

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E
METALOGRÁFICA DE AÇOS
SINTERIZADOS E NITRETADOS

ANA VLÁDIA CABRAL SOBRAL

Dissertação Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de Mestre em Química

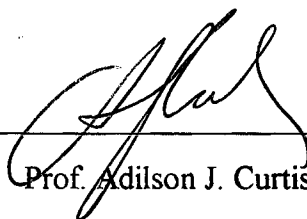
FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1996

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E
METALOGRAFICA DE AÇOS SINTERIZADOS E
NITRETADOS

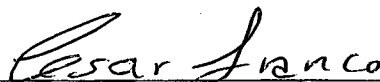
ANA VLÁDIA CABRAL SOBRAL

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Química**.

Especialidade em Química Inorgânica, e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.



Prof. Adilson J. Curtis, Dr.
(Coordenador do Curso)



Prof. César Vitorio Franco, PhD
(Orientador)

Banca Examinadora:



Prof. César Vitorio Franco, PhD.



Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.



Prof. Joel Louis René Muzart, Dr.

“Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes proezas da história foram conquistas do que parecia impossível.”

Charlie Chaplin

Aos meus pais, Sobral e Valdineusa, razão maior da minha vida, pelo grande amor e apoio em todas as horas.

As minhas irmãs Cíntia e Karine e ao meu irmão André, pelo carinho, amizade e dedicação.

A minha querida Tia Valneide pela ajuda e força compartilhados em todos os momentos.

Acredito na verdade básica de todas as religiões do mundo. Acredito que todas são dádivas de Deus.

A todos aqueles, que sonham e buscam incansavelmente um mundo cheio de amor, paz e justiça.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. César V. Franco, pela paciência, dedicação e perseverança com que me acompanhou como orientador e pelo apoio incondicional ao meu crescimento profissional.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro e situacional, proporcionando meios para que a minha evolução profissional prosseguisse de forma plena e crescente.

Aos professores Joel L. R. Muzart e Aloísio N. Klein do Laboratório de Materiais (LABMAT) do Depto. de Engenharia Mecânica da UFSC pelos valiosos comentários e sugestões apresentados ao presente trabalho.

A Ana Maria Maliska do LABMAT pelo permanente acompanhamento conferidos à esta dissertação. E aos amigos Adriano Moreno, Giovanni Tosi e Paulo César Borges pelos trabalhos prestados e pela amizade.

A todos os funcionários e colegas do Laboratório de Materiais (Depto. de Engenharia Mecânica), e do Depto. de Química pelo apoio conferido durante todo o período de vínculo a esta instituição.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), em especial Ana Cristina Boblitz e Marcos de Paula Marques (Bocão) que compartilharam comigo nesses dois anos de muito estudo e trabalho, cultivando uma amizade sincera que o tempo amadureceu.

A Ana Augusta pela amizade sincera e pelo grande apoio em todos os momentos.

A toda a minha família pelos dois anos de saudade e a todos os amigos de Florianópolis que ajudaram a preencher este vazio.

A Karina, Tia Dulce e toda sua família pelo incentivo em todos os momentos, amizade e confiança, contribuindo de forma especial na minha vida pessoal e profissional.

A minha prima Mônica e ao meu amigo Aníbal Arruda Filho, que apesar da distância sempre me apoiaram.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E TABELAS	x
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv

CAPÍTULO 1

<i>INTRODUÇÃO</i>	1
1.1 - GERAL	1
1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS	2
1.3 - PLANEJAMENTO DA DISSERTAÇÃO	7

CAPÍTULO 2

<i>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</i>	9
2.1 - PROCESSOS DE CORROSÃO	10
2.1.1-COMPORTAMENTO DE UM METAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	10
2.1.2 - EQUAÇÃO DE NERNST	12
2.1.3 - POTENCIAIS DOS ELETRODOS	13
2.1.4 - PILHAS ELETROQUÍMICAS	15
2.1.5 - HETEROGENEIDADES RESPONSÁVEIS PELA CORROSÃO ELETROQUÍMICA	18
2.2 - FORMAS DE CORROSÃO	19
2.2.1 - CORROSÃO UNIFORME	19
2.2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	19
2.2.2.1 - CORROSÃO INTERGRANULAR	22
2.2.2.2 - CORROSÃO POR PITE	22
2.2.2.3 - CORROSÃO GALVÂNICA	26
2.3 - ENSAIOS DE CORROSÃO, MECANISMOS E TAXA DE CORROSÃO	27

2.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	30
2.4.1 - ENSAIOS DE E_{corr} vs. TEMPO	30
2.4.2 - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS	30
2.4.3 - POLARIZAÇÃO CÍCLICA	32
2.4.4- TRAÇADO GRÁFICO DE TAFEL	32
2.5 - IMPORTÂNCIA E APLICAÇÕES DOS AÇOS SINTERIZADOS	33
2.5.1- SELEÇÃO DOS SISTEMAS DE LIGA	34
2.5.2- OBTENÇÃO DOS AÇOS SINTERIZADOS	35
2.5.3 - SINTERIZAÇÃO	36
2.5.4- HOMOGENEIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS	37
2.6 - FUNDAMENTOS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA	38
2.6.1 - NITRETAÇÃO GASOSA	38
2.6.2 - NITRETAÇÃO LÍQUIDA OU BANHO DE SAL	39
2.6.3 - NITRETAÇÃO IÔNICA OU POR PLASMA	39

CAPÍTULO 3

<i>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</i>	45
3.1 - MATÉRIA PRIMA E REAGENTES UTILIZADOS	45
3.2 - MISTURA DE PÓS	45
3.3 -PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
3.4 - SINTERIZAÇÃO	46
3.5 - CORTE E POLIMENTO DAS AMOSTRAS	48
3.6 - NITRETAÇÃO	48
3.6.1 - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO	48

3.6.2 - PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	50
3.6.3 - LIMPEZA DO REATOR	50
3.6.4 - PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO	50
3.7 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.7.1 - ANÁLISE METALOGRAFICA	51
3.7.2 - ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	52
3.8 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	52
3.8.3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA	52
3.8.2 - SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	53
3.8.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	53
3.8.4- PARÂMETROS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	54

CAPÍTULO 4

<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	56
4.1 - INTRODUÇÃO	
4.2 - MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS	56 62
4.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	
4.3.1 - ESTUDOS EM 1.25 M KNO ₃ DA LIGA Fe-1.5%Si SINTERIZADA 2.0h e SINTERIZADA 2.0h/NITRETADA 2.0h	62
4.3.1.1 - CORROSÃO UNIFORME	62
- Ecorr vs Tempo	64
- Ensaio potenciodinâmico	65
- Resultados de Tafel	
4.3.1.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	65
- Ensaio de Polarização cíclica	

4.3.2 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-puro SINTERIZADA 1.0h e SINTERIZADA 1.0h/NITRETADA 2.0h	67
4.3.2.1 - CORROSÃO UNIFORME	67
- E _{corr} vs. Tempo	67
- Ensaio potenciodinâmico	67
- Resultados de Tafel	68
4.3.2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	69
- Ensaio de Polarização Cíclica	69
4.3.3 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-1.5%Si SINTERIZADA 10 min. e SINTERIZADA 10 min./NITRETADA 2.0h.	70
4.3.3.1 - CORROSÃO UNIFORME	70
- E _{corr} vs. Tempo	70
- Ensaio potenciodinâmico	71
- Resultados de Tafel	73
4.3.3.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	
- Ensaio de Polarização Cíclica	73
4.3.4- ESTUDO EM 1.25M KNO₃ DA LIGA Fe-1.5%Mo SINTERIZADA 2.0h e SINTERIZADA 2.0h/NITRETADA 2.0h	75
4.3.4.1 - CORROSÃO UNIFORME	75
- E _{corr} vs. Tempo	75
- Ensaio potenciodinâmico	76
- Resultados de Tafel	77
4.3.4.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	77
- Ensaio de Polarização Cíclica	77

4.3.5 - ESTUDO EM 1.25M KNO₃ DA LIGA Fe-3%Ni SINTERIZADA 2.0h e SINTERIZADA 2.0h/NITRETADA 2.0	79
4.3.5.1 - CORROSÃO UNIFORME	79
- E _{corr} vs. Tempo	79
- Ensaio potenciodinâmico	80
- Resultados de Tafel	81
4.3.5.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	82
- Ensaio de Polarização Cíclica	82
4.3.6 - ESTUDOS EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-10%Mo SINTERIZADA 2.0h e SINTERIZADA 2.0h/NITRETADA 2.0h	84
4.3.6.1 - CORROSÃO UNIFORME	
- E _{corr} vs Tempo	84
- Ensaio potenciodinâmico	85
- Resultados de Tafel	86
4.3.6.2 - CORROSÃO LOCALIZADA	87
- Ensaio de Polarização Cíclica	87
4.4 - MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E SINTERIZADAS/NITRETADAS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS	88
 <u>CAPÍTULO 5</u>	
 CONCLUSÕES	93
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

<i>Figura 2.1.1 - Comportamento do ferro em solução eletrolítica</i>	10
<i>Figura 2.1.2- Esquema de uma dupla camada em estado de equilíbrio dinâmico</i>	11
<i>Figura 2.1.3 - Corrosão por aeração diferencial causada pela imersão parcial de um metal</i>	17
<i>Figura 2.2.1 - Superfície de um aço coberta com uma película descontínua de Fe_3O_4</i>	21
<i>Figura 2.2.2 - Esquema do processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pite</i>	24
<i>Figura 2.4.2.1 - Ensaio potenciodinâmico ilustrativo</i>	31
<i>Figura 2.6.1 - Característica corrente-tensão de uma descarga</i>	40
<i>Figura 2.6.2 - Regiões de uma descarga anormal (A) em função da distribuição do potencial (B)</i>	42
<i>Figura 2.6.3 - Ilustração da camada nitretada</i>	44
<i>Figura 3.4.1 - Forno tubular de resistências elétricas para sinterização</i>	47
<i>Figura 3.6.1 - Reator de plasma para nitretação) e ilustração de uma descarga elétrica</i>	49
<i>Figura 3.8.1.1 - Sistema de três eletrodos</i>	53
<i>Figura 3.8.3.1 - Potenciostato/Galvanostato da EG & G PAR modelo 273A</i>	54
<i>Figura 4.2.1-Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-puro a-) sinterizada 1.0h e b-) sinterizada 1.0h/nitretada 2.0h</i>	57
<i>Figura 4.2.2 - Microscopia ótica da liga Fe-puro sinterizada 1.0h/nitretada 2.0h</i>	57
<i>Figura 4.2.3 - Microscopia ótica da liga Fe-1.5%Si a-) sinterizada 2.0h e b-) sinterizada 2.0h/nitretada 2.0h</i>	58
<i>Figura 4.2.4 -Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si sinterizada 2.0h/nitretada 2.0h</i>	58
<i>Figura 4.2.5 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si sinterizada 10 min. a-) com muitos poros e b-) partículas de óxido na superfície.</i>	59
<i>Figura 4.2.5 -Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si sinterizada</i>	

10 min a-) com muitos poros e b-) partículas de óxido na superfície.	59
Figura 4.2.6 - Análise de energia dispersiva de raio-X (EDX) comprovando a presença de óxido da liga Fe-1.5%Si sinterizada 10 min./nitretada 2.0h	59
Figura 4.2.7 - Microscopia eletrônica da Fe-1.5% sinterizada 10 min.	60
Figura 4.2.8 - Microscopia ótica da amostra Fe-1.5%Si sinterizada 10 min.	60
Figura 4.2.9 - Microscopia eletrônica da liga Fe-1.5% Mo sint. 2.0 h/nitr.2.0h	61
Figura 4.2.10 - Microestrutura da liga Fe-10% Mo sinterizada 2.0h./nitr.2.0h com pouca precipitação de nitretos	62
Figura 4.3.1 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25 M KNO_3 para o Fe-1.5%Si sint.2.0h.	63
Figura 4.3.2 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25M KNO_3 para o Fe-1.5%Si sint.20h/nitr.2.0h	63
Figura 4.3.3 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-1.5%Si a-) sint.2.0h. e b-) sint.2.0h/nitr.2.0h	64
Figura 4.3.4 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si sint.2.0h	66
Figura 4.3.5 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si sint.2.0h./nitr.2.0h	66
Figura 4.3.6 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-puro a-) sint.1.0 h. e b-) sint.1.0h/nitr.2.0h	68
Figura 4.3.7 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-puro sint.1.0h	70
Figura 4.3.8 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25M KNO_3 para o Fe-1.5%Si sint.10min./nitr.2.0h	71
Figura 4.3.9 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-1.5%Si a-) sint.10min. e b-) sint.10 min./nitr.2.0h	72
Figura 4.3.10 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si	

<i>sint. 10 min.</i>	74
<i>Figura 4.3.11 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25M KNO_3 para o Fe-1.5% Mo sint. 2.0h./nitr. 2.0h</i>	75
<i>Figura 4.3.12 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-1.5%Mo a-)sint. 2.0h. e b-) sint. 2.0h./nitr. 2.0h</i>	76
<i>Figura 4.3.13 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Mo sint. 2.0h</i>	78
<i>Figura 4.3.14 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Mo sint. 2.0h/nitr. 2.0h</i>	79
<i>Figura 4.3.15 - Ensaio potenciodinâmico em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-3%Ni sinterizada 2.0h</i>	80
<i>Figura 4.3.16 - Ensaio potenciodinâmico em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-3%Ni sint. 2.0h/nitr. 2.0h</i>	81
<i>Figura 4.3.17 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% da liga Fe-3%Ni sint. 2.0h</i>	83
<i>Figura 4.3.18 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-3%Ni sint. 2.0h/nitr. 2.0h</i>	84
<i>Figura 4.3.19 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25 M KNO_3 para o Fe-10% Mo sint. 2.0h</i>	85
<i>Figura 4.3.20 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-10%Mo a-) sint. 2.0h e b-) sint. 2.0h/nitr. 2.0h</i>	86
<i>Figura 4.3.21 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-10%Mo sint. 2.0h</i>	88
<i>Figura 4.4.1 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-puro submetida a ensaio de corrosão a-) sinterizada 1.0h e b-) sint. 1.0h/nitr. 2.</i>	89
<i>Figura 4.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si corroidas a-) sinterizada 10 min. e b-) sint. 10min./nitr. 2.0h</i>	89
<i>Figura 4.4.3 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si corroidas a-) sinterizada 2.0h e b-) sint. 2.0h/nitr. 2.0h</i>	90
<i>Figura 4.4.4 -Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Mo com</i>	

<i>superfície corroída a-) sinterizada 2.0h e b-) sint.2.0h/nitr.2.0h</i>	90
<i>Figura 4.4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-3%Ni corroída a-) sinterizada 2.0h e b-) sint.2.0h/nitr.2.0h</i>	91
<i>Figura 4.4.6 -Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si da liga sinterizada 2.0h ilustrando o ataque com a-) 1.25M KNO₃ e b-) 3% NaCl</i>	92
<i>Tabela 3.1.1 - Composições dos pós utilizados em % em peso</i>	45
<i>Tabela 3.2.1 - Diâmetro e altura das ligas</i>	46
<i>Tabela 3.4.1 - Composições das ligas e parâmetros de sinterização</i>	47
<i>Tabela 4.3.1 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Si sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h</i>	65
<i>Tabela 4.3.2 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-puro sint.1.0h e sint.1.0h/nitr.2.0h</i>	69
<i>Tabela 4.3.3 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Si sint.10 min. e sint.10min/nitr.2.0h</i>	73
<i>Tabela 4.3.4 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Mo sint.2.0h e sint.2.0h./nitr.2.0h</i>	77
<i>Tabela 4.3.5 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-3%Ni sint.2.0h e sint.2.0h./nitr.2.0h</i>	82
<i>Tabela 4.3.6 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-10%Mo sint.2.0h e sint.2.0h./nitr.2.0h</i>	87

RESUMO

A fabricação de produtos via metalurgia do pó (M/P) está sendo amplamente empregada na indústria. Para aumentar a resistência à corrosão destes produtos, foi empregada a nitretação por plasma (ou iônica). Neste trabalho, foram produzidas ligas na forma binária e elementar por metalurgia do pó (MP), as quais foram sinterizadas e nitretadas por plasma. O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento destas ligas sinterizadas e sinterizadas/nitretadas frente à corrosão. As ligas utilizadas foram Ferro-puro (Fe-puro), Ferro-1.5%Silício (Fe-1.5% Si sinterizadas em diferentes tempos de sinterização), Ferro-1.5%Molibdênio, Ferro-10%Molibdênio, Ferro-3%Níquel. Foram sinterizadas ligas binárias de Fe-1.5% Si em diferentes tempos (10 min e 2.0 h). O Fe-1.5%Mo, Fe-10%Mo e Fe-3%Ni foram sinterizadas durante 2.0h a uma temperatura de 1250°C em atmosfera de hidrogênio ultrapuro. O Ferro-puro foi sinterizado durante 1.0 h a uma temperatura de 1150°C em atmosfera de hidrogênio pré-purificada. A nitretação por plasma das ligas foi realizada a uma temperatura de 540°C, em um mistura gasosa de 75%N₂/25%H₂ durante 2.0h.

A microestrutura das ligas sinterizadas e camada nitretada, bem como sua evolução em função das diferentes composições das ligas empregadas, e os diferentes tempos de sinterização para o silício foram analisadas por Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.). As formas de corrosão presentes, a topologia, textura da superfície e espessura da camada foram igualmente analisadas por MEV. As ligas sinterizadas e sinterizadas/nitretadas foram submetidas a ensaios de corrosão eletroquímica em solução KNO₃ 1.25M e NaCl 3% com o objetivo de avaliar o comportamento das mesmas frente à corrosão. Os ensaios eletroquímicos empregados foram: E_{corr} vs. Tempo, Potenciodinâmico Polarização Cíclica, Tafel Anódico e Catódico e também foram efetuados cálculos da taxa de corrosão. Entre as amostras de mesma liga sinterizada e sinterizada/nitretada não ocorreu diferença nos ensaios potenciodinâmicos. Para os ensaios de Polarização cíclica nas ligas estudadas, tanto para o sinterizado e sinterizado/nitretado, não houve a formação do laço de histerese e consequentemente não há formação de pites.

ABSTRACT

The obtention of products through powder metallurgy (P/M) has been employed in industry due to the sintering process allowing for the fabrication of components with close dimensional tolerances at lower production cost. The electrochemical corrosion of plasma nitrided sintered steels has been studied in the present work, with emphasis on the individual influence of each element. The alloys sintered and sintered/nitrided were iron-pure (Fe-pure), Iron-1.5%silicon (Fe-1.5%Si sintered in different times), Iron-10%Molibdenium (Fe-10%Mo), Iron-1.5%Molibdenium (Fe-1.5%Mo), Iron-3%Nickel (Fe-3%Ni). The alloys were sintered in binary form of Fe-1.5%Si at different sintering times (10 min. and 2.0h), Fe-1.5%Mo, Fe-10%Mo and Fe-3.0%Ni at sintered temperature of 1250°C, during 2.0 hours at ultra pure hydrogen atmosphere. The pure-iron was sintered at temperature of 1150°C, during 1.0h at prepurificated hydrogen atmosphere. Plasma nitriding was performed in a laboratory reactor. The temperature was controlled by a chromel-alumel thermocouple inserted in the sample. The specimens were treated under the following conditions: temperature, 540°C; pressure, 3 torr; time, 2.0h; voltage, 420 V; gas mixture, 75%N₂/25%H₂.

The microstructure and the thickness of the nitrided layers were examined by standard optical metallographical techniques and scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy (EDAX). To examine the samples morphology, the anodic polarised tested specimens were submitted to ultrasonic cleaning in petroleum ether, dried, stored under vacuum in a desiccator and observed in a SEM. The EDAX technology was applied to evaluate the elemental composition.

The samples sintered and sintered/nitrided were submitted for corrosion tests in 3% NaCl and 1.25M KNO₃ solutions. The samples were placed in a holder specially designed for electrochemical corrosion tests employed in this laboratory. The tests of corrosion, E_{corr} vs. time, Potentiodynamic anodic tests were performed in 1.25M KNO₃ solution at scan rate of 0.8mV/s while a scan rate of 0.3 mV/s were employed for polarization cyclic in solution of 3% NaCl, Tafel anodic and cathodic were employed to estimate the corrosion rate. The behavior of the corroded samples were analysed through SEM.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - GERAL

A corrosão é um problema muito antigo que atinge toda a sociedade, desde a indústria química, petrolífera, naval, sistemas de comunicação, transportes em geral, até a ciência da vida (medicina e odontologia). Ocorre pela deterioração do material, seja metálico, plástico ou cerâmico. No presente trabalho consideremos apenas a corrosão metálica, induzida por processos redox, no qual constitui um importante capítulo da ciência dos materiais, incluindo química, especialmente eletroquímica e metalurgia.

A corrosão metálica é um dos fatores limitantes da aplicação tecnológica de materiais metálicos, além de promover custos adicionais que elevam os gastos de qualquer processo onde seja necessária a utilização destes materiais. É, principalmente, devido às cifras econômicas envolvidas no processo de desgaste de materiais, que a ciência da corrosão vem merecendo a atenção de muitos pesquisadores com o objetivo de minimizar seus efeitos. Para compreendê-la é necessário conhecer seus fundamentos básicos e as propriedades de substâncias orgânicas e inorgânicas que possam promover uma maior resistência à corrosão.

Os gastos econômicos envolvidos no processo de desgaste do material vem merecendo uma especial atenção do *Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)* com o objetivo de minimizar seus efeitos. Esse problema atinge a sociedade industrial em todo o mundo, de acordo com o *IPT*, os dados de custos internacionais mostram que a média de custo da corrosão representam de 3% a 4% do PIB (Produto interno bruto) tanto para países industrializados, entre eles Japão e Alemanha como também para países menos industrializados, como Índia. Uma projeção desses valores para o Brasil demonstra que, na década de 70, o país gastou cerca de 36 bilhões de dólares com problemas de corrosão. Na década de 80, os custos chegaram a 40 bilhões de dólares. Atualmente cerca de 20% dos gastos com corrosão podem ser evitados com as tecnologias disponíveis (dados retirados em set / 94 no IPT).

A perda da vida útil de um produto pode causar danos irreparáveis, como exemplo as paralisações de unidades e perda da eficiência de funcionamento do equipamento. Podem afetar ainda a opinião pública como a contaminação de metais pesados no meio ambiente atingindo de forma direta o próprio ser humano.

Os processos utilizados para aumentar a resistência a corrosão são vários e podemos citar como exemplos: os revestimentos inorgânicos (anodização, cromatação, fosfatização), revestimentos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros), proteção anódica, proteção catódica, metalização, cementação, cladização. Esses processos, além das substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) que são capazes de reduzir a velocidade da reação de corrosão de materiais presentes em dado meio mais agressivo são denominados inibidores e esses inibidores são de fundamental importância para estimar, qualitativamente e quantitativamente, a ação destes compostos na cinética de corrosão. No presente trabalho, o processo usado como proteção contra a corrosão é a nitretação.

Dentre as técnicas usadas no tratamento superficial de aços, o processo de nitretação por plasma se apresenta como o mais adequado, cujo resultado é um aumento na resistência ao desgaste, abrasão e fadiga. As técnicas convencionais de nitretação conhecidas são a nitretação gasosa e líquida. Na gasosa tem-se a penetração da camada branca para o interior do material, fragilizando-o [1]. Além de exigir tempos muito longos (48 a 72 h). Já a nitretação líquida, quando aplicada a aços sinterizados, os sais ficam retidos no interior dos poros, causando a corrosão dos mesmos [2].

A nitretação por plasma (ou iônica) se apresenta como a mais adequada para o endurecimento superficial dos aços sinterizados. As vantagens deste processo em relação aos processos convencionais de nitretação são inúmeros. Destacam-se, os parâmetros de controle deste processo, como voltagem, pressão, composição da mistura, os quais são facilmente controlados, o que permite produzir estruturas específicas com propriedades desejadas. A redução do tempo de tratamento, a não geração de resíduos poluentes, o menor consumo de gás e a melhor reprodutibilidade são outras características de grande importância na nitretação iônica. [3,4].

As técnicas usadas para os ensaios de corrosão foram os ensaios eletroquímicos. Neste tipo de ensaio, se polariza o corpo de prova imerso em soluções eletrolíticas, os quais aceleram o processo de corrosão. As técnicas eletroquímicas usadas neste trabalho possuem uma grande vantagem, que é a redução do tempo. Os ensaios eletroquímicos

empregados foram os seguintes: E_{corr} vs. Tempo, Potenciodinâmico, Polarização Cíclica, Tafel anódico e catódico e cálculos de taxa de corrosão.

Neste trabalho, foram produzidas ligas na forma binária por Metalurgia do pó (MP), além de ferro puro, nos quais foram estudadas no estado sinterizado e nitretado por plasma. As ligas utilizadas foram Ferro-puro, Ferro-1.5%Silício (Fe-1.5% Si sinterizadas em diferentes tempos de sinterização), Ferro-1.5%Molibdênio (Fe-1.5% Mo), Ferro-10%Molibdênio (Fe-10%Mo), Ferro-3%Ni (Ferro-3%Níquel).

1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

A avaliação eletroquímica da corrosão no aço convencional é bem conhecida e muitos trabalhos tem sido publicados nesta área. Todavia, o estudo da corrosão no aço sinterizado tem sido pouco explorada. Por causa disto houve um interesse em estudar a corrosão em aços sinterizados.

Inicialmente será feita uma revisão dos trabalhos publicados com metais aplicando técnicas eletroquímicas e de nitretação iônica.

Os trabalhos realizados nesta área apresentaram resultados de ensaios potenciodinâmicos e polarização cíclica com diferentes elementos de liga.

Omurtag et al 1970 [5], analisaram a passividade da liga Fe-Si em solução de H_2SO_4 1N a 25°C utilizando ensaios potenciodinâmicos com a variação da concentração entre 8-20%. A passividade da liga com 14% Si indica a formação do filme de SiO_2 . Abaixo de 14% de Si ocorre a passivação com o filme de óxido de ferro. A conclusão do autor foi de que com o aumento na concentração de Si ocorre a passivação depois da dissolução do filme passivo de óxido de Fe.

Adam et al [6] analisaram a causa da baixa resistência à corrosão atmosférica do aço inoxidável martensítico com cerca de 12 a 14% de cromo e 0,3 a 0,4% de carbono para a indústria petroquímica. Foi feito um tratamento térmico de têmpera em banho de sal constituído de 85% de cloreto de bário e também um tratamento de cementação seguido de têmpera e revenido para obtenção de uma elevada resistência à corrosão e mecânica. Observou-se uma corrosão localizada.

têmpera e revenido para obtenção de uma elevada resistência à corrosão e mecânica. Observou-se uma corrosão localizada.

Coatest et al [7], realizaram ensaios potenciodinâmicos nas ligas de Fe-Mo, Fe-Cr e Ferro e observou-se que após a nitretação a melhora na resistência à corrosão é insuficiente. De uma maneira geral, a nitretação em simples ligas ferrosas é insignificante e tem uma baixa resistência à corrosão. Para a liga Fe-34%Ni contendo molibdênio e titânio, a nitretação também não é tão eficiente, pois a camada poderá se dissolver anodicamente em água. Foram realizadas medidas potenciodinâmicas de polarização anódica e cálculos de taxa de corrosão. Outro trabalho publicado por Coatest et al [8], estudou que o nitrogênio martensítico pode ser produzido em aço brando em uma temperatura de 500°C formando precipitados dispersos de Fe_4N em matriz ferrítica. Os nitretos dispersos podem formar vacâncias e subsequentemente crescimento de óxidos, dando uma melhor aderência ao metal-óxido. Comprovou-se neste trabalho que a morfologia do óxido é fundamental pois a mesma irá ter efeito significativo na resistência à corrosão.

Experimentos de corrosão de quatro tipos de espécies de ferro (aço) com diferentes composições químicas de carbono, nitrogênio e fósforo foram realizados em 55% de $Ca(NO_3)_2$ na temperatura de 115°C, para o estudo da cinética de corrosão intergranular [9]. Microscopia ótica e curvas de corrente vs. tempo mostraram que a cinética da corrosão intergranular do ferro é baseada na passivação em torno do contorno de grão. E este tipo de corrosão ocorre entre os períodos de primeira passivação e repassivação. A densidade de corrente média durante este período pode ser considerada como uma medida da susceptibilidade da corrosão intergranular. A segregação ou precipitação de carbono nos contornos de grão pode ocasionar este tipo de corrosão.

Zapata et al [10] estudaram o comportamento da corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L sinterizados. Foram realizados ensaios de imersão em diferentes soluções. Dependendo da solução utilizada os resultados mostraram que em alguns casos ocorre uma melhora na resistência à corrosão intergranular. Como por exemplo: o 304 L é mais sensível ao ácido clorídrico e o 316 L é mais sensível ao sulfato férrico/ácido sulfúrico.

Já Cândido [11] enfatiza o estudo do aço inoxidável ABNT 304 em solução de 20% NaCl na corrosão sob tensão. Foi feita uma variação na carga e o potencial aplicado para uma determinada concentração. Foram observadas trincas transgranulares.

Kuri [12], estudou a resistência à corrosão de ligas binárias de níquel-nióbio utilizando ensaios de perda de massa e polarização potenciocinéticas. A taxa de corrosão e a densidade de corrente crítica de passivação diminuem com o aumento no teor de nióbio. Na faixa de composição estudada o aumento no teor de nióbio, aumenta a resistência a corrosão.

A nitretação por plasma e a melhora na resistência à corrosão de componentes mecânicos oxidados foi estudada por Detourbe et al [13] e foram utilizados ferro puro, Fe-1%Cr, XC 38 e 38C2, diferenciando pelas suas quantidades de cromo. Foram obtidas, duplas camadas de nitretos (γ' e ϵ') e óxidos de ferro. Foram realizados estudos químicos e estruturais destas camadas. Técnicas eletroquímicas para o estudo da resistência à corrosão mostraram que a sobreconcentração de elementos de ligas residuais observada na interface óxido-nitreto pode ser consequência da corrosão. Os ensaios de corrosão foram realizados em 3% NaCl no aço carbono e ocorreu uma melhora na resistência à corrosão uniforme. No caso de ocorrer defeitos entre a camada nitretada e o substrato, há o perigo de aumentar o efeito galvânico, e conseqüentemente poderão ocorrer pites. Em soluções salinas deaeradas, a taxa de corrosão é baixa e não há perigo do efeito galvânico entre nitretos e substrato.

Rajman [14] analisou a corrosão do ferro nitretado em descarga gasosa e aplicou métodos potenciodinâmicos e galvanostáticos em solução de 0,05 Molar NaCl. Os resultados demonstraram que a resistência à corrosão do ferro nitretado é devido a formação da camada de passivação anódica. Quando a camada é removida por polarização catódica ocorre a perda de proteção da corrosão. A corrosão que ocorre na camada é a corrosão por pite. Para caracterização das amostras foram utilizadas técnicas de difração de raio-X e microscopia eletrônica.

Já o trabalho de Chyou et al [15], enfatiza a nitretação por plasma do aço 4140 e sua resistência à corrosão aplicando técnicas eletroquímicas. Para o aço nitretado houve uma melhora significativa na resistência à corrosão em HNO_3 e Na_2SO_4 . É mostrado que o nitrogênio e o cromo, tem ação significativa na forma da densa camada protetora, responsável pela resistência à corrosão. A camada nitretada protetora é composta por $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$, $(\text{Fe,Cr})_{2-3}\text{N}$ e CrN além de uma camada interna de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . A hipótese dos autores considera que o oxigênio do ar pode difundir dentro dos canais dos poros nitretados na forma de Fe_3O_4 . Este óxido pode bloquear o transporte eliminando o contato direto entre o substrato e o meio. A passivação do 4140 em soluções de 8 M e 16 M HNO_3 e Na_2SO_4 é

significativamente aumentada pela nitretação. Em 1991 [16], o estudo do nitrogênio no aço 4140 nitretado por plasma e sua resistência à corrosão foram comprovados por medidas potencioestáticas em cloretos. Os resultados mostraram que os átomos de nitrogênio na camada nitretada podem ser eletroquimicamente reduzidos a NH_4^+ , favorecendo a dissolução anódica do aço 4140 a $\text{pH} = 4$. A nitretação para o aço 4140 provoca uma redução na densidade de corrente anódica indicando que os nitretos impedem a dissolução anódica. É observado que com o enriquecimento de átomos de cromo e nitrogênio nos sítios ativos ocorre uma inibição na dissolução anódica do aço.

Para o ferro nitretado foi feito um estudo da corrosão por pite em cloreto com valores de pH ácido e neutro [17]. É mostrado que a cinética de dissolução anódica é modificada, quando ocorre pite, por causa da dissolução anódica do ferro. Em solução de 0,05M NaCl, o ferro não nitretado tem um alto potencial de corrosão e a taxa de dissolução anódica do ferro é duas ordens de grandeza mais alta do que para o ferro nitretado. Para soluções neutras, os nitretos impedem a dissolução anódica do ferro e o processo catalítico do desenvolvimento do pite. E no caso de soluções ácidas, para o ferro puro, os nitretos se dissolvem imediatamente a altas taxas sugerindo o desenvolvimento de pites. A nitretação pode inibir o desenvolvimento de pites quando ocorre um aumento da superfície de segregação acrescentando elementos de ligas como cromo e molibdênio.

Conybear [18] estudou o comportamento do aço inoxidável 316 austenítico e 430 ferrítico nitretados por plasma e a resistência à corrosão em soluções de NaCl e 6% FeCl_3 . Foram realizadas medidas da taxa de crescimento na espessura e os resultados apresentados foram: no 430 ferrítico o crescimento na espessura é mais rápido do que para o 316 austenítico. E em relação a resistência à corrosão por pite o 316 austenítico tem uma melhor resistência à corrosão por pite do que o 430 ferrítico.

Segundo Maahun [19] que estudou a corrosão do aço inoxidável caracterizado por uma liga a base de ferro e 12% cromo, os tipos de corrosão encontrados foram por crêvice, pitting e intergranular. Estas formas de corrosão são fortemente influenciados pelos parâmetros de sinterização como atmosfera, temperatura e composição da liga. Apesar do nitrogênio acelerar o processo de sinterização, este pode causar precipitação de nitretos nos contornos de grão.

Klar et al [20], estudaram pós de aço inoxidável 434L, 316L, 316LSC e SS100 com adição de várias quantidades de grafites as quais foram compactadas, lubrificadas e

sinterizadas a vácuo. Ocorre uma redução do teor de oxigênio, no aço inoxidável sinterizado quando ocorre adição de grafite pois previne a precipitação de carbeto de cromo. Foram realizados ensaios de corrosão por perda de massa em 5% NaCl aquoso. O aço inoxidável do tipo SS100, com molibdênio tem uma resistência superior à corrosão por crêvice e o 316 L tem uma total resistência à corrosão. Em 1995, outro trabalho do mesmo autor [21], analisou a sinterização do aço inoxidável utilizando hidrogênio e amônia dissociada. Comprovou que a sinterização pode desenvolver óxidos, carbetos e nitretos indesejáveis na superfície. A quantidade de carbono e a taxa de resfriamento são parâmetros importantes e quando não são controladas podem desenvolver este tipo de impureza na superfície.

Zakroczymski [22] estudou a absorção do hidrogênio por membranas de ferro modificadas por nitretação por plasma, aplicando técnicas de permeação eletroquímica. O hidrogênio foi produzido por polarização catódica em solução 0,1 M NaOH à 25° C. A taxa de permeação do hidrogênio das membranas tratadas por plasma foi duas ordens de grandeza mais baixas do que a não modificada. A concentração e difusividade do hidrogênio foram determinadas para a camada composta externa. O impedimento da entrada de hidrogênio pode causar a presença de óxidos.

Como foi visto, vários trabalhos foram publicados sobre corrosão em material inoxidável. Por este motivo, em nosso laboratório foram desenvolvidos inicialmente estudos em aço convencional por Mittelstadt et al 1995 [23], que apresenta um estudo da avaliação a resistência à corrosão para o aço ABNT 4140 nitretado por plasma, pós oxidados e não nitretados. O aço nitretado em uma mistura de 75%N₂ / 25%H₂ mostra um aumento significativo da resistência à corrosão quando comparado as amostras não nitretadas. Foram realizados ensaios potenciodinâmicos e de polarização cíclica em solução 3% NaCl. A presença de pites está relacionada à regiões onde a camada de nitretos encontra-se mais fina e às regiões onde pequenas ilhas de material não nitretados estão presentes. As amostras do aço nitretado e pós-oxidados são mais resistentes à corrosão. Devido ao crescente interesse de pesquisadores e de técnicas disponíveis de eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura em nosso laboratório, diversos projetos estão sendo executados em materiais sinterizados, fabricados via metalurgia do pó (M/P), como podemos observar no trabalho de Pereira et al [24]; este analisou diferentes elementos de liga no aço sinterizado/nitretado aplicando diferentes técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão. Fez-se um estudo

comparativo da porosidade nessas ligas. A porosidade tem forte influência sobre a corrosão, indicando que a diferença de porosidade das ligas sinterizadas pode ser o principal fator para tamanha diversidade entre o comportamento dos materiais estudados.

Outro trabalho publicado em material sinterizado, foi o de Borges et al [25], que avaliou o ferro-puro, sinterizado/nitretado e seu desempenho frente à corrosão. A mistura gasosa utilizada foi 80%N₂/20%H₂. Foram realizados ensaios potenciodinâmicos. A presença de poros, descontinuidades na camada nitretada, permitem que a corrosão ocorra inicialmente nessa região do metal. A presença de célula galvânica formada entre o metal-camada nitretada e os poros com a substancial diferença entre a área catódica (camada nitretada) e anódica (poros), causa um rigoroso ataque localizado nos poros.

A nitretação por plasma é um processo eficiente no aumento da resistência à corrosão no aço de uma maneira geral. Entretanto, para uma melhora na resistência a corrosão, vários parâmetros devem ser controlados, dentre os quais podemos citar: a não formação de óxidos e poros durante a sinterização.

Assim sendo, os objetivos deste trabalho são:

- Analisar a influência de distintos elementos de liga nos aços sinterizados frente à corrosão, aplicando diferentes técnicas eletroquímicas.
- Analisar a influência da nitretação por plasma e das características da camada nitretada obtida com os diferentes elementos de liga no aço sinterizado frente à corrosão.
- Fazer uma análise comparativa entre o material sinterizado e sinterizado/nitretado em relação ao desempenho frente à corrosão.
- Analisar a influência da homogeneização da liga Fe-1.5%Si sinterizada em diferentes tempos (10 min.e 2.0h)

1.3 - PLANEJAMENTO DA DISSERTAÇÃO

Sendo esta a primeira dissertação de mestrado sobre aços sinterizados e nitretados por plasma aplicando diferentes técnicas eletroquímicas de corrosão, muito pode ser estudado ainda devido ao crescente interesse de pesquisadores e técnicas disponíveis de microscopia eletrônica de varredura em nosso laboratório; diversos projetos serão executados em materiais sinterizados.

Neste primeiro capítulo, que apresenta a introdução do presente trabalho, com uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados anteriormente, a dissertação possui outros cinco capítulos. No capítulo dois procede-se uma revisão das teorias que servirão como base para a metodologia proposta. É apresentado um resumo teórico sobre os processos de corrosão, as formas de corrosão, técnicas eletroquímicas aplicadas e a importância dos aços sinterizados. Assim como, os fundamentos da nitretação, suas técnicas e definição das descargas elétricas, as reações do plasma e o processo de nitretação por plasma. O capítulo três trata do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho. Os reagentes e equipamentos que foram utilizados, a obtenção das ligas, compactação, sinterização e os parâmetros das técnicas eletroquímicas aplicadas. No capítulo quatro, são apresentados os resultados de microestrutura das amostras sinterizadas e sinterizadas/nitretadas caracterizadas por microscopia eletrônica e ótica e a discussão sobre a homogeneização da liga Fe-Si sinterizada em diferentes tempos e dos diferentes elementos de liga, formação da camada e influência na corrosão eletroquímica. Finalmente, o capítulo cinco apresenta as conclusões. Ao final do presente trabalho, encontram-se as referências bibliográficas.

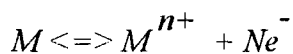
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - PROCESSOS DE CORROSÃO

O material metálico em contato com os meios físicos naturais (atmosféricos, águas e solos) e com a grande maioria dos meios físicos artificiais (atmosfera de gases e líquidos industriais) constituem sistemas com maior energia livre. As reações ocorrem espontaneamente [26,27].

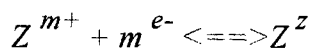
A corrosão é a reversão natural dos metais para a sua condição mais estável. Quando um metal está em solução estabelece-se uma diferença de potencial e ocorrem reações de oxidação-redução resultando de agentes redutores e oxidantes. Os produtos de corrosão mais estáveis são os óxidos e sais.

A reação fundamental da corrosão metálica é expressa pela seguinte equação genérica de oxidação que é caracterizada pela perda de elétrons.



onde M representa um metal e n um número inteiro. O metal é corroído produzindo íons M^{n+} que será o produto da corrosão.

Quando ocorre a oxidação (perda de elétrons), existe a redução (ganho de elétrons) e a reação de redução é a seguinte



onde Z^z pode ser uma molécula neutra, um ânion ou ainda um cátion.

Essas reações podem ser vistas mais detalhadamente nos próximos itens, pois foi feito um estudo aprofundado sobre essas reações.

2.1.1 - COMPORTAMENTO DE UM METAL EM SOLUCÕES ELETROLÍTICAS

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica (Fig. 2.1.1) ocorre uma diferença de potencial entre as duas fases sólida e líquida. Usualmente a oxidação inicial é de natureza química e elétrica e chamamos diferença de potencial eletroquímico [26,28].

A função principal do eletrodo é servir como fonte de elétrons que constitui o catodo, e quando os cátions passam para a solução, temos o anodo.

No eletrólito ocorre a condução de corrente elétrica, existindo a oxidação no anodo e redução do catodo.

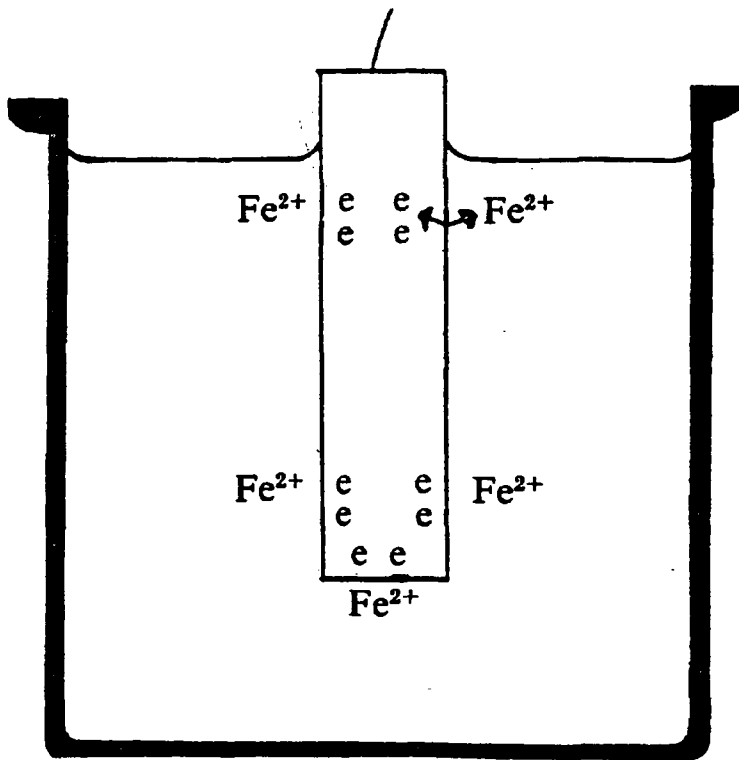
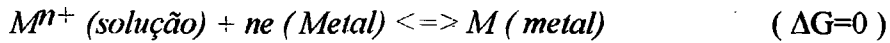


Fig. 2.1.1 - Comportamento do Ferro em solução eletrolítica

Nesse sistema constituído pelo metal e a solução eletrolítica, ocorre uma reação espontânea ($\Delta G < 0$), atingindo um estado de equilíbrio ($\Delta G = 0$). E o equilíbrio eletroquímico está representado pela seguinte reação:



e se estabelece uma diferença de potencial na interface metal-solução.

A figura 2.1.2 mostra esquematicamente o comportamento de uma dupla camada em estado de equilíbrio dinâmico.

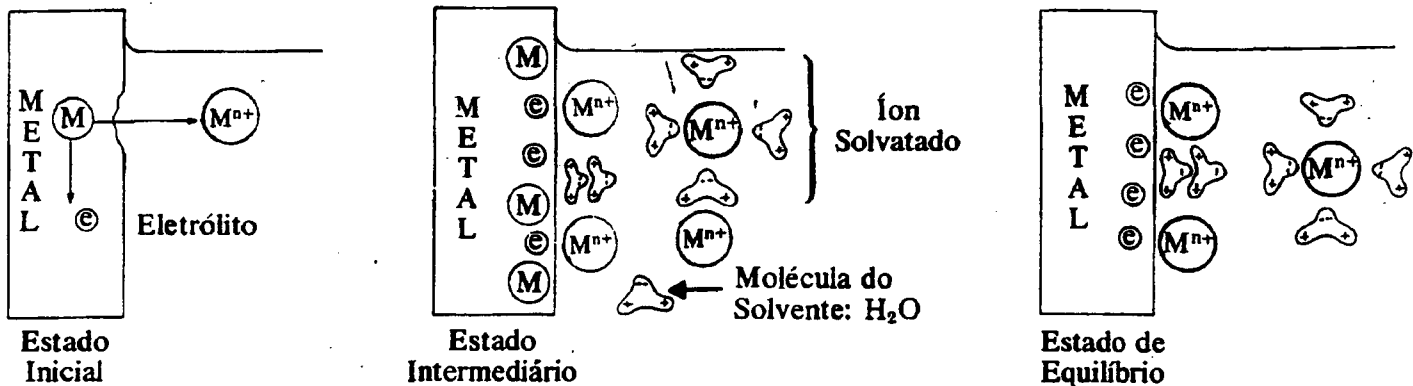


Fig. 2.1.2 - Esquema de uma dupla camada em estado de equilíbrio dinâmico

Analisando em detalhe conclui-se que:

- quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálicos em solução, haverá a tendência espontânea da passagem daqueles íons para a solução e a lâmina metálica ficará com um excesso de carga elétrica negativa, pois os elétrons não podem existir livre em solução e permanecem no metal. O potencial elétrico da lâmina, por isso, decresce e a passagem de íons metálicos para a solução torna-se mais difícil. A transferência desses íons prosseguirá até que o potencial da lâmina tenha diminuído o suficiente para ser igual ao dos íons em solução; nestas circunstâncias, a lâmina metálica terá adquirido um potencial elétrico negativo em relação à solução;

- quando ao contrário do caso anterior, o potencial dos íons metálicos em solução for maior que os dos íons na rede metálica, ocorrendo a reação inversa: os íons em solução passam para a lâmina, que fica com um excesso de carga positiva e com potencial elétrico mais elevado. A transferência de íons prosseguirá até que se tenha novamente atingido o

equilíbrio, com a igualdade de potencial entre o metal e a solução; neste estado, o potencial elétrico da lâmina é positivo em relação à solução;

- finalmente, se o potencial da lâmina for, desde o início do processo igual ao da solução, não haverá transferência de íons de uma fase para outra, e o potencial elétrico da lâmina será o mesmo da solução.

Exceto neste último caso, haverá sempre o estabelecimento da igualdade do potencial eletroquímico entre o metal e a solução à custa do estabelecimento de uma diferença de potencial elétrico entre uma fase e outra. Portanto, se as duas lâminas de metais diferentes estiverem imersas numa mesma solução, é possível que seus potenciais elétricos sejam diferentes; se elas forem ligadas por um condutor metálico, haverá a passagem espontânea de elétrons através do condutor, no sentido da lâmina em que a densidade de elétrons for maior para aquela em que a densidade for menor. Forma-se, assim, uma fonte geradora de corrente, uma pilha eletroquímica.

2.1.2 - EQUAÇÃO DE NERNST

A equação de Nernst (eq.2.1.2.1), foi formulada por Walter Nernst em 1889, relaciona o potencial de pilha (ou eletrodo), com um valor padrão E° , temperatura e concentrações dos reagentes. Quando se conhece os valores de E° , característico de cada elemento e as atividades, podemos calcular o potencial da pilha [27].

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{est.Red}}{a_{est.Oxid}} \quad [2.1.2.1]$$

E : potencial observado

E° : potencial padrão

R : constante dos gases perfeitos

T : temperatura Kelvin

n : número de elétrons envolvidos

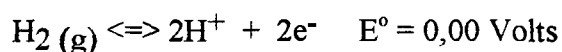
2.1.3 - POTENCIAIS DOS ELETRODOS

POTENCIAIS PADRÃO DO ELETRODO

Quando é medido arbitrariamente o valor E° a voltagem de qualquer eletrodo, este pode ser medido quando o eletrodo é ligado ao eletrodo padrão. O potencial padrão dos eletrodos definem quais as reações químicas ocorrem espontaneamente [26-28].

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), adotou-se como eletrodo de referência fundamental o eletrodo normal de hidrogênio, pois de uma forma arbitrária a pressão de 760 torr (1 atm), a temperatura de 25°C e a atividade dos íons hidrogênio é 1 mol / litro. Nestas condições o potencial é igual a zero volt. A concentração padrão para os íons em solução é considerada como 1 Molar (1M) [26,28].

No eletrodo padrão de hidrogênio a reação usada:



ELETRODO DE REFERÊNCIA

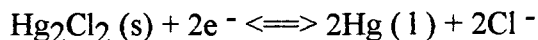
Existem vários tipos de eletrodos de referência, mas descreveremos os mais comumente usados. Como por exemplo: eletrodo de calomelano saturado (ECS) e eletrodo de prata-cloreto de prata. Neste trabalho foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado

Eletrodo de calomelano: é composto de mercúrio e calomelano (cloreto mercurioso Hg_2Cl_2), em solução saturada de cloreto de potássio (KCl). Uma pasta de calomelano é recoberta com cristais de cloreto de potássio é colocada sobre um volume suficiente de mercúrio para cobrir um fio de platina [26].

Esta solução interna, $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s})$, sol.KCl, pode ser preparada da solução em que o eletrodo está imerso através de um disco de vidro poroso, fibra de silicato de

magnésio, ou por uma ponte salina, que mantém o contato eletrolítico entre a solução interna e a solução em estudo.

A reação do eletrodo de calomelano é a seguinte:



Através da equação de Nernst que foi descrita na seção 2.1.2 pode-se determinar o potencial do eletrodo de calomelano saturado:

$$E_{\text{ref}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - 0,0591 \log (a_{\text{Cl}^-}) \quad [2.1.3.1]$$

$$= 0,242 \text{ V vs. SHE}$$

Quando se tem um eletrodo constituído de um metal imerso em solução, pode-se considerar o potencial do eletrodo como sendo E. Este potencial será igual a diferença entre o potencial do metal (E_{metal}) e o potencial da solução ($E_{\text{solução}}$) como mostra a equação seguinte:

$$E = E_{\text{metal}} - E_{\text{solução}} \quad [2.1.3.2]$$

Eletrodo de prata/cloreto de prata: Este eletrodo consiste de um fio de platina revestido de prata, que por sua vez convertido parcialmente em AgCl imergindo-o em solução de ácido clorídrico diluído. O eletrodo é então imerso em solução de cloreto. Este eletrodo, que é representado por Ag, AgCl (s)/KCl (aq.) 0,1 M, representa a reação de equilíbrio [26].



$$E^\circ = 0,2881 \text{ V para 0,1 Molar}$$

2.1.4 - PILHAS ELETROQUÍMICAS

Nos processos de corrosão serão destacados os principais tipos de pilhas eletroquímicas: [26,27,29]:

- pilha de eletrodos metálicos diferentes (a)
- pilha de concentração (b e c)
- pilha de temperaturas diferentes (d)

Pilha formada por eletrodos metálicos diferentes: ocorre quando dois metais diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito, denominamos de pilha galvânica.

Para pilhas de metais diferentes, na tabela de potenciais de eletrodo [26,27] os metais que ocupam uma posição mais elevada são menos nobres (negativos) e funcionam como anodo da pilha, isto é cede elétrons, sendo portanto corroído e os mais nobres são positivos e ocorre uma redução e agem como catodo.

A passivação ocorre em alguns metais e ligas por causa da formação de uma camada invisível altamente protetora e muito fina da ordem de 2 a 5 x 10⁻⁶ mm de espessura. A película sobre a superfície do metal pode ser de óxido ou outros produtos que agem como agentes oxidantes, como cromatos, molibdatos e nitritos. Esta camada é considerada insolúvel, não porosa. Este tipo de pilha pode ser chamada ativa-passiva.

Os íons Cl⁻, Br⁻, I⁻ destroem a passivação ou impedem a sua formação. No caso dos íons cloretos, estes penetram através dos poros ou falhas na rede cristalina da película passivada atingindo o metal. Essa quebra da passividade pelo íon cloreto não ocorre em toda a extensão da superfície e sim em pontos. Estes pontos preferenciais são determinados pela heterogeneidade na estrutura e pela espessura da película. Estes pontos agem como metal ativo (ânodos) e o cátodo esta circundado por áreas de metal passivo.

Pode ocorrer formação de pites na quebra da passividade e os metais mais comuns que sofrem este tipo de corrosão localizada, são o ferro, cromo e aços inoxidáveis [26,27].

A pilha de ação local é definida como uma pequena área superficial que sofre corrosão e contém ambas as regiões anódicas e catódicas em locais separados. São causadas devido a diferença entre pequenas áreas vizinhas sobre a superfície metálica e podem resultar de heterogeneidades do metal ou do meio que tem uma serie de situações

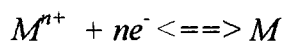
especiais. Essas heterogeneidades do meio podem ser devido as concentrações de íons presentes em diferentes locais do meio, solubilidade dos gases em áreas diferentes do metal, condições de temperatura e por impurezas presentes na liga. Esse tipo de pilha é caracterizado por um número muito grande de pilhas locais [30].

A variação de Potencial (E) em função da variação da concentração dos íons presentes em solução tem como consequência as chamadas pilhas de concentração. São pilhas que tem dois eletrodos iguais e estão imersos em soluções de seus íons, porém em concentrações diferentes [26].

Podemos ter dois tipos de pilhas de concentração:

Iônica: quando ocorrem locais com diferentes concentrações de eletrólitos ocasionados pela agitação ou difusão dos íons metálicos produzidos sobre a superfície do metal.

A equação de equilíbrio é a seguinte:



O equilíbrio tende a deslocar-se para a esquerda quando o eletrólito for mais diluído, aumentando a tendência de perda de elétrons e elevando o valor do potencial. Deste modo, a região é anódica quando a concentração iônica for menor, ocorrendo um aumento da corrosão.

Nesta pilha, o eletrodo que estiver imerso na solução mais concentrada é o catodo e o potencial tende a diminuir.

Aeração diferencial: Uma das mais importantes pilhas de concentração é a pilha de aeração diferencial (Fig. 2.1.3). Podemos dizer que este tipo de aeração origina-se devido aos diferentes teores de gases dissolvidos. Como por exemplo: o oxigênio do ar que se difunde em alguns lugares [26 - 30].

Nas regiões onde existem uma menor concentração de oxigênio é a região anódica e a região com maior concentração de oxigênio é a catódica. Essa diferença de concentração de oxigênio origina uma diferença de potencial.

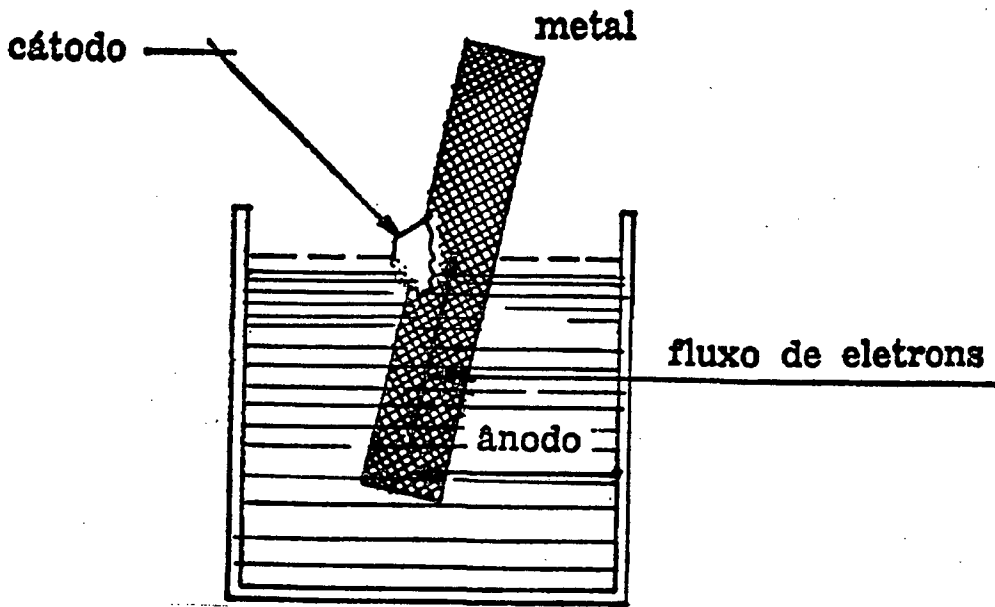
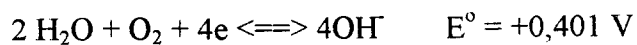


Fig. 2.1.3 - Corrosão por aeração diferencial causada pela imersão parcial de um metal.

Pela equação de Nernst, admitindo que as pressões de oxigênio são diferentes nos eletrodos, temos no ânodo uma menor concentração de oxigênio:

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad [2.1.4.1]$$



Reação anódica:

$$E_{anodo} = E^\circ - \frac{0,0591}{4} \log \frac{a^4[\text{OH}^-]}{p\text{O}_2^{(A)}} \quad [2.1.4.2]$$

Reação catódica:

$$E_{catodo} = 0,401 - \frac{0,0591}{4} \log \frac{a^{4}[OH]}{p_{O_2}^{(C)}} \quad [2.1.4.3]$$

Fazendo a substituição em 2.1.4.1, temos:

$$E = \frac{0,0591}{4} \log \frac{p_{O_2}^{(C)}}{p_{O_2}^{(A)}} \quad [2.1.4.4]$$

Onde: $p_{O_2}^{(A)}$ é a pressão parcial do anodo e $p_{O_2}^{(C)}$ é a pressão parcial do catodo.

O valor de $E_{pilha} > 0$ só será positivo se $p_{O_2}^{(C)} > p_{O_2}^{(A)}$, então a pressão do catodo é maior do que a pressão do anodo então o anodo é a região de menor concentração de oxigênio.

Pilhas de Gradiente de Temperatura: Quando um mesmo material metálico, está imerso em eletrólitos de mesma composição inicial, e diferentes temperaturas do eletrodo, estas áreas ficam diferentemente aquecidas. Os eletrodos metálicos tem dependência com a temperatura e ocorre o que chamamos pilha de gradiente de temperatura.

2.1.5 - HETEROGENEIDADES RESPONSÁVEIS PELA CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Na corrosão eletroquímica sempre irão existir heterogeneidades entre o material metálico e o meio corrosivo, pois a diferença de potencial possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas [27].

No caso do material metálico vemos a seguir algumas formas de heterogeneidades:

Os contornos de grãos cristalinos nos átomos apresentam certos desarranjos no interior dos cristais. Estas imperfeições criam regiões heterogêneas, ocasionando áreas anódicas e catódicas. Em consequência disto, ocorre o ataque nos contornos de grão em muitas ligas, chamado de ataque intergranular.

O polimento da superfície metálica é importante pois quando se tem superfícies polidas ou rugosas estas também podem apresentar diferentes potenciais. Isto é devido ao fato de que na superfície rugosa a película formada é menos contínua do que a película formada em uma superfície lisa. As bordas de uma superfície metálica se tornam mais suscetíveis ao ataque.

2.2 - FORMAS DE CORROSÃO

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas e com a caracterização da mesma pode-se ter uma aplicação adequada das medidas de proteção [26,27,29,30].

Podemos classificá-las em:

- corrosão uniforme (generalizada)
- corrosão localizada

2.2.1 - CORROSÃO UNIFORME

Este tipo de corrosão no metal, a superfície fica atacada em toda sua extensão havendo perda de espessura metálica uniforme. Pode ainda ser chamada corrosão generalizada.

Assumindo que as regiões anódicas e catódicas são iguais, dizemos que a área total exposta é tanto anódica quanto catódica ($A_a = A_c$), e deduzimos que as densidades de corrente são iguais, ou seja:

$$\frac{I_a}{A_a} = i_a = \frac{I_c}{A_c} = i_c \quad [2.2.1.1]$$

2.2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

A perda de espessura metálica ocorre preferencialmente em pequenas áreas sobre a superfície da amostra. Ocorrendo deste modo, remoção seletiva do metal enquanto que

grande parte da superfície permanece sem ataque ou ligeiramente atacada.

Os efeitos da corrosão localizada são altamente danosos, pois embora ocorra em pequenos pontos pode prejudicar o material, inutilizando-o [29].

Algumas das diversas e mais importantes formas de corrosão localizada são:

- Corrosão puntiforme (por pite ou pitting)
- Corrosão galvânica
- Corrosão intergranular (ou intercrystalina)

Alguns aspectos da corrosão localizada são discutidos abaixo:

Célula de ação local: É caracterizada por uma pequena área superficial que sofre corrosão e contém ambas as regiões anódicas e catódicas, em locais separados. São causadas devido as diferenças entre pequenas áreas da superfície metálica e podem resultar de heterogeneidades do metal, surgindo uma série de situações especiais. Essas heterogeneidades podem ser devido as concentrações de íons presentes em diferentes locais do meio, solubilidade dos gases em áreas diferentes do metal, condições de temperatura diferentes em vários pontos do metal e o próprio metal apresenta heterogeneidades na sua composição, com conseqüente variação nos potenciais em cada área.

Relação entre a área do catodo e área do anodo: O princípio fundamental da corrosão, estabelece que a soma das velocidades de todas as reações anódicas devem ser iguais à soma das velocidades das reações catódicas.

As correntes catódicas e anódicas são definidas por I_c e I_a respectivamente. As áreas das regiões predominantemente anódicas é menor que a área das regiões catódicas ou seja $A_a < A_c$.

Uma vez que as correntes totais anódicas e catódicas são iguais, a densidade de corrente anódica é maior do que a densidade de corrente catódica, isto é, $i_a > i_c$, deste modo quanto maior a diferença entre i_a e i_c , mais intensa é a corrosão localizada.

A figura 2.2.1 mostra uma superfície de um aço coberta com uma película descontínua de Fe_3O_4 , com discontinuidades sendo imersa em um meio aquoso corrosivo, a corrosão se dará na descontinuidade, devido à grande relação de área do catodo/para o anodo. Quanto mais rápida a velocidade de chegada do oxigênio dissolvido na solução aquosa para a redução na superfície do óxido, que é o catodo, maior será a velocidade de dissolução do aço exposto na descontinuidade. Também para o ataque localizado continuar,

os produtos de corrosão que se formam na descontinuidade não devem impedir a reação posterior [30].

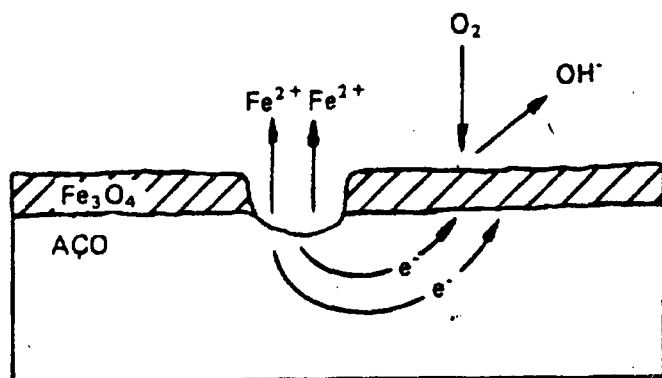


Fig. 2.2.1 - Superfície de um aço coberta com uma película descontínua de Fe_3O_4

Aeração diferencial: Quando uma parte do metal é exposta em diferentes concentrações de ar ou imersos em regiões do eletrólito diferentemente aerados (ou com outros gases dissolvidos), ocorre uma diferença de potencial entre as partes diferentemente aeradas. A área de uma superfície metálica, onde a concentração de oxigênio é baixa é anódica, enquanto que a área catódica a concentração de oxigênio é alta. Este tipo de célula tem um importante efeito em muitos processos de corrosão.

A maioria das soluções aquosas da natureza estão em contato com o oxigênio atmosférico. Não só as diferenças de atividades de oxigênio são suficientes para explicar a corrosão por aeração diferencial. As distribuições não uniformes e mudanças de pH são necessárias para se ter uma célula de aeração diferencial.

A aeração diferencial se dá pela geometria do sistema, porque mais oxigênio se difunde para algumas regiões do que para outras, resultando em uma corrosão localizada. Dependendo do pH segundo Pourbaix [27] o princípio da aeração diferencial é aplicável. Para $pH < 8$ em zonas aeradas e não aeradas a velocidade de corrosão aumenta em ambas as zonas. Se o pH for entre 8 e 10 as regiões em contato com a solução contendo uma maior concentração de oxigênio, tornam-se passiva. Uma forma de corrosão que ocorre na aeração diferencial é a corrosão galvânica.

A seguir serão apresentadas as três formas de corrosão básicas:

2.2.2.1 - CORROSÃO INTERGRANULAR

A corrosão intergranular se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, perdendo suas propriedades mecânicas.

Quando os contornos de grão são atacados (corroídos), os seus átomos tem um potencial de eletrodo diferente. A interface dos grãos fica muito reativa e ocorre uma corrosão nitidamente localizada. O ataque ocorre nos contornos do metal, deixando o interior dos grãos praticamente inalterados. Os grãos vão se separar, a liga desintegra-se ou fica com reduzida resistência mecânica [26,29,39].

O ataque intergranular é atribuído ao fato de que os contornos de grão contém um material com potencial de solução mais anódico do que o centro do grão num determinado meio corrosivo, resultando de dois fatores:

- as impurezas no contorno dos grãos, ocasionam uma maior concentração em torno dos grãos proporcionando o ataque localizado e precipitação de certos elementos.

- Empobrecimento de um dos elementos de liga. Como por exemplo a diminuição do teor de cromo no contorno de grão, resultando na corrosão intergranular dos aços inoxidáveis.

A corrosão intergranular pode causar uma diminuição na alongação, levando a perda das propriedades de tração, embora somente um pequeno volume do metal tenha sido corroído. Este tipo de corrosão é o resultado de pequenas diferenças na composição nos contornos de grãos. Os tratamentos térmicos afetam a forma dos grãos, a composição, localização, e quantidade dos constituintes intermetálicos.

Como a concentração do elemento de liga agregado é suficientemente alta, uma segunda fase pode precipitar nos contornos de grãos ou em suas proximidades dependendo do potencial de corrosão. Isto constitui um precipitado, que pode ser anódico, catódico ou neutro em relação ao metal base ou à zona adjacente que está empobrecida do elemento de liga. Se o precipitado é anódico em relação à zona empobrecida, ele corrói preferencialmente, e se presente em uma rede contínua ao longo do contorno de grão, sua remoção leva à formação de um canal fino ou fissura.

2.2.2.2 - CORROSÃO POR PITE

É um tipo de corrosão extremamente localizada que se processa em pontos ou em pequenas áreas da superfície metálica que produz pites. São cavidades que apresentam o

fundo em forma granulosa e profundidade maior que seu diâmetro [27,32].

É uma das formas mais prejudiciais de corrosão, pois apesar de afetar pequenas partes da superfície metálica, pode causar uma perda rápida na espessura do material, originando pontos de concentrações de tensões com início de fratura, e ocasionando uma diminuição na resistência mecânica do material.

A corrosão por pitting é uma corrosão não uniforme resultante de variações produzidas sobre a superfície de filmes. As cavidades produzidas pelo pite crescem geralmente por baixo de superfícies horizontais (seguindo a direção transversal do material) originando uma forma de ataque por aeração diferencial. Quando isto ocorre, outras regiões estão imunes do ataque. Os pites requerem um longo período de tempo para se manifestar, dependendo tanto do metal quanto do meio corrosivo. Porém quando iniciado o processo, a penetração se manifesta com velocidade crescente. A propagação se dá em forma de buracos, de fundo liso e aspecto brilhante.

Os fatores que mais influenciam este tipo de corrosão são: presença de ânions agressivos, concentração, o acabamento da superfície e a composição da liga. Em relação a composição química, o molibdênio aumenta a resistência à formação de pite ao passo que o silício diminui a resistência [27,29].

Avaliação da Corrosão por pite

Na tentativa de compreender os fatores que controlam a iniciação de pites várias teorias foram propostas. Estas teorias incluem teorias cinéticas que explicam a quebra da passividade em termos de competição entre a absorção de íons cloretos e oxigênio em solução e teorias termodinâmicas que consideram o potencial quando o íon cloreto está em equilíbrio com o filme de óxido [27,29,30,31].

Quanto ao crescimento e taxa de controle de difusão e sua propagação, os pites podem ser classificados como metaestáveis e estáveis. Nos pites metaestáveis ocorre a dissolução do metal e a não propagação dos mesmos, do modo que repassivam em função das condições do meio. Nos pites estáveis, a direção de crescimento é longa e ocorre uma barreira de difusão no qual é fornecida pela profundidade do próprio pite nos quais possibilita um processo autocatalítico, isto é, favorecendo condições para aumentar o ataque ao metal (fig. 2.2.2).

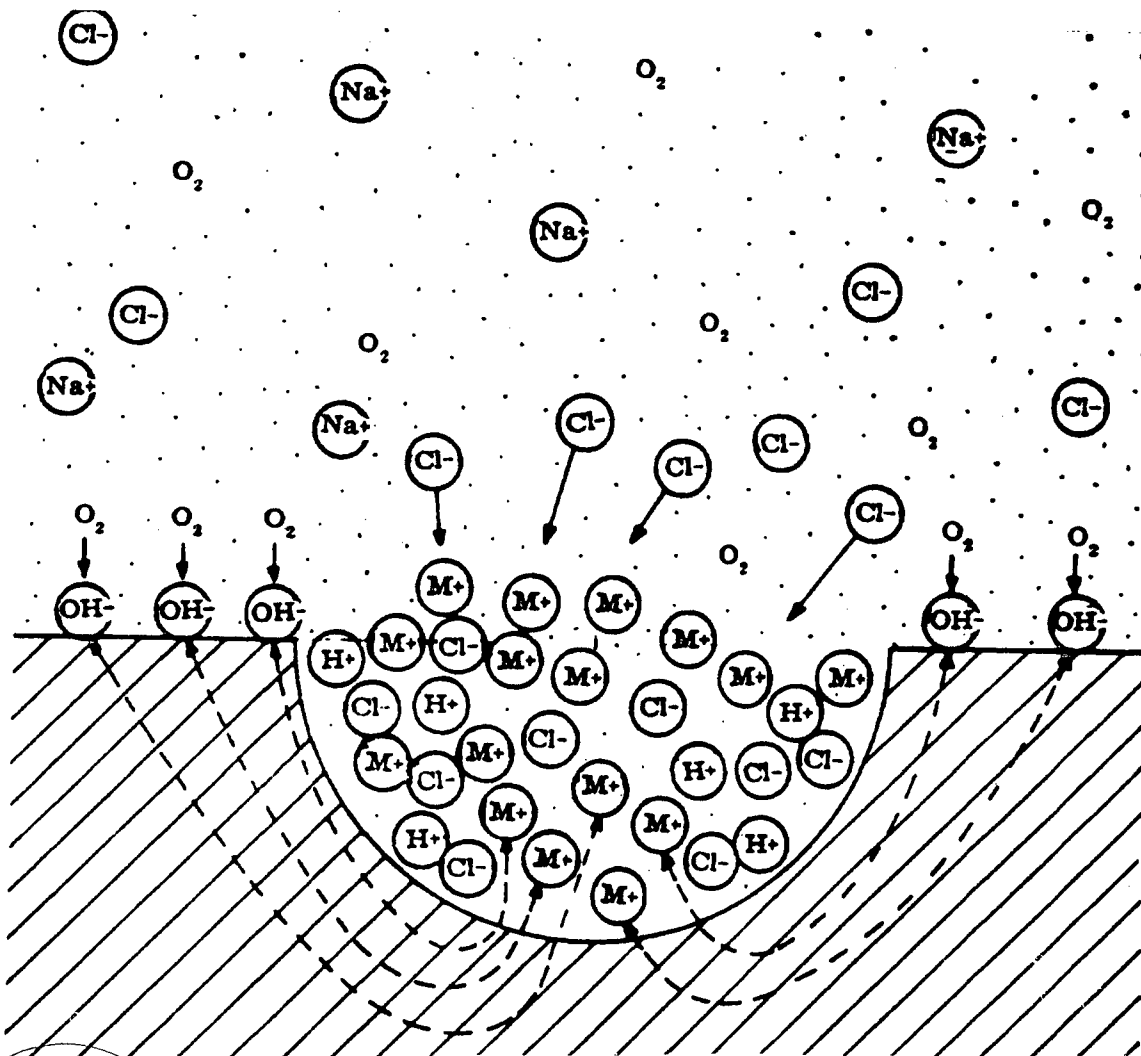
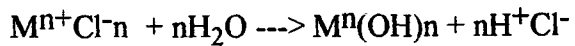


Fig. 2.2.2 - Esquema do processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pitting

A reação que ocorre dentro de um pite, quando o metal contém oxigênio dissolvido é uma reação anódica.

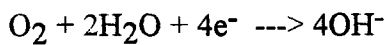


O aumento da concentração de M^{n+} dentro do pite provoca uma migração dos íons cloretos para manter a neutralidade elétrica. O cloreto metálico formado é hidrolisado pela água para formar um hidróxido metálico e ácido livre.

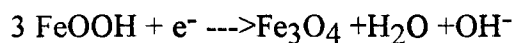


A geração deste ácido faz com que ocorra uma diminuição do pH dentro do pite (pH entre 1,0-1,5) que favorece a dissolução do metal.

Na reação seguinte ocorre a reação catódica de redução do oxigênio, na superfície adjacente ao orifício do pite, de acordo com:



seguida pela reação posterior do óxido hidratado para uma forma mais estável, que no caso dos aços é:



Esta área é passivada devido ao aumento do pH, e parcialmente protegida catodicamente.

Os pites são formados em profundidades com uma taxa variável, dependendo da migração incerta de desgaste dentro e fora do pite. Os pites podem ser iniciados por um número de superfícies descontínuas, esfoliações nas camadas e depósitos de escórias, crosta ou poeira. A forma de pites é muito característica, pois a profundidade é muito maior que o diâmetro da cavidade, que é da ordem de poucos milímetros quadrados. Os íons cloretos (Cl^-) tendem a penetrar no filme de óxido causando corrosão por pite.

A profundidade é variável e difícil de medir quantitativamente e comparar a extensão da área corroída.

O acabamento da superfície tem efeito marcante sobre a corrosão por pite. As rugosidades e defeitos favorecem este tipo de ataque.

Dependendo da metalurgia da liga e envolvimento químico, os pites podem ser raso, profundo, elíptico dentro de uma superfície. As superfícies dos pites são frequentemente fluxos de depósitos de produtos de corrosão que formam precipitados. O ataque por pite é relativamente rápido e em pequenas áreas discretas.

Potencial de pite

O potencial crítico de pitting (E_{pit}) é usado como medida para a resistência à corrosão por pitting [27].

A presença de cloreto em solução ácida geralmente aumenta todos os potenciais de corrente anódica, para os ensaios potenciodinâmicos ou potencioestáticos. Uma das principais características é o aumento singular do potencial E_{pit} .

PREVENÇÃO PARA A CORROSÃO POR PITE [29]

- 1- Proteção catódica
- 2- Uso de inibidores como nitrato, cromato, fosfato a concentrações limites.
- 3- Escolher ligas que sejam resistentes a esse tipo de corrosão.

2.2.2.3 - CORROSÃO GALVÂNICA

O contato entre materiais metálicos de nobrezas diferentes imersos em solução eletrolítica, causa uma diferença de potencial e conseqüentemente a corrosão galvânica. Este tipo de corrosão caracteriza-se por apresentar uma corrosão localizada com profundas perfurações no material metálico. A diferença de potencial produz um fluxo de corrente entre os dois metais [30].

A corrosão do metal menos resistente aumenta e a do metal mais resistente diminui, e podemos comparar este comportamento quando os mesmos não estão em contato. O metal mais resistente torna-se o catodo e o menos resistente o anodo. A relação entre a área anódica e a área catódica é um fator de extrema importância.

Os fatores que determinam este tipo de corrosão são:

- Os potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito.
- As reações catódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais positivo.
- As reações anódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais negativo.
- As áreas superficiais dos dois metais.

- A natureza e condutividade do eletrólito.)

Neste tipo de corrosão, existe a necessidade de ligar dois materiais metálicos com potenciais diferentes e para isso tem que ser consultado inicialmente a tabela de potenciais pois permite a caracterização destes materiais no qual terá a tendência a funcionar como anodo [26].

A passividade de uma liga influencia o comportamento da corrosão galvânica. A presença ou ausência de óxido ou outros produtos de reação insolúveis sobre a superfície metálica pode afetar as cinéticas de reação anódica e catódica, e portanto a corrente galvânica.

Para diminuir a ação corrosiva devido a formação de pilhas galvânicas, algumas medidas são indicadas:

- uso de inibidores de corrosão;
- isolamento elétrico dos materiais de nobrezas diferentes como por exemplo teflon ou hypalon que agirão como isolantes;
- proteção catódica;
- os potenciais devem estar bem próximos na tabela de potenciais;
- estabelecer condições de relação área anódica/área catódica maior do que um, auxiliado pelo fator econômico.

2.3 - ENSAIOS DE CORROSÃO, MECANISMOS E TAXA DE CORROSÃO

Nesta seção veremos os ensaios para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle de corrosão [26].

Os ensaios de corrosão são:

- Ensaios de campo
- Ensaios de laboratório

ENSAIOS DE CAMPO: Neste ensaio a peça a ser testada está submetida diretamente às condições reais do meio corrosivo e os resultados desses ensaios geralmente são obtidos depois de um grande espaço de tempo e as condições de ataque não são muito variáveis e às vezes não controláveis [33].

Estes ensaios são úteis para:

- estudar a eficiência de meios de proteção corrosiva,
- selecionar o material mais adequado para determinado meio corrosivo e estimar a durabilidade provável neste meio.

A vantagem deste ensaio de campo é que apesar de serem demorados, apresentam resultados mais exatos, permitindo um estudo comparativo que indicará o material mais adequado para aquele determinado meio corrosivo.

ENSAIOS DE LABORATÓRIO: Neste ensaio são usados pequenos corpos de prova e a composição do meio corrosivo é fixada, podendo manter constante as condições do ensaio e acelerar o processo para conseguir resultados mais rápidos [26,33,34].

Os ensaios de laboratório são úteis para:

- estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar em um determinado meio corrosivo, como por exemplo, contaminação por produtos de corrosão em processamento, transporte e armazenamento;
- ensaios de controle para a fabricação de um material metálico resistente à corrosão para determinados meios corrosivos;
- determinar se um metal, liga ou revestimento satisfaz as especificações de um ensaio específico de corrosão;
- determinar o efeito do processo de fabricação, das impurezas ou elementos de liga para o tratamento térmico e mecânico.

O equipamento e o material utilizado para a realização destes ensaios eletroquímicos será visto no capítulo 3.

LEI DE FARADAY

As reações eletroquímicas produzem ou consomem elétrons. Deste modo a taxa do fluxo de elétrons é medida pela taxa da reação. O fluxo de elétron é medido como a corrente, I em amperes, onde 1 ampere é igual a 1 coulomb de carga ($6,2 \times 10^{18}$ elétrons) por segundo. A proporcionalidade entre I e a massa, m , é dada pela lei de Faraday:

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad [2.3.1]$$

Onde: F = constante de Faraday (96,500 coulombs/equivalente)

n = número de equivalentes

a = peso atômico

t = tempo

TAXA DE CORROSÃO

Dividindo a equação 2.3.1 pela área da superfície A e por t a taxa de corrosão r é a seguinte:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad [2.3.2]$$

Onde i = densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

a = área do metal

r = taxa de corrosão

O cálculo da taxa de corrosão é dado pela unidade de penetração por unidade de tempo dividindo a equação 2.3.2 pela densidade, D , da liga. Para a taxa de corrosão calculados em mpy a equação é a seguinte:

$$r = 0,129 \frac{ai}{nD} (\text{mpy}) \quad [2.3.3]$$

Onde: D = densidade da liga (g/cm^3)

n = número de elétrons transferidos

CÁLCULO DO NÚMERO DE EQUIVALENTES

O cálculo correspondente entre a taxa de penetração e a densidade de corrente para a liga requer a determinação do peso equivalente, a/n , nas equações 2.3.2 e 2.3.4. O cálculo do peso equivalente é dado pela soma do número fracionário de equivalentes para todos os

elementos de liga no qual determina-se o número total de equivalentes, NEQ , nos quais resultam da dissolução por unidade de massa da liga. A equação é a seguinte:

$$NEQ = \sum \left(\frac{f_i}{a_i / n_i} \right) = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right) \quad [2.3.4]$$

onde: n = número de elétrons

a = peso atômico

f = fração da massa

$$EW = NEQ^{-1} \quad [2.3.5]$$

onde: EW = peso equivalente

NEQ = número total de equivalentes

2.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

2.4.1 - E_{corr} vs. Tempo

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal são características da interface metal-solução, e em consequência disto gera-se um potencial de corrosão (E_{corr}) [31,33,34].

Neste ensaio o tempo pode variar entre 30 minutos a 1 hora, tempo necessário para que ocorra o equilíbrio elétrico metal - solução.

2.4.2 - Ensaio Potenciodinâmico

Esta técnica é usada para determinar as características ativa / passiva de um sistema metal - solução. Consiste de uma varredura de potencial, partindo geralmente de E_{corr} (potencial de circuito aberto) em direção a potenciais anódicos ou seja na direção positiva onde este potencial é capaz de oxidar o eletrólito.

A velocidade de varredura varia entre 0.1 mV/s a 5mV/s, dependendo das características do material. Quanto mais baixa a velocidade de varredura, os resultados são obtidos com melhor precisão. O gráfico obtido é formado pelo potencial aplicado (E) vs. o logaritmo da densidade de corrente medida (i/A).

Nesta curva, pode-se observar o comportamento da corrosão na amostra. As principais características são:

- 1-) Determinar se a espécie sofre passivação espontânea ou não em uma determinada solução eletrolítica
- 2-) Determinar a faixa de potencial no qual o metal permanece passivo
- 3-) Determinar a taxa de corrosão na região passiva

Através do traçado gráfico determina-se, os valores de E e i na região passivo-ativo como mostra a Fig. 2.4.2.1, e fornecem informações a respeito das tendências de passivação do corpo de prova em um determinado meio corrosivo. Quanto mais baixa a corrente anódica crítica ($i_{critica}$) mais rápido a espécie é passivada e quanto mais próximo o $E_{critico}$ de E_{corr} , maior tendência de passivação [33].

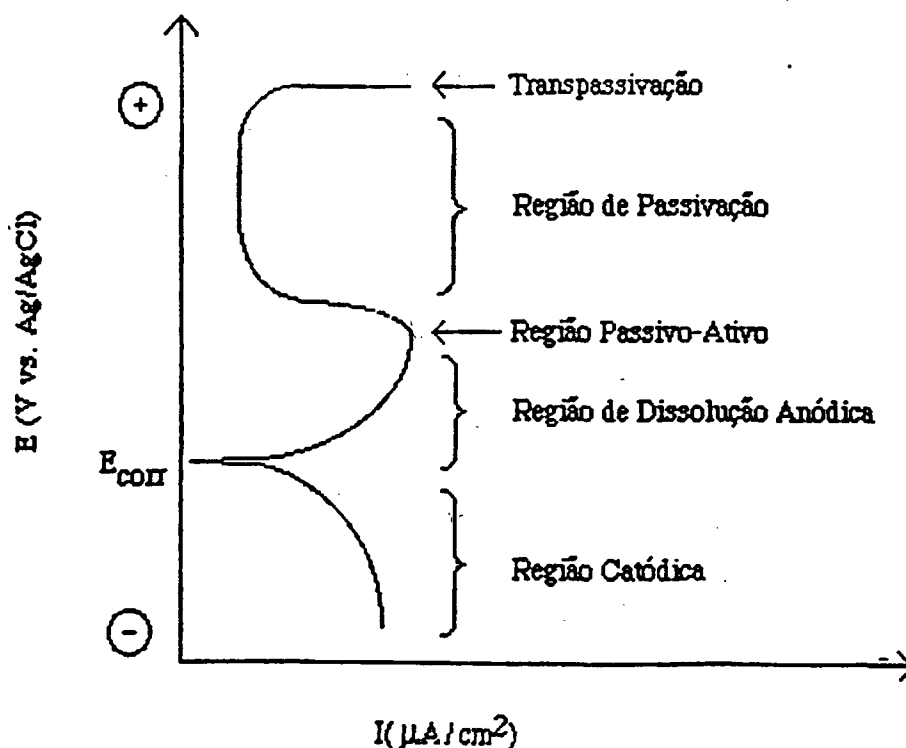


Fig. 2.4.2.1 - Ensaio Potenciodinâmico teórico

2.4.3 - POLARIZAÇÃO CÍCLICA

Este ensaio permite medir as tendências de formação de pites em um sistema metal-solução. Consiste de uma varredura potenciodinâmica partindo de E_{corr} e atingindo valores de potenciais com uma certa densidade de corrente. Usualmente, o potencial é variado a uma velocidade de varredura baixa (0.2 mV/s). Quando um grande aumento na densidade de corrente ocorre, a direção da varredura é invertida e mantida até um potencial desejado. O potencial no qual ocorre um grande aumento na corrente é definido como potencial de pites (E_{pit}).

Em geral, quanto mais nobre o potencial de pites, menor é a tendência do material sofrer ataque por pites. Se o potencial de pites for igual ao potencial de proteção, E_{pro} , haverá pouca tendência à formação de pites. Se $E_{pro} > E_{pit}$, então o ataque por pites poderá ocorrer. Muitas vezes a magnitude do laço de histerese é um indicativo da susceptibilidade à pites. Quanto maior o laço, maior será a susceptibilidade a pites. Maiores detalhes a respeito desta técnica nas referências [31,33].

2.4.4 - TRACADO GRÁFICO DE TAFEL

É a relação entre a polarização e a densidade de corrente elétrica, que dependem de processos tais como: controle da energia de ativação e transferência de carga. Este ensaio é válido somente para estudos na corrosão uniforme [26,27].

A relação que existe entre a ativação por polarização ou sobrepotencial e a taxa da reação está representada pela densidade de corrente, i_a ou i_o :

As constantes de Tafel anódica e catódica são expressas em volts/década e são derivadas teoricamente a partir da cinética das reações de oxidação e redução [34].

Equação de uma polarização anódica:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad [2.4.4.1]$$

Onde: i_a é a densidade de corrente anódica

β_a é a constante de tafel anódica

A polarização catódica é dada pela equação:

$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{i_a}{i_o} \quad [2.4.4.2]$$

Onde : i_c é a densidade de corrente catódica

β_c é a constante de tafel catódica

2.5 - IMPORTÂNCIA E APLICAÇÕES DOS AÇOS SINTERIZADOS

A Metalurgia do pó (M/P) é uma técnica alternativa de processamento de materiais na forma semi acabada e na maioria dos casos na forma de componentes com geometria e dimensões definidas. Sua utilização data de tempos remotos, entretanto, sua importância industrial ocorreu apenas nas últimas décadas. Estes materiais vem sendo amplamente empregados na indústria pelas suas vantagens técnicas e econômicas. Dentre os materiais produzidos por metalurgia do pó os aços sinterizados encontram lugar de destaque, principalmente, pelas vantagens econômicas que este processamento apresenta. Os aços sinterizados encontram uso em praticamente todos os ramos industriais, com destaque para a indústria automobilística, equipamentos e máquinas em geral [35].

O crescimento acentuado da metalurgia do pó, verificado nos últimos anos, é consequência das inúmeras pesquisas que vem sendo realizada na área no mundo, inclusive no Brasil. Algumas pesquisas importantes se encontram em pleno desenvolvimento em nosso laboratório de materiais (LABMAT/UFSC), que visam o processamento, tratamento superficial por plasma e análise do desempenho de aços sinterizados. [23-25,46-55].

O melhor entendimento da fenomenologia associada ao processo permite o desenvolvimento de novos materiais a partir do pó, a melhoria de qualidade dos materiais normalmente processados por esta técnica, bem como o desenvolvimento da própria tecnologia de processamento [36,38].

A Metalurgia do pó (MP) é um processo que envolve mudanças na tecnologia e com grandes vantagens, as quais podemos citar: utilização da matéria prima mais eficiente que a maioria dos outros processos, obtenção de produtos e componentes acabados com uma precisão dimensional superior a conseguida pela maioria das outras técnicas, não tem necessidade de operações de usinagem, boas condições ambientais de trabalho, homogeneidade estrutural e de propriedades, controle exato de composição química do material a um menor custo devido principalmente a economia de matérias primas e energia [36,42].

O endurecimento superficial por tratamentos termoquímicos, visando elevada resistência ao desgaste, ainda apresenta uma série de dificuldades, devido a presença de poros nestas peças, inerentes ao processo de fabricação. As propriedades mecânicas dos aços sinterizados são além da composição química, função da microestrutura, as quais decorre da evolução do processo como um todo. A cinética do processo de homogeneização tem influência acentuada na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades mecânicas dos produtos [42].

As etapas seguidas no processo de fabricação de materiais a partir do pó são descritas a seguir.

2.5.1 - SELEÇÃO DOS SISTEMAS DE LIGA

A presença de elementos de liga no material é de fundamental importância, pois estes são fatores determinantes na microestrutura do sinterizado e, conseqüentemente, sobre as características da camada nitretada. Vejamos a seguir as principais características dos elementos utilizados neste trabalho.

O Ni é um dos elementos de liga mais usado na metalurgia do pó (M/P) ferrosa. Este elemento não impõe muita exigência quanto a pureza da atmosfera de sinterização, pois seu óxido é facilmente redutível. O Ni melhora as propriedades mecânicas, aumentando a resistência sem variar muito a ductilidade. Melhora a resistência a corrosão [43].

O Mo é um elemento com forte afinidade pelo nitrogênio e apresenta bons resultados de nitretação. Devido ao seu baixo coeficiente de difusão no ferro, não se solubiliza completamente no ferro durante a sinterização, resultando em uma microestrutura relativamente heterogênea, que apresenta vestígios das partículas de ferromolibdênio. Este elemento responde muito bem aos tratamentos termoquímicos na formação de camadas endurecidas.

O Si melhora as propriedades do ferro, mas forma óxidos muito estáveis. Para diminuir sua atividade química é adicionado na forma de portador de liga. Mesmo assim, exige atmosferas de sinterização altamente puras. Além de ser um estabilizador da fase α , endurecendo a ferrita, nas temperaturas e composições normalmente usadas na M/P, este provoca um excessivo encolhimento do sinterizado. Este efeito é compensado pela adição de outro elemento de efeito contrário como o ferro, tal como um estabilizador da fase γ . O Si melhora a resistência do Fe à oxidação, pois forma uma camada estável e aderente de SiO_2 . Além de possuir alta afinidade pelo oxigênio, o Si apresenta tendência a formação de porosidade de difusão, devido ao seu alto coeficiente de difusão no Fe, sendo por isso normalmente usado na forma de portador binário ferrosilício, com baixo teor de Si (15 a 20%) [37].

2.5.2 - OBTENÇÃO DOS ACOS SINTERIZADOS

Neste trabalho, faz-se necessário apresentar um breve resumo do processo de fabricação de peças via metalurgia do pó (M/P). O processo compreende basicamente as seguintes etapas:

- MISTURA DOS PÓS

A mistura adequada dos pós e a proporção desejada da liga é essencial na sinterização. Os elementos de liga são adicionados nas quantidades desejadas, sendo usado um lubrificante para diminuir o atrito entre as partículas. O estearato de zinco é o mais comumente usado em uma percentagem de 0,5 a 1,0 % em peso.

- COMPACTAÇÃO

Nesta etapa são dadas as formas e as dimensões da peça. As propriedades do produto final irão depender, além de outros fatores, da pressão utilizada e da sua forma de aplicação, já que estes fatores estão diretamente relacionados com a porosidade e distribuição dos poros no material [40].

A maneira usual de se proceder a compactação consiste na aplicação de uma pressão de forma uniaxial em matriz de duplo efeito.

2.5.3 - SINTERIZAÇÃO

É o transporte de matéria por ativação térmica que tem como resultado o fortalecimento dos contatos entre as partículas e alteração da geometria dos poros [38].

A sinterização é um processo de extrema importância na metalurgia do pó, pois tem como objetivo principal atingir melhores propriedades mecânicas e uma considerável eliminação da porosidade [41,42,44]. Pode-se controlar tempo, temperatura e atmosfera do forno, conferindo ao material compactado as características mecânicas e físicas desejadas. A atmosfera depende do material que será sinterizado.

Observa-se que a sinterização é um processo de aquecimento visando a aglomeração de pequenas partículas. Na sinterização ocorre formação de uma ligação: (a)-através de uma formação de uma fase líquida e (b)- através da difusão no estado sólido [38].

As transformações que ocorrem no material podem ocorrer tanto no estado sólido como em presença de uma fase líquida transitória ou permanente. A sinterização com fase líquida é muito importante e constitui um interessante método de densificação de compactados para melhores propriedades mecânicas podendo conseguir considerável eliminação da porosidade por favorecer os mecanismos de difusão e pode ocorrer ainda fenômenos de dissolução e reprecipitação [40]. A difusão volumétrica é um dos parâmetros mais importantes envolvidos na sinterização.

As atmosferas usadas na sinterização tem como principais objetivos:

- prevenir a oxidação
- reduzir óxidos

2.5.4 - HOMOGENEIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS SINTERIZADOS.

É bem conhecido que a falta de homogeneização está associada com as variações na microestrutura do material e que essas variações são prejudiciais para as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e ao desgaste [41]. Os poros podem ser definidos como uma coleção de vacâncias (vazios) e quanto menos poros existirem melhor para o material.

As propriedades mecânicas dos aços sinterizados são função da microestrutura, a qual decorre da evolução do processamento como um todo. Em particular, a cinética do processo de sinterização é determinante. Esta pode ser influenciada de forma decisiva pela liga usada [42]. Quando se utilizam misturas de pós (pós elementares e portadores de liga) ocorre, na sinterização uma homogeneização química, resultando na formação “*in situ*” da liga propriamente dita. A cinética do processo de homogeneização tem influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do produto [42]. Desta forma, a elevada resistência é consequência do processo de homogeneização.

A homogeneização inicia-se nas interfaces das partículas de composições químicas distintas. Assim, ao longo do processo de sinterização, verifica-se um perfil decrescente de concentração dos elementos difusivos da periferia para o interior das partículas. Dependendo do sistema de liga, pode-se ter a formação de fases distintas relacionadas ao gradiente de concentração local do elementos difusivos. Com o aumento do grau de homogeneização, os gradientes de concentração tornam-se menos acentuados e a distribuição de fases aproxima-se do equilíbrio.

Para que ocorra uma melhor homogeneização é necessário um aumento do tempo de sinterização. Outros parâmetros influenciam a homogeneização, como a pressão de compactação, a forma, tamanho, e características dos pós e o método empregado na adição de elementos de liga.

De um modo geral, é verificado que o aumento do grau de homogeneização, e a diminuição da porosidade provoca uma melhoria nas propriedades mecânicas do material e uma maior resistência à corrosão e ao desgaste.

2.6 - FUNDAMENTOS DA NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma ou iônica foi desenvolvida em 1932, mas até 30 anos atrás não tinha sido comercializada. Este processo de tratamento superficial tem merecido nos últimos anos um interesse crescente, por ser um tratamento termoquímico com grandes vantagens, tais como: redução no tempo de tratamento, quase nenhuma variação dimensional, não geração de resíduos poluentes e formação de uma camada superficial com espessura, microestrutura e propriedades bem definidas. Os melhores resultados de nitretação ocorrem quando os aços contém elementos de liga com afinidade com o nitrogênio, como por exemplo: Cr, Al, Mo, V, Si, Mn [56,57,58,59].

Este processo aumenta a resistência ao desgaste, abrasão, fadiga [60] e tem trazido excelentes resultados na melhoria de resistência à corrosão em aços convencionais [31,71].

Para os aços sinterizados, que apresentam porosidade residual, a nitretação por plasma ou iônica, sendo um processo isento de resíduos, se apresenta como a mais conveniente [61,62].

Os principais processos de nitretação conhecidos são:

- Gasosa;
- Líquida em banho de sais;
- Plasma ou iônica.

Serão descritos rapidamente as técnicas de nitretação líquida e gasosa, e a nitretação por plasma ou iônica será analisada com mais detalhes a seguir.

2.6.1 - Nitretação gasosa

É um processo de endurecimento superficial, no qual o aço é colocado em um meio gasoso nitrogenado, normalmente amônia. A amônia se dissocia na superfície aquecida do aço, liberando nitrogênio. Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento [63]. Deste modo, ocorre a formação de uma camada superficial denominada camada branca ou composta. Parte do nitrogênio se difunde no aço formando a camada de difusão. A

nitretação gasosa apresenta o inconveniente de nitretar internamente os poros abertos com conseqüente diminuição da tenacidade [64].

A temperatura é de 500 a 590°C e o tempo de nitretação é muito longo, variando entre 12 a 90 horas [64].

2.6.2 - Nitretação líquida ou banho de sal

Neste processo de endurecimento superficial o aço é colocado em um meio líquido de cianeto, em temperatura semelhante a usada na nitretação a gás, 510 a 565°C [2].

Na nitretação líquida, ocorre uma maior adição de nitrogênio do que no processo gasoso; a adição de carbono é muito pequena [2].

Um exemplo de um banho comercial típico para este tipo de nitretação é uma mistura de sais de sódio, cerca de 60 a 70% do total da mistura e sais de potássio entre 30 a 40%.

Este processo apresenta o inconveniente, em aços sinterizados, de reter os sais do processo e posteriormente exudá-los, provocando assim a corrosão dos mesmos. Para que isso não ocorra é necessário que os mesmos sejam selados antes da nitretação. O tempo é menor do que na nitretação gasosa, e obtém-se superfícies muito resistentes ao desgaste. No entanto, é um processo altamente poluente[2].

2.6.3 - Nitretação iônica ou plasma

A nitretação iônica (ou a plasma) é um processo industrial relativamente recente. A partir de 1970 vários trabalhos foram publicados em aços sinterizados e convencionais [63,67].

O objetivo principal da nitretação é o endurecimento de ligas metálicas provocado pela incorporação de átomos de nitrogênio com a conseqüente modificação das propriedades físicas e químicas das camadas superficiais. O plasma da mistura gasosa nitrogênio/hidrogênio, produzindo espécies reativas de nitrogênio, processa a nitretação. Os parâmetros que requerem controle são a temperatura, pressão, mistura dos gases, corrente e voltagem.

Para descrever de forma resumida o processo de nitretação por plasma, é necessário primeiro definir a descarga elétrica usada.

• DESCARGAS ELÉTRICAS

Quando aplicamos uma determinada tensão (d.d.p.) contínua entre dois eletrodos num recipiente fechado contendo gás a baixa pressão, ocorre a formação de uma descarga elétrica. Essa descarga produz um gás ionizado, ou plasma composto por elétrons, íons e partículas neutras, no estado fundamental ou excitado [31,40,65,66]. A densidade de elétrons e íons é em média igual, e o grau de ionização da ordem de 10^{-5} . A mistura aproximadamente neutra de partículas carregadas e neutras é chamada de plasma, de onde vem o nome nitreção por plasma.

A natureza desta descarga depende da pressão, corrente e tensão aplicada.

Existem vários regimes de descargas elétricas (Fig. 2.6.1) entre os quais podemos citar :

- descarga normal,
- descarga anormal,
- descarga de arco.

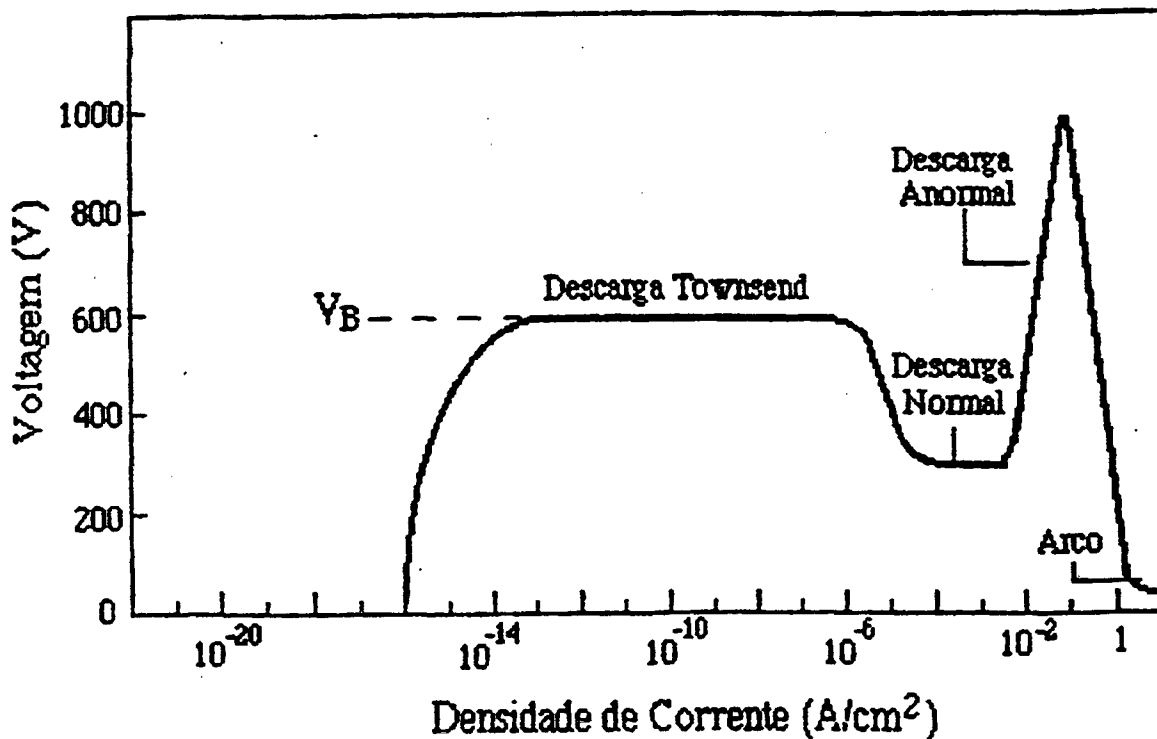


Figura 2.6.1 - Característica corrente-tensão de uma descarga

- descarga normal

A descarga luminescente normal, embora seja estável e apresente um aumento de corrente sem variação da tensão, possui uma densidade de corrente muito fraca além de não envolver totalmente o catodo o que não permite um tratamento superficial uniforme

- descarga anormal

No regime de descarga luminescente anormal, a corrente cresce com o potencial, e esta é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior eficiência e um tratamento superficial uniforme. Quando se aplica um potencial ao gás, elétrons livres são acelerados pela diferença de potencial em direção ao anodo positivo. A figura 2.6.2 ilustra a distribuição do potencial em um processo de descarga luminescente anormal. Na região luminescente, o potencial de plasma (V_p) é da ordem de 10V [65]. Como mostra a figura 2.6.2, o potencial na bainha anódica decresce de V_p até zero e na bainha catódica ocorre uma queda de potencial de V_p até o potencial negativo do catodo. Na região luminescente ocorrem colisões de elétrons energéticos com as moléculas do gás provocando a ionização, dissociação e excitação das espécies que podem reagir com o substrato [65,68].

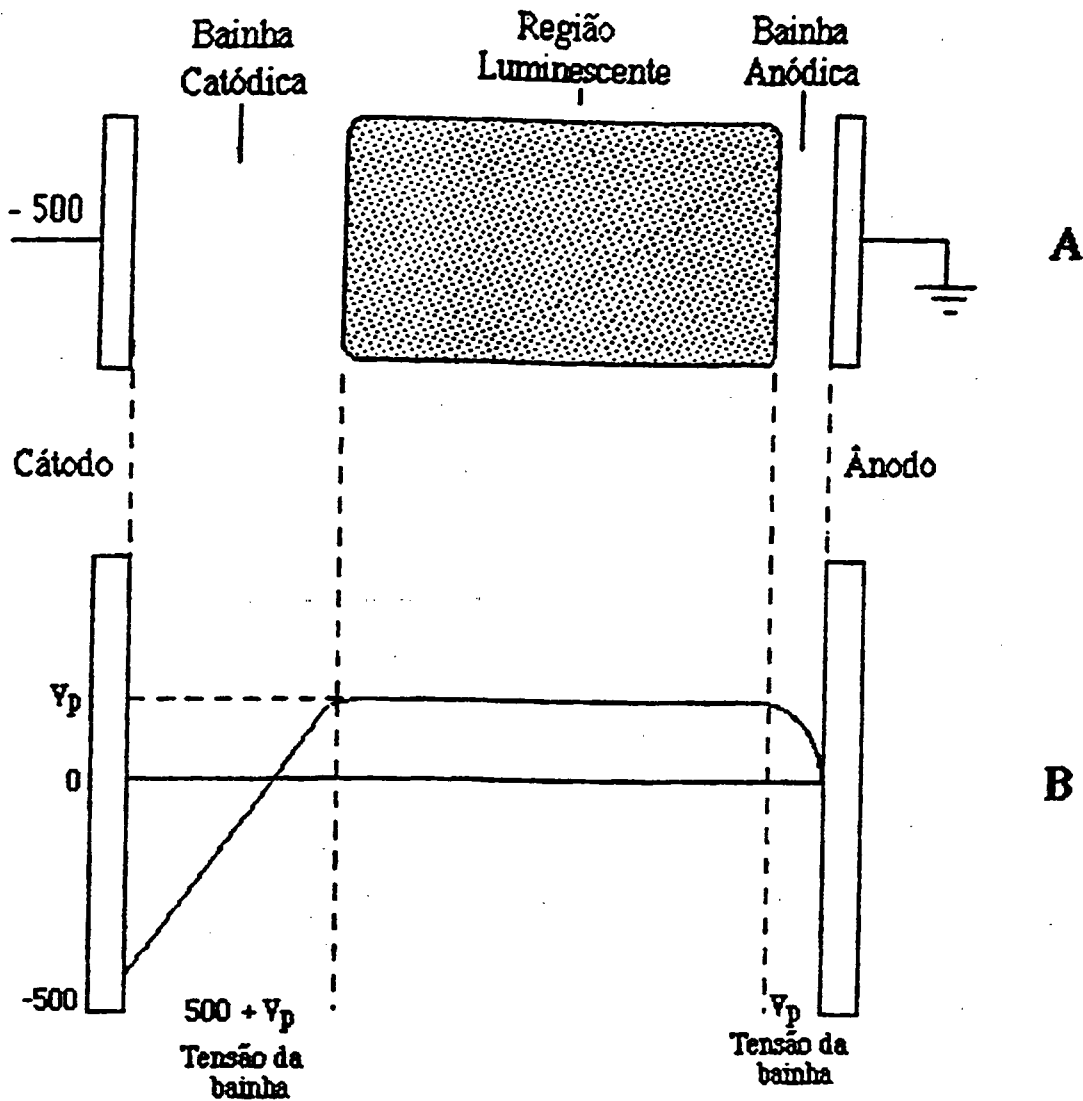


Figura 2.6.2 - Regiões de uma descarga anormal (A) em função da distribuição do potencial (B)

O regime de descarga anormal se apresenta como o mais indicado no processo de nitretação por plasma já que a descarga envolve total e uniformemente os corpos de prova (catodo), permitindo assim, um tratamento uniforme da peça. Outro fenômeno importante, é que os íons sendo acelerados na bainha catódica pelo campo elétrico, aquecem a amostra por bombardeamento. Se o aquecimento for muito grande, ou se a tensão ultrapassar o valor de V_L (Fig. 2.6.1), valor que depende do material usado no catodo, há riscos da descarga entrar em regime de arco.

- descarga de arco

É caracterizada por uma tensão baixa (~50V) entre catodo e anodo e uma alta corrente. A temperatura nessa descarga é muito alta, e destrói rapidamente o catodo. Estas temperaturas permitem que as descargas de arco sejam usadas em solda e corte de metais. Quando a descarga entra em regime de arco ocorre uma alta densidade de corrente produzida pela emissão de elétrons pelo catodo por efeito termoelétrico, o qual atinge altas temperaturas até 4000°C e portanto vaporiza o substrato.

• REAÇÕES DO PLASMA

No plasma, as colisões dos elétrons energéticos com moléculas do gás podem provocar dissociação, excitação e ionização, formando espécies capazes de reagir com o substrato. Em um plasma de nitretação, de mistura gasosa N_2/H_2 as espécies reativas (N, N_xH_y , N^* , N_2^* , N^+ , N_2^+ , etc.) produzida principalmente na região luminescente [65], quando combinam com os átomos de ferro, formam uma camada superficial de nitretos.

• PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

A amostra a ser nitretada é colocada dentro de uma câmara de vácuo. É aplicada uma tensão entre dois eletrodos colocados em um recipiente contendo uma mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio produzindo a descarga elétrica. Trabalha-se na região de descarga anormal aplicando-se uma voltagem da ordem de 500 a 1000 V DC, entre dois eletrodos mantidos entre uma atmosfera de baixa pressão entre 1 a 10 Torr e sob o fluxo da mistura gasosa. A densidade de corrente é da ordem de 3 mA/cm².

Segundo Kolbel [69] os átomos de ferro pulverizados da amostra combinam-se com nitrogênio ativo no plasma e formam compostos FeN ou Fe₂N que estão retroespalhados e condensados na superfície da amostra. A camada superficial muito fina, conhecida como camada branca ou camada composta (Fig. 2.6.3), é constituída pelas fases ϵ e γ' que correspondem a um composto de fórmula ϵ (Fe₂₋₃N) de estrutura hexagonal compacta e γ' que corresponde a um composto de fórmula γ' (Fe₄N) de estrutura cúbica centrada.

A formação da camada branca é bem mais rápida que nos outros processos [70] e a nucleação dos nitretos ocorre em pontos onde se tem a presença de discordâncias ou pontos

de nucleação. Como foi visto anteriormente é de fundamental importância a presença de elementos de liga, com afinidade com o nitrogênio, pois são estes que irão favorecer a formação da camada nitretada.

Na zona de difusão o nitrogênio é incorporado de forma intersticial ou finamente disperso na forma de agulhas de nitretos. O endurecimento da camada branca é obtido, além dos nitretos ϵ e γ' , pela precipitação de nitretos finamente dispersos dos elementos de liga (Al, Cr, Mo, V) durante a nitretação.

A resistência à corrosão da camada branca depende principalmente de dois fatores:

- homogeneidade da camada
- espessura da camada

A medida que se aumenta o tamanho da peça a ser nitretada e conseqüentemente a área (A), a corrente total (i) tem que ser aumentada para que se tenha a mesma densidade de corrente (j).

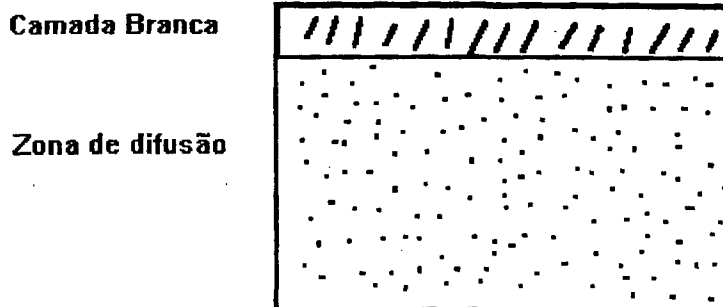


Fig. 2.6.3 - Ilustração da camada nitretada

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIA PRIMA E REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes e materiais utilizados neste trabalho serão descritos a seguir.

Para os ensaios de corrosão foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de sódio (NaCl) - P.M.= 58,44 da Vetec Química Fina LTDA.

- Nitrato de potássio (KNO₃) - P.M.= 101,10 cristalizado, reagente analítico da Reagen Químibrás Indústrias Químicas S.A.

Foram utilizados o pó de ferro ASC 100.29, produzido pela *Hoeganaes*.

Os elementos silício e molibdênio foram introduzidos na forma de ferroligas binárias e o níquel e o molibdênio na forma de portador elementar (níquel carbonila). As composições químicas dos pós utilizados se encontram na tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1: Composição dos pós utilizados em % em peso

	C	O	Si	Mn	Mo	P	S	Fe
ASC 100.29	0,01	0,09	0,01	0,10	-	0,005	.009	traços
Fe - 1.5% Si	0,40	-	15,4	-	-	0,09	-	traços
Fe - 1.5%Mo	-	-	2,56	-	42,5	-	-	traços

3.2 - MISTURA DOS PÓS

Os pós foram misturados durante 1 hora e 30 minutos em um misturador de laboratório do tipo Y com 0.6% de estearato de zinco como lubrificante sólido para ocorrer uma maior aglomeração das partículas do pó .

3.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta etapa os pós foram compactados a frio em uma matriz cilíndrica de metal duro a uma pressão de 600 MPa e aplicada de forma uniaxial com efeito duplo.

Os diâmetros e altura das estão na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1: Diâmetro e altura das ligas

Liga	Diâmetro(mm)	altura(cm)
Fe-puro	9.96	10.46
Fe-1.5%Mo elem.	9.98	9.68
Fe-1.5%Mo port.	9.97	9.65
Fe-1.5%Si	10.47	10.46
Fe-10%Mo elem.	9.97	9.20
Fe-3% Ni	9.98	10.00

3.4 - SINTERIZAÇÃO

Antes da sinterização, foi feito o *dewaxing* (remoção do lubrificante-estearato de zinco) em todas as amostras [46,47].

A temperatura de 500°C em uma atmosfera de hidrogênio ultrapuro ou pré-purificado durante 30 minutos, é medida usando o termopar do tipo Pt/10Rh-Pt.

A sinterização foi realizada em forno tubular de resistências elétricas (Fig. 3.4.1), com sistema de aquecimento Haraeus tipo ROK/F7/60, no interior de um tubo de alumina, com atmosfera controlada. O controle da temperatura foi realizado no termopar do tipo Pt/10Rh-Pt, colocado próximo as amostras. A atmosfera de sinterização usada, dependendo da liga, foi H₂ pré-purificado e ultra-puro.

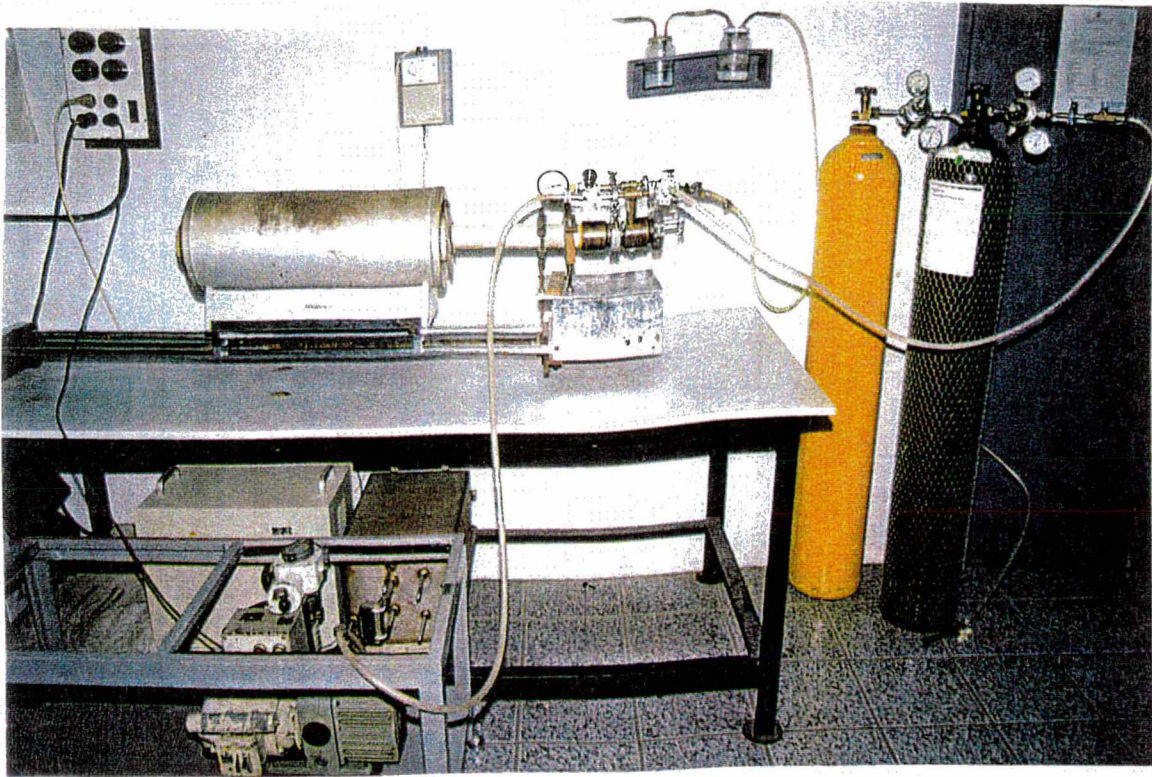


Fig. 3.4.1 - Forno tubular de resistências elétricas para sinterização

Para cada liga foi determinado critérios de sinterabilidade, e as condições usadas estão na Tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1: Composições das ligas e parâmetros de sinterização

Liga	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosfera
Fe-puro	120	1150	H ₂ pré-purificado
Fe-1.5%Mo	120	1250	H ₂ ultra-puro
Fe-1.5%Si	120	1250	H ₂ ultra-puro
Fe-1.5% Si	10	1250	H ₂ ultra-puro
Fe-10%Mo	120	1250	H ₂ ultra-puro
Fe-3%Ni	120	1250	H ₂ pré-purificado

3.5 - CORTE E POLIMENTO DAS AMOSTRAS

Após o tratamento térmico as amostras sinterizadas e nitretadas foram lixadas, com lixas de granulometria variando entre 220(grossa) a 600(fina) em refrigeração constante. Em seguida é feito um polimento com alumina de $\phi=0.3$ mm e diamante de $\phi=0.25$ mm, até obtenção de uma face totalmente espelhada. São então lavadas em água, álcool e secadas adequadamente e guardadas em dessecador.

3.6- NITRETAÇÃO

3.6.1 - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os principais parâmetros medidos foram: tensão aplicada, fluxo do gás, temperatura das amostras, corrente da descarga, pressão do gás no reator. A potência do gerador e a pressão total devem ser escolhidos de maneira adequada para a descarga luminescente em regime anormal. A tensão média aplicada fica em torno de 420-430 V e a pressão é da ordem de 3 Torr.

O reator de nitretação é constituído de uma câmara de descarga, um sistema de vácuo, um reservatório de gás contendo N_2 e H_2 e uma fonte de alimentação elétrica (Fig. 3.6.1).

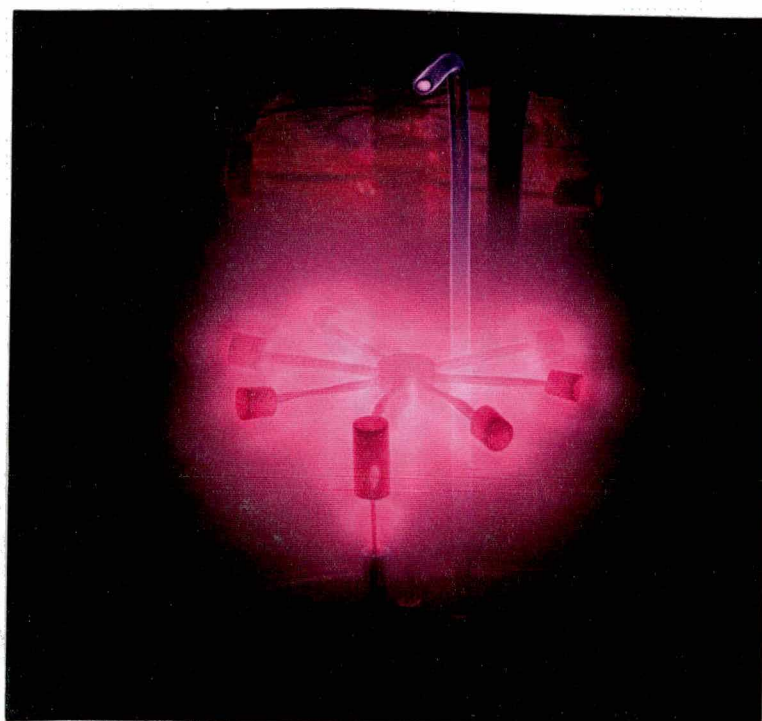
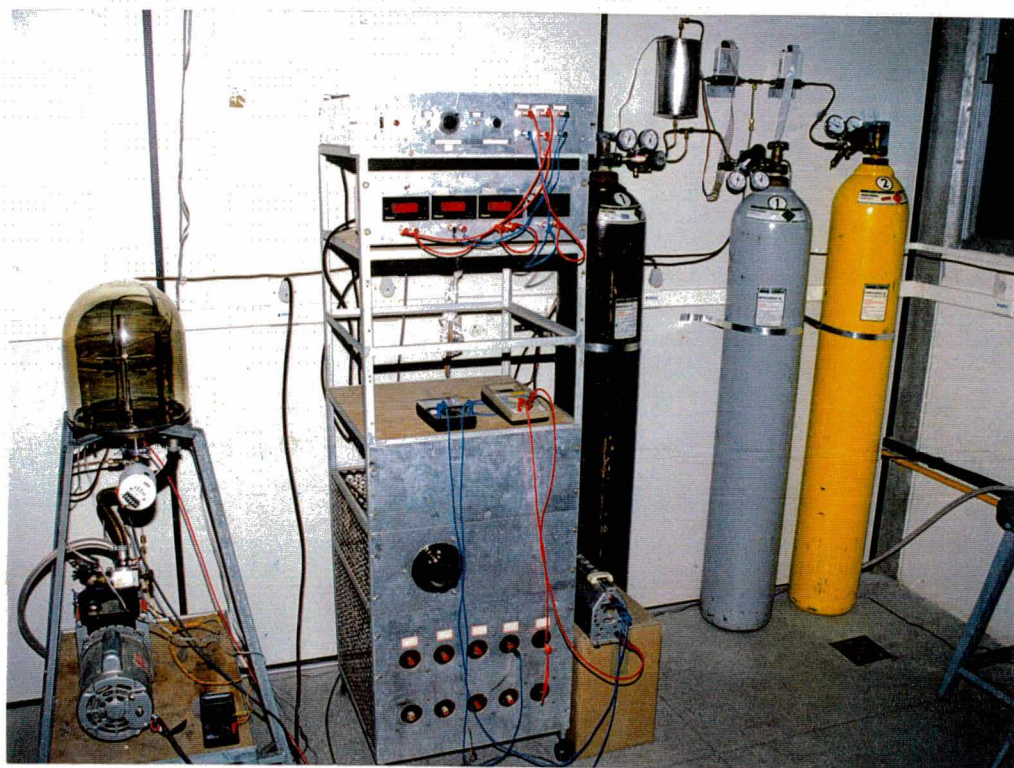


Fig. 3.6.1 - Reator de plasma para nitretação e ilustração de uma descarga elétrica.

3.6.2 - PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Antes da nitretação, uma das faces da amostra sinterizada foi perfurada (sem ultrapassar o mesmo) com uma broca de 2.4 mm de diâmetro para facilitar a fixação no suporte metálico.

3.6.3 - LIMPEZA DO REATOR

Antes de iniciar a nitretação, é realizado durante 30 minutos uma descarga de hidrogênio, com a finalidade de remover pequenas impurezas e possíveis óxidos na superfície.

Os parâmetros usados para a limpeza com o hidrogênio são os seguintes:

- Fluxo do hidrogênio = $1.6 \text{ cm}^3/\text{s}$
- Fluxo da bomba = Máximo (com a bomba totalmente aberta)
- Pressão interna do reator = 1.3 Torr
- Tempo = 30 minutos
- Temperatura Atingida = $320 \text{ }^\circ\text{C}$
- Potencial aplicado = 450 Volts

3.6.4 - PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO

Os parâmetros usados para o tratamento superficial de nitretação iônica são:

- Composição da mistura = $75\% \text{N}_2/25\% \text{H}_2$
- Fluxo de Nitrogênio = $3 \text{ cm}^3/\text{s}$
- Fluxo de Hidrogênio = $1 \text{ cm}^3/\text{s}$
- Pressão interna do reator = 3 Torr
- Potencial aplicado = 420 Volts médio
- Temperatura = $540 \text{ }^\circ\text{C}$
- Tempo de nitretação = 2 horas

3.7- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.7.1 - ANÁLISE METALOGRAFICA

Após a sinterização e nitretação foram feitas análises metalográficas para as amostras nitretadas e pode-se observar as diferentes camadas de nitretos, sua microestrutura e sua espessura. A análise é feita na seção transversal da face nitretada da amostra, que é cortada ao meio [66]. Esta superfície deve ser plana e polida até o grau ótico. Uma das metades da amostra é embutida em baquelite para facilitar o polimento e execução das medidas. A seção transversal fica exposta, as amostras são envolvidas com alumínio para uma maior proteção da mesma e uma superfície mais plana.

Após ser embutida com baquelite, a amostra foi lixada como explicado na seção 3.5 na face polida é feito um ataque com solução de Nital 2% (ácido nítrico concentrado em álcool etílico) durante 10 a 15 segundos, lavada com água em abundância e em seguida com álcool etílico para acelerar o processo de secagem e evitar oxidações. Após este tratamento a superfície da amostra sinterizada e nitretada está pronta para a análise ao microscópio ótico (Carl Zeiss, Neophot 30) e eletrônico de varredura.

3.7.2 - ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Para análise detalhada da microestrutura e das superfícies das amostras como também para se determinar as estruturas das diferentes camadas, suas profundidades e sua espessura, as amostras foram analisadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Neste caso, foi usado o Philyps XL30, do LABMAT (Depto. de Engenharia Mecânica da UFSC). Com a microscopia eletrônica é possível observar com maior resolução, maior nitidez e maior profundidade a superfície da amostra, sendo possível analisar a topografia da mesma. No microscópio eletrônico está acoplado uma microssonda de análise de energia dispersiva de raio-X (EDX) no qual é possível determinar elementos com massa atômica maiores que a do sódio (Na). Com estes métodos é possível obter medidas quantitativas e qualitativas dos elementos presentes nas amostras.

3.8 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.8.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA

O sistema de três eletrodos (Fig. 3.8.1.1) é o mais utilizado em medidas de potenciais em ensaios eletroquímicos. A escolha dos eletrodos deve seguir alguns requisitos básicos pelos que são:

- O potencial do eletrodo de referência não deve ser influenciado por pequenas correntes que nele passem e deve minimizar ao máximo a diferença de potencial elétrico que existe na interface formada por duas soluções eletrolíticas distintas, isto é, o efeito do potencial de junção líquida [33].

- Para diminuir a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho deve-se usar o capilar de Luggin [34].

- O eletrodo de trabalho deve ser cuidadosamente preparado e montado para expor uma área conhecida e exposto diretamente à solução corrosiva acondicionada em um suporte. O suporte do corpo de prova está na referência [31].

- O uso dos eletrodos auxiliares inertes de grafite ou platina que servem como uma fonte ou escoadouro de elétrons para possibilitar medições de corrente.

O suporte contendo o corpo de prova constitui o eletrodo de trabalho, duas hastes de grafite como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (SCE) em uma solução de KCl. O potencial do eletrodo de SCE foi de 242 mV (potencial vs. NHE).

Para evitar imperfeições nas bordas dos corpos de prova, que podem proporcionar resultados errados com relação ao comportamento frente à corrosão da camada de nitretos, somente uma região central do corpo de prova foi exposta. Esta área exposta compreende 0.858 cm² e representa a face mais interna do corpo de prova.

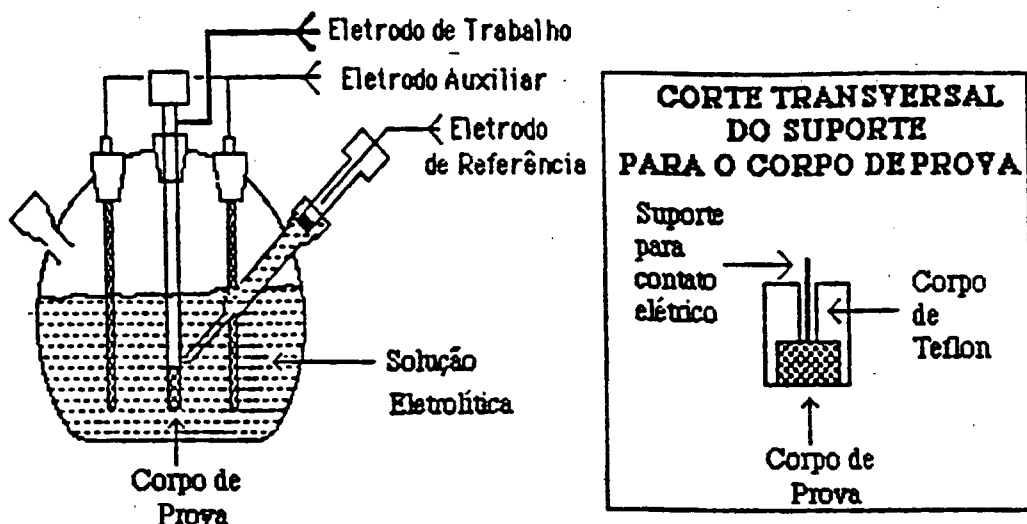


Fig. 3.8.1.1 - Sistema de três eletrodos

3.8.2 - SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Como soluções eletrolíticas foram utilizadas soluções 3% NaCl e 1.25M KNO₃. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e com sais de grau de pureza analítico.

3.8.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um Potenciostato/Galvanostato da EG & PAR (Fig. 3.8.3.1), modelo 273A, interfaceado com um microcomputador PC 386 via interface GPIB (General Purpose Interface Board).

O corpo de prova é imerso na solução eletrolítica e o experimento iniciado logo em seguida, para manter o padrão de 30 e 60 minutos. Geralmente, o computador é programado para iniciar o ensaio eletroquímico de interesse (Potenciodinâmico, Polarização Cíclica, Tafel) logo após o término da aquisição de Ecorr vs. Tempo.

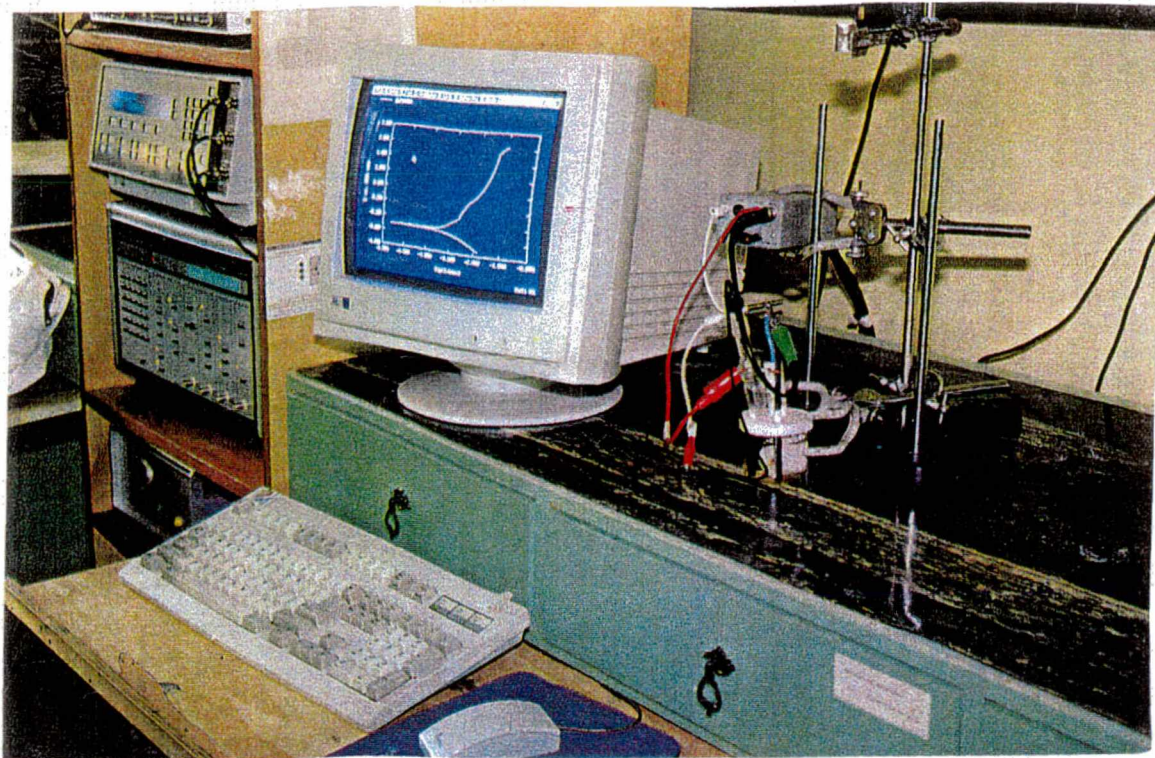


Fig. 3.8.3.1 - Potenciostato/Galvanostato da EG & G PAR modelo 273A

3.8.4 - PARÂMETROS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Em seguida estão listados os parâmetros mais importantes usados nos principais ensaios eletroquímicos. As letras entre parênteses são a abreviação do termo em inglês, utilizado pelo *software*.

E_{corr} vs. Tempo (OC) : Tempo padronizado em 60 minutos.

POTENCIODINÂMICO : Velocidade de varredura (SR) = geralmente 0.3 ou 0.8 mV/s

Referência (REF) = 0.242 V (ECS)

Potencial de redução (CP) = -0.6 V vs OC

Tempo (CT) = 5 minutos

Potencial inicial (IP) = -250 mV vs. E_{corr} (OC)

Potencial final (FP) = Depende da solução eletrolítica.

Geralmente até o potencial de transpassivação.

Faixa de corrente (CR) = Automática

Área do eletrodo (AR) = 0.858 cm²

POLARIZAÇÃO CÍCLICA : Velocidade de varredura (SR) = geralmente 0.3 mV/s

Referência (REF) = 0.242 SCE

Potencial inicial (IP) = -50 mV vs. Ecorr (OC)

Potencial final (FP) = -100 mV vs. Ecorr (OC)

Faixa de corrente (CR) = Automática

Potencial de reversão (V1) = 100 mV vs. Referência

Corrente de reversão (IT) = 1 mA/cm²

Área (AR) = 0.858 cm²

TAFEL : Velocidade de varredura (SR) = geralmente 0.2 mV/s

Referência (REF) = 0.242 SCE

Potencial inicial (IP) = -250 mV vs. Ecorr (OC)

Potencial final (FP) = geralmente até + 250 mV

Faixa de corrente (CR) = Automática

Área (AR) = 0.858 cm²

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão discutidas os resultados de microestrutura obtidos por microscopia eletrônica e ótica das ligas sinterizadas e nitretadas.

Os ensaios de corrosão eletroquímicos das amostras sinterizadas e nitretadas foram realizados em soluções de 1.25M KNO_3 e 3% NaCl e após os ensaios foram analisadas as formas de corrosão através da microscopia eletrônica de varredura e análises de energia dispersiva de raio-X.

4.2 - MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS

Devido a falta de homogeneização das amostras no processo de sinterização, a microestrutura das amostras apresentam várias fases, com exceção do ferro puro, que é constituído de somente ferro α que foi sinterizado durante 1.0 hora, e possui estrutura basicamente ferrítica conforme podemos observar na figura 4.2.1a.

Na fotografia da microestrutura da figura 4.2.1b, a liga de ferro puro sinterizada 1.0h e nitretada 2.0 horas apresenta uma microestrutura com camada branca e presença de agulhas de nitretos de ferro na zona de difusão pela qual tem uma microestrutura semelhante a liga Fe-3%Ni como estudada por Maliska [40].

Para a microscopia ótica da liga ferro puro sint.1.0h/nitr.2.0h (fig. 4.2.2) a liga apresenta-se com muitos poros e agulhas de nitretos e foi estudada detalhadamente por Maliska [40].

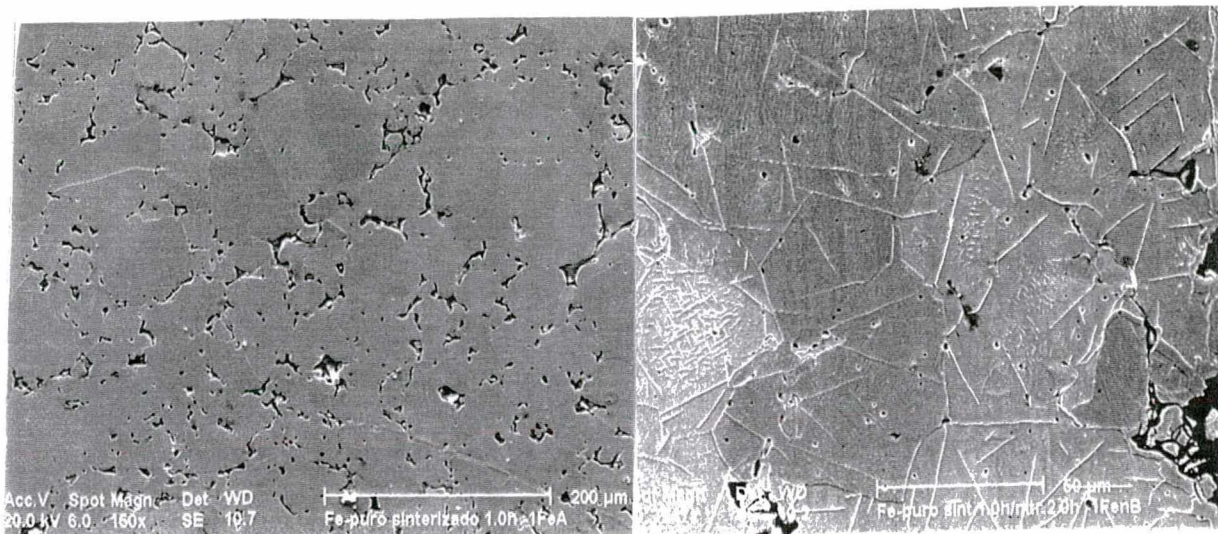


Fig. 4.2.1 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-puro a-)sinterizada 1.0 hora e b-)sinterizada 1.0h/nitretada 2.0h. Note que a camada composta está localizada no lado direito da figura.



Fig. 4.2.2 - Microscopia ótica da liga Fe-puro sinterizada 1.0h/nitretada 2.0h.

Na liga Fe-1.5%Si sinterizada 2.0 horas a microestrutura ótica apresenta-se com uma matriz quase ferrítica, já que o silício é um forte estabilizador da fase α do ferro. Esta microestrutura é mostrada na figura 4.2.3a. Para a amostra sinterizada 2.0h/nitretada 2.0 horas (Fig.4.2.3 b) a camada branca apresentou-se regular e homogênea com acentuada precipitação de agulhas de nitretos de ferro e pequenas regiões perlíticas devido a presença de 0,4% de carbono como impureza no portador. Observa-se ainda a penetração da camada branca através dos contornos de partículas que devido a formação de fase líquida durante o processo de sinterização foram enriquecidos com silício, conforme apresentado por Maliska [46]. A microscopia eletrônica (fig.4.2.4)

apresenta de forma mais detalhada regiões perlíticas da liga Fe-1.5%Si sint. 2.0h/nitr. 2.0h.

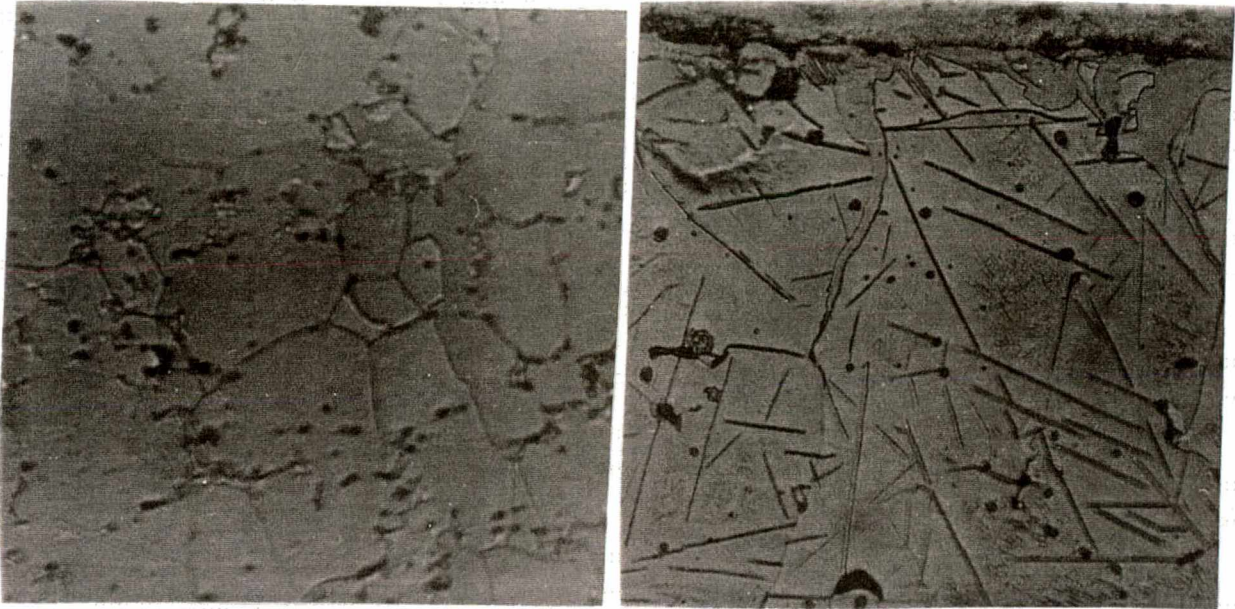


Fig. 4.2.3 - Microscopia ótica da liga Fe-1.5%Si a-) sinterizada 2.0h e b-) sinterizada 2.0h/nitr.2.0h.

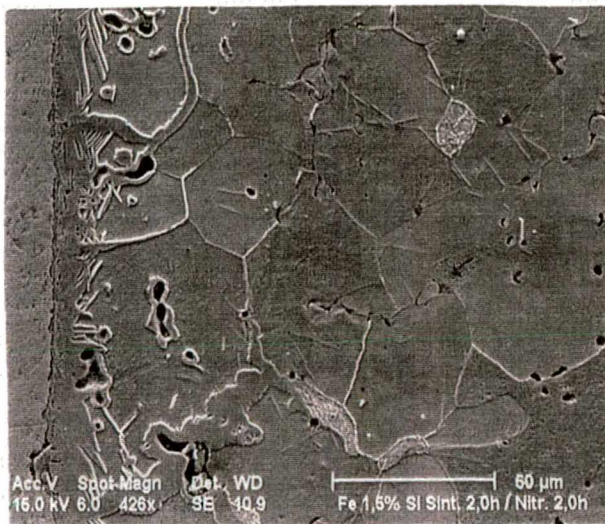


Fig. 4.2.4 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si sint.2.0h/nitr.2.0h.

A liga Fe-1.5%silício sinterizada 10 minutos apresentou-se com uma homogeneização incompleta devido ao curto tempo de sinterização. A amostra apresentou-se bastante porosa (fig.4.2.5 a) e com presença de partículas envoltas por óxidos de silício, comprovados pela análise de energia dispersiva de raio-X (EDX) como mostra a figura 4.2.5b. Estes resultados estão detalhados por Sobral et all [48]. Na figura

4.2.6 para a liga sint.10 min./nitr.2.0h comprovamos a presença de óxido na camada como mostra EDX.

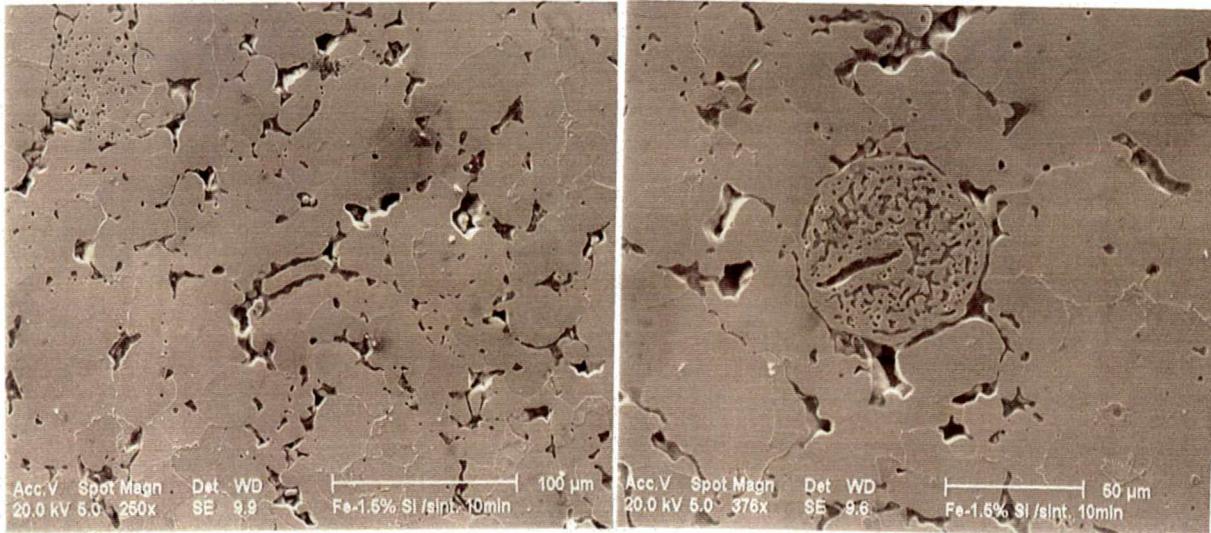


Fig. 4.2.5 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Fe-1.5%Si sint. 10 min a-) com muitos poros e b-) com partículas de óxido na superfície.

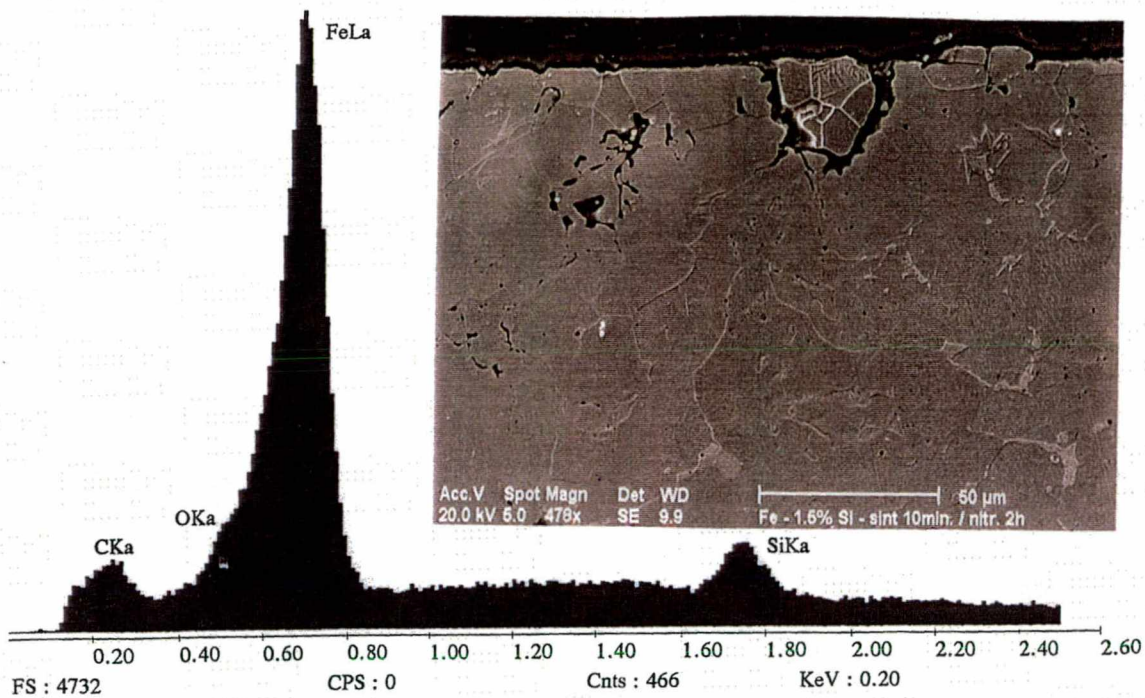


Fig. 4.2.6 - Análise de energia dispersiva de raio-X (EDX) comprovando a presença de óxido na camada nitretada da liga Fe-1.5%Si sint. 10 min/nitr.2.0h.

A liga sint.10min./nitr.2.0horas (Fig.4.2.7 a) apresentou-se com camada nitretada com falhas na camada branca e na zona de difusão e contendo partículas de óxido. Verifica-se que a presença de óxido na região superficial prejudica a formação da camada branca. Outra região que está representada na figura 4.2.7 b com um aumento de 932 x apresenta uma difusão da camada branca em torno dos contornos e regiões perlíticas.

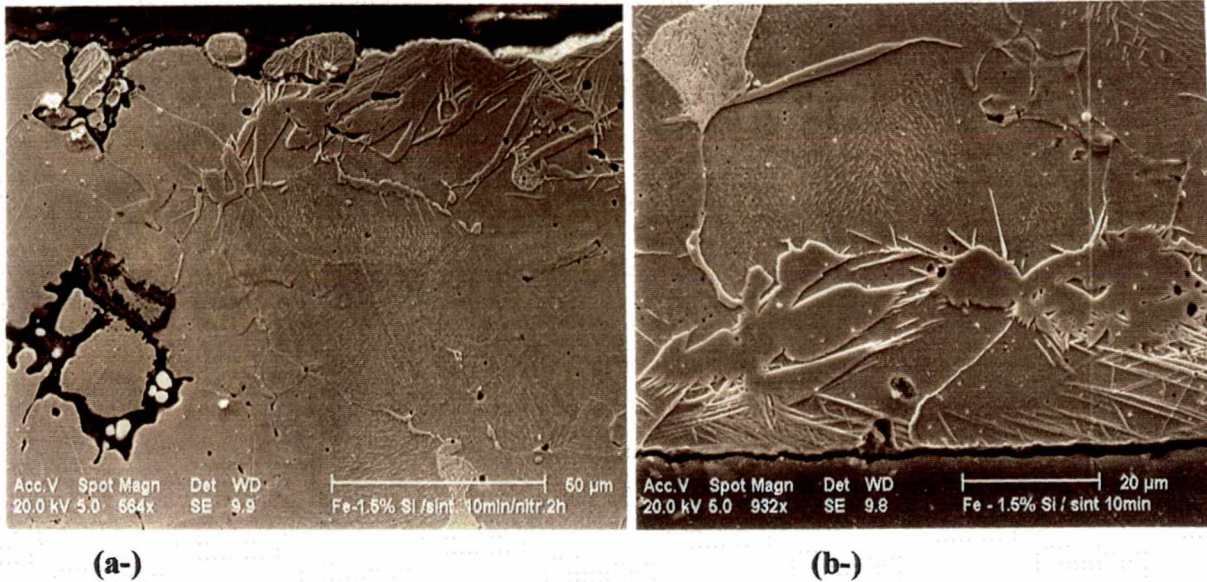


Fig. 4.2.7 - Microscopia eletrônica da liga Fe-1.5%Si sint.10 min.

A figura 4.2.8 representa a microscopia ótica da amostra de Fe-1.5%Si sinterizada 10 min.com muitos poros e óxidos e regiões perlíticas devido ao portador com 0,4% carbono.

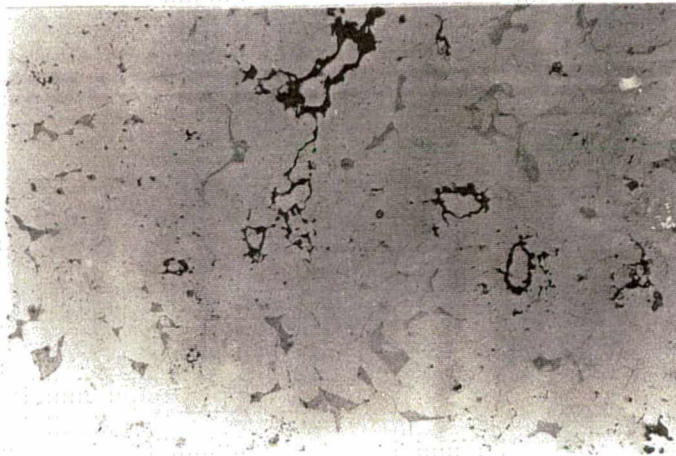


Fig. 4.2.8 - Microscopia ótica da amostra de Fe-1.5%Si sinterizada 10 min.

O Fe-1.5%Mo sint.2.0h/nitr.20h (Fig.4.2.9), apresenta microestrutura similar ao Fe-1.5%Si com uma certa penetração da camada branca ou composta em torno das partículas superficiais e precipitação de nitretos. A espessura da camada foi em torno de 10 μ m.

Para a liga Fe-1.5%Mo sinterizado 2.0 horas [40], observa-se uma homogeneização incompleta devido ao seu baixo coeficiente de difusão no ferro, este elemento não se solubiliza completamente no ferro durante a sinterização resultando de uma microestrutura relativamente heterogênea [40], como foi estudado anteriormente na liga Fe-1.5%Si pela qual é comum na metalurgia do pó ferrosa devido aos tempos curtos de sinterização utilizadas na prática industrial [44].

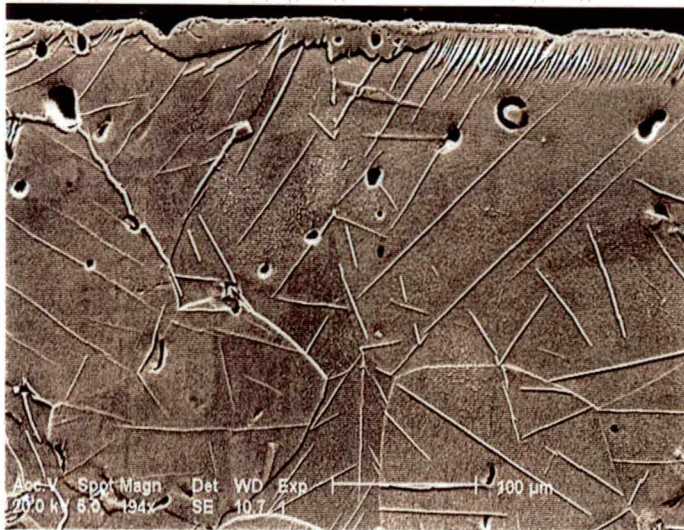


Fig. 4.2.9 - Microscopia Eletrônica da liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h

Para o Fe-10%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig.4.2.10) a camada branca não é uniforme e não apresenta nitretos de ferro por causa da concentração de molibdênio que é alta e isto pode ser visto com mais detalhes por Sobral et all [51]. No caso do Fe-10%Mo sint.2.0h ocorreu muitos poros. Para o sint.2.0h/nitr.2.0h , devido ao alto teor de Mo, e a sua maior afinidade pelo nitrogênio, ocorreu a precipitação de nitretos de Mo sem a presença de agulhas de nitretos de ferro.

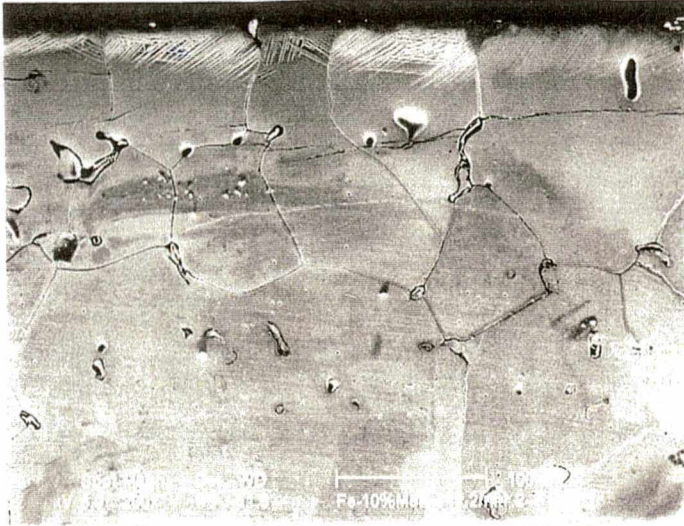


Fig. 4.2.10 - Microestrutura da liga Fe-10%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h com pouca precipitação de nitretos.

4.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-1.5%Si INTERIZADA 2.0h SINTERIZADA 2.0 h/NITRETADA 2.0h.

4.3.1.1 - CORROSÃO UNIFORME

-E_{corr} vs. tempo

Neste ensaio observou-se que o Fe-1.5% Si sinterizado 2.0 horas (Fig. 4.3.1) apresenta características de um metal que sofre dissolução ativa e não sofre passivação e o valor de E_{corr} encontra-se deslocado em torno de -310 mV. Para o Fe-1.5%Si sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.3.2) os ensaios de E_{corr} mostra uma passivação superficial devido a camada de nitretos e o potencial é constante em torno de -275mV, e o valor de E_{corr} encontra-se deslocado para uma faixa em torno de -345 mV vs. SCE. Estes resultados foram semelhantes aos apresentados por Pereira et al [24].

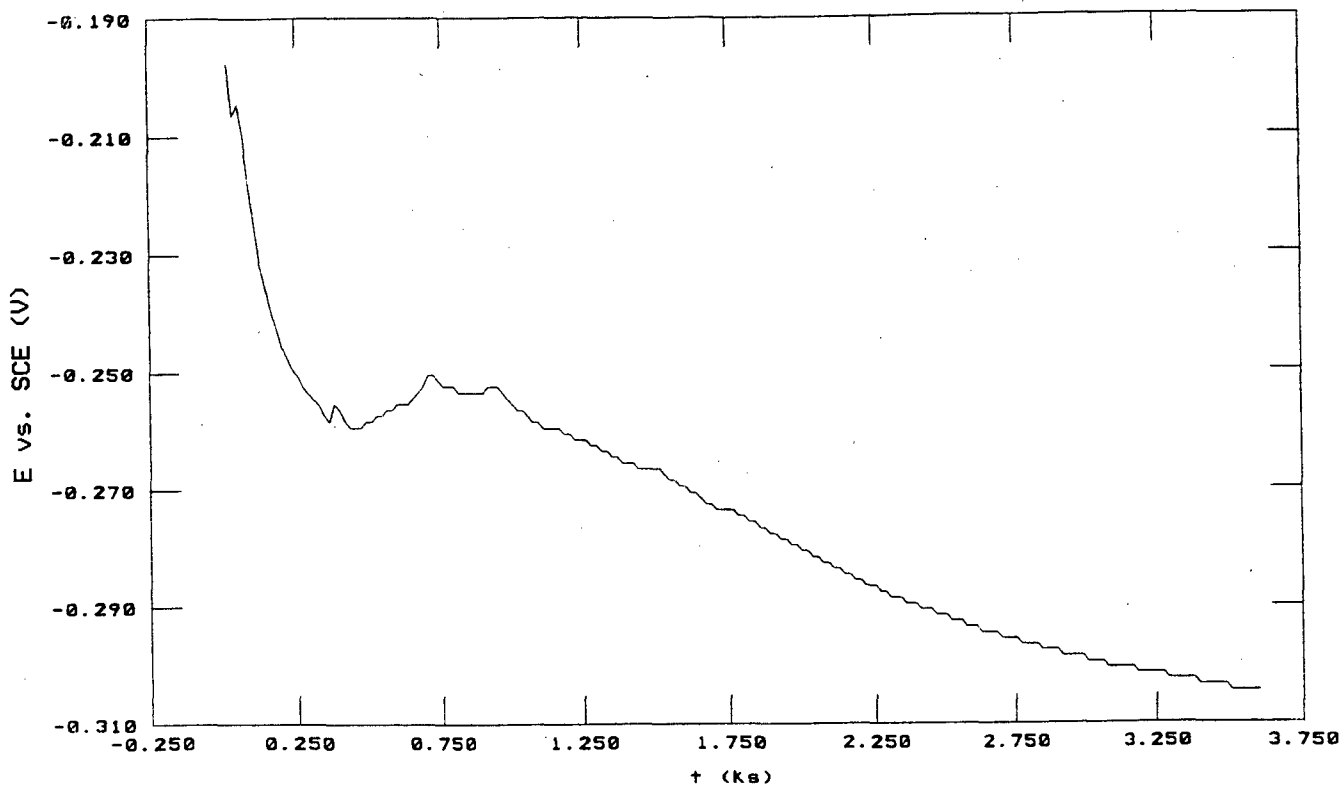


Fig. 4.3.1 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25 M KNO_3 para o Fe-1.5%Si sint.2.0h.

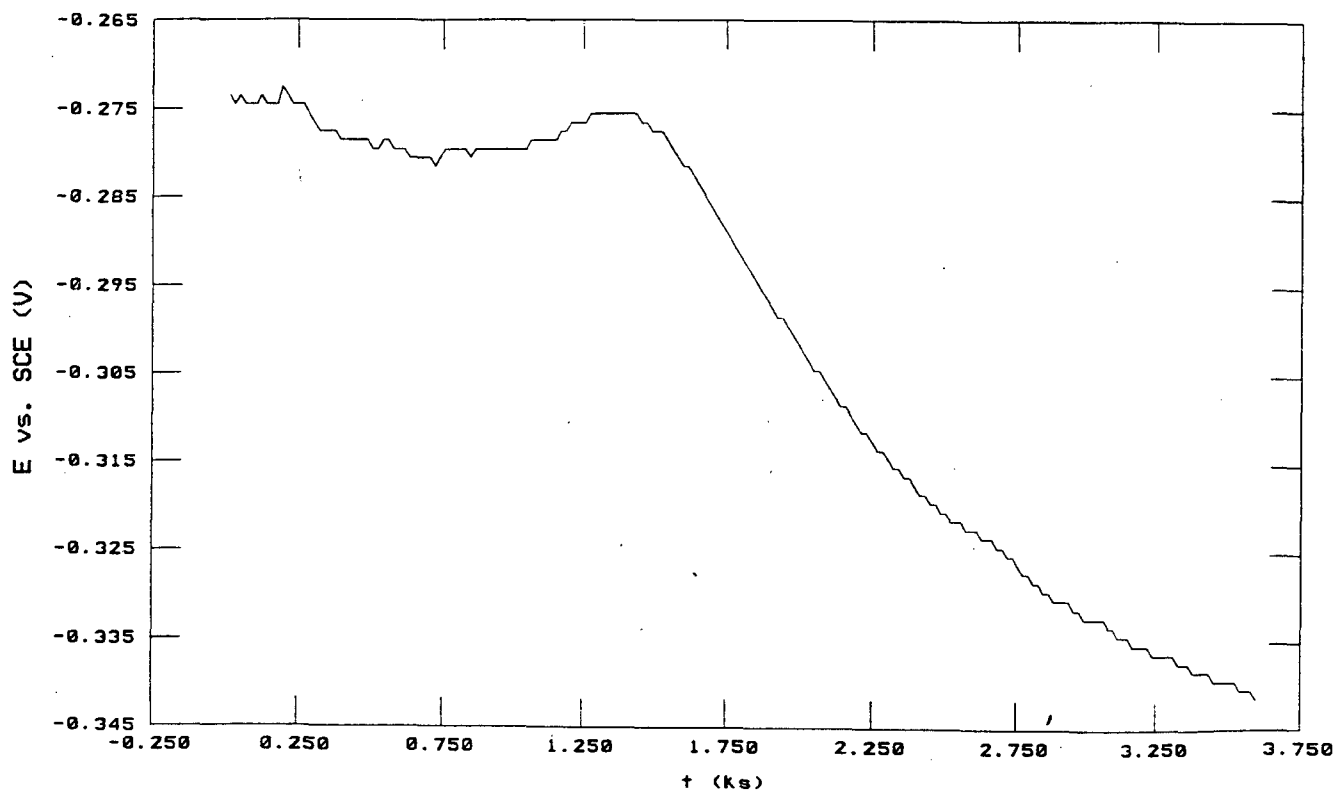


Fig. 4.3.2 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo obtido em 1.25 M KNO_3 para o Fe-1.5%Si sint.2.0h./nitr.2.0h

-Ensaio potenciodinâmicos

Os ensaios potenciodinâmicos das ligas Fe-1.5%Si sinterizada 2.0h e sint.2.0h/nitr. 2.0h estão ilustradas nas figuras 4.3.3 a e b. É observado que na liga sinterizada 2.0h o potencial da região ativo-passivo se situa em torno de - 440 mV e densidade de corrente de 0,86 mA/cm² e observa-se uma ligeira tendência a passivação, todavia com o aumento do potencial o corpo de prova sofre uma perda de material, se dissolvendo até atingir uma faixa de equilíbrio com corrente estável mesmo a alto potencial. O nível de corrente é de 59,42 mA/cm² e potencial de 259 mV mantendo-se constante na faixa de potencial de 260 mV a 1500 mV. O potencial de circuito aberto é de -547 mV para a liga Fe-1.5%Si sinterizada 2.0h. Não se verifica uma diferença tão notável nos níveis de corrente anódica para os materiais nitretados. Nos ensaios potenciodinâmicos das ligas Fe-1.5%Si sinterizada 2.0h/Nitretada 2h (Fig. 4.3.3 a e b) o nível de corrente de dissolução anódica está em torno de 10 mA/cm². O potencial de circuito aberto é -546 mV.

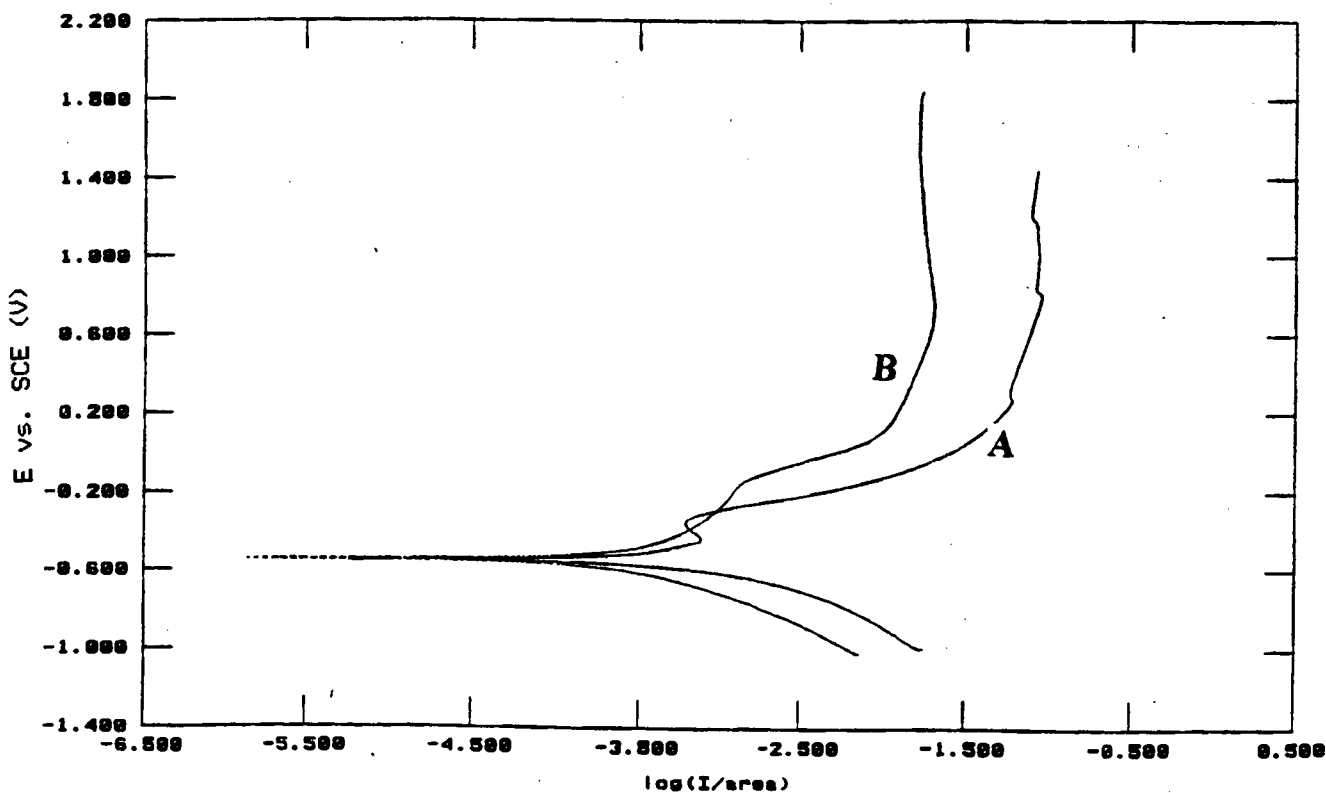


Fig. 4.3.3 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO₃ com velocidade de varredura de 0,8 mV/s da liga Fe-1.5%Si a-) sint.2.0h.e b-) sint.2.0h/nitr.2.0h

- Resultados de Tafel

A tabela 4.3.1 resume os valores de β_a , β_c e i_{corr} . Deles pode-se observar que o ferro 1.5% sinterizado apresentam valores de i_{corr} menores que para o sinterizado/nitretado indicando a diminuição no valor de E_{corr} para o sint.2.0h/nitr.2.0h

Tabela 4.3.1: Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Si sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h

Liga	E(I=0) (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	β_a (V/década)	β_c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-1.5%Si sint.2.0h	-464	0,180	0,4053	0,3121	84,25 (pobre)
Fe-1.5%Si sint. 2.0h/nitr.2.0h	-545	0,2069	0,4716	0,2533	92,72 (pobre)

Os resultados da taxa de corrosão foram classificados de acordo com a literatura [27]. A faixa adotada na literatura está entre 50-200 e está classificado como um material que apresenta uma pobre resistência à corrosão [27]. A liga Fe-1.5%Si sint.2.0h apresenta pobre resistência à corrosão. Esse mesmo procedimento ocorre para o Fe-1.5%Si sint.2.0h/nitr.2.0h apresentando também uma pobre resistência a corrosão.

4.3.1.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Ensaio de Polarização Cíclica

A tendência ao ataque por pite é avaliada pela técnica de polarização cíclica. Os ensaios feitos em 3% NaCl nos mostram que para a liga Fe-1.5%Si sint.2.0h (Fig. 4.3.4) nos mostra que na solução eletrolítica, no caso o NaCl, ocorreu dentro da mesma a formação de precipitados e uma dissolução acentuada do material. Para a liga sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.3.5) não ocorreu formação do laço de histerese.

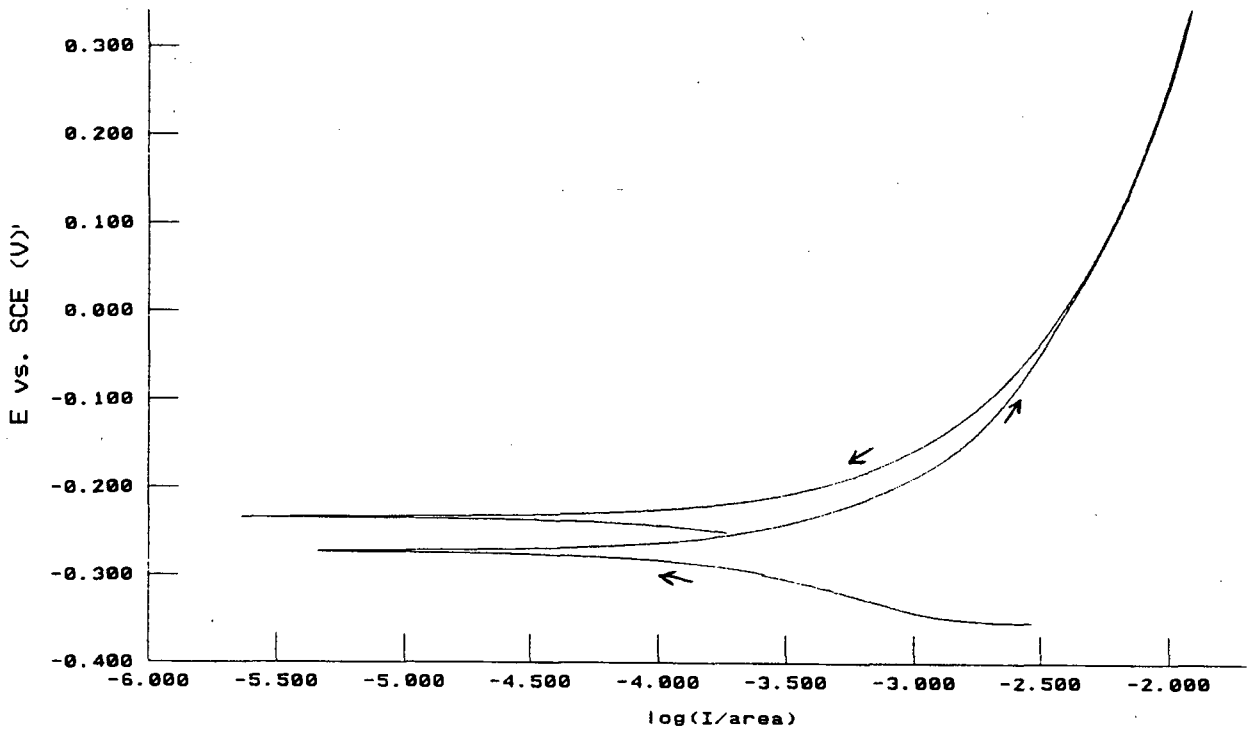


Fig. 4.3.4 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si sint.2.0h.

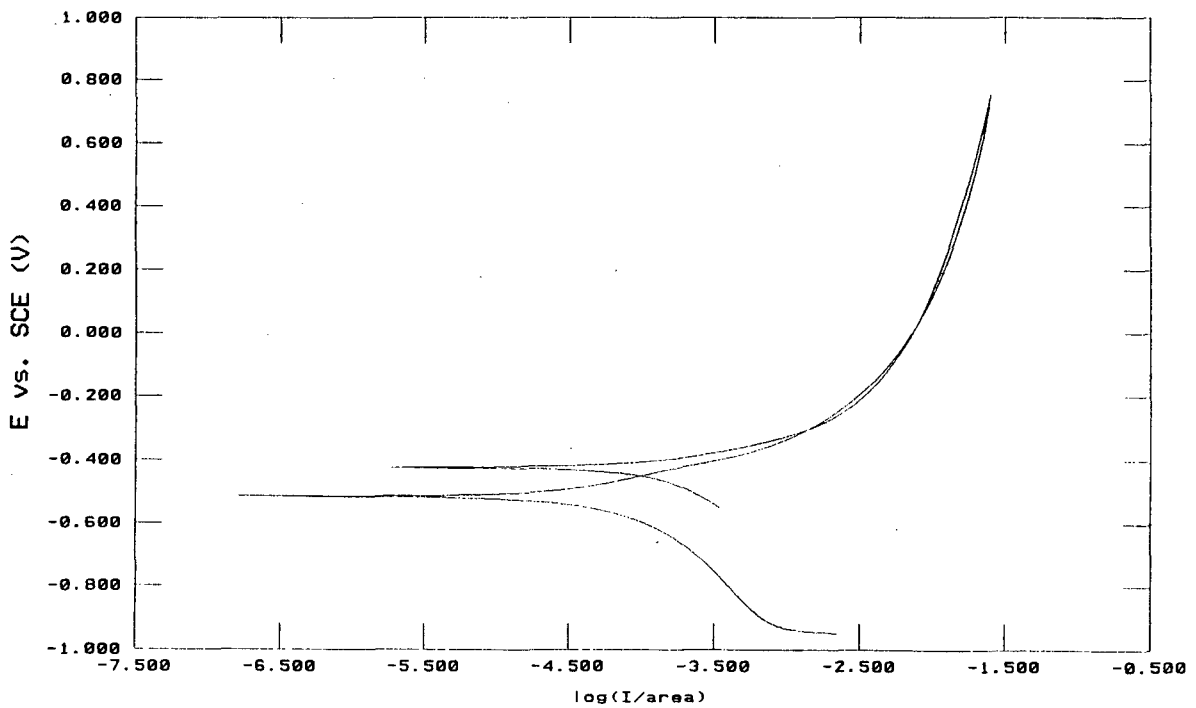


Fig. 4.3.5 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si sint.2.0h/
nitr.2.0h.

4.3.2 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-PURO SINTERIZADO 1.0 h E SINTERIZADO 1.0h/NITRETADO 2.0 h.

4.3.2.1 - CORROSÃO UNIFORME

- E_{corr} vs. tempo

Neste ensaio observou-se que o Fe-puro sinterizado 1.0 hora apresenta um potencial de circuito aberto (E_{corr}) de -571mV. e o Fe-puro sint.1.0h/nitr.2.0h apresenta um potencial de -200 mV.

- *Ensaio potenciodinâmicos*

Os ensaios potenciodinâmicos mostram resultados muito interessantes para o Fe-puro sinterizado 1.0h e sint.1.0h/nitr.2.0h.(fig.4.3.6 a e b) O perfil deste ensaio é baixo para o sint.1.0 h pois o potencial na região ativo passiva se situa em torno de -123 mV e observa-se uma tendência a passivação, isto é, a formação do filme de óxido e em seguida a quebra deste filme, sofrendo desta maneira um aumento na densidade de corrente e do potencial para regiões mais nobres em torno de 130 mV e densidade de corrente em torno de 10,20 mA/cm², mantendo-se constante na faixa de potencial entre 439 mV a 1130 mV. Para o sinterizado 1.0 hora/nitretado 2.0h o material apresenta um potencial de circuito aberto que se situa em torno de -200 mV e observa-se uma tendência insignificante de passivação da liga no potencial de -119 mV. Em seguida ocorre um aumento do potencial para áreas mais nobres e dissolução do material até atingir a faixa de equilíbrio com corrente estável mesmo com alto potencial. Estes resultados são idênticos para o Ferro nitretado em solução de 0,05M NaCl [17] onde o potencial foi deslocado em direções mais nobres em torno de 70 mV. O ferro sofreu uma pequena passivação entre -620 e 530 mV (SCE). O ataque inicial ocorreu em potenciais muito mais altos, induzido a corrosão geral. Para o ferro nitretado ocorreu uma passivação insignificante no potencial de -300 mV e o potencial tende para regiões mais nobre e a densidade de corrente anódica do ferro puro é duas ordens de grandeza maior do que o ferro nitretado [17].

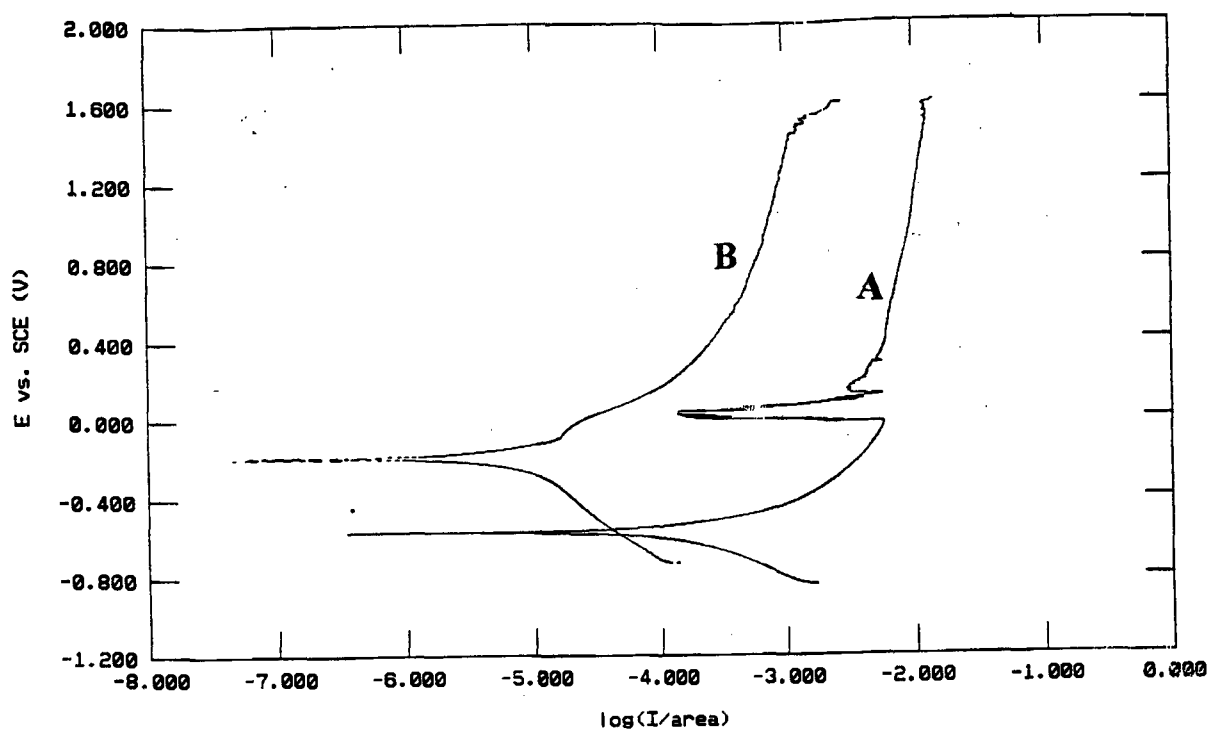


Fig. 4.3.6 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO_3 com velocidade de varredura de 0,8 mV/s da liga Fe-puro a-)sint.2.0h.e b-) sint.2.0h/nitr.2.0h

- Resultados de Tafel

As constantes de Tafel foram obtidas a partir do traçado gráfico de Tafel e ensaios potenciodinâmicos como está descrita na referência [31] e através de cálculos feitos com ajuda de programas de computador visto na seção 2.4.4 do capítulo 2.

A tabela 4.3.2 resume os valores de β_a , β_c e i_{corr} . Deles pode-se observar que o ferro sinterizado e sinterizado/nitretado apresentam valores semelhantes de i_{corr} .

Tabela 4.3.2: Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Ferro-puro sint. 1.0h e sint. 1.0h/nitr.2.0h

liga	E(I=0)(mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	β_a (V/década)	β_c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-puro sint. 1.0h	-571	0,1551	0,2907	0,2807	70,79(pobre)
Fe-puro sint. 1.0h/nitr. 2.0h	-494	0,1773	0,1857	0,0504	80,80(pobre)

Todos os resultados listados foram obtidos como média de quatro experimentos.

Estes resultados foram classificados de acordo com a literatura [27], sendo que a liga Fe-puro sint.1.0h apresenta pobre resistência à corrosão, confirmando de que na região de altos potenciais o material se dissolve energicamente, contra indicando o seu uso em meios onde possam existir fortes oxidantes. Esse mesmo procedimento ocorre para o Fe-puro sint.1.0h/nitr.2.0h apresentando também uma pobre resistência a corrosão.

4.3.2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Ensaio de Polarização Cíclica

A tendência ao ataque por pite foi avaliada pela técnica de polarização cíclica e foi realizado em solução de 3% NaCl. Para a liga de ferro puro sinterizada 1.0 hora (Fig.4.3.7) os resultados apresentados mostraram que não houve formação do laço de histerese e que a varredura inicial, com o potencial de circuito aberto de -311 mV foi quase igual ao da varredura reversa mostrando que não há formação de pites tanto para o sinterizado quanto para o sinterizado/nitretado. Houve uma dissolução do material, ocorrendo um acúmulo de produtos de corrosão, de coloração escura, na face dos corpos de prova, que acabam congestionando o acesso de eletrólitos e saída de material oxidado, pois o meio usado neste ensaio é muito agressivo.

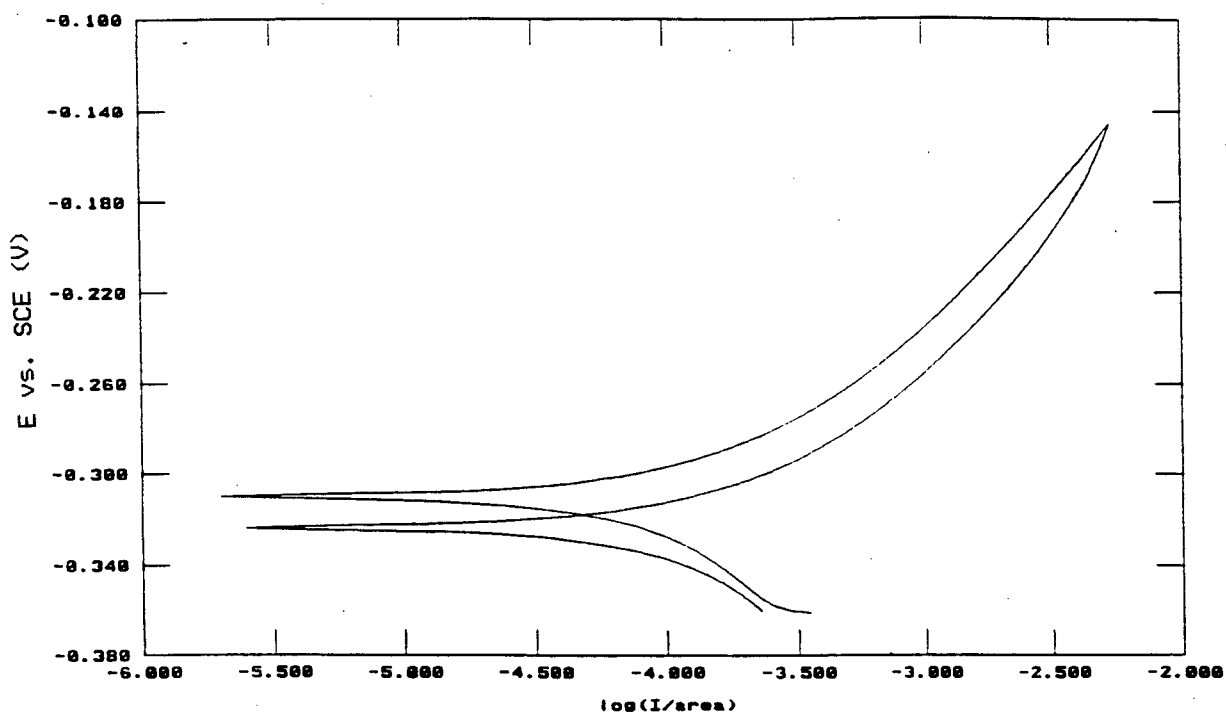


Fig. 4.3.7 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-puro sint. 1.0h.

4.3.3 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-1.5%Si SINTERIZADA 10 min. e SINTERIZADA 10 min./NITRETADO 2.0h.

4.3.3.1 - CORROSÃO UNIFORME

- E_{corr} vs. tempo

A figura 4.3.8 mostra o comportamento da liga Fe-1.5%Si sint. 10min./ nitr. 2.0h. Pode-se observar que não sofre passivação superficial. O valor de E_{corr} encontram-se deslocados para uma faixa em torno de -550 mV vs. SCE.

Devido a porosidade do material e as falhas e óxidos na camada branca o material tende para potenciais menos nobres, ocorrendo desta maneira uma maior oxidação do mesmo [49].

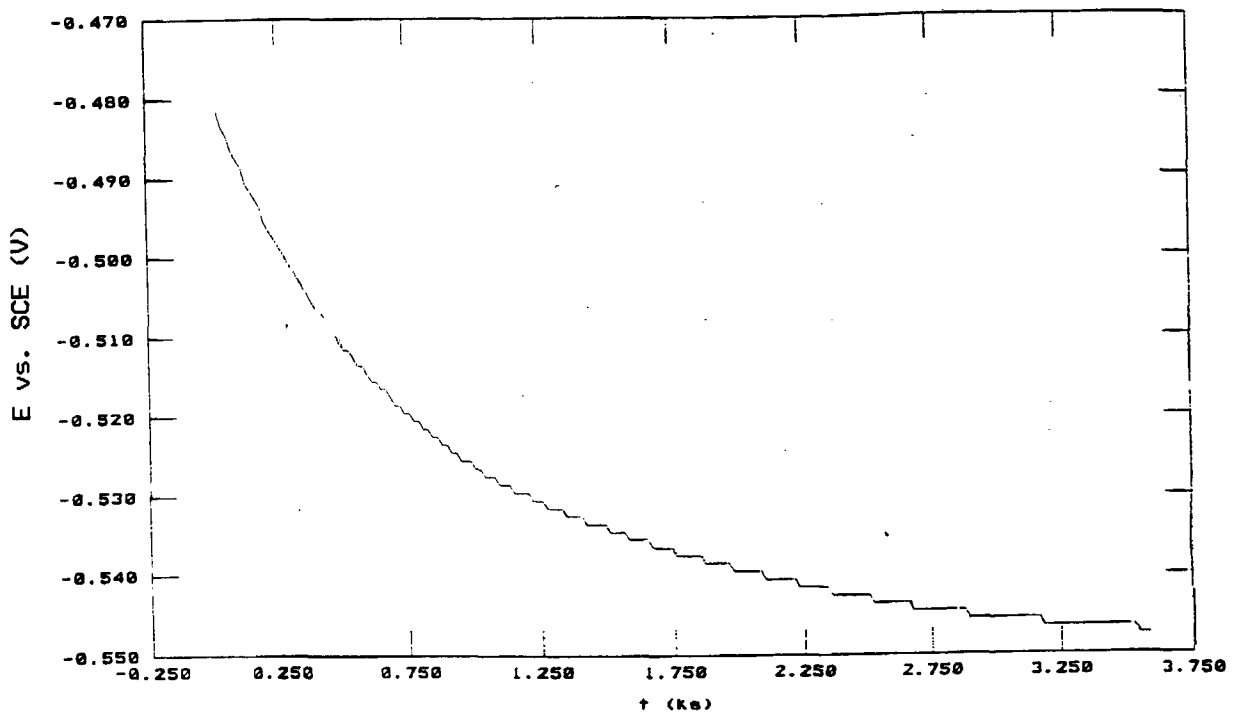


Fig. 4.3.8 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo em 1.25M KNO_3 para a liga Fe-1.5%Si sint.10 min./nitr.2.0h.

- Ensaio Potenciodinâmico

Os resultados mais expressivos do incremento na resistência à corrosão geral do Fe-1.5%Si sint.10 min são mostrados na figura 4.3.9 a. O tempo de sinterização é um parâmetro de extrema importância para a corrosão devido a grande porosidade e presença de óxidos que não foram reduzidos durante a sinterização ocorrendo dissolução da amostra e um aumento do potencial para regiões mais nobres. O potencial na região ativo passivo foi de + 580mV e densidade de corrente de 1,65 mA/cm² com uma insignificante passivação. No potencial mais nobre 821 mV, houve a quebra do filme e uma total dissolução. O valor de E_{corr} é de -586mV. Para o sinterizado 10 min./nitretado 2.0h o valor de E_{corr} é de -682mV (Fig. 4.3.9 b). Nesta liga observa-se uma tendência insignificante a passivação na região ativo-passivo que se situa em torno de - 673 mV e densidade de corrente de 0,8729 mA/cm². Observa-se ainda que no potencial mais nobre

de 647 mV e densidade de corrente de 23,12 mA/cm² a um potencial de 1166mV e densidade de corrente de 8,394 mA/cm² há uma perda de material se dissolvendo e não atingi uma faixa de equilíbrio com corrente estável. O comportamento para as duas ligas são semelhantes. A presença de célula galvânica formada entre a camada de nitretos, os poros e o metal resulta de uma grande diferença de potencial com forte efeito galvânico quando estão expostas à uma solução eletrolítica. Este efeito apresenta grande perigo para componentes nitretados com falhas na camada de nitretos podendo desenvolver a corrosão localizada na própria camada. Os óxidos localizados na superfície apresentam corrosão inicialmente nestes pontos e conseqüentemente uma dissolução do material [23-25].

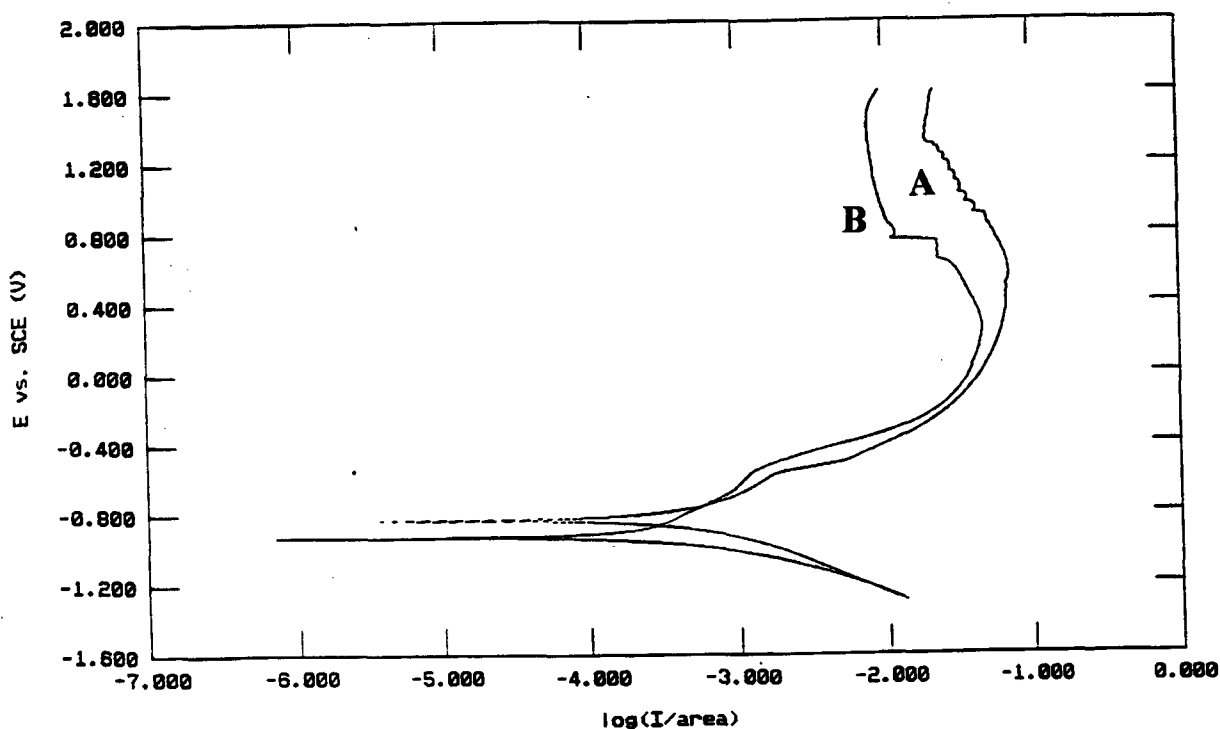


Fig. 4.3.9 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25 M KNO₃ com velocidade de varredura de 0,8mV/s da liga Fe-1.5%Si a-) sint. 10 min. e b-) sint. 10 min./nitr. 2.0h

- Resultados de Tafel

A tabela 4.3.3 mostra o resumo de alguns resultados de corrosão obtidos para a liga Fe-1.5%Si sinterizada 10 min. e sinterizada 10 min./nitretada 2.0 h. Estão resumido os valores de β_a , β_c e i_{corr} . Deles pode-se observar que os valores de i_{corr} são semelhantes para o sinterizado e sint./nitr. e os valores de E_{corr} estão próximos.

Tabela 4.3.3: Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Si sint. 10 min. e sint. 10 min. nitr. 2.0h

liga	E(I=0) (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (V/década)	β_c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-1.5%Si sint. 10 min..	-586	0,4644	0,4296	0,2880	208,1(inaceit.)
Fe-1.5%Si sint. 10min/ nitr. 2.0h	-682	0,4681	0,4008	0,2245	209,7(inaceit.)

- média de quatro resultados

Segundo a tabela 4.3.3 as taxas de corrosão calculadas para a liga Fe-1.5%Si sint. 10 min. e sint. 10min./nitr. 2.0h apresentam resultados que são inaceitáveis para as normas de corrosão e foram classificados de acordo com a literatura e estão em uma faixa maior que 200 mpy [27].

Estes resultados mostraram que os óxidos que não foram reduzidos durante a sinterização e a alta porosidade da liga são prejudiciais para uma boa resistência à corrosão. E no caso do sinterizado/nitretado, os óxidos provenientes da sinterização, prejudicaram a nitretação, formando desta maneira uma camada irregular e com óxidos. Podemos concluir que estes fatores afetaram de maneira negativa a resistência à corrosão.

4.3.3.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Polarização Cíclica

O perfil da curva de polarização cíclica não se alterou para a liga Fe-1.5%Si sint. 10 min. (Fig.4.3.10) onde a tendência ao ataque por pite é avaliada em 3% NaCl. O potencial de corrosão foi de -589 mV e a varredura inicial apresenta uma densidade de corrente maior do que a varredura reversa. O laço de histerese formado é pequeno (200 mV) mostrando que o material não é susceptível ao ataque por pite. O mesmo ocorreu para o sint.10min./nitr.2.0h que nos mostra que não houve a formação do laço de histerese.

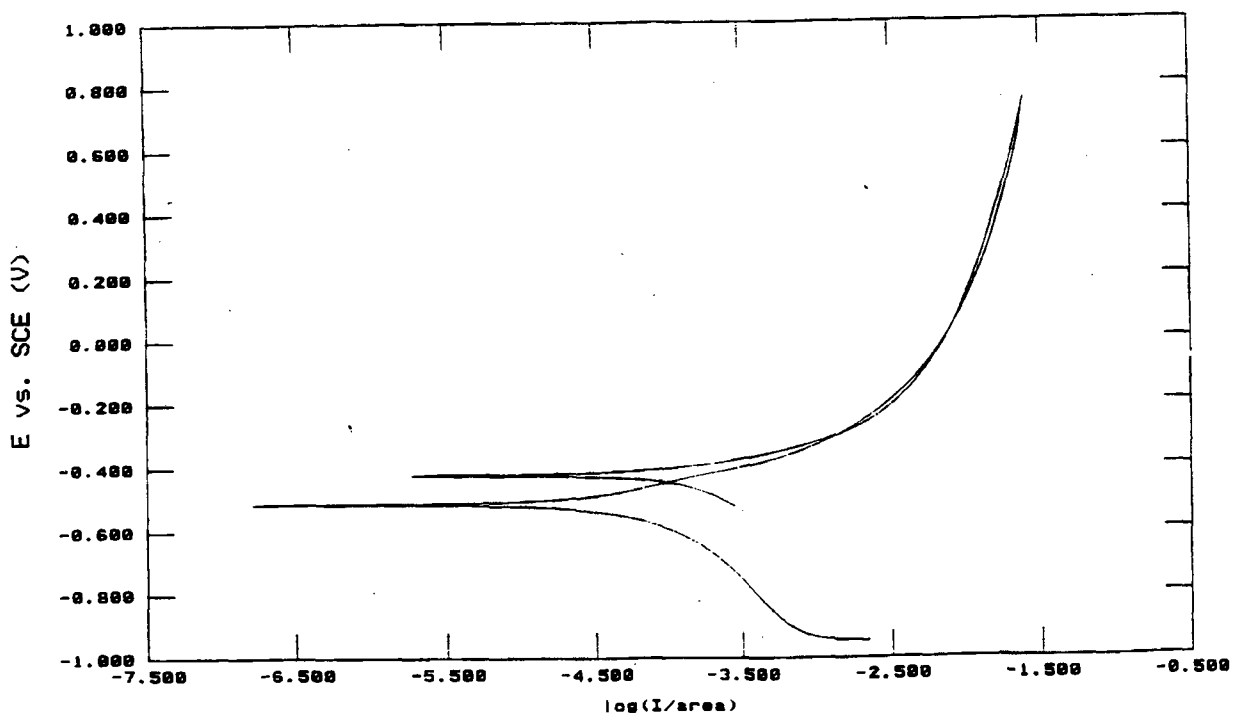


Fig. 4.3.10 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Si sint. 10 min.

4.3.4 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-1.5 %Mo
SINTERIZADA 2.0 h e SINTERIZADA 2.0 h/NITRETADO
2.0h.

4.3.4.1 - CORROSÃO UNIFORME

- E_{corr} vs. tempo

Para a liga Fe-1.5%Mo sinterizado 2.0 h./nitretada 2.0h (Fig. 4.3.11) apresenta características de um metal que sofre uma dissolução ativa. O tempo de 60 minutos adotado como padrão permite uma boa estabilização do eletrodo, entretanto o potencial avança em direção a potenciais menos nobres. O potencial inicial de corrosão de 190 mV diminui e atinge 140 mV. Neste caso o potencial oscila muito quando atinge a faixa de valor máximo, indicando possivelmente o ataque do eletrólito na camada e em toda a superfície da liga.

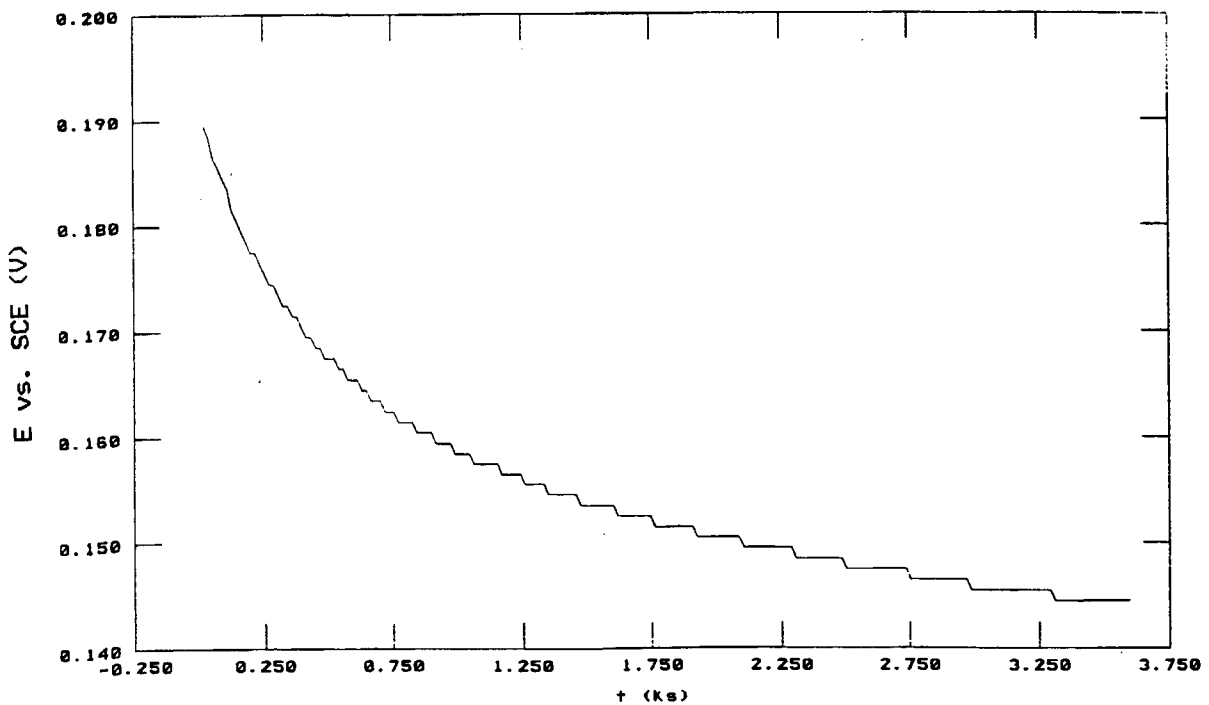


Fig. 4.3.11 - Ensaio de E_{corr} vs. tempo em 1.25M KNO₃ para a liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h./nitr.2.0h.

- Ensaio Potenciodinâmicos

Para a liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.3.12 a e b) o nível de corrente de dissolução anódica é baixo e para o Fe-1.5%Mo sint.2.0h o nível de densidade de corrente é ascendente de 0,8629 mA/cm² e potencial - 865 mV até 83,17 mA/cm² e potencial de 765 mV no qual se verifica uma queda abrupta para o nível de 13,99 mA/cm² se mantendo constante na faixa de potencial de 765 a 1319 mV. O potencial de circuito aberto é - 507 mV para o Fe-1.5%Mo sint.2.0h. O nível de corrente de dissolução anódica é semelhante ao da liga Fe-1.5%Si sinterizada 2.0 h/nitretada 2.0 h, em torno de 10 mA/cm² para ambas as ligas. O potencial de circuito aberto para o Fe-1.5%Mo sint.2.0 h/nitr.2.0 h é de - 434 mV.

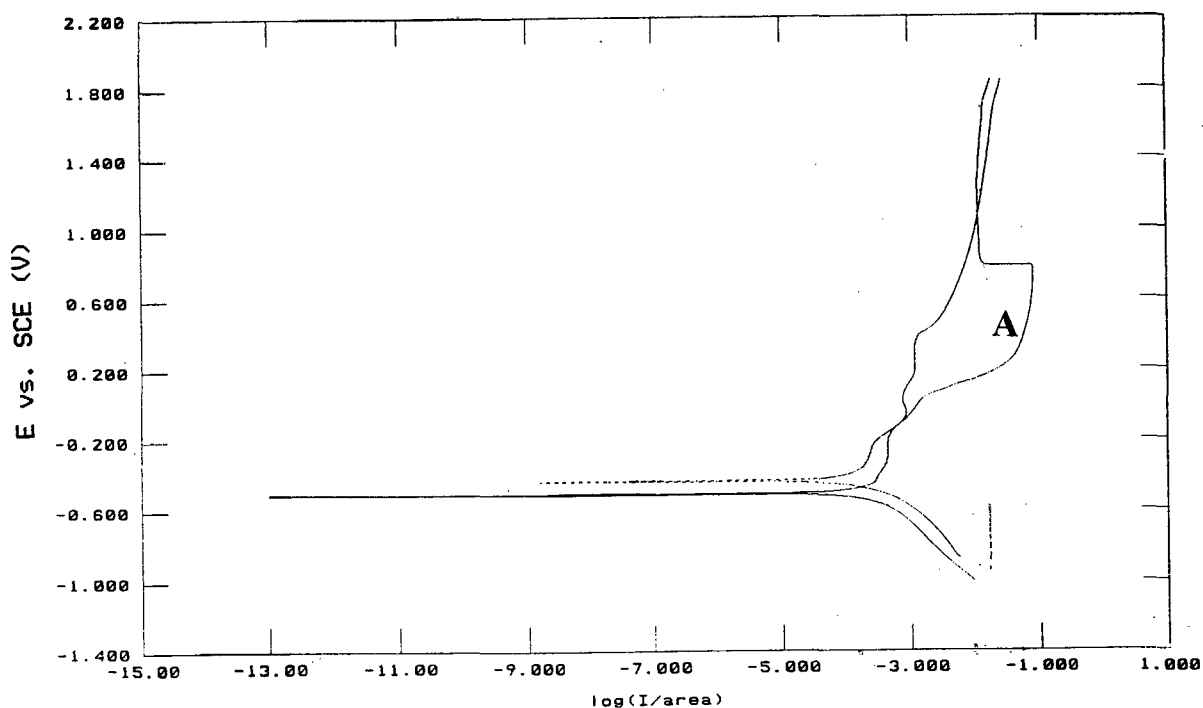


Fig. 4.3.12 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25M KNO₃ da liga Fe-1.5%Mo a) sint.2.0h e b) sint.2.0h/nitr.2.0h.

- Resultados de Tafel

A tabela 4.3.4 mostra o resumo de alguns resultados de corrosão obtidos para a liga Fe-1.5%Mo sinterizada 2.0h. e sinterizada 2.0h/nitretada 2.0h. Estão resumido os valores de β_a , β_c e i_{corr} . Deles pode-se observar que os valores de i_{corr} para o sinterizado é muito baixo em relação ao sinterizado/nitretado e os valores de E_{corr} estão próximos.

Tabela 4.3.4: Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-1.5%Mo sint.2.0h. e sint.2.0h/nitr.2.0h

Ligas	E(I=0) (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	β_a (V/década)	β_c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-1.5%Mo sint.2.0h	-507	91,52 ^a	0,1873	0,3245	52,34(pobre)
Fe-1.5%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h	-435	0,2847	0,9501	0,2802	148 (pobre)

a: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Todos os resultados listados foram obtidos como média de cinco experimentos

Segundo a tabela 4.3.4 as taxas de corrosão calculadas para a liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h. e sint.2.0h./nitr.2.0h as ligas apresentam resultados que são pobres para as normas de corrosão, e foram classificados de acordo com a literatura [27] que está na faixa entre 50-200.

4.3.4.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Ensaio de Polarização Cíclica

A tendência ao ataque por pite é avaliada pela técnica de polarização cíclica. Na liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h (Fig. 4.3.13) o “laço” de histerese formado é pequeno 573 mV

e insignificante, e mostra que o material não é susceptível ao ataque por pite. O Mo tende a se estabelecer na interface metal/óxido [32]. O molibdênio somente é observado em regiões mais externas do óxido, quando as ligas são submetidas a altos potenciais ou submersas em elevada concentração de cloretos [32]. Ocorre que quando o filme de molibdênio é formado tem-se um alto poder de repassivação nas regiões ativas e sua presença estaria associada com a diminuição da corrente de passivação e consequentemente a formação de óxidos nos sítios anódicos inibindo a propagação e o crescimento do pite [32]. Para a liga sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.3.14) observa-se que no início da varredura o potencial de corrosão é de - 300 mV e que o material resiste bem aos valores altos de potencial com a ausência da formação do laço de histerese.

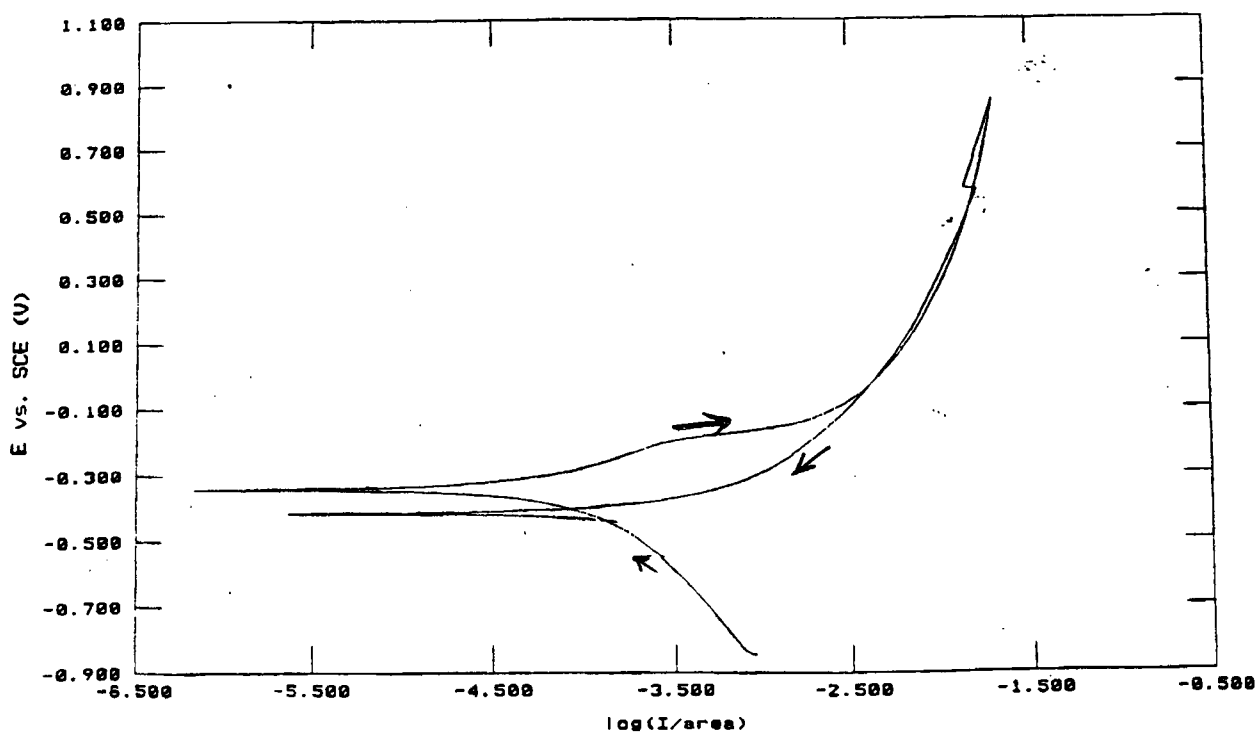


Fig. 4.3.13 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h

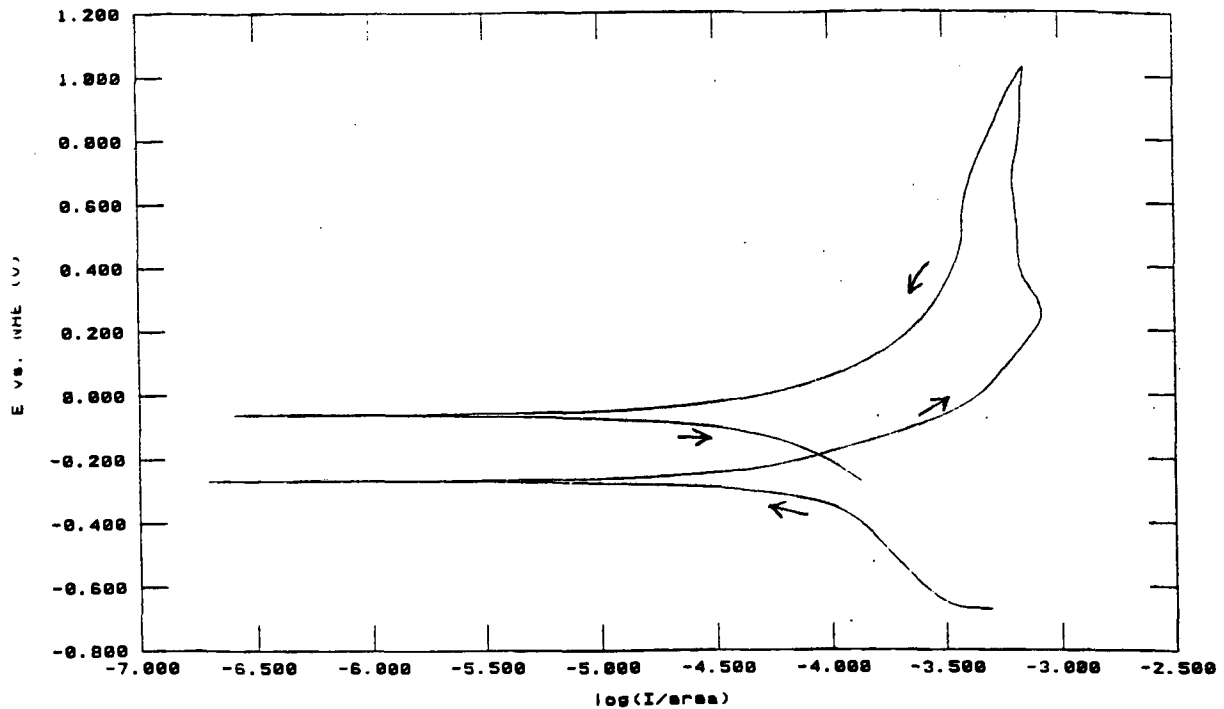


Fig. 4.3.14 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-1.5%Mo
sint.2.0h/nitr.2.0h

4.3.5 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe-3% Ni SINTERIZADA

2.0 h e SINTERIZADA 2.0 h/NITRETADA 2.0h.

4.3.5.1 - CORROSÃO UNIFORME

- E_{corr} vs. tempo

A liga Fe-3% Ni sinterizada 2.0 h. apresenta um potencial de circuito aberto (E_{corr}) de -342 mV vs. SCE e para o sint.2.0h/nitr.2.0h o potencial é de -115 mV. De modo semelhante a figura 4.3.11 este material não sofre passivação superficial.

- Ensaio potenciodinâmicos

Na liga Fe-3%Ni sinterizada 2.0h o potencial de corrosão é de -342 mV (Fig. 4.3.15). Na região ativa-passiva não ocorre passivação e observa-se um aumento do potencial que tende a potenciais mais nobres.

A liga Fe-3%Ni sinterizada 2.0h/nitretada 2.0 h. apresenta um potencial de circuito aberto em torno de -218 mV (Fig. 4.3.16). Na região de dissolução anódica o potencial tende para valores mais nobres e o potencial na região ativo-passivo está em torno de 136 mV e densidade de corrente de 0,425 mA/cm² e observa-se uma tendência à passivação, característico da liga Fe-3%Ni conforme dados da literatura [25], todavia com o aumento do potencial o corpo de prova sofre uma perda de material se dissolvendo até atingir uma corrente estável mesmo a alto potencial.

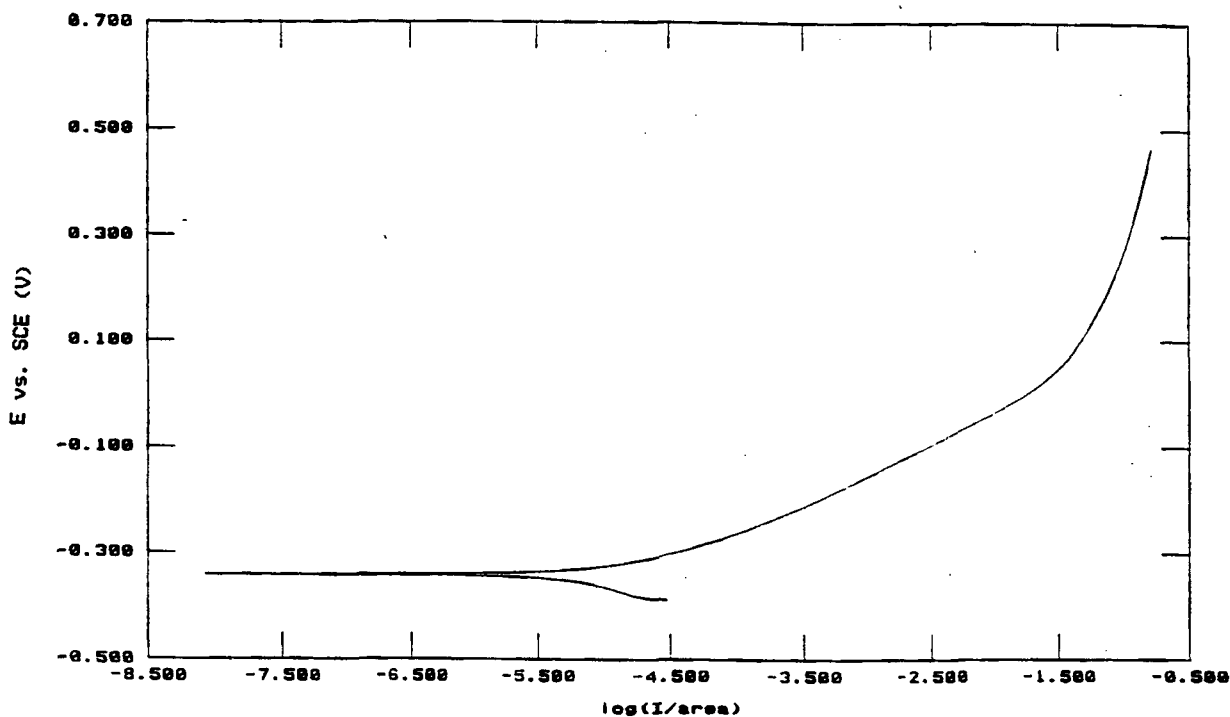


Fig. 4.3.15 - Ensaio potenciodinâmicos em 1.25 M KNO₃ com velocidade de varredura de 0,8 mV/s da liga Fe-3%Ni sinterizada 2.0h.

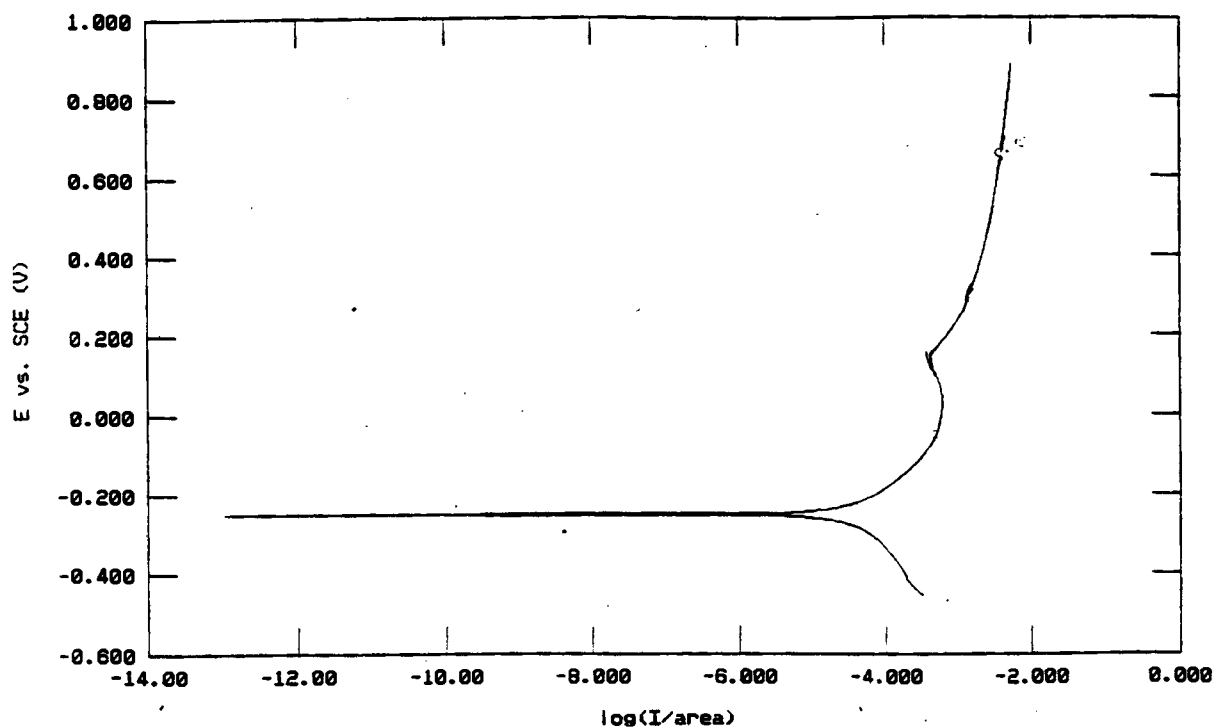


Fig. 4.3.16 - Ensaio potenciodinâmicos em 1.25M KNO₃ com velocidade de varredura de 0,8 mV/s da liga Fe-3%Ni sint.2.0h./nitr.2.0h

- Resultados de Tafel

A tabela 4.3.5 mostra o resumo de alguns resultados de corrosão obtidos para a liga Fe-3%Ni sinterizada 2.0h. e sinterizada 2.0h/nitretada 2.0h. Estão resumido os valores de β_a , β_c e i_{corr} . Podemos observar que os valores de i_{corr} para o sinterizado e sint./nitr. são baixos e os valores de E_{corr} para as duas ligas estão próximos.

Tabela 4.3.5: Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-3%Ni sint.2.0h. e sint.2.0h./nitr.2.0h

Ligas	E(I=0) (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (década)	β _c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-3%Ni sint.2.0h	-342	22,94	0,1156	0,5969	10,45 (bom)
Fe-3%Ni sint.2.0h /nitr.2.0h	-218	38,25	0,2142	0,2168	17,42 (bom)

- Todos os resultados listados foram obtidos como média de cinco experimentos

As taxas de corrosão calculadas para as ligas Fe-3%Ni sint.2.0h e sint.2.0h./nitr.2.0h na tabela 4.3.5 apresentam resultados que são bons para as normas de corrosão e foram classificados de acordo com a literatura [27].

O níquel por ser um elemento muito usado na metalurgia do pó ferrosa e à atmosfera de sinterização não impõe muitas exigências quanto a pureza, seus óxidos são facilmente reduzidos fazendo com que tenha uma melhora a resistência a corrosão. Em relação a melhora na resistência a corrosão os resultados da taxa de corrosão calculados, mostraram que na escala entre 5-20 da tabela 1.3 [27], está liga está classificada como tendo uma boa resistência a corrosão, tanto para o sinterizado como para o sinterizado/nitretado.

4.3.5.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Ensaio de Polarização Cíclica

A figura 4.3.17 mostra o comportamento da liga Fe-3%Ni sint.2.0h em 3% NaCl frente à polarização potenciodinâmica cíclica. A varredura inicial com potencial inicial de -297 mV e potencial final de -330 mV. Observa-se que não ocorre a formação do “laço de histerese” e deste modo o material não é susceptível ao ataque por pite. Para a liga

sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.3.18) observa-se que no início do potencial inicial de corrosão é de - 601 mV, coincidindo com o potencial final de -599 mV. O “laço” de histerese formado é pequeno e insignificante (310 mV), e demonstra que no material a corrosão é uniforme e não há indícios de corrosão por pites.

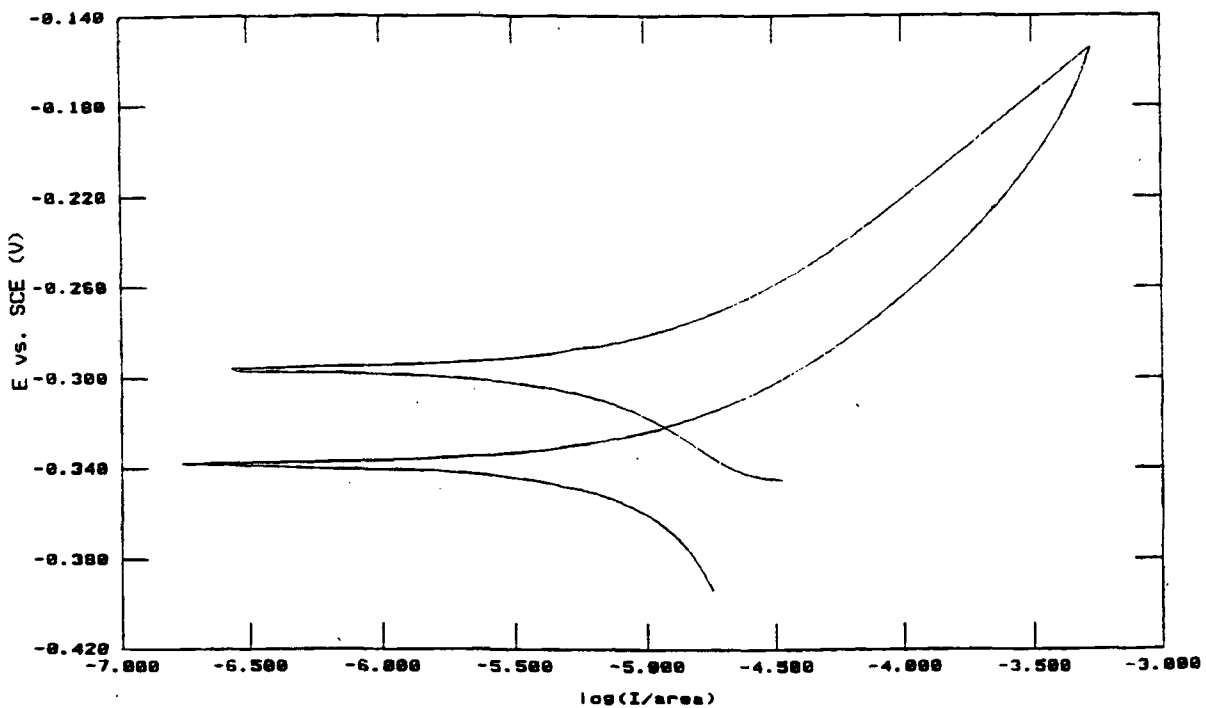


Fig. 4.3.17 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-3%Ni sint.2.0h

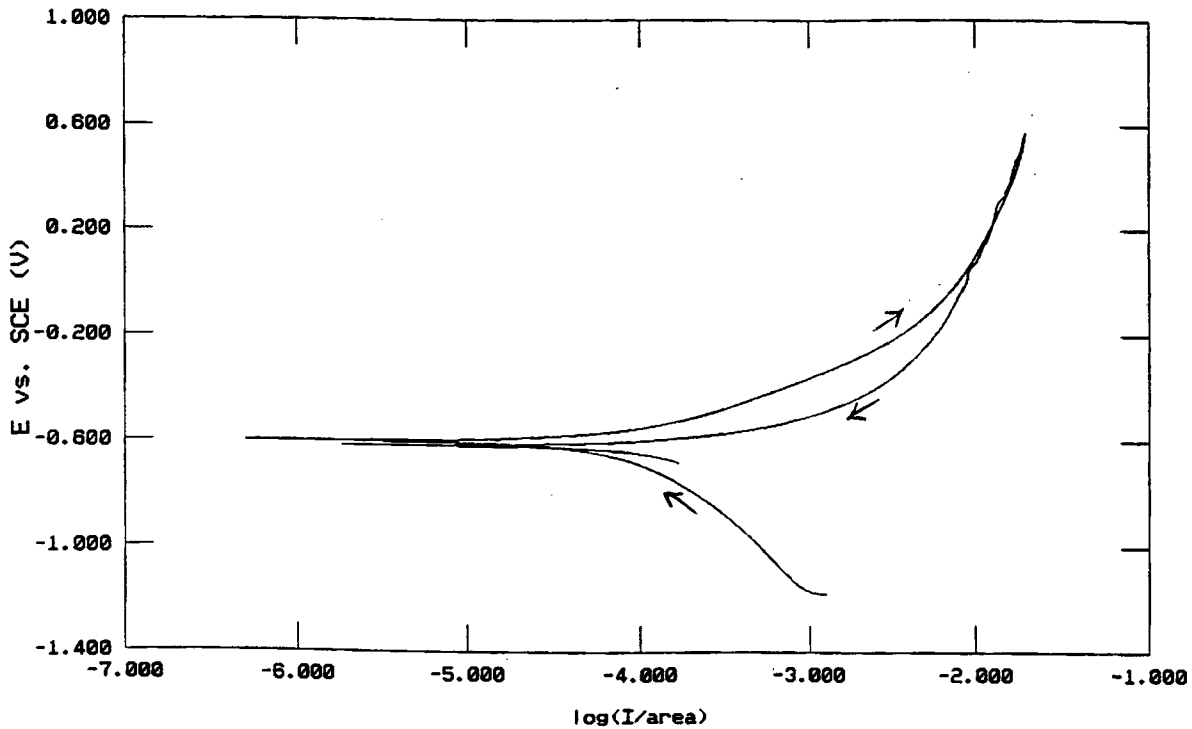


Fig. 4.3.18 - Ensaio de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-3%Ni sint.2.0 h/nitr.2.0 h

4.3.6 - ESTUDO EM 1.25 M KNO₃ DA LIGA Fe -10% Mo SINTERIZADA 2.0 h e SINTERIZADA 2.0 h/NITRETADA 2.0h.

4.3.6.1 - CORROSÃO UNIFORME

- E_{corr} vs. tempo

Para ensaios em 1.25M KNO₃, não houve mudança perceptível no perfil do E_{corr} vs. tempo com relação as outras curvas apresentadas anteriormente para as outras ligas. Para a liga Fe-10%Mo sinterizada 2.0h. (Fig. 4.3.19) o potencial de circuito aberto (E_{corr}) da liga é de -360 mV vs. SCE e o desempenho é similar ao da liga Fe-1.5%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h. Este material não sofre também uma passivação superficial e no final

do ensaio observou-se uma camada preta, composta por produtos de corrosão, que cobriam toda a face exposta do corpo de prova.

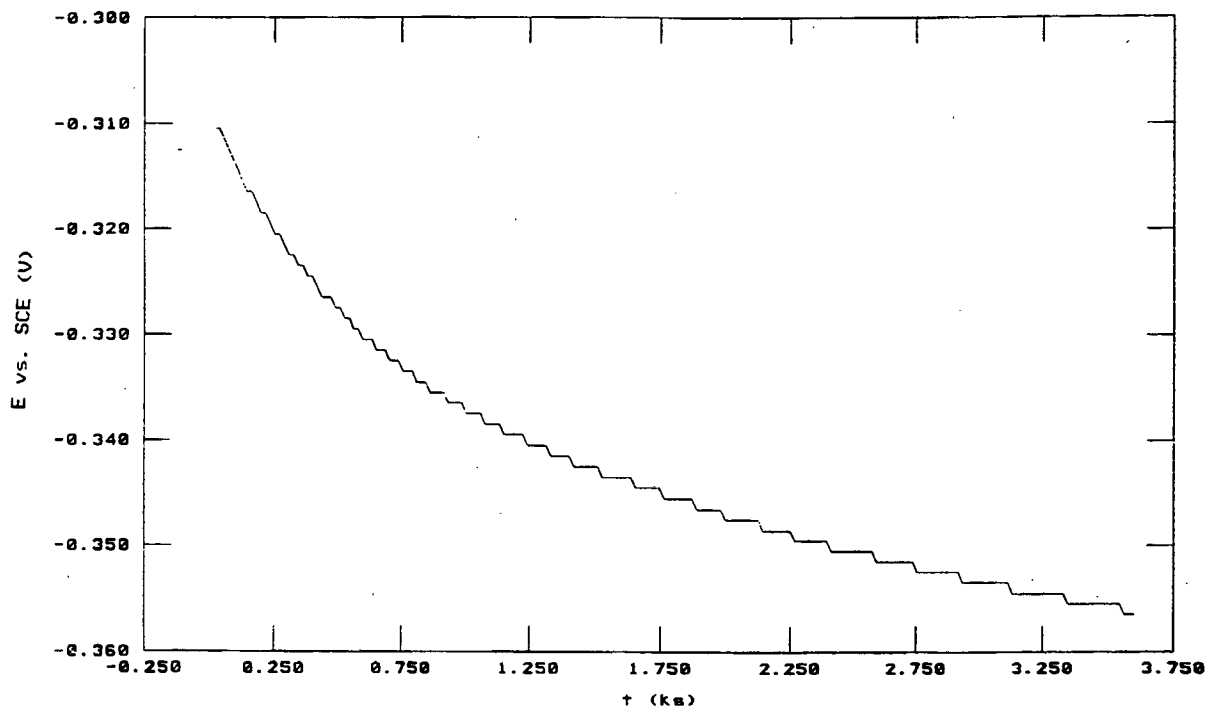


Fig. 4.3.19 - Ensaio de E_{CORR} vs. tempo obtido em 1.25 M KNO_3 para a liga Fe-10% Mo sinterizado 2.0h.

- Ensaio potenciodinâmicos

A figura 4.3.20 a e b mostra a sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos das ligas Fe-10%Mo sinterizada 2.0h e sint.2.0h/ nitr. 2.0h. Para a liga sinterizada, o nível de corrente de dissolução anódica é baixo. Para a liga Fe-10% Mo sinterizada 2.0h (Fig. 4.3.20 a) o potencial da região ativo-passivo se situa em torno de 166 mV e densidade de corrente de 14,35 mA/cm² e observa-se uma ligeira e insignificante tendência a passivação. Todavia com o aumento do potencial no corpo de prova, observa-se uma perda de material se dissolvendo até atingir uma faixa de equilíbrio com corrente estável mesmo a altos potenciais (1075 mV). O nível de corrente é de 14,35 mA/cm² a 85,11 mA/cm² mantendo-se constante na faixa de potencial de 438 mV a 1075 mV. O potencial de

circuito aberto é de -384 mV para a liga Fe-10%Mo sinterizada 2.0h. Não se verifica diferença notável nos níveis de corrente anódica para os materiais nitretados. Para os ensaios potenciodinâmicos da liga Fe-10%Mo sinterizada 2.0h/Nitretada 2h (Fig. 4.3.20 b) observa-se uma passivação e quebra do filme nos potenciais de -502 mV, -344 mV, -180 mV e 135 mV. Observa-se o deslocamento de E_{corr} para regiões mais nobres e decréscimo na densidade de corrente de dissolução anódica.

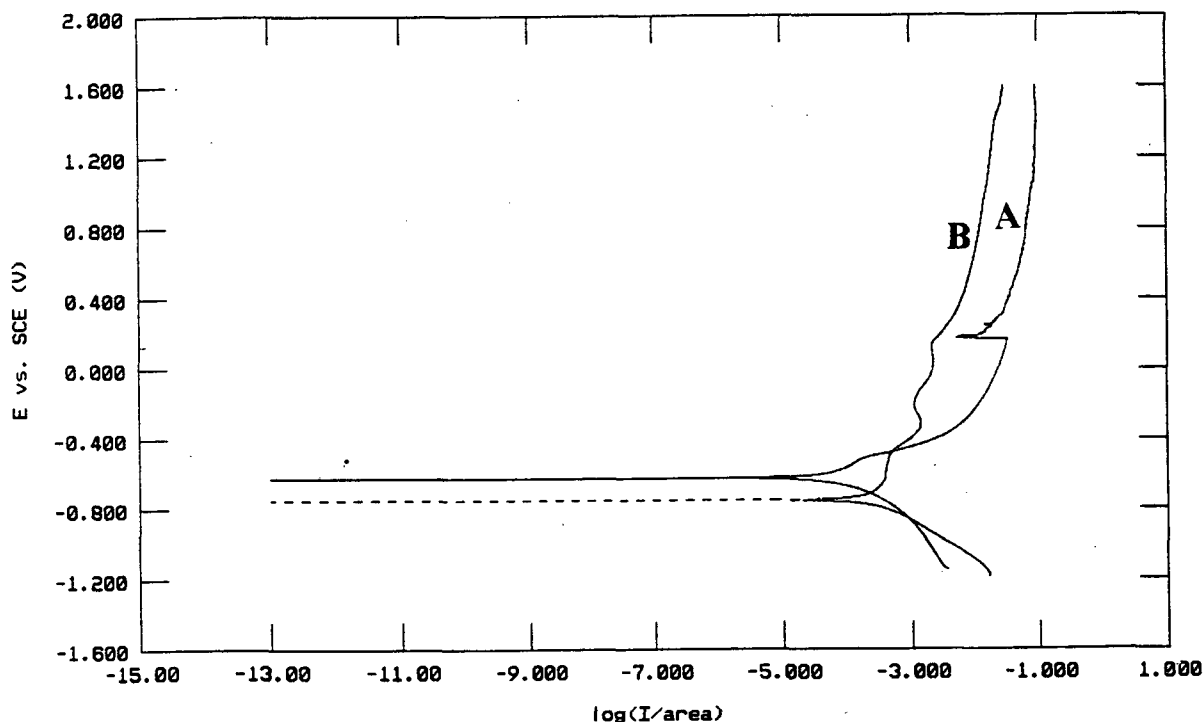


Fig. 4.3.20 - Sobreposição dos ensaios potenciodinâmicos em 1.25M KNO_3 da liga Fe-10%Mo a) sint.2.0h e b) sint.2.0h/nitr.2.0h.

- Resultados de Tafel

A tabela 4.3.6 mostra o resumo de alguns resultados de corrosão obtidos para a liga Fe-10 %Mo sinterizada 2.0h. e sinterizada 2.0h/nitretada 2.0h. Estão resumido os valores de β_a , β_c e i_{corr} .

Tabela 4.3.6 - Resumo dos resultados obtidos com plote de Tafel para o Fe-10%Mo sint.2.0h. e sint.2.0h/nitr.2.0h

Ligas	E(I=0) (mV)	Icorr (mA/cm ²)	β_a (década)	β_c (V/década)	taxa de corrosão (mpy)
Fe-10%Mo sint.2.0h	-384	0,1222	0,1025	0,2648	54,81(pobre)
Fe-10%Mo sint.2.0h/nitr.2.0h	-509	0,2983	1,732	0,2228	138 (pobre)

- Todos os resultados listados foram obtidos como média de cinco experimentos

Para as ligas Fe-3%Ni sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h foram calculadas suas taxas de corrosão na tabela 4.3.6 e apresentam resultados na escala entre 50-200 como mostra a tabela 1.3 da referência 27. E foram classificados como tendo pobre resistência à corrosão de acordo com a literatura [27].

Podemos observar que os resultados são semelhantes aos das outras ligas estudadas como no caso do Fe-1.5%Si e Fe-1.5%Mo vistos anteriormente.

4.3.6.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

- Ensaio de Polarização Cíclica

O perfil da curva não se alterou muito para a liga Fe 10%Mo sint.2.0h (Fig. 4.3.21) e pelo formato do gráfico, os ensaios realizados em 3% NaCl não se verifica a tendência ao ataque por pite. O potencial de corrosão é de - 480 mV e a varredura reversa o potencial está em torno de -380 mV. Observa-se que o material não resiste à polarização anódica e ocorre uma rápida deterioração. Observa-se ainda que na solução eletrolítica, no caso o 3% NaCl ocorreu a formação de precipitados e dissolução acentuada do material.

Para a liga sint.2.0h/nitr.2.0h não ocorreu a formação do laço de histerese, pois a varredura reversa apresentou quase a mesma densidade de corrente da varredura inicial.

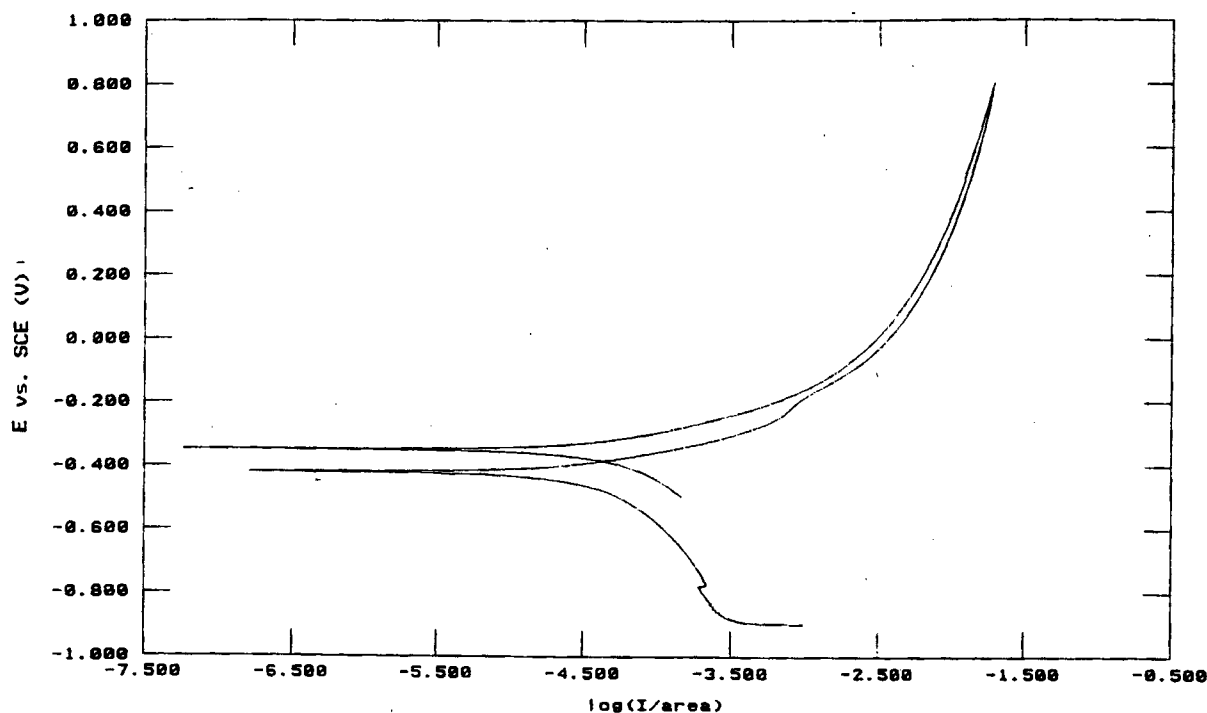


Fig. 4.3.21 - Ensaios de polarização cíclica em 3% NaCl da liga Fe-10%Mo sinterizada 2.0h.

4.4 - MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E SINTERIZADAS/NITRETADAS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS

Foi feito um estudo comparativo das ligas binárias sinterizadas e sinterizadas/nitretadas e realizados ensaios de corrosão eletroquímico em solução de 1.25M KNO₃ e 3% NaCl com o objetivo de se estudar o comportamento frente à corrosão. As análises microestruturais foram realizadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela análise de energia dispersiva de raio-X (EDX).

Para o Fe-puro sint.1.0h e sint.1.0h/nitr. 2.0h/corroída (Fig. 4.4.1 a e b) a liga apresentou-se com uma redução na continuidade de matéria entre as partículas. Observa-se ainda uma dissolução que ocorre entre os poros e ao longo dos contatos formados entre as partículas durante a sinterização.

A nitretação em aços sinterizados não produz uma passivação tão efetiva quanto nos aços convencionais [40].

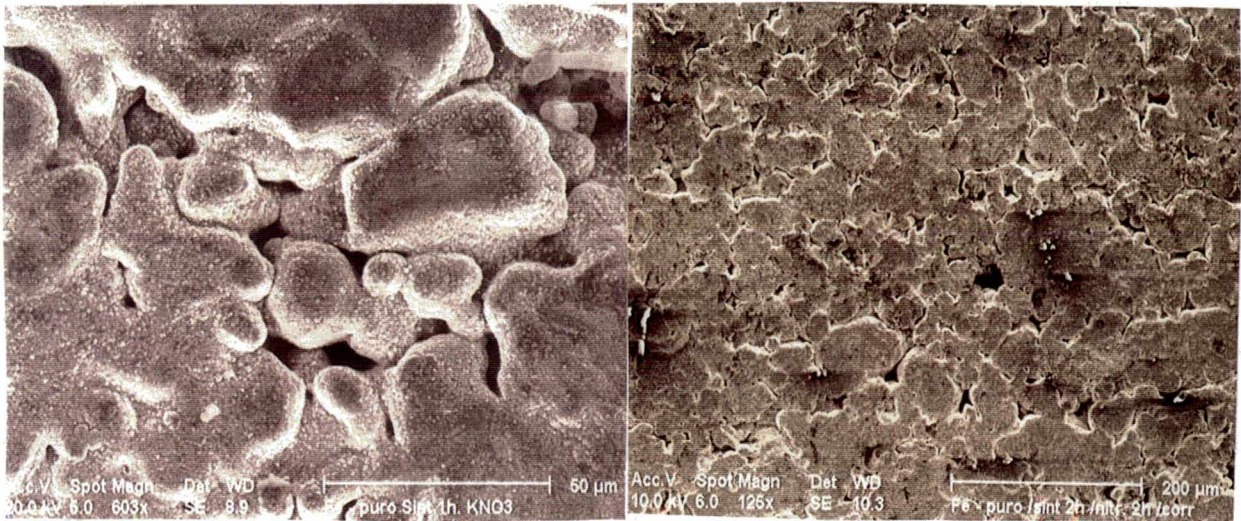


Fig. 4.4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Fe-puro submetida a ensaio de corrosão a-) sinterizada 1.0h e b-) sint. 1.0h/nitr.2.0h

Para as ligas estudadas no presente trabalho podemos dizer que no Fe-1.5%Si sinterizada 10 min. e sint. 10 min./nitr.2.0h (Fig. 4.4.2 a e b) respectivamente, as amostras apresentam-se idênticas as descritas por Sobral et all [49].

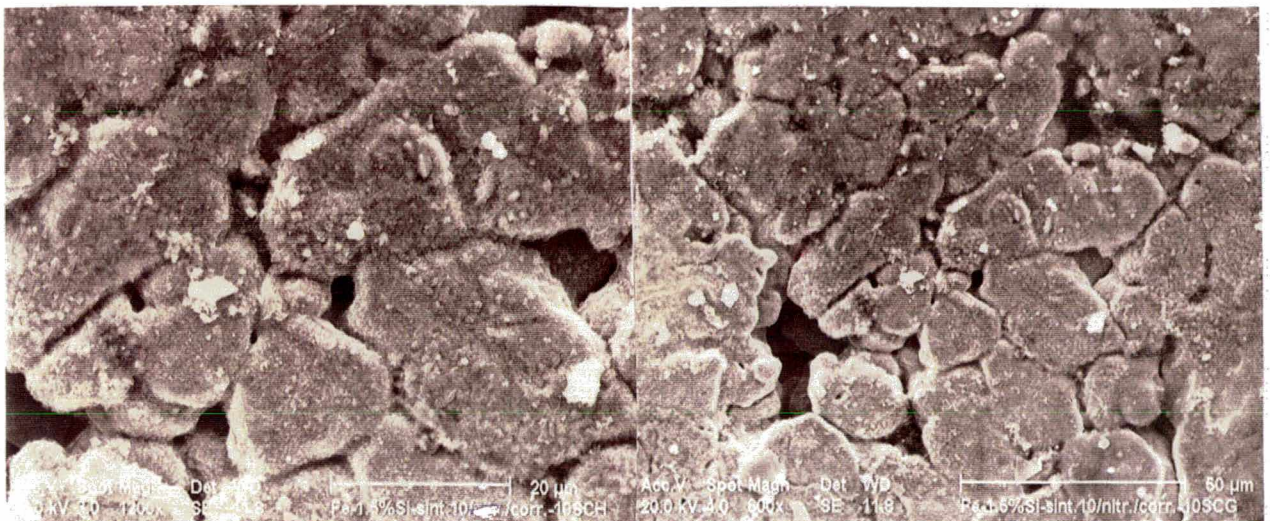


Fig. 4.4.2 - Microscopia eletrônica de Varredura da liga Fe-1.5%Si corroída a-)sinterizada 10 min. e b-) sint.10 min./nitr.2.0h

Na liga Fe-1.5%Si sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.4.3 a e b) observa-se a precipitação do KNO_3 na amostra e a corrosão preferencial ocorre entre as partículas. Podemos ainda observar que não ocorreu diferença entre o material sinterizado e nitretado para a corrosão.

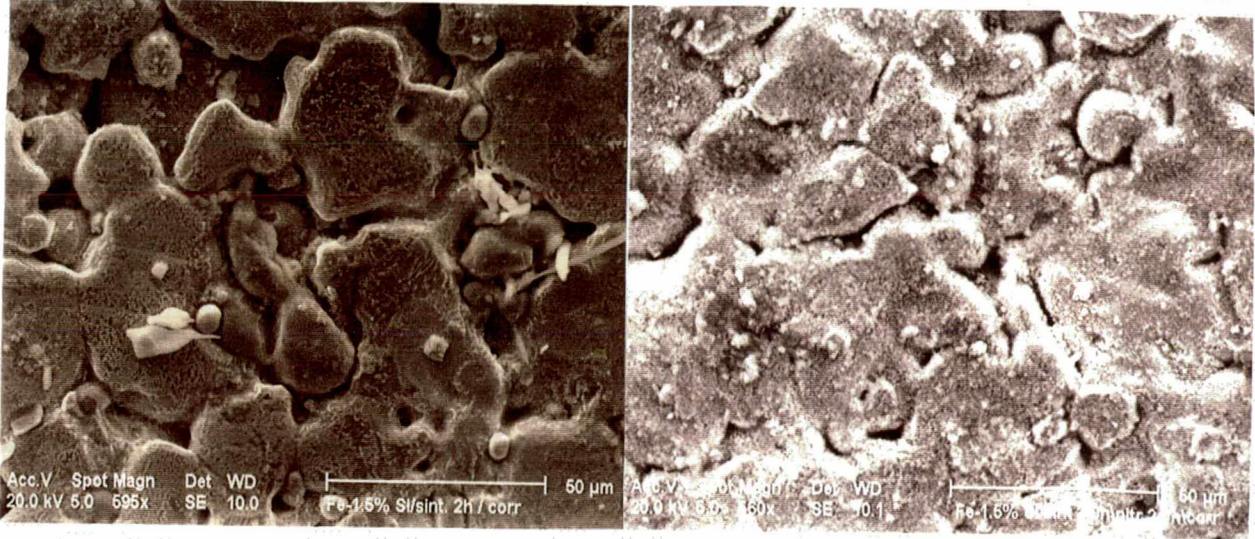


Fig. 4.4.3 - Microscopia eletrônica de Varredura da liga Fe-1.5%Si corroída a-) sinterizada 2.0h e b) sint.2.0 h /nitr.2.0 h

Para a liga Fe-1.5% Mo sint.2.0h (Fig. 4.4.4) o desempenho foi similar a liga Fe-1.5% Si e podemos ver com mais detalhes nas referências [40,48,49]. Nesta liga não é observada também nenhuma diferença entre o sinterizado e o nitretado.

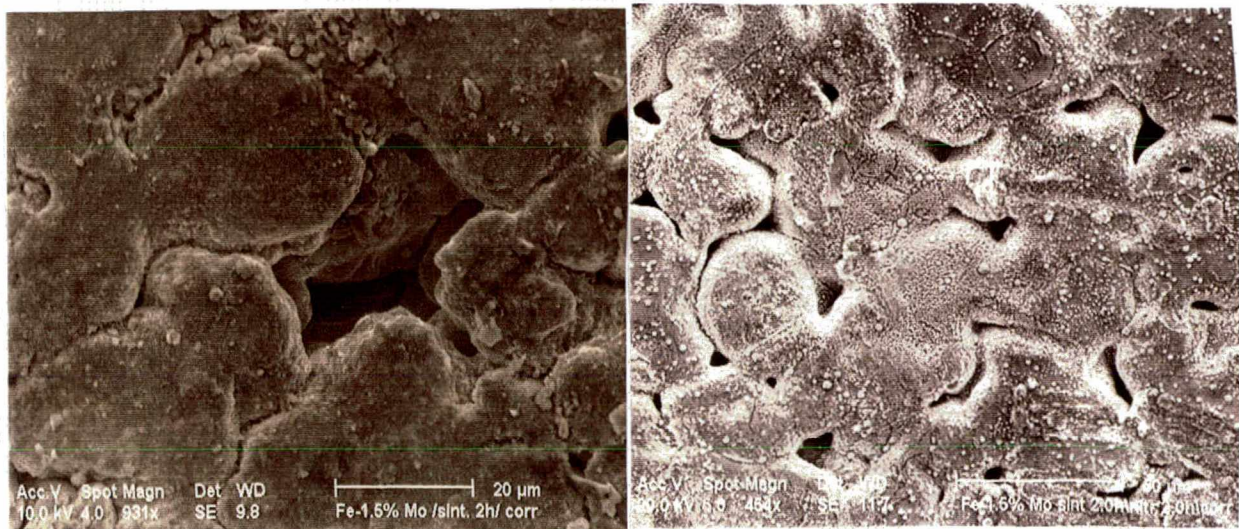


Fig. 4.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Fe-1.5%Mo corroída a-) sinterizada 2.0h e b) sint.2.0 h /nitr.2.0 h

O Fe-3 % Ni sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h (Fig. 4.4.5 a e b) a corrosão ocorre entre as partículas e nos poros é onde ocorre inicialmente a dissolução do material. O comportamento é similar ao dos outros elementos de ligas estudados.

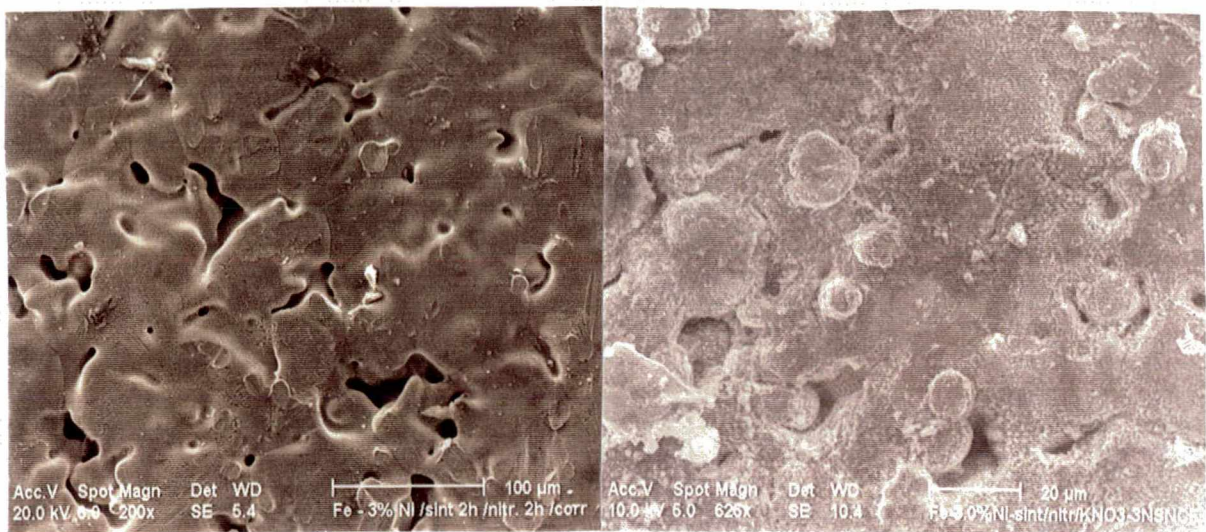


Fig. 4.4.5 - Microscopia eletrônica de Varredura da liga Fe-3%Ni corroída a-)sinterizada 2.0h e b) sint. 2.0 h /nitr.2.0 h

Para o Fe-10% Mo sint.2.0h e sint.2.0h/nitr.2.0h o mesmo desempenho frente a corrosão para a liga sinterizada e nitretada foi observado o mesmo procedimento do anterior.

Foram realizados os ensaios em soluções de 1.25 M KNO₃ e 3% NaCl (Fig. 4.4.6 a e b) demonstrando que para as duas soluções se verifica o mesmo desempenho do material sinterizado frente à corrosão da liga Fe-1.5%Si. Apesar do KNO₃ ser apenas um eletrólito, os testes de corrosão mostraram que para este meio ocorre uma dissolução geral do material.

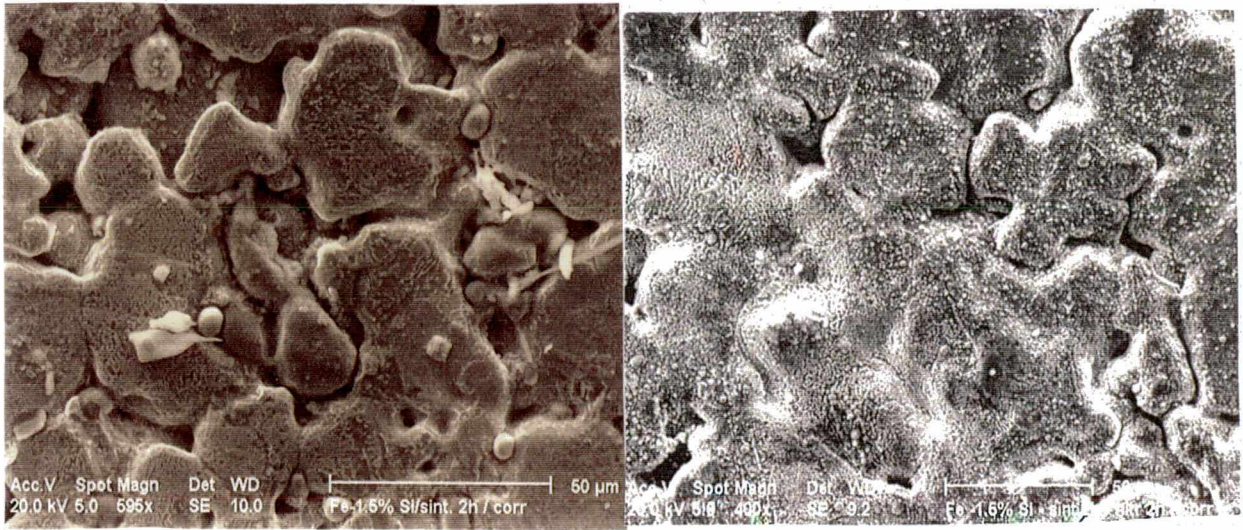


Fig. 4.4.6 - Microscopia eletrônica de Varredura da liga Fe-1.5%Si sinterizada 2.0h ilustrando o ataque com a-) 1.25 M KNO_3 e b-) 3% NaCl.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- De uma maneira geral as taxas de corrosão calculadas para as ligas sinterizadas e nitretadas, estudadas no presente trabalho, mostraram uma pobre resistência a corrosão. Apenas a liga de Fe-3% Ni apresentou uma boa resistência a corrosão.
- A corrosão no ferro e nos aços sinterizados ocorre preferencialmente nos poros e ao longo dos contatos formados entre as partículas durante a sinterização. Este comportamento é idêntico em todas as ligas estudadas. A intensidade do ataque varia em função do elemento de liga presente e da efetiva continuidade de matéria gerada entre as partículas na sinterização (maior ou menor evolução da sinterização). Assim sendo, a temperatura e o tempo de sinterização exercem influência na resistência à corrosão do ferro e dos aços sinterizados. Além disso, a pressão de compactação e as características dos pós utilizados também devem exercer influência, uma vez que são parâmetros que participam fortemente no resultado final obtido em termos de porosidade na microestrutura do material (% de poros, tamanho e forma dos poros). Quanto maior a porosidade comunicante (aberta) do material maior o acesso do reagente ao interior do material e maior a superfície livre exposta ao ataque. Neste sentido é aconselhável a produção de aços com pequena porosidade, ou seja, baixa porosidade afeta menos a resistência à corrosão. Deve-se considerar ainda que, quanto menor o percentual de poros, maior o percentual deles que são do tipo inclusos ou fechados, os quais não participam do processo de corrosão, enquanto o agente agressor não tiver acesso aos mesmos.
- Entre o material no estado sinterizado e no estado após nitretação não existe muita diferença de passivação. A camada de nitretos formada não consegue obstruir os poros comunicantes e, conseqüentemente, o agente agressor tem acesso, através dos poros, ao interior da peça e corrói o metal. Em alguns casos, observa-se um aumento da taxa de corrosão nas amostras após a nitretação em consequência da formação de um par

galvânico entre o metal do interior (ao qual o reagente tem acesso através dos poros comunicantes) e a camada de nitretos. Para obter proteção efetiva do aço sinterizado pela nitretação é necessário que o filme de nitretos seja completamente contínuo e o eletrólito não tenha acesso ao interior, isto é, ao metal. A obtenção de uma camada contínua só é possível quando não há poros comunicantes, ou então, quando estes apresentam um tamanho muito pequeno (apenas poucos micrometros). A obtenção de poros tão pequenos é possível com o uso de dupla compactação ou com o uso de pós muito finos (tamanho menor que 40 microns aproximadamente) A dupla compactação apresenta ainda a vantagem da redução do volume poroso para valores normalmente inferiores a 5 - 6 %, sendo, então, a porosidade do tipo não comunicante ou seja, só haverá poros fechados.

- A presença de distintos elementos de liga altera o comportamento em corrosão, não só devido sua natureza química, mas também devido a sua influência na cinética dos processos de sinterização e de nitretação. O grau de homogeneização do elemento de liga na matriz afeta a evolução da formação de nitretos e, conseqüentemente, o comportamento em corrosão.
- A presença de óxidos na camada nitretada afeta negativamente a continuidade desta e conseqüentemente a resistência à corrosão. Óxidos presentes no aço sinterizado, dependendo da sua estabilidade, não são reduzidos durante a nitretação por plasma e, as partículas de óxido presentes na superfície prejudicam o crescimento uniforme da camada de nitretos.

Pode-se, ainda, fazer as seguintes observações em relação aos materiais estudados:

- Na nitretação do Ferro puro ocorreu uma acentuada precipitação de nitretos de ferro na zona de difusão. O mesmo ocorreu com as amostras das ligas Fe -1.5% Si e Fe - 1.5 % Mo.
- As amostras da liga Fe-1.5%Si sinterizadas por apenas 10 minutos apresentaram, após a sinterização, maior porosidade do que aquelas sinterizadas por 2 horas (conforme

esperado !) e presença de óxidos na sua superfície. Em decorrência, a camada branca apresentou-se irregular, contendo inclusões de óxidos.

- No caso da liga Fe-10%Mo, não ocorreu precipitação de agulhas de nitretos de ferro devido ao elevado teor de Mo, que possui elevada afinidade pelo nitrogênio
- Entre as amostras de mesma liga no estado sinterizado e no nitretado não ocorreu diferença nos ensaios potenciodinâmicos.
- As soluções eletrolíticas utilizadas como 3% NaCl e 1.25M KNO₃ não apresentaram diferença na corrosão. Apesar do KNO₃ ser apenas um eletrólito, em algumas ligas houve a destruição do material com formação de precipitados.
- Para os ensaios de polarização cíclica nas ligas estudadas, tanto no estado sinterizado quanto no nitretado, não houve a formação do laço de histerese e conseqüentemente não há formação de pites.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **SANTOS, C.A. & BAUMVOL, I.J.R.** Nitriding of steels: Conventional Processes and Ion Implantation. *IV International Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques*, Berchtesgaden, Germany, pgs. 347-356, Sept., 1982.
2. **ASM COMMITTEE ON NITRIDING - LIQUID NITRIDING**, Metals Handbook , Case Hardening of Steel ASM, pg.146, 1986
3. **EDENHOFER, B.** Physical and Metallurgical aspects of ion nitriding. Part 2- *Heat treatment of metals*, 1974, V2, pp-59-67.
4. **REMBGES, W.** Fundamentals, applications and economical considerations of plasma nitriding. *Proc. International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, Sept., 1986. Proc. edited by T. Spalvins, 1987, ASM, pp. 189- 198.
5. **OMURTAG, Y. and DORUK, M.** Some investigations on the corrosion characteristics of Fe-Si alloys. *Corrosion Science*, 1970 vol.10, pp.225-231.
6. **ADAM, ANA MARIA, M. M., WOLYNEC, STEPHAN.** Corrosão atmosférica de peças de aço inoxidável martensítico. *Anais do XXVII Congresso anual da Associação Brasileiro de Materiais (ABM)*, São Paulo, junho de 1972, pp.805-809.
7. **COATEST, D.J., MORTINER, B. and HENDRY, A.** The oxidation and corrosion resistance of nitrided iron alloys. *Corrosion Science*, 1982, vol.22, no.10, pp.951-972.

8. **COATEST, D. J. and HENDRY, A.** The effect of dispersed nitrides on the oxidation of ferritic alloys. *Corrosion Science*, 1982, vol.22, no.10, pp.973-989.
9. **PYUN, SU-LL and JAI-HOON, C.** Investigation of the kinetics of intergranular corrosion in iron. *Materials Technology Steel Research*. 1985, 56, no.2, pp.111-113.
10. **ZAPATA, W. C.; CASTELO, TORRALBA, J.M.; PRIETO, R. J.M.; SECO, TORRES, A.; RODRIGUEZ, RANNINGER, C.** Ensayos de corrosion sobre aceros inoxidables austeniticos sinterizados. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais*, Florianópolis-SC, Dez.1986, pp.303-306.
11. **CÂNDIDO, L.C. and MULLER, I. L.** Estudo da susceptibilidade do aço inoxidável ABNT 304 à corrosão sob tensão em soluções aquosas de NaCl à temperatura de ebulição pelo método de carga constante. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais*, Florianópolis - SC, Dez.1986, pp.299-302.
12. **KURI, S.E., MARTINS, M.,** Ligas binárias de níquel - nióbio resistentes à corrosão. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais*, Florianópolis - SC, Dez.1986, pp.311-313.
13. **DETOURBE, S. , LEROY, C. , VIOLA, A. , MICHEL, H., GANTOIS, M., POURPRIX, Y., MAZILLE, H. and MILLET, J.P.** Plasma nitriding and oxidizing to improve corrosion resistance of mechanical componentes. *Journés AITT*, Senlis, Sept.1987, pp.1-15.

14. **RAJMAN, J., M. and VEPREK, S.** Corrosion passivation of plasma nitrided iron. *Surface Science*, 1987,189/190, pp.221-225.
15. **CHYOU, S.D., SHIH, H.C.** Structure and Eletrochemical properties of plasma nitrided low alloy steel. *Materials science and Engineering*. A129/1990. pp.109-117.
16. **CHYOU, S.D., SHIH, H.C.** The effect of nitrogen on the corrosion of plasma nitrided 4140 steel. *Corrosion* , vol 47, no.1, 1991
17. **LU, Y.C., LUO, J.L., 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, 835-839, 1991.
18. **CONYBEAR, J.G.** Plasma nitriding of stainless Steel. *Industrial Heating* 59 (3) 53-55, 1992.
19. **MAAHUR, E., JENSEN, S.K., LARSEN, R.M. and MATHIESEN, T.** Factors affecting the corrosion resistance of sintered stainless steel. *Adv. in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol.7, pp.253-271,1994.
20. **KLAR, E. and SAMAL, P.K.** Optimization of vacuum sintering parameters for improved corrosion resistance of P/M stainless steels. *Adv. in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol.7, pp.239-251,1994.
21. **KLAR, E. and SAMAL, P.K.** Effect of density and sintering variables on the corrosion resistance of austenitic stainless steels. *PM²Tec '95, International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Seattle, Washington, USA, 14-17 may 1995.

22. **ZAKROCZYMSKI, T., LUKOMSKI, N. and FLIS, J.** The effect of plasma nitriding - base treatments on the absorption of hydrogen by iron. *Corrosion Science*, vol.37, no.5, pp.811-822,1995.
23. **MITTELSTADT, F.G., FRANCO, C.V., MUZART, J. L. R. ,SOUZA, A. R. CARDOSO P.L.** Plasma surface treatment of AISI 4140 steel for improved corrosion resistance. aceito para publicação no *Journal of Materials Science* (1995),Ref: JM/509030
24. **PEREIRA, N. C., MITTELSTADT, F.G., SPINELLI, A. , FRANCO, C.V., MALISKA, A.M., KLEIN, A. N. and MUZART, J.L.R. ,** Electrochemical and microstructural studies of plasma sintered and sintered-plasma nitrided steel containing different elements, aceito para publicação no *Journal of Materials Science* (1995), Ref: JM / 41249
25. **BORGES, P.C., PEREIRA, N. C., FRANCO, C. V. AND KLEIN, A. N,** Electrochemical evaluation of corrosion resistance of sintered and ionitrided iron. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 1994,V.2, pp. 61- 68.
26. **GENTIL, VICENTE;** *Corrosão*, 2a edição, Editora Guanabara
27. **JONES, DENNYS A.;** *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company. 1991.
28. **POSADAS, D.** *Introduccion a la eletroquímica*, Ed. Eva V. Chesneau Madrid,1980.
29. **FURTADO P.,** *Introdução à Corrosão e Proteção das superfícies metálicas*, Imprensa universitária da UFMG, Belo Horizonte-MG, 1981.

30. **RAMANATHAN, V. L.** *Corrosão e seu Controle*, Hemus editora Ltda.
31. **MITTELSADT, F.G.** *Avaliação Eletroquímica da resistência a corrosão em amostras de aço ABNT 4140 nitretadas por plasma*. Florianópolis - S.C., dez.1993. Dissertação de mestrado - UFSC, Brasil.
32. **ASSIS, O., B. G. , ROLLO, JOÃO MANUEL, D.A.,** Efeito do nióbio sobre a corrosão por pite em matriz Fe-18Cr-12Ni. *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais*, Florianópolis, Dez.1986, pp 311-313.
33. **EG & G PAR - APPLICATION NOTE CORR - 4**, Electrochemistry and corrosion overview and techniques.
34. **EG & G PAR - APPLICATION NOTE CORR - 5**, Electrochemical corrosion measurements for the metal finishing industry.
35. **ZAPATA, W.C.** Estado atual da Metalurgia do pó. *Metalurgia - ABM*, 43(361): 880-890, 1987.
36. **ARROYO, I. K., KLEIN, A.N. ,PALMA, E.S.** Recentes avanços na técnica de liga na metalurgia do pó ferrosa, *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais (CBECIMAT)*, Florianópolis, S.C., pp.357-361, Dez.1986.
37. **KLEIN, A.N. , OBERACKER, R. THUMMLER, F.,** High strength Si-Mn- alloyed sintered steels - microstructure and mechanical properties., *Powder Metallurgy International*, vol.17 pp.13-16,1987.
38. **LENEL, V.FRITZ.** *METALLURGY PRINCIPLES AND APLICATIONS*. Metal powder industries Federation, Princeton, New Jersey, Copyright, 1980.

39. **VAN VLACK, LAWRENCE H.** *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 2a. edição, Editora campus, Rio de Janeiro, 1988.
40. **MALISKA, A.M.**, *Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo nitretação por plasma em aços sinterizados*. Tese de Doutorado do Depto. de Engenharia Mecânica, Florianópolis, outubro, 1995, UFSC - Brasil.
41. **DIXON, H.** Relationship between degree of homogeneity and physical and mechanical properties of sintered nickel steels, *Powder Metallurgy*, (3):131-142, 1978.
42. **ARROYO, I. K., KLEIN, A.N. , BLASS, A.** Influência de parâmetros de processo sobre o grau de homogeneização da liga Fe-Ni sinterizada e comparação com modelos teóricos. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais (CEBCIMAT)*, Águas de Lindóia-SP, dez. 1992, pp.572-575.
43. **NAKAMURA, M., TSUYA, K.**, Effect of Heat Treatment on Structure and Mechanical Properties of Sintered Fe-Ni Alloys. *Powder Metallurgy*, vol.26 3(1983) 149-154.
44. **KLEIN, A.N. , OBERACKER, R. THUMMLER, F.**, High strength Si-Mn- alloyed sintered steels - sinterability and homogenization, *Powder Metallurgy International*, vol.17, pp.71-74, 1987.
45. **KLEIN, A.N. , OBERACKER, R. THUMMLER, F.**, Development of new high strength Si-Mn-alloyed sintered steels. *Modern Development Powder Metallurgy*, 15(17),141-152, 1985.

46. **MALISKA, A.M. , KLEIN, A.N. , SOUZA, A. R. ,** Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, *Surface and Coating Technology*, 70(1995) 175-179.
47. **MALISKA, A. M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., MORENO, A.** Caracterização superficial e microestrutural de aços Mn e Si sinterizados e nitretados por plasma, *Anais da I semana de Conformação*, pp.673-694, Joenville-SC, julho, 1993.
48. **SOBRAL, ANA V.C., MALISKA, A.M., MUZART, JOEL L.R., FRANCO, C.V.** Influência dos elementos Si e Mo na Corrosão Eletroquímica de aços sinterizados e nitretados por plasma, *Anais do 50º Congresso anual da ABM (Associação Brasileira de Materiais)*, Águas de São Pedro-SP, vol.5, pp.25 - 39, agosto de 1995.
49. **SOBRAL, ANA V.C., MALISKA, A.M., TOSI, G., MUZART L.R. JOEL, KLEIN, A.N., FRANCO, C.V.** Evaluation of Corrosion Resistance of sintered Fe-1.5%Si with Different Degrees of Homogeneity , *PM² Tec'95 (International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials)*, Seattle, USA, vol.3, parte 11(57-63), maio 1995.
50. Estudos Eletroquímicos da liga Fe-puro e Fe-1.5% Mo de aços sinterizados e nitretados por plasma, *18º reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, no período de 30 de maio a 2 de junho de 1995, Caxambu - MG.
51. **SOBRAL, ANA V.C., MALISKA, A.M., TOSI, G., FRANCO, C.V.** Influence of Mo on the Behavior of the Plasma Nitrided layer of sintered, *Congresso Brasileiro de Vácuo (CBRAVIC)*, 25 a 28 de julho de 1995, Brasília-DF.

52. **TOSI, G., SOBRAL, ANA V. C., MALISKA, A. M.** Surface Corrosion of plasma nitriding sintered steels. *Encontro Brasileiro de Microscopia*, Caxambu - MG, Setembro, 1995.
53. **SOBRAL, ANA. V. C., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., FRANCO, C. V.** Corrosão Eletroquímica em aços sinterizados e nitretados por plasma contendo níquel e molibdênio, *XII encuentro Ibero americano de eletroquímica, IX encuentro Venezolano de Eletroquímica*. Mérida - Venezuela, março de 96
54. **SOBRAL, ANA. V. C., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., FRANCO, C. V.** Sinterização e nitretação da liga Fe-1.5%Si com diferentes graus de Homogeneização. *Anais do IV Seminário Brasileiro de Metalurgia do pó*, São Paulo-SP, 22 e 23 de novembro de 1995.
55. **SOBRAL, ANA. V. C., BOBLITZ PARENTE, A. C., KLEIN, A. N., FRANCO, C. V.** Electrochemical behavior and microstructural characterization of plasma nitrided layer of sintered steels containing Mo and Ni in different concentration. *PM² Tec '96 (International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials)*, Washington, D.C., USA, junho 1996.
56. **FONTANA, L. C., DRAGO, V., SOUZA A. R., BRAND, A. B. e MUZART, J. L. R.** Nitretação iônica em baixos carbonos, *Rev. Bras. de Apli. de Vácuo*, 9(1990) 69-72.
57. **BOCCHINI, G. F., MOLINARI, A., TESI, B. and BACCI, T.,** Ion nitriding of sintered steels present situation and perspectives. *MPR*, Nov. 1990, pp. 772-778.

58. **EDENHOFER B.** Physical and metallurgical aspects of ionnitriding, Part 2-
Heat treatment of metals, 1974, V2, pp.59-67.
59. **REMBGES, W.**, Plasma Nitriding of PM parts, *MPR*, 765-768, November 1988.
60. **GLUSHCHENCO, V. N., DMITRIEVA, P. , FRUMKIN, E.I.** Wear Resistance of Nitrided powder Materials. *Scientific Production Association NIITavtoprom*, no. 9, pp. 36-37, September,1990.
61. **MOLINARI, A., TESI, B.,BACCI, T., PRADETELLI, G., and BOCCHINI, G.F.** Microstructural and mechanical characterization of on- nitrided surfaces of sintered steels. *Proc. "PM into 1990's"*, Londres, pp.407-414, July 1990.
62. **TOSIC , M.M., TERZIC, I. E GLICORIZEVIC, S.T. ,** Plasma nitriding of powder metal steel. *Vaccum*, 40(1), pp131-134,1990.
63. **METIN, E., INAL, O.T.** Formation and growt of iron nitrides during ion nitriding. *Journal of Materials Science*,V. 22, pp. 2782-88, 1987.
64. **JINDAL, P.C.** Ion Nitriding of Steel. *Journal of Vaccum Science Technol*,A3(6): 2329-2333. 1985
65. **CHAPMAN, B.N.** *Glow Discharge Processes*. New York, USA, Jonh Wiley & Sons, 1980
66. **FONTANA L. C.** *Nitretação iônica em baixos carbonos*. Florianópolis fevereiro 1991, Dissertação de Mestrado - UFSC, Brasil.

67. **BAS, J.A. and MOLINS, C.** Nitriding applied to PM parts. *PM² Tec '86 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Dusseldorf, Germany, pp.365-368, 1986.
68. **PIZZOLATTI, J.** Nitretação de Substratos Ferrosos e aços em descargas Elétricas, Porto Alegre 1988, Dissertação de Mestrado do Departamento de Química - UFRGS, Brasil.
69. **KOLBEL, J.** The nitride layer formation in glow discharge nitriding, Germany, *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, No.1555, Westdeutscher, Verlag, Koln*, 1965.
70. **ROBINO, C.V.,INAL,O.T.** Ion Nitriding Behavior of several Low Alloy Steel. *Material Science Eng.*, 59:79-90,1983.
71. **MITTELSTÄDT, F. G.; FRANCO, C. V.; MUZART , J. L.R. ; DE SOUZA, A. R. AND CARDOSO, L. P.** Pitting Potential and Protection Potential of Plasma-Nitrided 4140 Steel submitted for publication at the *Journal of the Material Science*