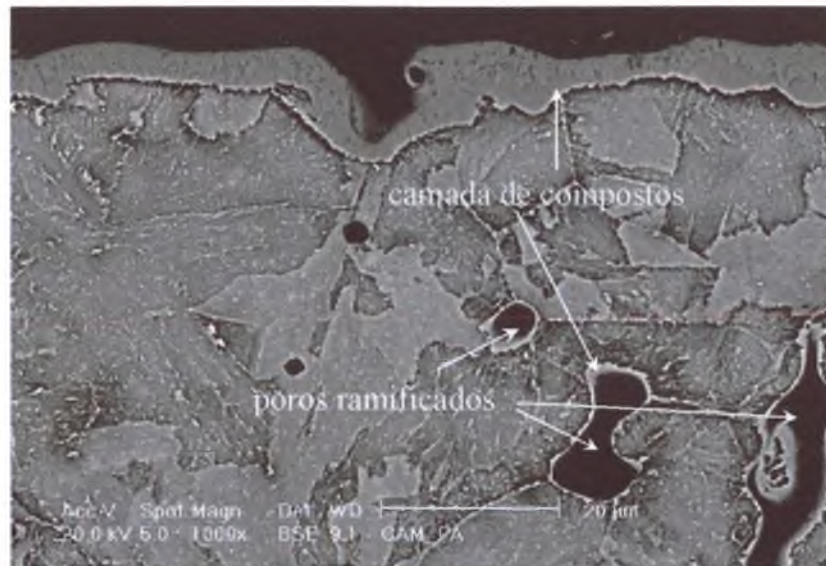


(b)

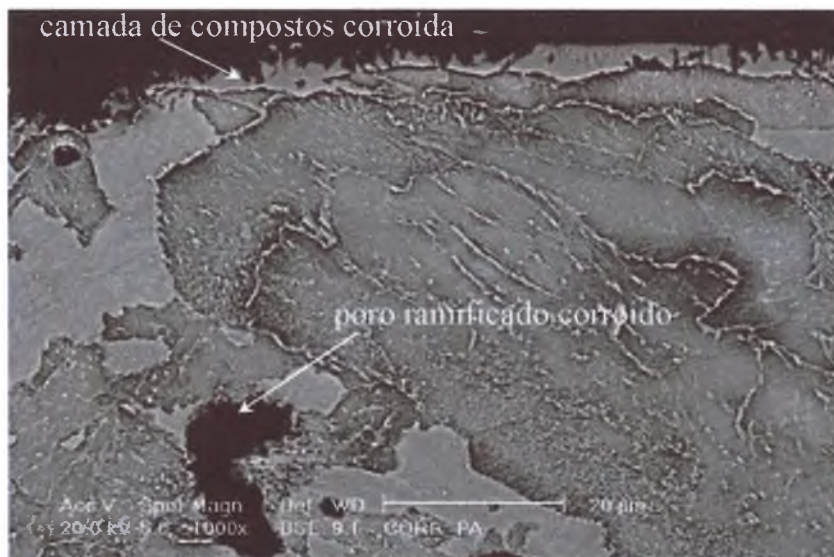


(c)

Figura 8.8 - Microestruturas das Amostras: a) Superfície WE, antes; b) Superfície WE, após ensaio de Polarização Potenciostática; c) Seção longitudinal WE após ensaio de Polarização Potenciostática.

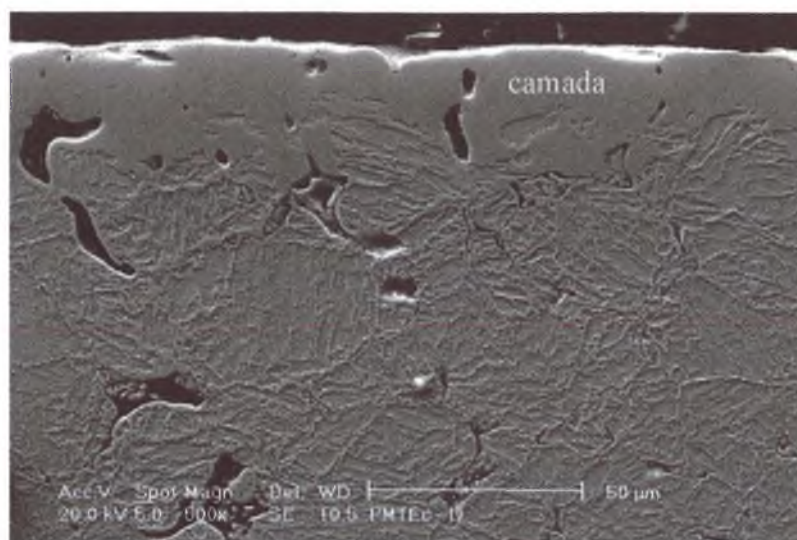


(a)

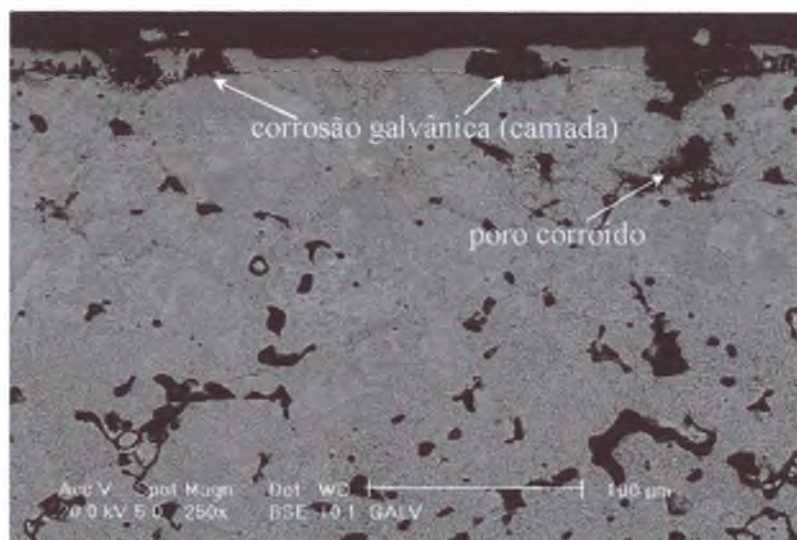


(b)

Figura 8.9 - Microestruturas das Amostras: a) PA, antes; b) PA, Após Ensaio de Polarização Potenciodinâmica.



(a)



(b)

Figura 8.10 - Microestruturas das Seções Longitudinais da Amostra PD:

a) Polarização até 0,2 V; b) Polarização até Transpassivação.

Capítulo 9:

CONCLUSÕES

Várias condições experimentais foram alteradas com o intuito de se conhecer o efeito de alguns dos parâmetros do processo de sinterização e de tratamento por plasma, na resistência à corrosão e em outras variáveis correlatas como: densidade, superfície real, espessura de camada e profundidade de endurecimento. As observações e conclusões são enumeradas abaixo.

9.1 - EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO POR PLASMA

1. A taxa de crescimento da camada branca diminui para tempos longos.

-
2. A profundidade de endurecimento é fortemente influenciada pela variável tempo (principalmente a baixa temperatura). Já em relação a espessura de camada branca seu efeito pode ser negligenciado, exceto para a atmosfera com metano.
 3. Com o aumento do tempo de tratamento aumenta-se a taxa de corrosão.

9.2 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO POR PLASMA

1. A espessura de camada é fortemente influenciada pela temperatura.
2. Em relação a profundidade de endurecimento, a variável temperatura só foi significativa para as atmosferas com metano.
3. Na atmosfera com 75% de nitrogênio, a quantidade relativa da fase γ' aumentou com a temperatura.

9.3 - EFEITO DA ATMOSFERA DE TRATAMENTO POR PLASMA

1. A atmosfera com metano é mais eficiente para aumentar a espessura de camada branca e a profundidade de endurecimento.
2. A adição de metano na atmosfera de tratamento por plasma aumenta a quantidade relativa da fase ϵ , na camada branca.
3. A redução do teor de nitrogênio na atmosfera aumenta a quantidade relativa da fase γ' , na camada branca.
4. Altos teores de hidrogênio na atmosfera facilitam o revestimento dos poros.

-
5. A atmosfera com metano é mais eficiente em revestir os poros, conseqüentemente apresenta maior eficiência na proteção contra a corrosão de materiais porosos.
 6. Todas as condições estudadas promoveram redução da corrente na região de dissolução anódica (ativa), conseqüentemente, o comportamento frente a corrosão melhora nesta faixa de potencial.
 7. Em potenciais elevados a camada branca falha nas regiões menos espessas, expondo o substrato. Em algumas amostras evidenciou-se corrosão no sentido interface substrato.
 8. A densidade de corrente dos materiais nitretados nas atmosferas dois e três (sem metano), cresceu como função do potencial aplicado na faixa entre $E_{(I=0)}$ até E_{trans} . O perfil destas curvas não permite delimitar as regiões ativa, passiva. O aumento da densidade de corrente como função do potencial aplicado, pode estar relacionado ao processo de transferência de massa.
 9. A região de passivação só aparece nos materiais tratados em atmosfera com metano.

9.4 - EFEITO DO NÚMERO DE RECOMPACTAÇÕES

1. O aumento do número de recompactações com o conseqüente aumento da densidade, diminuição do tamanho dos poros e da superfície específica das amostras é muito mais significativa em melhorar a resistência à corrosão do que todos os outros fenômenos.

2. O aumento do número de recompactações reduziu os valores de espessura da camada branca. Isto, provavelmente, deve-se à redução da superfície livre em contato com o plasma.
3. O aumento do número de recompactações aumentou a importância do coeficiente de difusão volumétrico, obtendo-se assim, maiores profundidades de endurecimento, para tempos mais longo e temperaturas mais altas.
4. Com o aumento do número de recompactações observou-se o surgimento da região de passivação nas curvas potenciodinâmicas. Quanto maior o número de recompactações menor foi o potencial e a corrente de passivação (E_{pass} , I_{pass}).
5. Comparado-se as taxas de corrosão para as amostras obtidas com diferentes numero de recompactações (0, 1 e 2), conclui-se que, a taxa de corrosão é maior para uma única recompactação. Isto pode estar relacionado com o fator de forma dos poros.

9.5 - EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO PORTADOR DE LIGA

1. Apesar do tamanho de partícula do portador de liga influenciar no tamanho médio dos poros, seu efeito não foi significativo nas variáveis espessura de camada branca, profundidade de endurecimento e taxa de corrosão.

REFERÊNCIAS

- [01] Thümmler, F., and Oberacker, R., *Introduction to Powder Metallurgy*, I. Jenkins and J. V. Wood, 1993.
- [02] Zapata, W. C., *Estado Atual da Metalurgia do Pó*, Metalurgia - ABM, Vol. 43, nº 361, Dez., 1987, pp 880 - 890.
- [03] Klein, A. N., *Metalurgia do Pó Apostila*, EMC, UFSC, Florianópolis.
- [04] White, D. G., *M/P in North America*, The international Journal of Powder Metallurgy, Vol. 32, No.3, 1996, pp 221-228.
- [05] *Injeção de Pós Metálicos*, Steel Inject LTDA, 1994.
- [06] Klar, E. and Samal, P. K., *Corrosion Tests and Standards; Application and Interpretation*, Chapter 59, ASTM Manual Series: MNL 20, pp 551-557.
- [07] Klar, E., and Samal, P. K., *Effect of Density and Sintering Variables on The Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 11, pp 03-17, 1995.

-
- [08] Mathiesen T., and Maahn E., *Effect of Pore Morphology on the Corrosion Behavior of Sintered 316L Stainless Steel*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 11, pp 45-55, 1995.
- [09] Klar, E., Svilar, M., Lall, C., and Tews, H., *Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Sintered in Commercial Furnaces*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 05, pp 411-425, 1995.
- [10] Klar, E., and Samal, P. K, *Optimization of Vacuum Sintering Parameters for Improved Corrosion Resistance of P/M Stainless Steels*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 07, pp 239-251, 1995.
- [11] Borges, P. C., Pereira, N. C., Franco, V. C., Klein A. N., *Electrochemical Evaluation Of Corrosion Resistance of Sintered And Ionitrided Iron*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 02, pp 61-67, 1994.
- [12] Sobral, A. V. C., Maliska, A. M., Muzart, J. L. R., Klein A. N., and Franco, C. V., *Evaluation of Corrosion Resistance of Sintred Fe 1,5% Si with diferent degres of Homogeneity*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 03, pp 11-57, 1995.
- [13] Pereira, N. C., Mittelstadt, F. G., Spinelli, A., Maliska, A. M., Muzart J. L. R., Klein, A. N., and Franco, V. C., *Electrochemical and Microstructural Studies of Sintred ans Sintered-Plasma Nitrided Steel Containing Different Alloying Elementes*, Journal of Material Science, Vol. 30 Number 19, pp 48174822, 1995.

-
- [14] Parente, A. C. B., Sobral, A. V. C., Klein A. N., Muzart, J. L. R., and Franco, C. V., *Electrochemical Behavior and Microstructural Characterization of Plasma Nitrided Layers on Sintered Steels Containing Mo and Ni*, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, Vol. 04, part 13, pp 167-176, 1996.
- [15] Sobral, A. V. C., Parente, A. C. B., Muzart, J. L. R., and Franco, C. *Influence of Si and Mo as alloy elements in the electrochemical corrosion of sintered iron-nitrided steel*, Surface and Coatings Technology, 92, pp 10-15, 1997.
- [16] Borges, P. C., Rocha, J., Martinelli, A. E., Muzart, J. L. R., Cabral, F., Klein, A. N. and Franco, C. V *Electrochemical Evaluation of Corrosion Resistance of Sintered and Ionitrided Iron*, PM²TEC' 97- Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Chicago, USA, July 03-08, 1997, in press.
- [17] 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 NACE Latin American Region Corrosion Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 9 - 13, Sept., 1996, em cd-rom, código LA 96090, com 10 páginas..
- [18] Borges, P. C., Martinelli, A. E., Muzart, J. L. R., Klein, A. N. and Franco, C. V "*Corrosion Behavior of Sintered Steel: Effect of Nitriding Temperature, Time and Addition of CH₄, in the Atmosphere*", First International Latin-American Conference on Powder Technology, Águas de Lindóia, SP., 10 - 12, Nov., 1997. in press.

-
- [19] Kühn-Arroyo, I., Maliska, A. M., Chimello Jr. O., Cattoni, V., *Aços Sinterizados de Elevada Resistência Nitretados por Plasma Parte I - Evolução da Superfície.*, 11^o CBECIMAT, Aguas de São Pedro-SP, pp 63-66, Dez., 1994.
- [20] 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 - AP, pp 389-408, Nov., 1995.
- [21] *Stainless Steel Powders for P/M Compacting*, SCM Metal Products, Inc., 1990.
- [22] Bocchini, G. F., *The Influence of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials*, The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 22, No. 3, 185-202, 1986.
- [23] Sotelo, G. C., *A Porosidade nas Propriedades Estáticas e na Fadiga do Ferro Sinterizado*, Tese de Soutorado, UFSC, Dez, 93.
- [24] Marcondes, P. V. P., *Caracterização Mecânico-Microestrutural de Liga Ferrosa Sinterizada em Baixa Temperatura*, Dissertação de Mestrado. UFSC. Dez. 1991
- [25] Bernadine, P. A. N., Marcondes, P. V. P., Klein, A. N., *Sinterização em Baixa Temperatura de Ligas Ferrosas Parte I: Critérios de Seleção de Aditivos*, Seminario Brasileiro de M/P, Outubro, pp 167-181, 1991.
- [26] Haynes, R., *Development of Sintered Low Alloy Steel*, *Powder Metallurgy*, Vol. 32, No. 2, 1989, pp 121-130.

-
- [27] James, B. A., *Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy*, Powder Metallurgy, Vol. 28, No. 3, pp 121-130, 1985
- [28] Klein, A. N., Klausmann, R., Oberacker, R., Thümmeler, F., *Relevance of Liquid Phases in Sintering of High Strength PM-Steels*, Proc. Powder Metallurgy Broup Meeting, Harrogate, October, 1984.
- [29] Klein, A. N., Oberacker, R., Thümmeler, F., *High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels Sinterability and Homogenization*, Powder Metallurgy International, Vol. 17, N^o. 2, pp 71-74, 1985.
- [30] German, R. M., *Phase Diagrams in Liquid Phase Sintering Treatments*, Journal of Metal, August, pp. 26-29, 1986
- [31] Huppmann, W. J., *Sintering to High Density*, The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, Vol. 21, No. 3, pp 183-191, 1985
- [32] Klein, A. N., Oberacker, R., Thümmeler, F., *Development of New High Strength Si- Mn-Alloyed Sintered Steels*, Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 15, No. 17, 1985
- [33] Danninger, H., *Sintering of Mo Alloyed M/P Structural Steels*, Powder Metallurgy International, Vol. 20, No. 4, pp 07-11, 1988
- [34] Danninger, H., *Pore Formation During Sintering of Fe-Cu and Its Effects on Mechanical Properties*, Powder Metallurgy International, Vol. 19, No. 19, pp 19-23, 1987
- [35] Fredel, M. C., *Comportamento de Alumínio Sinterizado: Tecnologia de Fabricação e Caracterização Mecânico - Microestrutural*, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1990.

-
- [36] Reed-Hill, R. E., *Princípios de Metalurgia Física*, Guanabara Dois, 2ª Edição, 1982.
- [37] Zampronio, M. A., *Revestimentos Superficiais em aço para limitar a contaminação por hidrogênio*, Tese de Doutorado, Coppe, UFRJ, dezembro, 1995.
- [38] Callow, L. M., Richardson, J. A., and Dawson, J. L., *Corrosion Monitoring using Polarisation Resistance Measurements I. Techniques and correlations*, Br. Corros. J., V. 11, N. 3, pp123-131, 1976.
- [39] Stern, M., and Geary, A. L., *Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*, Journal of the Electrochemical Society, V. 104, N. 1, pp56-63, 1957.
- [40] *Corrosion Handbook*, New York, John Wiley, 1948.
- [41] Evans, U. R., *Corrosion and Oxidation of Metals*. London, Edward Arnold, 1968.
- [42] Swalin, R. A., *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, Inc. 1962
- [43] Ramanathan, L.V., *Corrosão e seu Controle*, Hemus editora Ltda,
- [44] Mcbreen, J., Genshaw, M. A., *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Crecking*, Fosty, A. J., Van Rooyan, D., Houston, National Association of Corrosion Engineers, 51, 1968.
- [45] Cecchni, M. A. G., *Meios Corrosivos Conferência Especial*, II Simpósio Sul-Americano de Corrosão Metálica, pp 317-327.
- [46] Hudson, J. C., *Werkstoffe u. Korrosion*, 15, 1964, pp 363. (citado em [45]).

-
- [47] Shreir, L. L., *Corrosion*, Volume 01, George Newnes Limited, London, 1963.
(citado em [45]).
- [48] Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.
- [49] Fontana, M. G., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 2nd ed, p 379, 1984.
- [50] Evans, U. R., *An Introduction to Metallic Corrosion*, Arnold. London, 1981, p. 36, (citado em [48]).
- [51] Gentil, V., *Corrosão*, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 3ª edição, Rio de Janeiro - RJ, 1996.
- [52] Chen, J. F., Bogaerts, W. F., *The Physical Meaning of Noise Resistance*, *Corrosion Science*, V. 37, N° 11, pp 1839-1842, 1995.
- [53] Hladky, K., Dawson, J. L., *The Measurement of Corrosion Using Electrochemical 1/f Noise*, *Corrosion Science*, V. 22, N. 3, pp 231-237, 1982.
- [54] Borges, P. C., *Rp, Material QD, Solução HNO₃, 0,32M*, LABMAT, LEC, UFSC,
- [55] Borges, P. C., *TAFEL, Material QD, Solução HNO₃, 0,32M*, LABMAT, LEC, UFSC,
- [56] Simpson T. C. and Townsend H. E., *Corrosion Tests and Standards; Application and Interpretation*, Chapter 55, ASTM Manual Series: MNL 20, pp 513-524,
- [57] Ibendorf, K., and Schröter W., *Electrochemical Properties of Nitrided Ferrous Materials*, *Surface Engineering*, Vol. 4, N° 4, pp 327-334, 1988.

-
- [58] Lu, Y. C., Luo, J. L., and Ives, M. B., Effect of Nitriding on the Anodic Behavior of Iron and Its Significance in Pitting Corrosion of Iron-Based Alloys, *Corrosion*, vol. 47, No. 11, pp 835-839, 1991.,
- [59] Shih, H. C., and Chyou, S. D., Experimental Potential-PH Diagrams for Untreated and Plasma-Nitrided Alloys Steel in Chloride Solutions, *Proceedings of EVALMAT*, pp 391-399, 1989.
- [60] Chyou, S. D., and Shih, H. C., Structure and Electrochemical Properties of Plasma-nitrided Low Alloy Steel, *Material Science and Engineering*, A129, pp 109-117, 1990.
- [61] Brusamarello, V., *Estudo de Ruído Eletroquímico Produzido por Eletrodos Livres sob Condições Estáticas e Dinâmicas de Fluxo*, Exame de Qualificação, CPCEM, UFSC, Agosto, 1997.
- [62] Angelini, E., Benedetti, B., Zucchi, F., *Corrosion in aqueous solution of nitrided steels with superficial layers mainly constituted by ϵ phase*, *La Metallurgia Italiana*, N. 11, 499-505, 1984.
- [63] Jurcik-Rajman M., and Veprek, S., *Corrosion Passivation of Plasma Nitrided Iron*, *Surface Science* 189/190, pp 221-225, 1987.
- [64] Brusic, V., Frankel, G. S., Rush, B. M., Schrott, A. G., Jahnes, C., Russak, M. A., and Petersen, T., *Corrosion and Passivation of Fe and FeN Films*, *J. Electrochem. Soc.*, V. 139, N. 6, pp 1530-1535, 1992.
- [65] Chyou, S. D., and Shih, H. C., *The Effect of Nitrogen on the Corrosion of Plasma-Nitrided 4140 Steel*, *Corrosion*, V. 47, N. 1, pp 31-34, 1991.

-
- [66] Marcos, M. S. P. and Franco, C. V., *Synthesis, Properties and Electroactive Film of Ruthenium (II) Complexes with Pyridine Derivative Ligant: trans-[RuCl₂(pmp)₄]*.
- [67] Franco, C. V., Becchi, D., Fontana, L. C., Bilac, S. A., Martinelli, A. E., and Muzart, J. L. R., *Microstructural and electrochemical characterization of Ti films deposited on steel substrates by magnetron sputtering*, Surface Treatment, Editors: M. H. Aliabadi, C. A. Brebbia, pp147156, 1997.
- [68] Edenhofer, B., *Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Parte 1*, Heat Treatment of Metals, 1974, pp 23-28
- [69] Lampman, S., *Introduction to Surface Hardening of Steels*, pp. 259-267.
- [70] Rickerby, D. S., and Matthews, A., *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*, Chapman and Hall, 1991.
- [71] Steen, W. M., *Laser Material Processing*, Springer - Verlag London Limited, 1996.
- [72] Chardin, H., Grillon, F., Jeandin, M. and Frainais, M., *Superficial Densification of P/M Parts Using Ultrasonic Shot-Peening*, The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 32, No.2, 1996, pp 245-254.
- [73] Binder, R., Muzart, J. L. R., Martins, S. T., Odainai, M., *Resistência ao Desgaste de Aços Sinterizados por Plasma*, ABM - IV Siminário de Metalurgia do Pó, São Paulo - SP, nov., 1995, pp 301-312.
- [74] Karlsoon, B., Bertilsson, L., *Dinamic Properties of Phosphorus-Alloyed Sintered Steel*, MPR, April, 1987, pp 271-275.

-
- [75] Borges, P. C., Snoijer, B., Cabral, F., Muzart, J. L. R., Klein, A. N., *Efeito da Nitretação por Plasma no Limite de Resistência a Fadiga de duas Ligas Sinterizadas*, ABM - IV Siminário de Metalurgia do Pó, São Paulo - SP, nov., 1995, pp 389-408.
- [76] Flis, J., Mankowski, J., and Rolinski, E., *Corrosion Behaviour of Stainless Steels After Plasma and Ammonia Nitriding*, Surface Engineering, V. 5, No.2, pp 151-157, 1989.
- [77] Mittelstädt, F. G., and Franco, C. V., *Plasma surface treatment of AISI 4140 steel for improved corrosion resistance*, Journal of Materials Science, V. 31, pp 431-435, 1995.
- [78] Edenhofer, B., *Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding - Part 2*, Heat Treatment of Metal, 2:59-67, 1974.
- [79] Michael, B. B., & Floe, C. F., *Case Hardening of Steel by Nitriding*, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, pp 125-143, Ohio, 1977.]
- [80] Rembges, W., *Plasmanitriding of PM Parts*, MPR, novembro, pp 755-758, 1988.
- [81] Tosiç, M.M., and Terziç, I., *Plasma Nitriding of Powder Metal Steel*, Vol. 40, No. 1, pp 131-134, 1990
- [82] Bas, J. A., and Molins, C., *Nitriding Applied to P/M Parts*, PM 86, Part 1, pp 365-368, 1986
- [83] Rie, K. T., Lampe, Th., Eisenberg, St., *Surface Treatment of PM-Material by Plasma Nitrocarburizing*, PM 86, Part 1, pp 361-364, 1986

-
- [84] Bocchini, G. F., Molizari, A., and Tesi, B., *Ion Nitriding of Sintered Steels - Present Situation and Perspectives*, MPR, Nov., pp 772-778, 1990.
- [85] Da Silva Sobrinho. A. S., *Estudo por espectroscopia Mössbauer e Ótica da Formação de Camadas de Nitretos de Ferro em Pós Descarga*, Dissertação Submetida a UFSC para a Obtenção do Título de Mestre em Ciências, março, 1994.
- [86] Mridha, S., Jack, D. H., *Characterization of Nitreded 3% Chromium Steel*, Metal Science, Vol. 16, Aug., pp 398-404, 1982.
- [87] Metin, E. and Inal, O. T., *Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding*, Journal Of Material Science, Vol. 22 pp 2783-2788, 1987.
- [88] Chandler, H. E., *Heat Treating/Processing Technology in 1990*, Metal Progress, Sept., pp. 59-70, 1984.
- [89] Maliska, A. M., *Influencia de Elementos de Liga e do Oxigenio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados*, Tese Submetida a UFSC para a Obtenção do Título de Doutor em Eng. Mecânica, Outubro, 1995.
- [90] Wriedt, H. A., Gokcen, N. A., and Nafziger, R. H., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1987, pp 1729.
- [91] Mastorakis, A., These de Doctarat, Lille, 1992. (citado em [24 argemiro])
- [92] Jack, K. H., *The Iron-Nitrogen System: The Cristal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides*, Acta Cyst., 5, 1952, PP 404-411.
- [93] Jack, K. H., *Binary and ternary interstitial alloys I. The Iron-Nitrogen System: The Structures of Fe_4N and Fe_2N* , Acta.Cyst., 195, 1948, pp 34-40.

-
- [94] Naumann, V. F. K., und Düsseldorf, G. L., *Beitrag zum System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff*, 36, Jahrgang, Heft 9, September, 1965, pp 677-682
- [95] Rusev, R. D., *Phase Equilibria in the Iron-Nitrogen-Carbon System*, Plenum Publishing Corporation, pp. 435-439, 1991
- [96] Somers, M. A. J., Mittemeier, E. J., *Formation and growth of Compound Layer on Nitrocarburizing Iron: Kinetics and Microstructural Evolution*, *Surface Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 123-137, 1987.
- [97] Hansen, M., and Anderko, K., *Constitution of Binary Alloys*, New York, McGraw-Hill, 1958.
- [98] Fry, A., *Kruppsehe*, Mh. 4, 1923, s. 137/51. (citado em [32])
- [99] Rosso, M., Scavino, G., and Ubertalli, G., *Nitrocarburizing Ferrous PM Materials at Low Temperatures*, MPR, Jan., pp 42-47, 1992.
- [100] Kovacs, W., Russel, W., *An Introduction to Ion Nitriding. What is it? Where is used?*, International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, pp. 186-187, 1977.
- [101] Fontana, L. C., *Nitreção Iônica em Aço Baixo Carbono*, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, Fevereiro, 1991.
- [102] Karamis, M. B., *Some Effects of the Plasma Nitriding Process on Layer Properties*, *Thin Solid Films*, 217, pp. 38-47, 1992.
- [103] Edenhofer, B., *Production Ionitriding*, *Metal Progress*, March, pp. 38-42, 1976.

-
- [104] Inal, O. T., and Ozbaysal, K., *Mechanism of Iron Nitriding in Cr, Al and Cr + Al, Containing 1040 Steel*, International conference on Ion Nitriding, Clefelend, Ohio, Usa, Sept., 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pp 31-36, 1987.
- [105] Lightfoot, B. J., and Jack D. H., *Kinetics of Nitriding with, and Without White-Layer Formation*, Source Book on Nitriding, American Society for Metal, Ohio, 1977, pp. 248-254.
- [106] Inal, O. T., Robino, C. V., *Structural Characterization of Some Ion- Nitrided Steels*, Thin Solid Films, 95, pp. 195,207, 1982.
- [107] Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [108] Cullity, B. C., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2^a Ed., 1978.
- [109] Borges, P. C., Polarização Potenciodinâmica, Material W, Solução HNO₃, 0,32 M, LABMAT, LEC, UFSC.
- [110] Sobral, A. V. C., *Caracterização Eletroquímica e Metalográfica de Aços Sinterizados e Nitretados*, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, Março, 1996.
- [111] Mittelstadt, F. G., *Avaliação Eletroquímica da Resistência a Corrosão em Amostras de Aço ABNT 4140 Nitretados por Plasma*, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, Dez., 1995.

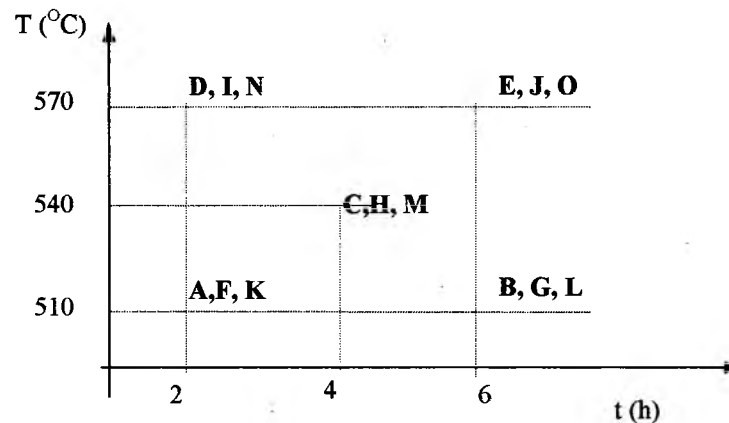
-
- [112] Parente, A. C. B., *Comportamento Eletroquímico e Caracterização Microestrutural dos Aços Sinterizados e Nitretados por Plasma Contendo Mo e Ni*, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, Fev., 1997.
- [113] Li, S., Manory, R. R., Hensler, J. H., *Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburized non-lalloed steel*, *Surface and Coatings Technology*, 71, 1995, pp 112-120.

Código de Identificação das Amostras

O primeiro dígito identifica a condição de sinterização :

- **R** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$;
- **S** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $45 < x < 63 \mu\text{m}$;
- **T** sem recompactação e tamanho de partícula de portador $63 < x < 75 \mu\text{m}$;
- **P** recompactado a 600 MPa e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$;
- **W** recompactado duas vezes a 600 MPa e tamanho de partícula de portador $x < 45 \mu\text{m}$;

O segundo dígito identifica a condição de tratamento por plasma, e o terceiro dígito identifica o número de repetição.



Condições de Tratamento por Plasma: Tempo, Temperatura e Atmosfera, **Condições:** A a E - atmosfera 75% N_2 - 23.75% H_2 - 1.25% CH_4 (atm 1); F a J - atmosfera 75% N_2 - 25% H_2 (atm 2); K a O - atmosfera 25% N_2 - 75% H_2 (atm 3).

Exemplo \Rightarrow **PD3**

Terceira repetição do material sinterizado com uma recompactação e tamanho de partícula de portador menor que $45 \mu\text{m}$ e tratado por plasma, na atmosfera 1 por 2 horas a 570°C .