

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

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL DOS AÇOS SINTERIZADOS  
E NITRETADOS POR PLASMA CONTENDO MO E NI**

**ANA CRISTINA BOBLITZ PARENTE**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 1997

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL DOS AÇOS SINTERIZADOS E  
NITRETADOS POR PLASMA CONTENDO MO E NI**

**ANA CRISTINA BOBLITZ PARENTE**

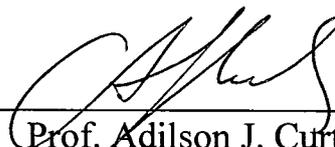
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título **Mestre em Química**.

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



---

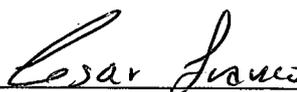
Prof. César Vitório Franco, PhD  
Orientador.



---

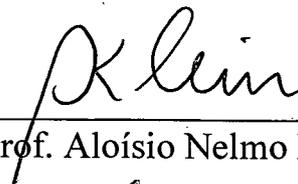
Prof. Adilson J. Curtis, Dr.  
Coordenador do curso

**BANCA EXAMINADORA:**



---

Prof. César Vitório Franco, PhD.



---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.



---

Prof. Joel Louis René Muzart, Dr.

*O Homem é, certamente, um animal digno da nossa curiosidade.  
Ninguém ignora que a sua superioridade se deve a que, em toda a criação,  
é o único ser que pensa ( portanto eu existo ). Mas ele pensa mal, tão  
mal como se conhece. A todas as questões postas pela vida, a Ciência  
responde por meio de hipóteses mais ou menos apoiadas em provas.  
A vida ainda está por descobrir.*

*Autor Desconhecido.*

*Dedico este trabalho às pessoas cujo amor extrapola o incomensurável  
e que em todos os momentos da minha vida me apoiaram incondicionalmente,  
dando-me incentivo e garra.*

*Meus Pais.*

## *AGRADECIMENTOS*

- Ao Prof. Dr. César Vitório Franco, pela confiança, dedicação, total apoio e principalmente pela paciência que demonstrou durante esses dois anos.
- Ao Prof. Joel L. R. Muzart e Aloísio N. Klein, pelos inestimáveis comentários e sugestões para o engrandecimento do presente trabalho.
- Aos amigos do LABMAT (em especial a Paulo Borges) e Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) em especial a Patrícia Bodanese Prates, pela amizade, presença, estímulo e apoio nas horas difíceis.
- Ao meu amigo Marcos Marques da S. Paula (Bocão), pelo carinho, estímulo, paciência e apoio nos momentos importantes.
- Aos alunos de iniciação científica, Fabiano Mocellin, Marcos Gutierrez e Jefferson, pelos trabalhos prestados.
- A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.
- Aos meus pais, Luis Carlos A. Parente e Anna Maria Boblitz Parente, e meu irmão, Emilio Carlos Boblitz Parente que mesmo distantes sempre me auxiliaram e apoiaram nos momentos necessários e de suma importância.
- A minha família de Florianópolis, Fabiana Santos Lima, Paulo Antônio Franchi e Sabrina Santos Lima, pelo estímulo e madrugadas em vigília.
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 -INTRODUÇÃO GERAL.....	02
1.2 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
1.3 -CORROSÃO.....	07
1.4 -TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	08
1.4.1 -MECANISMOS DE CORROSÃO.....	08
1.4.2 -TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA CORROSÃO	
GERAL.....	11
1.4.2.1 - ENSAIO $E_{CORR}$ VS TEMPO.....	11
1.4.2.2 -ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS.....	12
1.4.2.3 -EQUAÇÃO DE TAFEL.....	13
1.4.2.4 -RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO $R_p$ .....	13

1.4.3 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA CORROSÃO	
LOCALIZADA.....	14
1.4.3.1 -ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS.....	14
1.5 -METALURGIA DO PÓ.....	15
1.5.1 -SELEÇÃO DAS LIGAS UTILIZADAS.....	15
1.5.2 -A TÉCNICA DA METALURGIA DO PÓ.....	15
1.6 - NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	22
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 -INTRODUÇÃO.....	26
2.2 - MATÉRIA PRIMA UTILIZADA E PREPARAÇÃO DAS	
AMOSTRAS.....	26
2.2.1 -MATÉRIA PRIMA E REAGENTES UTILIZADOS.....	26
2.2.2 -PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	27
2.3 -NITRETAÇÃO.....	28
2.3.1 -LIMPEZA DAS AMOSTRAS.....	28
2.3.2 -NITRETAÇÃO E EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	28
2.3.3 -PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO UTILIZADOS.....	30
2.4 -ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	30
2.4.1 -CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	30
2.4.2 -MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	32
2.4.3 -PARÂMETROS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	32

<b>2.5 -CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.1 -ANÁLISE METALOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.2 -ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE     VARREDURA.....</b>	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 -INTRODUÇÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 -MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....</b>	<b>35</b>
<b>3.3 -AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4 -ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.1 -ESTUDOS EM 1,25M DE KNO<sub>3</sub> DA LIGA Fe-10%Ni     SINTERIZADA 2h E SINTERIZADA 2h/NITRETADA 2h.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.1.1 -CORROSÃO GERAL.....</b>	<b>38</b>
- E <sub>CORR</sub> VS TEMPO.....	38
- ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS.....	39
<b>3.4.1.2 -CORROSÃO LOCALIZADA.....</b>	<b>42</b>
- ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS.....	42
<b>3.4.2 -ESTUDOS EM 1,25M DE KNO<sub>3</sub> DA LIGA Fe-5%Mo     SINTERIZADA 2h E SINTERIZADA 2h/NITRETADA 2h.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.2.1 -CORROSÃO GERAL.....</b>	<b>43</b>
- E <sub>CORR</sub> VS TEMPO.....	43
- ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS.....	44

3.4.2.2 -CORROSÃO LOCALIZADA.....	47
- ENSAIO POTENCIOSTÁTICO.....	47
3.5 - MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS 2h E SINTERIZADAS 2h/NITRETADAS 2h APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS.....	49
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	51
CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Ensaio potenciodinâmico teórico [35].....	12
<b>FIGURA 2:</b> Fluxograma do processo de fabricação de ferro e aço sinterizado.....	16
<b>FIGURA 3:</b> Compactação de pós em matriz rígida.....	20
<b>FIGURA 4:</b> Curva característica de uma descarga.....	23
<b>FIGURA 5:</b> Equipamento de nitretação [41].....	29
<b>FIGURA 6:</b> Câmara do reator de plasma [41].....	29
<b>FIGURA 7a:</b> Célula para corrosão ( vista lateral ).....	31
<b>FIGURA 7b:</b> Célula para corrosão ( vista frontal ).....	31
<b>FIGURA 8a:</b> Microestrutura da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.....	35
<b>FIGURA 8b:</b> Microestrutura da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h.....	35
<b>FIGURA 9a:</b> Microestrutura da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h.....	36
<b>FIGURA 9b:</b> Microestrutura da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h.....	36
<b>FIGURA 10:</b> Detalhes da formação da camada de nitreto ao redor dos poros e interfaces da liga Fe-5%Mo e sinterizada 2h/nitretada 2h.....	37
<b>FIGURA 11a:</b> Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h.....	37
<b>FIGURA 11b:</b> Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h.....	37

<b>FIGURA 12a:</b> Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.....	38
<b>FIGURA 12b:</b> Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h.....	38
<b>Figura 13:</b> Ensaio de $E_{corr}$ vs tempo da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h (1,25M de $KNO_3$ , tempo = 60 minutos).....	39
<b>Figura 14:</b> Curvas de polarização potenciodinâmicas da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretadas 2h ( $KNO_3$ - 1,25M, v.v.p. = 0,8mV/s).....	40
<b>FIGURA 15a:</b> Curva potencioestática na região de dissolução anódica (-350mV) para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.....	42
<b>FIGURA 15b:</b> Curva potencioestática na região de passivação (700mV) para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.....	43
<b>Figura 16:</b> Ensaio de $E_{corr}$ vs tempo da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h (1,25M de $KNO_3$ , tempo=60minutos).....	44
<b>Figura 17:</b> Curvas de polarização potenciodinâmicas da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretadas 2h ( $KNO_3$ - 1,25M, v.v.p. = 0,8mV/s).....	45
<b>Figura 18:</b> Curvas potencioestáticas nos potenciais de 460mV (região de dissolução anódica) e 1,0V (região de passivação) para a liga Fe-5%Mo sinterizada 2h.....	47
<b>Figura 19:</b> Espectro de EDAX da liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h, após ensaio potencioestático no potencial de passivação.....	48
<b>FIGURA 20a:</b> Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h, após ensaio de corrosão.....	49

<b>FIGURA 20b:</b> Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h, após ensaio de corrosão.....	49
<b>FIGURA 21a:</b> Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h, após ensaio de corrosão.....	50
<b>FIGURA 21b:</b> Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h, após ensaio de corrosão.....	50

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA I:</b> Composição dos pós usados (% em peso).....	26
<b>TABELA II:</b> Medidas dos corpos de prova.....	27
<b>TABELA III:</b> Densidade de corrente $i$ ( $A.cm^{-2}$ ) para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h.....	41
<b>TABELA IV:</b> $E_{corr}$ , $I_{corr}$ , parâmetros de Tafel e Taxa de Corrosão, para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h.....	41
<b>TABELA V:</b> Densidade de corrente $i$ ( $A.cm^{-2}$ ) para a liga Fe-5%Mo sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h.....	45
<b>TABELA VI:</b> $E_{corr}$ , $I_{corr}$ , parâmetros de Tafel e Taxa de Corrosão para a liga Fe-5%Mo sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h.....	46

A fabricação de produtos via metalurgia do pó (M/P) é amplamente empregada na indústria, porém em aços sinterizados a presença de poros residuais decorrentes do processo de fabricação afeta o seu desempenho face à corrosão eletroquímica. Aplicou-se um tratamento superficial nas ligas, nitretação por plasma, visando melhorar a resistência à corrosão. Neste trabalho foram produzidas ligas na forma binária por M/P, Fe-5%Mo e Fe-10%Ni as quais foram sinterizadas a uma temperatura de 1250°C durante 2h e posteriormente nitretadas por plasma a uma temperatura de 540°C em uma mistura de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> por 2h. O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento destas ligas sinterizadas, sinterizadas/nitretadas, frente à corrosão. Os ensaios eletroquímicos empregados para avaliar o comportamento das mesmas foram:  $E_{\text{corr}}$  vs tempo, potenciodinâmico, potencioestático, realizados em uma solução de KNO<sub>3</sub> 1,25M, de onde derivaram os valores para os cálculos da taxa de corrosão. A Microestrutura das ligas sinterizadas e camada nitretada, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de energia dispersiva (EDAX). Entre as amostras de Fe-10%Ni sinterizadas e sinterizadas/nitretadas, não ocorreu diferença significativa nos ensaios potenciodinâmicos. O ensaio potencioestático revelou uma densa camada de óxido formada na liga sinterizada Fe-5%Mo, indicando a sua passivação. Em ambos os casos as amostras nitretadas não exibem uma melhora na resistência à corrosão.

## ABSTRACT

Powder metallurgy is a technology widely employed by industry, however the presence of residual porosity in sintered steel may affect its electrochemical corrosion performance. In order to improve their corrosion performance, sintered alloys were coated and plasma nitrided. In this work, binary P/M alloys of composition Fe-5%Mo and Fe-10%Ni were sintered at 1250°C during 2h and plasma nitrided at 540°C during 2h in a mixture of 75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub>, with the objective to evaluate the corrosion behavior of the sintered and sintered/nitrided alloys. This was investigated by electrochemical techniques such as,  $E_{\text{corr}}$  vs time, potentiodynamic test, and potentiostatic test in KNO<sub>3</sub> solution 1.25M, resulting in values for the corrosion rates. The microstructure of the sintered and sintered/nitrided alloys was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDAX). The potentiodynamic test for the Fe-10%Ni alloy showed no significant difference between the sintered and sintered/nitrided specimens. The potentiostatic test revealed the presence of a dense oxide layer in Fe-5%Mo, indicating the passivation of the sintered alloy. In both cases, the corrosion resistance of the nitrided specimen did not show any significant improvement.

# **CAPÍTULO I**

---

## *INTRODUÇÃO*

## 1- INTRODUÇÃO GERAL

Para um projetista moderno, a tarefa de selecionar materiais para aplicar num determinado equipamento ou estrutura é bastante árdua, face a grande variedade de materiais disponíveis, tais como, metais e suas ligas, materiais poliméricos (plásticos, borrachas), materiais compósitos (concreto, madeira) etc. Tem-se aproximadamente oitenta metais puros, com boa parte dos quais se pode obter cerca de 40.000 ligas metálicas [1], cada uma apresentando diferentes propriedades e, naturalmente, diferentes custos. O material ideal é aquele que possui as propriedades desejadas, com o menor custo possível e ainda apresente uma maior durabilidade. As propriedades físicas e mecânicas como dureza, resistência mecânica, resistência ao impacto, ductilidade, conformabilidade e outras, são intrínsecas aos materiais e de certa forma previsíveis. Na maioria dos metais e suas ligas, tais dados podem ser facilmente encontrados na literatura ou determinados experimentalmente.

Já a durabilidade dos materiais relacionada à resistência à corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como das condições de exposição, sendo, por isso, de difícil previsão. Enquanto que os aços obtidos por processos convencionais (processos de solidificação/conformação) foram alvo de inúmeros estudos quanto ao seu comportamento em relação à corrosão, os aços sinterizados (produtos da metalurgia do pó), até o momento, foram pouco estudados.

O estudo do comportamento dos aços sinterizados frente a testes de corrosão desperta interesse, uma vez que a metalurgia do pó é um processo de fabricação versátil e econômico, e a aplicação de componentes sinterizados tem se expandido em ritmo acelerado em praticamente todos os ramos da indústria.

É bem conhecido que os poros residuais presentes nos aços sinterizados, decorrentes do processo de fabricação, afetam o comportamento mecânico [2,3]. Estudos preliminares, efetuados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da

UFSC [3,4], demonstraram que a presença dos poros interfere também no comportamento do aço face a corrosão eletroquímica. Para melhorar essa característica nos aços sinterizados foi proposto um tratamento superficial visando a obtenção de uma camada protetora.

Uma das técnicas de tratamento superficial que se apresenta como altamente indicada para aços sinterizados é a nitretação por plasma [5-8]. Esta técnica encontra uso crescente na indústria de fabricação de componentes mecânicos estruturais com o objetivo de aumentar a dureza superficial e resistência à abrasão [9-14].

As vantagens que o processo de nitretação via plasma apresentam em relação aos demais processos de nitretação, são a não geração de resíduos poluentes, o menor consumo de gás e energia e a sua reprodutibilidade [15-17].

O objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito dos elementos de liga níquel e molibdênio na performance da corrosão nos aços sinterizados e sinterizados/nitretados por plasma. São apresentados e analisados, no presente trabalho, os resultados de testes de corrosão em aços sinterizados e sinterizados/nitretados que contém 10% Ni e 5%Mo (w%). O elemento de liga níquel foi selecionado pela sua conhecida habilidade em melhorar a resistência à corrosão da matriz ferro do aço convencional. Além disso, assim como também o Mo, é um dos elementos de liga mais utilizados na prática industrial da metalurgia do pó ferrosa. O molibdênio por sua vez, além de ser um elemento de liga frequentemente usado em aços sinterizados para melhorar a temperabilidade e as propriedades mecânicas, favorece a formação de nitretos na nitretação. Em complementação, o molibdênio como um elemento de liga também induz a passivação do aço. De acordo com pesquisas recentes [18], o perfil da curva de polarização potenciodinâmica da liga Fe+1,5%Mo, parece-se com uma curva de polarização ideal contendo as regiões ativa, passiva e transpassiva.

Os ensaios eletroquímicos usados para avaliar a eficiência das ligas frente à corrosão foram;  $E_{corr}$  vs tempo, ensaios potencioestáticos, e a curva de polarização potenciodinâmica, de onde foram extraídos os valores de Tafel anódico, Tafel

catódico, taxa de corrosão e  $I_{corr}$ . A análise da evolução da camada de nitretos, bem como a análise das amostras após o ensaio de corrosão eletroquímica foram realizadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raio-X.

## 1.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma série de estudos visando a caracterização da estabilidade eletroquímica de aços sinterizados e sinterizados/nitretados, com diferentes composições e diferentes níveis de porosidade, foram realizados durante os últimos anos, em nosso laboratório [3,18]. Portanto, segue-se uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto.

Coatest e colaboradores [19], realizaram ensaios potenciodinâmicos nas ligas Fe-Mo, Fe-Cr e ferro puro, observando que a nitretação não confere uma melhora na resistência à corrosão. De uma maneira geral, a contribuição da nitretação em ligas ferrosas para a melhoria da resistência à corrosão é insignificante. Para a liga Fe-34%Ni, contendo Mo e Ti, a nitretação também não apresentou grandes variações na resistência à corrosão, sendo ainda ineficiente, pois a camada poderá se dissolver anodicamente em água.

Kuri [20], estudou a resistência à corrosão de ligas binárias de níquel-nióbio sinterizado, 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.

Rajman [21] realizou estudos eletroquímicos em amostras de ferro (não sinterizado) nitretadas por plasma em uma solução de NaCl 0,05M. Os resultados demonstraram que a resistência à corrosão do ferro nitretado ocorre pela formação da camada protetora de nitretos; quando a camada é removida por polarização catódica ocorre perda de proteção à corrosão.

Lu e colaboradores [22] estudaram a corrosão por pite em cloreto, com valores de pH ácido e neutro, em ferro nitretado, comprovando que a superfície nitretada pode modificar a cinética de dissolução anódica do ferro. Em solução de NaCl 0,05M, o ferro nitretado apresentou um elevado potencial de corrosão e uma taxa de corrosão de duas ordens de grandeza menor que a do ferro puro. Os pesquisadores verificaram, ainda, que acrescentando elementos de liga, como por exemplo o molibdênio, pode haver uma diminuição da corrosão por pites.

Borges e colaboradores [23], fizeram um estudo da influência da atmosfera de nitretação por plasma na resistência à corrosão. O objetivo foi o de avaliar a influência do tipo de camada nitretada, formada sobre o aço 1020 e aço sinterizado MPIF F-0000, na resistência à corrosão em meio  $\text{KNO}_3$  1,25M. Concluíram que em maiores concentrações de nitrogênio na atmosfera nitretante, 80%  $\text{N}_2$  - 20%  $\text{H}_2$ , aumenta a quantidade de nitrogênio presente na camada nitretada, aumentando, em decorrência, significativamente a resistência à corrosão.

Mittelstadt [24], fez uma avaliação eletroquímica da resistência à corrosão do aço ABNT 4140 nitretado por plasma, verificando que a camada nitretada é uma excelente opção para aumentar a resistência à corrosão.

A abordagem usada para melhorar a resistência à corrosão dos aços sinterizados tem sido a mesma seguida em trabalhos anteriores que visavam melhorar a resistência à corrosão, usada em aços convencionais [25]. Um dos aços mais estudados tem sido o AISI 4140, em vários estados microestruturais, e após a nitretação por plasma. Neste sentido, um novo ramo de pesquisa estava iniciando, envolvendo ensaios de corrosão com aços sinterizados e aços sinterizados/nitretados contendo diferentes elementos de liga (Ni; Mn; Mo; Si; C) e níveis de porosidade [4,18,26].

Neste aspecto, a literatura indica que a porosidade afeta o comportamento da corrosão nos aços sinterizados [26]. Além disso, estudos realizados em materiais sinterizados em baixa temperatura e/ou tempos de sinterização curtos, confirmam relatos anteriores [4] de que: grandes quantidades de poros e contatos de

sinterização mal formados (fora do equilíbrio termodinâmico) resultam em um material com baixa resistência ao ataque à corrosão [3].

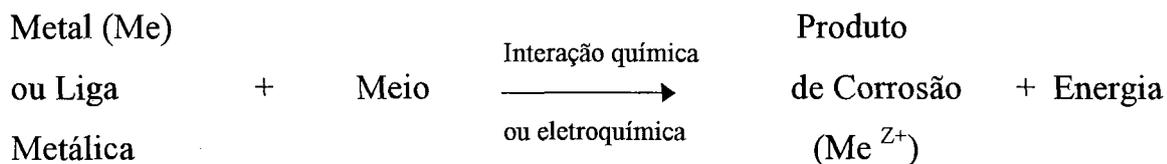
A corrosão no ferro e aços sinterizados ocorre preferencialmente ao longo dos “*necks*” formados entre as partículas durante a sinterização. Conseqüentemente, ocorre uma forte influência da evolução do processo de sinterização no comportamento do material sinterizado na corrosão, uma vez que a sinterização é responsável pela microestrutura formada no material. A presença de poros (especialmente poros abertos) representa descontinuidade no material, ligando assim, o acesso do eletrólito para a região interna do mesmo. A camada de nitreto não é capaz de fechar os poros grandes, sendo selados somente os poros pequenos. Como resultado, a camada nitretada encontra-se descontínua permitindo ainda, mesmo após a nitretação o acesso do eletrólito para o interior do metal. Em decorrência ocorre a formação de uma célula galvânica entre a camada de nitretos e o corpo do metal [3,27]. Nos poros expostos a densidade de corrente é alta e a superfície nitretada forma um grande catodo, e o metal (interior não nitretado), forma uma região anódica, ou seja, o material nitretado poroso age como uma célula efetiva [4]. Isso leva à conclusão de que o processo de nitretação é inútil quando a camada formada é descontínua devido à presença de poros abertos. Para obter uma camada contínua os poros devem ser essencialmente pequenos para possibilitar a obstrução dos mesmos durante o processo de nitretação. Nossas observações [3,4,18,25-27] mostraram claramente que, em casos onde a obstrução dos poros não é possível, a adição de elementos de liga que propiciam melhora da resistência à corrosão da matriz é o único caminho alternativo para reduzir a corrosão nos aços porosos. As análises da influência dos elementos de liga na corrosão dos aços sinterizados e sinterizados/nitretados [18], mostraram que a resistência à corrosão diminui na seguinte ordem: Fe-3%Ni, Fe-0,1%C, Fe-1,5%Si, Fe-1,5%Mo  $\approx$  Fe-4%Mn, Fe.

### 1.3- CORROSÃO

No meio eletroquímico e metalúrgico define-se corrosão de diferentes maneiras; uma delas de concepção limitada explica que “a corrosão é o processo inverso da metalurgia extrativa, em que o metal retorna ao seu estado original, ou seja, aquele estado presente no minério do qual o metal foi extraído” [28-32]. Outra definição mais abrangente, aceita universalmente, diz que “a corrosão é a deteriorização de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos” [28-32].

Como este estudo se restringirá aos materiais metálicos, considera-se importante definir a corrosão metálica como sendo: “Corrosão metálica é a transformação de um metal em íons metálicos pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” [28-32].

Ou seja,



Assim sendo, pode-se citar as várias formas de corrosão que se apresentam e que não serão explicadas no presente trabalho, podendo ser encontradas nas literaturas [3,24,33-36].

A corrosão pode ser [34]:

- |                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| ◆ Generalizada (Uniforme)      | ◆ Intergranular     |
| ◆ Galvânica                    | ◆ Seletiva          |
| ◆ Por frestas                  | ◆ Sob Tensão        |
| ◆ Por Concentração Diferencial | ◆ Sob Fadiga        |
| ◆ Por Pite                     | ◆ Corrosão - Erosão |

## 1.4- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

O objetivo dos eletroquímicos dedicados ao estudo da corrosão é a determinação da taxa de corrosão, tendo sido já desenvolvidas técnicas para tal. No entanto, tais técnicas nem sempre são aplicáveis para um determinado sistema metal/eletrólito. No presente trabalho foram estudados aços sinterizados (materiais com porosidade bem maior que aços convencionais); portanto, o sistema metal/eletrólito (principalmente eletrólito) foi devidamente escolhido para tais técnicas.

### 1.4.1- MECANISMOS DE CORROSÃO

Antes de apresentar equações da taxa de corrosão, é necessário saber onde elas se originaram:

#### LEIS DE FARADAY

A primeira lei de Faraday diz que a massa de qualquer substância transformada nos eletrodos é proporcional a quantidade de eletricidade; então:

$$m \propto Q \quad (1)$$

$$m = k.Q \quad (2)$$

Onde:  $m \Rightarrow$  massa envolvida no eletrodo

$Q \Rightarrow$  Quantidade de eletricidade

$k \Rightarrow$  Constante de proporcionalidade

Como a carga é igual a corrente vezes o tempo, ou seja,

$$Q = I.t \quad (3)$$

Obtém-se, substituindo-se ( 3 ) em ( 2 ), que:

$$m = k.I.t \quad ( 4 )$$

A segunda lei de Faraday, diz que para uma mesma quantidade de eletricidade a massa transformada ou envolvida no(s) eletrodo(s) é proporcional ao seu equivalente químico ou equivalente grama. Então:

$$m \propto Eqg \quad ( 5 )$$

Logo,  $m \propto Eqg. Q \quad ( 6 )$

O equivalente grama é igual ao peso molecular dividido pelo número de elétrons vezes o número de faraday, que é dado em coulomb/equivalentes. Substituindo-se a eq.( 4 ) na eq.( 6 ), obtém-se a seguinte equação :

$$m = \epsilon.I.t \quad ( 7 ), \text{ onde } \epsilon - \text{Equivalente eletroquímico}$$

Mais explicitamente, tem-se que:

$$m = \frac{a}{nF} \times I \times t \quad ( 8 )$$

Onde : a  $\Rightarrow$  peso atômico

F  $\Rightarrow$  Constante de Faraday (96.500 coulombs/equivalente)

I  $\Rightarrow$  Corrente em amperes

t  $\Rightarrow$  Tempo em segundos

n  $\Rightarrow$  Números de elétrons

### TAXA DE CORROSÃO

Dividindo-se a equação (8), por t e A (área da superfície), obtém-se a equação da taxa de corrosão:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (9)$$

Onde :  $i \Rightarrow$  Densidade de corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$a \Rightarrow$  Área do metal

$r \Rightarrow$  Taxa de corrosão

O cálculo da taxa de corrosão é dado pela unidade de penetração por unidade de tempo dividindo a equação (9) pela densidade,  $D$ , da liga. Para a taxa de corrosão calculada em milipolegadas por ano (mpa) [34], tem-se :

$$r = 0.129 \frac{ai}{nD} \quad (\text{em mpa}) \quad (10)$$

Onde:  $D \Rightarrow$  densidade da liga ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$n \Rightarrow$  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 (9) e (10). O cálculo do peso equivalente, é dado pela soma do número fracionário de equivalentes para todos os elementos de liga; neste determina-se o número total de equivalentes, NEQ, o qual resulta da dissolução por unidade de massa da liga, conforme descrito por Denny [34]. Assim tem-se:

$$NEQ = \sum \left( \frac{f_i}{a_i/n_i} \right) = \sum \left( \frac{f_i n_i}{a_i} \right) \quad (11)$$

Onde :  $n \Rightarrow$  número de elétrons

$a \Rightarrow$  peso atômico

$f \Rightarrow$  fração da massa

$$EW = NEQ^{-1} \quad (12)$$

Onde:  $EW \Rightarrow$  peso equivalente

$NEQ \Rightarrow$  número total de equivalentes

## 1.4.2 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA CORROSÃO GERAL

### 1.4.2.1 - ENSAIOS DE $E_{\text{CORR}}$ VS. TEMPO

O ensaio  $E_{\text{corr}}$  vs Tempo pode ser definido como o tempo necessário para o corpo de prova entrar em equilíbrio com a solução; o equipamento, potenciostático/galvanostático, age como um voltímetro, ou seja, simplesmente monitora a flutuação do potencial decorrente da perturbação da amostra, potencial esse que é chamado de potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ . Deste ensaio obtém-se a informação da passividade do material, ou seja, se ele tem a tendência a passivar ou a facilitar a corrosão. Esta verificação é feita através da comparação entre o potencial de equilíbrio ( $E_{\text{Me/Me}^{Z+}}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). Se o potencial de equilíbrio do metal for maior que o potencial de corrosão, o metal não será corroído; diz-se então que o metal, nestas condições, está imune. Por outro lado, se o potencial de equilíbrio do metal for menor que o potencial de corrosão, o metal será corroído. No entanto, deve-se lembrar que as considerações feitas são termodinâmicas, ou seja, nada pode-se afirmar sobre a velocidade com que o metal irá corroer, podendo esta ser tão baixa que em termos práticos poderia ser considerada nula. Então, não se utiliza na prática a afirmação corroerá sendo mais adequado o termo poderá corroer [36].

### 1.4.2.2 - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Estes ensaios, em um dado sistema metal/eletrólito, determinam as características ativo/passivo do material (corpo de prova); o ensaio é feito através de uma varredura que parte do  $E_{\text{corr}}$  em direção a potenciais anódicos, indo até a transpassivação (potencial de oxidação da amostra) [24,35,38].

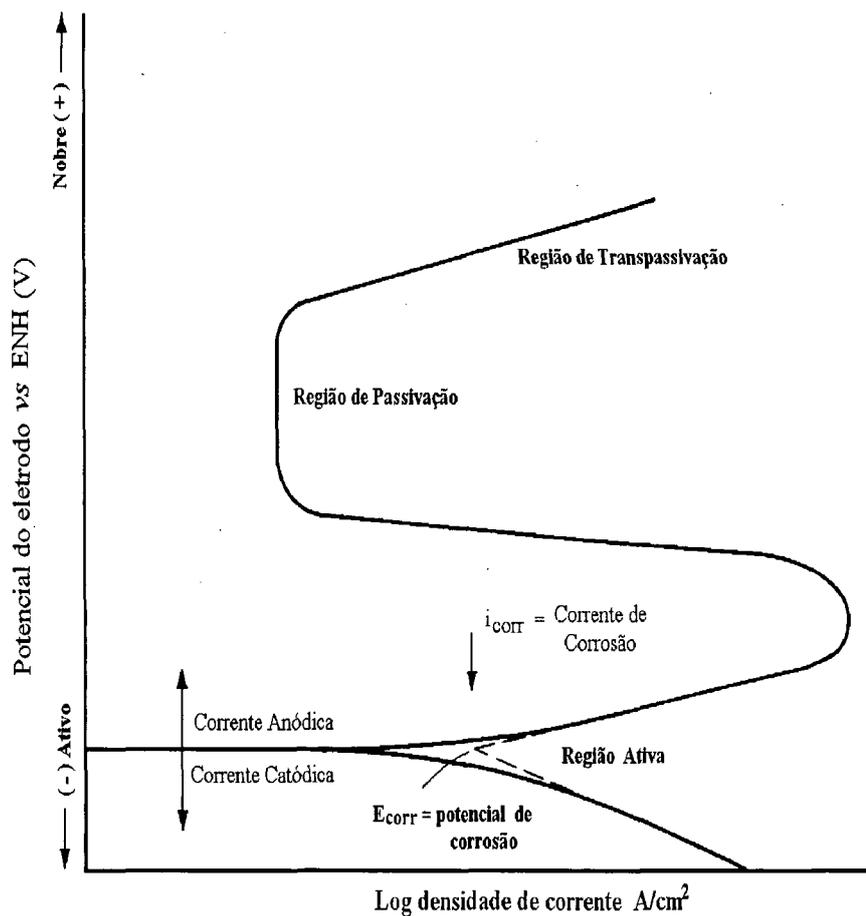


Figura 1 : Ensaio Potenciodinâmico Teórico [35]

Muitas informações sobre o material são obtidas desses ensaios; dentre elas destacam-se: a taxa de corrosão na região passiva e a faixa de potencial em que o corpo de prova permanece passivo.

### 1.4.2.3 - EQUAÇÃO DE TAFEL

A polarização de um eletrodo pode ser definida como o desequilíbrio ou a alteração da dupla camada (reação de equilíbrio que ocorre na superfície do eletrodo imerso em uma solução), quando circula um potencial externo. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobrepotencial, sendo designada por  $\eta$ .

Do mesmo modo, em um eletrodo polarizado, a densidade de corrente da reação de redução (catódica) não é mais igual à densidade de corrente da reação de oxidação (anódica).

A definição da Lei de Tafel é: a relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica [33]. Então, tem-se para uma polarização anódica e para uma polarização catódica, respectivamente, as equações:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (13)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad (14)$$

onde:  $\beta_a$  e  $\beta_c \Rightarrow$  são as constantes de Tafel, anódica e catódica respectivamente.

$i_a$  e  $i_c \Rightarrow$  são as densidades de corrente anódica e catódica respectivamente.

### 1.4.2.4 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, $R_p$

Resistência de polarização ( $R_p$ ) é definida como a resistência do metal durante a aplicação de um potencial externo.

O ensaio de  $R_p$  é obtido pela varredura potenciodinâmica em uma faixa de potencial bem próxima ao  $E_{\text{corr}}$ , ou seja,  $\pm 20$  mV vs  $E_{\text{corr}}$  (potencial de circuito aberto) [38, 39].

A equação abaixo mostra a relação entre o valor de  $R_p$  com as constantes de Tafel e a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ).

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(i_{\text{corr}})(\beta_a + \beta_c)} = R_p \quad (15)$$

Onde :  $\frac{\Delta E}{\Delta i} \Rightarrow$  é a inclinação do plote da resistência de polarização.  $\Delta E$  é dado em Volts e  $\Delta i$  é expresso em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

$\beta_a$  e  $\beta_c \Rightarrow$  Constantes de Tafel

$i_{\text{corr}} \Rightarrow$  Corrente de corrosão

### 1.4.3- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA CORROSÃO LOCALIZADA

#### 1.4.3.1- ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS

No ensaio potencioestático aplica-se um potencial fixo e permite-se que a corrente flutue. O gráfico é traçado em corrente vs tempo. Este ensaio pode ser usado para determinar o coeficiente de difusão do material na solução [38,39].

Esta técnica pode ser usada para complementar os resultados obtidos pelas técnicas de polarização cíclica ou potenciodinâmicas [24].

## 1.5- METALURGIA DO PÓ

### 1.5.1- SELEÇÃO DAS LIGAS UTILIZADAS

A seleção da composição das ligas é um fator muito importante, uma vez que os elementos de liga presentes são determinantes na formação da microestrutura do material sinterizado e, conseqüentemente, nas características da camada obtida na nitretação.

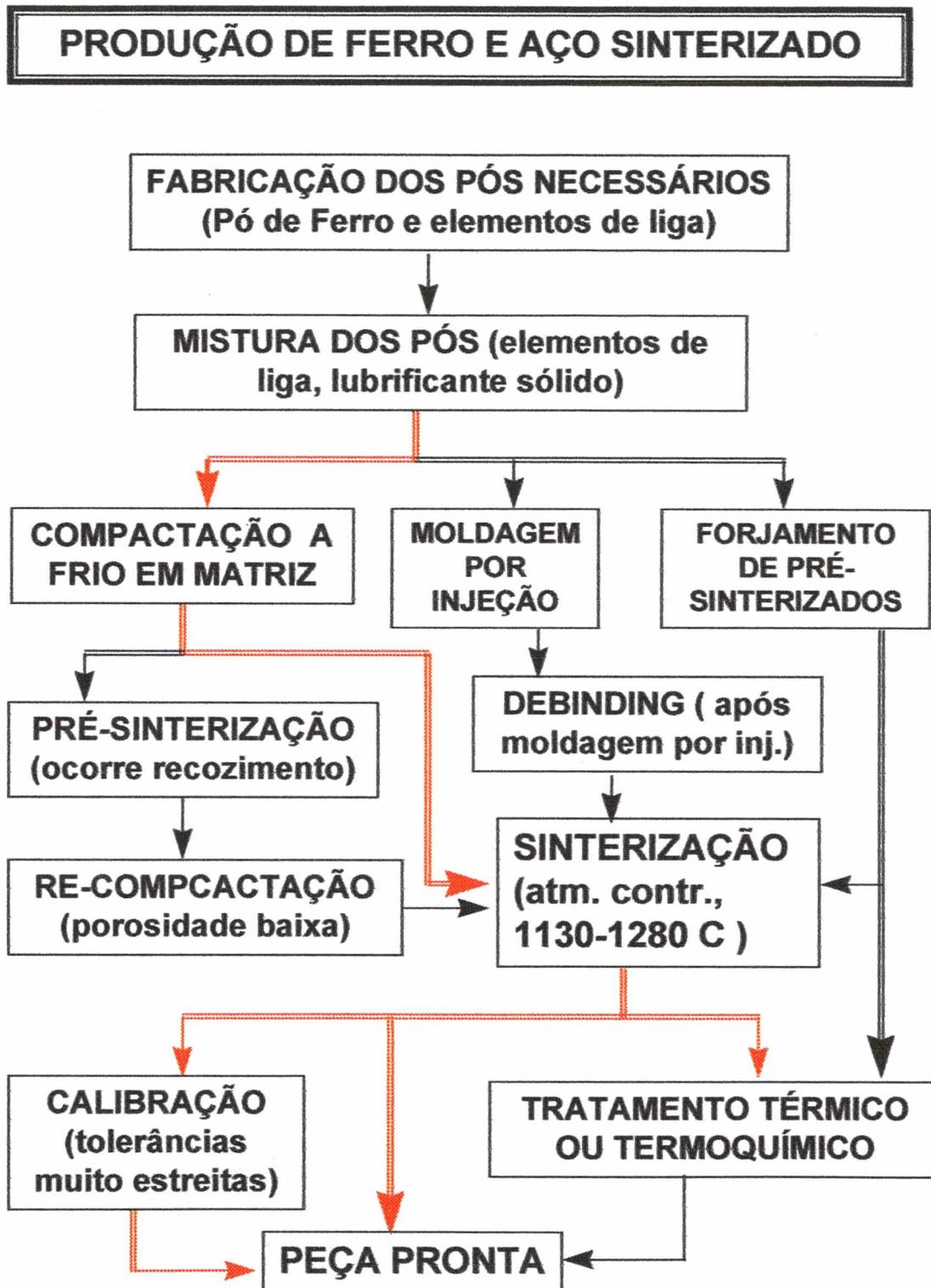
No presente trabalho os elementos Mo e Ni foram escolhidos por serem bastante utilizados na produção industrial de aços sinterizados; além disso o nosso laboratório tem publicado alguns resultados de pesquisas anteriores nos quais esses elementos já haviam sido utilizados, embora em teores diferentes [3,18,27,40].

O Mo é um elemento que tem uma grande afinidade com o nitrogênio; portanto, favorece a obtenção de nitretos [10]. Quando na presença de íons cloreto o Mo melhora a resistência à corrosão; além disso melhora a resistência à oxidação em altas temperaturas [40]. Assim como nos aços convencionais, nos aços sinterizados, o Mo melhora as propriedades mecânicas e a temperabilidade.

O Ni, além de aumentar a resistência à corrosão dos aços sinterizados, aumenta a sua resistência mecânica sem reduzir muito a ductilidade. Este elemento de liga vem sendo muito utilizado na metalurgia do pó ferrosa devido a sua elevada ductilidade, favorecendo a compactação da mistura de pós, e devido a sua baixa afinidade pelo oxigênio, não impondo exigências quanto a pureza da atmosfera de sinterização, pois seus óxidos são facilmente redutíveis.

### 1.5.2- A TÉCNICA DA METALURGIA DO PÓ

Dada a natureza interdisciplinar da presente dissertação de mestrado será apresentada, a seguir, uma sucinta revisão do processo de fabricação de ferro e aços por metalurgia do pó. A Figura 2 mostra o fluxograma do processo. A rota assinalada em vermelho é a mais comumente utilizada.



*Figura 2: Fluxograma do processo de fabricação de ferro e aço sinterizado.*

O ferro e os aços sinterizados pertencem a classe de materiais chamada de materiais particulados ou sinterizados (powder materials, particulate materials, sintered materials). A tecnologia de fabricação de materiais a partir de pós, freqüentemente chamada de tecnologia de pós, é mais abrangente; ela abrange a tecnologia de fabricação de materiais cerâmicos, metálicos e compósitos particulados. No caso particular dos metais e compósitos particulados com matriz metálica, o termo metalurgia do pó é de uso mais consagrado. A tecnologia de fabricação de materiais cerâmicos, embora muito similar a tecnologia da metalurgia do pó, foge ao escopo do presente trabalho e por isso não será abordada.

#### **As etapas básicas do processo são:**

- ◆ produção dos pós (com as propriedades físicas e tecnológicas necessárias à aplicação desejada);
- ◆ mistura dos componentes de liga e lubrificantes sólidos ao pó da matriz;
- ◆ compactação ou conformação dos pós (obtenção do corpo sólido na geometria desejada);
- ◆ sinterização dos compactados/componentes

Conforme pode ser visto no fluxograma da Figura 2 outras etapas podem ocorrer em função das propriedades desejadas ao componente acabado ou ao material semi-acabado em produção ou ainda, em função das características físicas e tecnológicas do pó selecionado para sua fabricação, bem como do material ou liga utilizada.

### **1- PRODUÇÃO DOS PÓS**

Para a produção de pós metálicos algumas dezenas de processos, distintos entre si, foram desenvolvidos na área de materiais processados a partir de pós. A

escolha do processo mais adequado para a produção de um determinado tipo de pó depende das propriedades físicas e tecnológicas necessárias a este pó em função da aplicação particular pretendida e das propriedades físicas, químicas e mecânicas do material a ser convertido a pó.

Para a produção de pós de ferro os processos mais utilizados são a atomização do metal no estado fundido e a redução direta do minério de ferro à ferro esponja, o qual é convertido à pó por moagem mecânica. Os componentes ou pós dos elementos de liga normalmente misturados ao pó de ferro para a formação da liga “*in situ*” durante a sinterização do compactado (componente), são também, na sua maioria, produzidos por atomização a partir do metal no estado líquido. Um detalhamento maior destes processos foge ao escopo do presente trabalho. Na prática industrial da metalurgia do pó, as empresas que se especializaram na produção dos componentes ou materiais semi-acabados, adquirem os pós de outras empresas especializadas na fabricação de pós.

## 2- MISTURA DOS PÓS

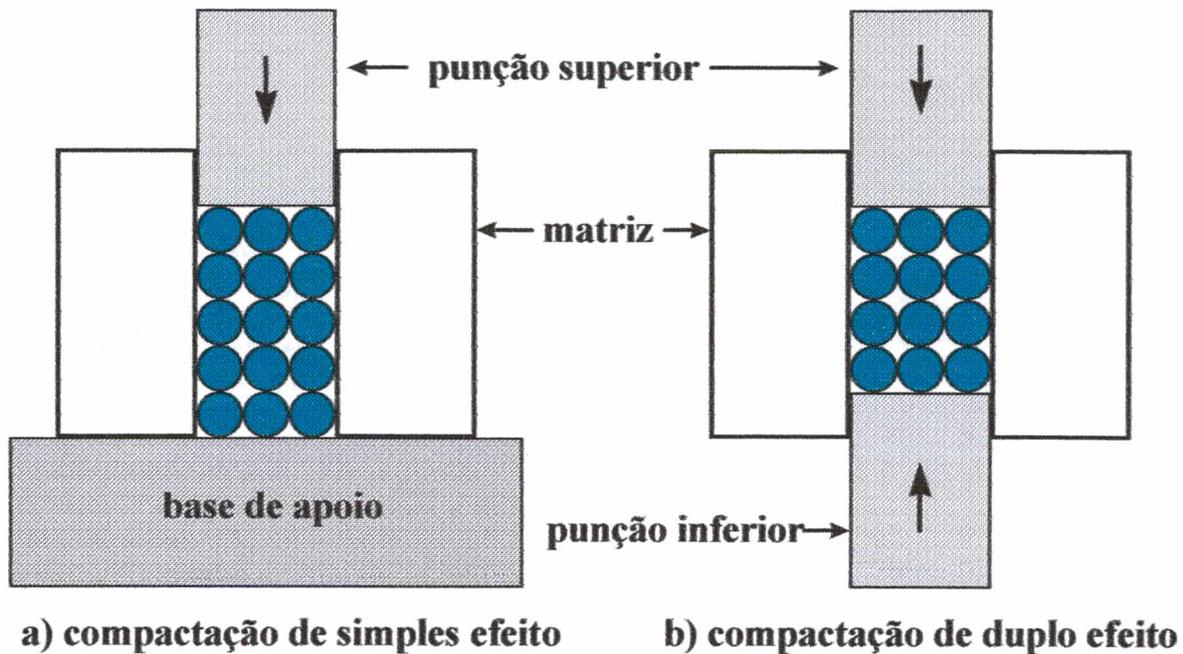
A etapa da mistura, sempre presente no processamento de materiais a partir de pós, tem a função de misturar homogeneamente os pós dos componentes de liga ou elementos de liga (aditivos ou fases a serem dispersas) e o lubrificante (normalmente sólido) ao pó da matriz (fase principal ou fase contínua do material a ser produzido). Uma mistura heterogênea leva a variações na composição química ao longo do volume do material (gradientes de composição química). O lubrificante sólido adicionado à mistura visa reduzir o atrito entre as partículas do pó e entre estas e as paredes da matriz de compactação. Além disso, o lubrificante reduz a força de atrito durante a extração do componente da matriz de compactação; forças de extração muito elevadas podem ocasionar danos ao componente verde, cuja resistência mecânica (resistência a verde) ainda é pequena nesta fase do

processamento. O lubrificante mais utilizado nas misturas de materiais ferrosos é o Estearato de Zinco, em percentagens variando de 0,5 a 1,0% em peso.

As misturas na preparação de ferro e aços sinterizados são, normalmente, feitas a seco, em misturadores. Vários tipos de misturadores vem encontrando uso na indústria da metalurgia do pó; no caso dos aços sinterizados o misturador em duplo cone e o misturador tipo em Y são os mais utilizados.

### **3- COMPACTAÇÃO**

A compactação consiste na aplicação de pressão sobre a massa de pós (mistura pronta) dentro de uma matriz rígida. Esta operação visa uma densificação da massa de pós e a obtenção da geometria, normalmente definitiva, da peça. A densidade alcançada na compactação depende da pressão de compactação aplicada ao pó e da conformabilidade ou plasticidade do material que está sendo compactado. Quanto maior a capacidade de deformação plástica cristalina do material, maior a densidade alcançada no corpo verde. Pós muito duros, de pouca ou nenhuma plasticidade (pós cerâmicos), além de levarem a baixa densidade na compactação, necessitam da adição de ligantes para desenvolver resistência a verde suficiente para a extração e o manuseio dos componentes a verde. A Figura 3 mostra esquematicamente a compactação de pós em uma matriz rígida.



*Figura 3: Compactação de pós em matriz rígida*

A compactação uniaxial de duplo efeito em matrizes rígidas é a forma mais utilizada industrialmente. Existem várias outras possibilidades ou formas de compactação ou moldagem dos pós, sendo as mais conhecidas: a moldagem de pós por injeção; a colagem de barbotina (pós finos em suspensão em um líquido) em matrizes bipartidas de gesso ou similar; a laminação de pós para obtenção de fitas e a extrusão de pós. Estas formas não foram utilizadas no âmbito do presente trabalho e não serão aqui abordadas.

A compactação uniaxial em matrizes pode ainda ser feita a frio ou a quente. A quente obtém-se maior densidade no componente; durante a compactação a quente ocorre, paralelamente, a sinterização do componente. Outra forma de se obter maior densidade no componente é a utilização da dupla compactação. Esta consiste em, após uma primeira compactação a frio, proceder um tratamento térmico de recozimento para remover o encruamento (recristalização), chamado de pré-sinterização, e proceder nova compactação a frio do componente. A dupla compactação e a compactação a quente elevam o custo do processamento e por isso,

só são utilizadas quando se quer um componente de baixa porosidade para aplicações de elevado compromisso mecânico.

#### 4- SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo de transporte de matéria, ativado termicamente, que tem por objetivo tornar a matéria contínua nos contatos entre as partículas; decorre alteração da geometria dos poros, diminuição da superfície livre específica, redução do nível de defeitos cristalinos e aumento das propriedades mecânicas.

Os principais parâmetros da sinterização são o tempo, a temperatura e a atmosfera de sinterização. Assim, o controle da sinterização se dá através do controle destas variáveis. Os metais e suas ligas são sinterizadas em atmosferas redutoras ou pelo menos, neutras. A redução de eventuais óxidos existentes ou, pelo menos, a prevenção da oxidação do compactado de pós metálicos são os principais objetivos das atmosferas utilizadas na sinterização dos metais e sua ligas.

A microestrutura obtida no material sinterizado depende, além das características dos pós utilizados, da forma de compactação e pressão utilizadas, do adequado controle dos parâmetros do processo de sinterização.

Na sinterização no estado sólido (sem a presença de fase líquida) o principal mecanismo de transporte de matéria é a difusão. Na fase inicial da sinterização, devido a presença de grande quantidade de superfície livre e defeitos cristalinos, a difusão superficial e ao longo de defeitos contribui substancialmente para o processo; por isso, o tamanho de partícula dos pós utilizados e o grau de deformação ocasionada na compactação influenciam a cinética do processo. Após a redução destes defeitos e a diminuição, em geral drástica, da superfície livre no compactado, a difusão volumétrica e a difusão ao longo de contornos de grão, são os mecanismos de transporte de matéria predominantes na sinterização. Assim sendo, o tamanho de grão possui importância, mas essencialmente o parâmetro de controle é a temperatura.

Para a maior parte dos materiais produzidos industrialmente a partir de pós, a sinterização é feita na presença de pequena quantidade de fase líquida, visando obter a cinética de transporte de matéria adequada em temperaturas industrialmente mais viáveis (mais baixas).

No caso particular dos corpos de prova produzidos no âmbito da presente dissertação de mestrado, a sinterização foi feita na ausência de fase líquida. Os tempos e a temperatura de sinterização foram, portanto, relativamente elevados se considerar-se a prática industrial da metalurgia do pó ferrosa. Além da necessidade de sinterizar em temperatura mais elevada para obter boa sinterização, pretendia-se obter uma maior homogeneização da composição química ao longo das amostras, uma vez que estas foram produzidas a partir de misturas de pós.

## 1.6- NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação é um tratamento termoquímico superficial que tem como objetivo aumentar a resistência ao desgaste, abrasão, fadiga e está tendo relativa importância na resistência à corrosão em aços convencionais [24]. Nos aços sinterizados ele tem o objetivo de selar os poros existentes.

A nitretação por plasma oferece várias vantagens, tais como: controle de microestrutura e espessura da camada, seleção da superfície a ser nitretada, não emissão de resíduos poluentes e baixo consumo de energia.

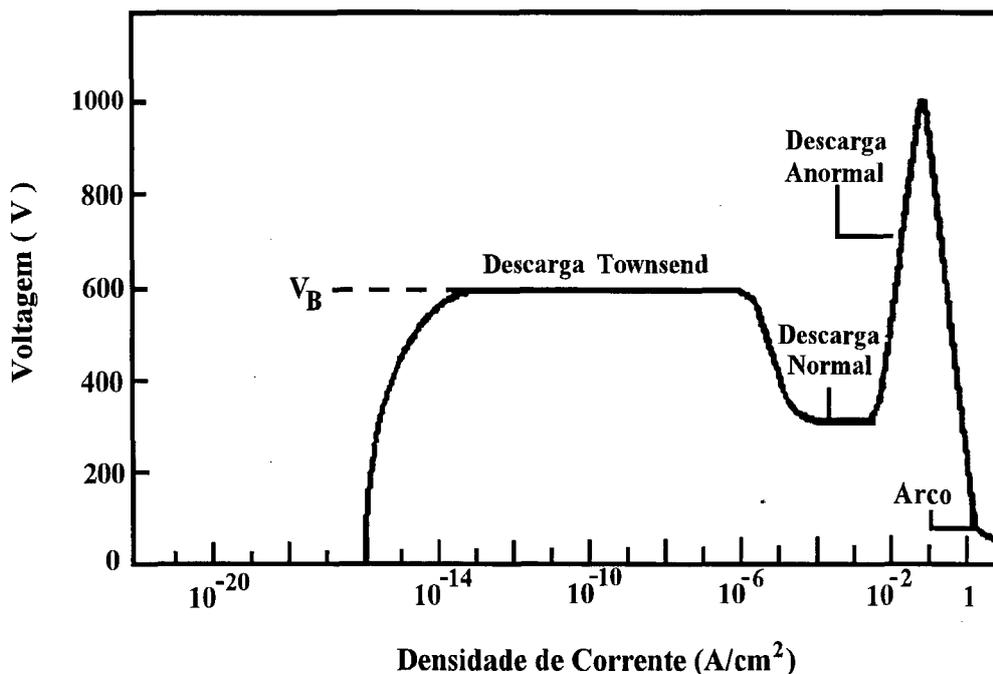
Os processos de nitretação mais conhecidos, são :

- ◆ Gasosa
- ◆ Líquida em banho de sais
- ◆ Plasma

Aos interessados nos processos de nitretação gasosa e líquida; mais informações podem ser obtidas nas referências [3,9,10].

Será descrita rapidamente como se processa a nitretação por plasma, já que o nosso laboratório tem publicado vários trabalhos nessa área [3, 13, 18, 23, 24]

Para a formação da descarga elétrica é necessário aplicar-se uma determinada tensão entre dois eletrodos, imersos em um recipiente contendo gás a baixa pressão [3,10,24,41]. A medida que a tensão aumenta, o número de partículas ionizadas também aumenta, fazendo com que, os íons se choquem contra o catodo (corpos de prova ) e este libere mais elétrons que por sua vez formam mais íons pela colisão com átomos neutros do gás (região conhecida como descarga de Townsend). Isso ocorre até a descarga ser auto sustentada, então o gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente aumenta abruptamente [24], como pode ser visto na Figura 4. Nesse momento a descarga entra em regime dito normal, com uma densidade de corrente muito fraca para processar a nitretação da amostra.



*Figura 4 :Curva característica de uma descarga.*

A região mais indicada para se processar a nitretação é a região luminescente anormal, pois é nela que a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente, e o cátodo (corpo de prova) é completamente envolto pela desgarga fazendo com que se tenha uma boa uniformidade da camada nitretada. Outro fator característico da descarga anormal é a densidade de corrente, que deve se situar entre  $0,5 \times 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup> a  $3,0 \times 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup> [10].

Deve-se tomar cuidado, entretanto, com a descarga de arco (caracterizado por uma baixa tensão [ $\sim 50$  V] entre o cátodo e o ânodo e uma alta corrente), pois as amostras podem ser danificadas.

O processo de nitretação é dado através das colisões de elétrons energéticos, com as moléculas do gás, ou no caso em questão da mistura gasosa de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, podendo esta causar ionização e dissociação das moléculas tornando-as mais reativas, formando então espécies reativas do tipo ( N, N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, N\*, N<sub>2</sub>\*, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, etc.), que com o efeito da temperatura difunde na amostra, formando uma camada superficial de nitretos. Essa camada de nitreto de ferro é diferenciada de acordo com o elemento de liga presente (Mo, Ti, Ni, Cr, e outros), através do teor de nitrogênio, existindo assim, duas fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . A fase  $\gamma'$  corresponde a um composto de fórmula Fe<sub>4</sub>N e estrutura cúbica de face centrada. Já a fase  $\epsilon$  corresponde a um composto de fórmula Fe<sub>2-3</sub>N e estrutura hexagonal compacta [9,24].

## **CAPÍTULO II**

---

### *PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

## 2.1- INTRODUÇÃO

A execução desse trabalho inclui 4 partes principais, entre elas, a produção das amostras (ligas), o tratamento superficial, a nitretação por plasma, a caracterização das amostras e finalmente os ensaios eletroquímicos de corrosão.

## 2.2- MATÉRIA PRIMA UTILIZADA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Como já foi descrito no capítulo anterior o trabalho experimental concentrou-se em duas ligas sinterizadas: Fe+5%Mo e Fe+10%Ni. A metodologia utilizada e a técnica de produção dos corpos de prova será descrita a seguir.

### 2.2.1- MATÉRIA PRIMA E REAGENTES UTILIZADOS

Utilizou-se pó de Ferro ANCORSTEEL1000B, produzido pela *Hoeganaes*, pó de Ferromolibdênio obtido por moagem de ligas fundida, e pó de Ni carbonila do tipo 123. A composição química dos pós utilizados encontra-se na Tabela I.

*Tabela I : Composição dos pós usados (% em peso)*

Pó	C	O	Si	Mo	Ni	S	Fe
Ferro							100
Ferromolibdênio			2	53.7			44.3
Níquel	630 <sup>(a)</sup>	900 <sup>(a)</sup>			rest.	1 <sup>(a)</sup>	1 <sup>(a)</sup>

(a) : As impurezas do Níquel encontram-se dadas em ppm

Para os ensaios de corrosão eletroquímica foi utilizado o reagente nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ , (Reagen) de grau analítico e de origem comercial, diluído a uma concentração de 1,25M em água bidestilada.

## 2.2.2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pós foram misturados durante 1 hora em um misturador tipo Y a uma rotação de 45 rpm. A mistura dos componentes foi adicionada 0,8% de estearato de zinco (lubrificante sólido).

A compactação da mistura foi feita a uma pressão de 600MPa em uma matriz cilíndrica de aço, utilizando-se a técnica de compactação uniaxial e duplo efeito.

Após a compactação procedeu-se a remoção do lubrificante em um forno tubular, dentro de uma câmara tubular de alumina sob fluxo de hidrogênio (99.9%), a uma temperatura de 550 °C por 30 minutos. A sinterização foi feita, a seguir, no mesmo tubo de alumina a uma temperatura de 1250 °C por 2 horas para ambas as ligas (Fe-5%Mo e Fe-10%Ni), igualmente em hidrogênio (99.9%). As amostras foram resfriadas normalmente, sob atmosfera de hidrogênio. Os valores da porosidade e da densidade dos corpos de prova produzidos estão listados na Tabela II.

*Tabela II : Medidas dos Corpos de Prova*

LIGA	POROSIDADE (%)	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )
Fe-5% Mo	9,9	7,1
Fe-10% Ni	8,6	7,2

## 2.3-NITRETAÇÃO

### 2.3.1- LIMPEZA DAS AMOSTRAS

Antes da nitreção propriamente dita, foi feita a limpeza das amostras por descarga com H<sub>2</sub> ultra-puro, com a finalidade de retirar possíveis óxidos das superfícies dos corpos de prova, ou ainda, remover impurezas orgânicas eventualmente existentes na superfície do material.

Os parâmetros utilizados para a limpeza foram os seguintes:

- Fluxo do Hidrogênio = 2.0 cm<sup>3</sup>/s
- Pressão interna do reator = 1.3 Torr
- Tempo = 10 minutos
- Temperatura Atingida = 320 °C
- Potencial Aplicado = 450 Volts

### 2.3.2- NITRETAÇÃO E EQUIPAMENTO UTILIZADO

A Figura 5 mostra, esquematicamente, o reator de nitreção utilizado. Para a nitreção por plasma as amostras são colocadas na câmara do reator e fixadas a um suporte (catodo do reator) e aplica-se uma tensão entre o catodo (suporte contendo as amostras) e o anodo (base do reator). Injeta-se uma mistura gasosa de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, e em seguida abre-se a descarga elétrica.

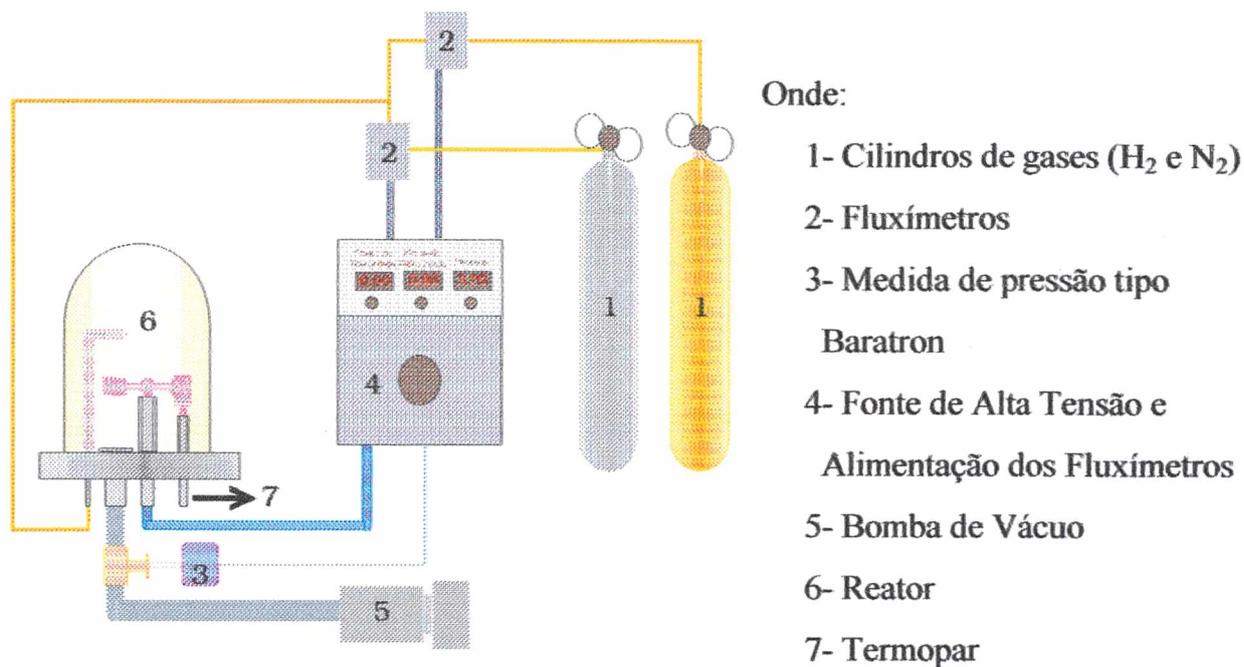


Figura 5: Equipamento de Nitretação [41]

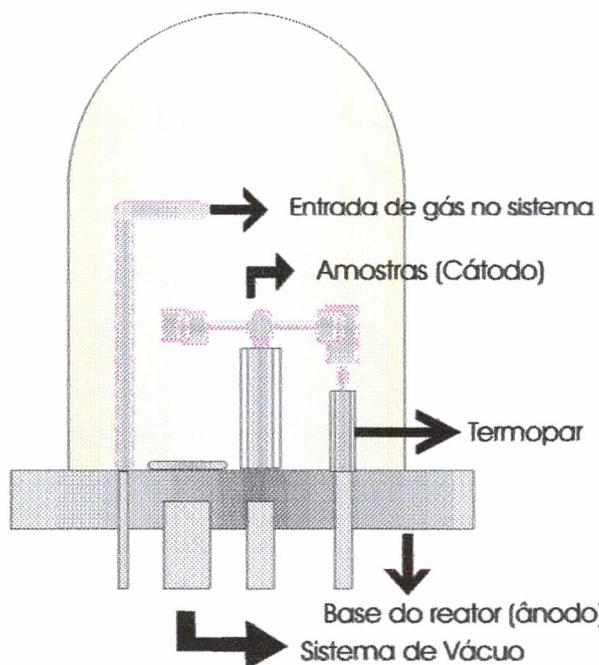


Figura 6: Câmara do Reator de Plasma [41]

A Figura 6 mostra com mais detalhes a câmara do reator de nitretação por plasma.

### **2.3.3- PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO UTILIZADOS**

A tensão negativa do gerador ( - 400 a - 500 Volts médio ) e a pressão de 3 torr são escolhidos de forma a processar a descarga em regime anormal.

Os parâmetros utilizados na nitretação foram escolhidos de acordo com a experiência anterior do grupo de pesquisa [9, 18, 24, 27]. Estes são:

- Composição da Mistura = 75% N<sub>2</sub>/ 25% H<sub>2</sub>
- Fluxo da Mistura = 2.0 cm<sup>3</sup>/s
- Pressão Interna do Reator = 3 Torr
- Potencial Aplicado = 420 Volts médio
- Temperatura = 540 °C
- Tempo de Nitretação = 2 horas

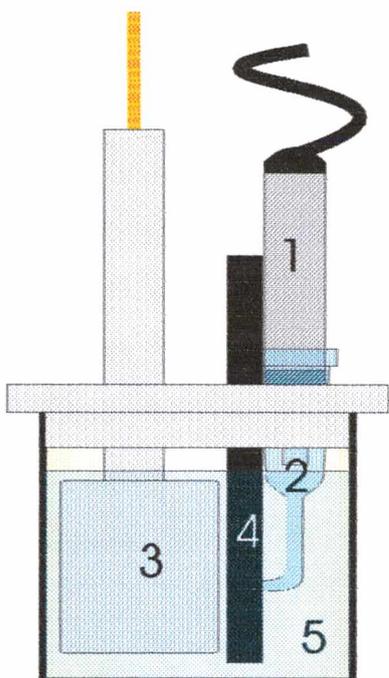
## **2.4- ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**

Os ensaios eletroquímicos tem por objetivo acelerar o "tempo" em relação a corrosão nas amostras ensaiadas, visto que através deles poderemos ter uma análise sobre o desempenho futuro da corrosão. Assim sendo, foram feitos os ensaios  $E_{corr}$  vs tempo, potenciodinâmicos e potenciostáticos para analisar o desempenho das ligas.

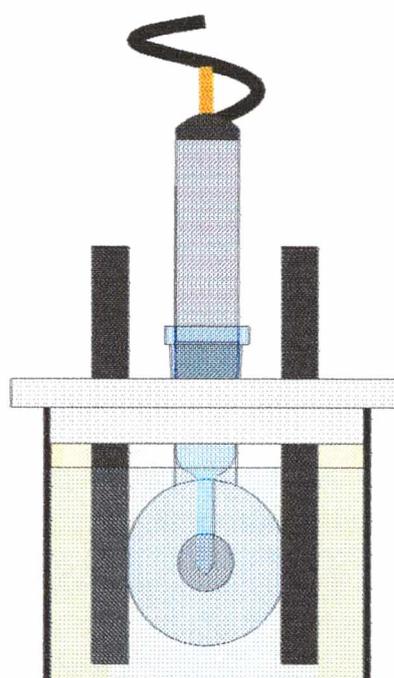
### **2.4.1- CÉLULA ELETROQUÍMICA**

As Figuras (7a e 7b) mostram a célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão. Utilizou-se o sistema de três eletrodos ou seja: o eletrodo de trabalho (3), no qual utilizou-se área geométrica exposta de 0.283 cm<sup>2</sup>; o eletrodo auxiliar (4) que

consiste em duas hastes de grafite (inertes) e o eletrodo de referência, SCE (1) acoplado a um capilar de Luggin (2), que foi utilizado para diminuir o efeito da resistência existente entre os eletrodos de trabalho e de referência (queda ôhmica), imersos no eletrólito (5), solução de  $\text{KNO}_3$  - 1,25 M.



**Figura 7a:** Célula para Corrosão  
( Vista Lateral )



**Figura 7b :** Célula para Corrosão  
( Vista Frontal ) [ 41 ].

Os ensaios eletroquímicos realizados na célula acima descrita, são:

- ◆ Os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs tempo;
- ◆ Potenciodinâmico;
- ◆ Potenciostático.

Convém ressaltar que, salvo indicação contrária, todos os valores de potencial relatados estão expressos *versus* ENH ( Eletrodo Normal de Hidrogênio).

## 2.4.2- MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas empregadas nos ensaios de corrosão, foram realizadas usando um Potenciostato/Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research (PARC), modelo 273A, interfaceado a um microcomputador PC 386, via cartão de interface GPIB da nacional Instruments Co. Os dados obtidos foram tratados com o software Analysis M270, versão 4.0, também da PARC para aquisição e tratamento dos dados.

## 2.4.3- PARÂMETROS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram feitos de acordo com os parâmetros abaixo listados.

$E_{\text{corr}}$  vs Tempo : Tempo padrão de 60 minutos

Potenciodinâmico : Velocidade de varredura = 0,8 mV/s.

Eletrodo de Referência = SCE 0,242 mV vs ENH

Potencial Inicial = -0,250 mV vs  $E_{\text{corr}}$

Potencial Final = 1,6 mV

Faixa de Corrente = automática

Área do Eletrodo Exposta = 0,283 cm<sup>2</sup>

Potenciostático : Eletrodo de Referência=SCE 0,242mV vs ENH

Potencial Inicial = Potencial de interesse vs Ref.

Tempo de Ensaio =tempo de interesse.

Faixa de Corrente = automática

Área = 0,283 cm<sup>2</sup>

## **2.5- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura nos estados sinterizado e sinterizado/nitretado, bem como, após os ensaios de corrosão. Os procedimentos e técnicas utilizadas serão descritas a seguir.

### **2.5.1- ANÁLISE METALOGRÁFICA**

Para a análise metalográfica os corpos de prova foram embutidos em baquelite, lixados com lixas de carbetto de silício e polidas com alumina e pasta de diamante. As amostras nitretadas foram, antes do embutimento, envolvidas com uma lâmina de alumínio para evitar o deslocamento da camada nitretado por ação da carga aplicada na operação de embutimento. Após o polimento, as amostras sinterizadas e sinterizadas/nitretadas foram atacadas com o reagente Nital a 2%. As amostras que passaram por testes de corrosão, foram examinadas exclusivamente por microscopia eletrônica de varredura e, portando, não necessitaram de qualquer preparação metalográfica posterior ao ensaio de corrosão.

### **2.5.2- ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

No microscópio eletrônico de varredura obtém-se uma análise mais detalhada da microestrutura e das superfícies das amostras. Nenhuma das amostras necessitou de recobrimento metálico via "*sputtering*".

Utilizou-se uma microsonda de análise de energia dispersiva de raio-X (EDAX), acoplado ao microscópio eletrônico para realizar medidas qualitativas dos elementos presentes na amostra.

## **CAPÍTULO III**

### ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

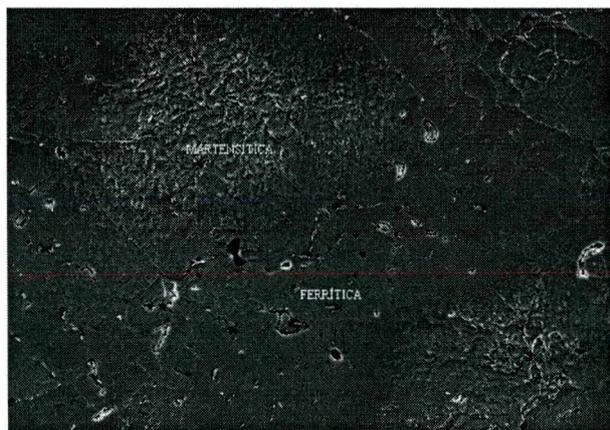
### 3.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização microestrutural e eletroquímica das ligas Fe-5%Mo e Fe-10%Ni, sinterizadas e sinterizadas/nitretadas.

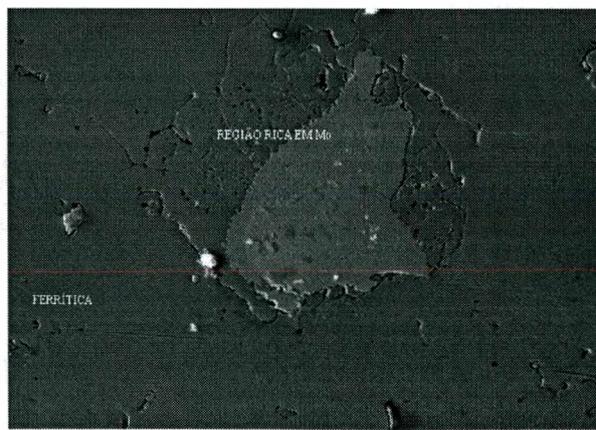
### 3.2- MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A microestrutura da amostra sinterizada Fe-10%Ni é predominantemente ferrítica. Algumas regiões martensíticas também estão presentes como uma consequência da incompleta homogeneização durante o processo de sinterização como pode ser visto na Figura 8a.

A liga Fe-5%Mo tem, como esperado, uma estrutura ferrítica. É observado na Figura 8b a incompleta homogeneização deste elemento de liga, apesar da alta temperatura na sinterização e do longo tempo. Essa é a consequência do baixo coeficiente de difusão do Mo na matriz Fe, como pode ser visto na Figura 8b. Algumas regiões ricas em Mo são formadas onde originalmente estavam presentes partículas de ferro e molibdênio misturadas.



**Figura 8a:** Microestrutura da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h (500X).

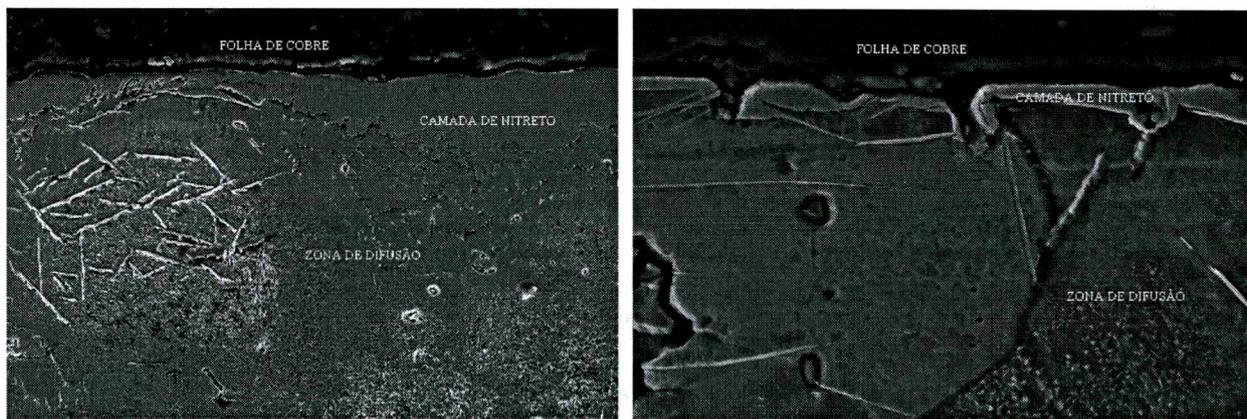


**Figura 8b:** Microestrutura da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h (300X).

### 3.3- AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA

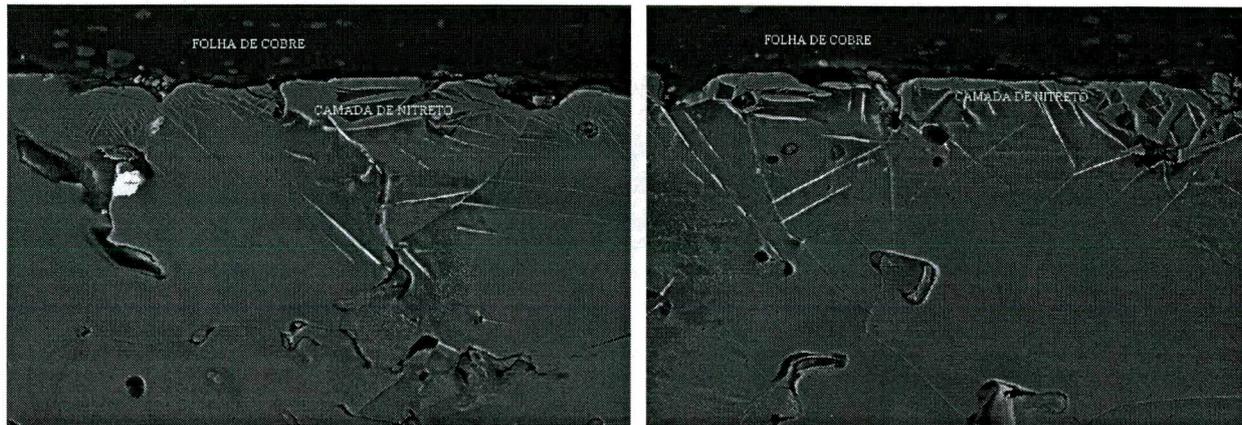
Como a formação da camada de nitreto é influenciada pela composição química local do substrato, a espessura que compõe a camada é irregular em ambas as ligas. O gradiente químico presente nas ligas sinterizadas também impede a distribuição uniforme da precipitação de nitreto na zona de difusão. Estes detalhes são notáveis nas micrografias mostradas nas Figuras 9 e 10. A Figura 9a mostra a camada de nitreto obtida na amostra de Fe-10%Ni. Como pode ser visto, perto da região martensítica, onde a concentração de Ni é alta, a camada de nitreto é mais fina porque o Ni não apresenta afinidade com o nitrogênio. A Figura 9b mostra uma camada muito irregular obtida na amostra Fe-5%Mo.

Ocasionalmente, a camada de nitreto cresce ao longo das interfaces das partículas de ferro e dentro dos poros abertos.



**Figura 9a:** Microestrutura da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h (500X). **Figura9b:** Microestrutura da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h (1000X)

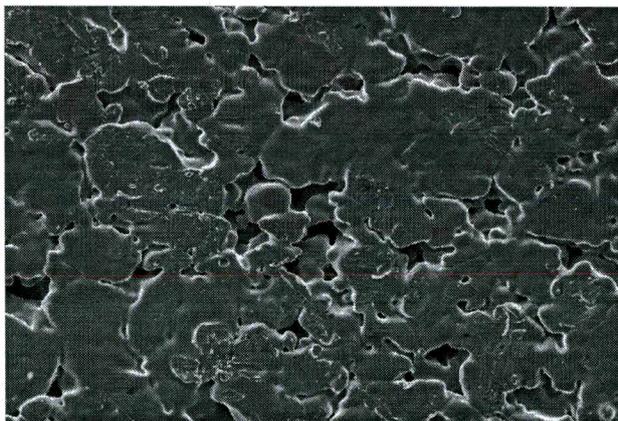
Neste caso, se os poros fossem bastante pequenos, eles poderiam ser obstruídos pela camada de nitreto, como representada na Figura 10. Nestas micrografias, são apresentadas 2 regiões distintas na mesma amostra nitretada de Fe-5%Mo.



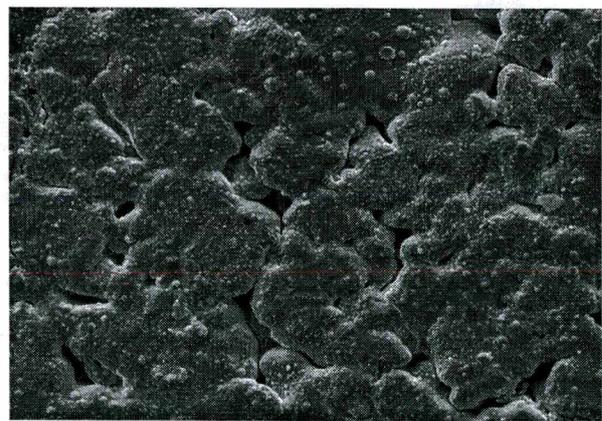
**Figura 10:** Detalhes da formação da camada de nitreto ao redor dos poros e interfaces da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h ( 500X).

Como esperado, todas as amostras depois da nitretação exibem uma fina e irregular camada superficial (camada de nitreto), conhecida como a camada composta. Somente abaixo da camada composta, é formada a zona de difusão, onde o nitrogênio está presente (não igualmente) intersticialmente ou formando partículas ou agulhas de nitreto ( Figura 9 ).

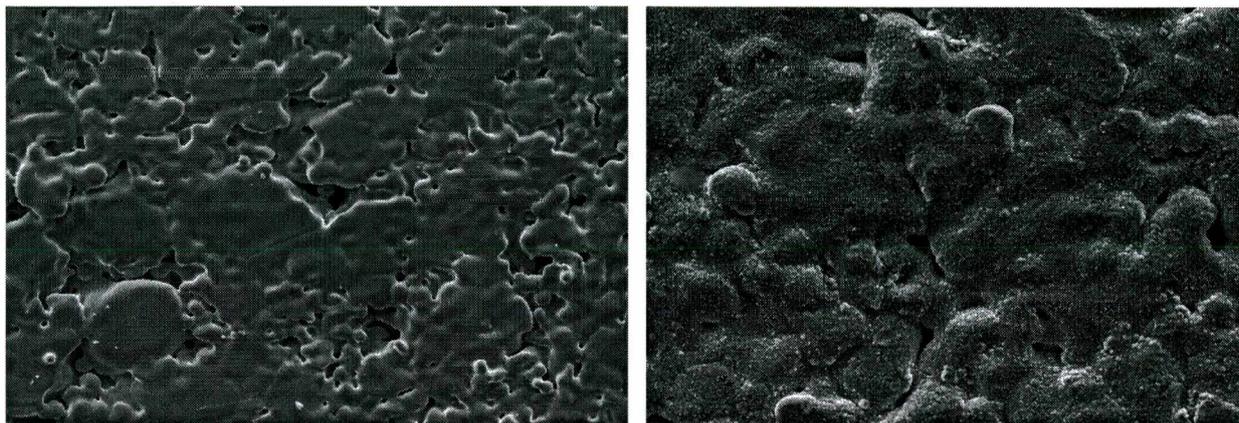
As Figuras 11a e 11b correspondem as micrografias da superfície da liga Fe-5%Mo sinterizadas e sinterizadas/nitretadas. As Figuras 12a e 12b mostram as micrografias da superfície da liga Fe-10%Ni sinterizada e sinterizada/nitretada.



**Figura 11a:** Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h (250X).



**Figura 11b:** Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h (400X).



**Figura 12a:** Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h (250X). **Figura 12b:** Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h (600X).

Nota-se uma rugosidade na superfície das amostras nitretadas, onde essa é uma característica da camada de nitreto presente. Comparando-se as Figuras 11a e 11b, observa-se que na amostra sinterizada há presença de poros, decorrentes do processo de compactação e sinterização, e mesmo após o tratamento superficial ainda persiste uma pequena quantidade de poros. O mesmo pode ser visto para as Figuras 12a e 12b.

### 3.4- ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

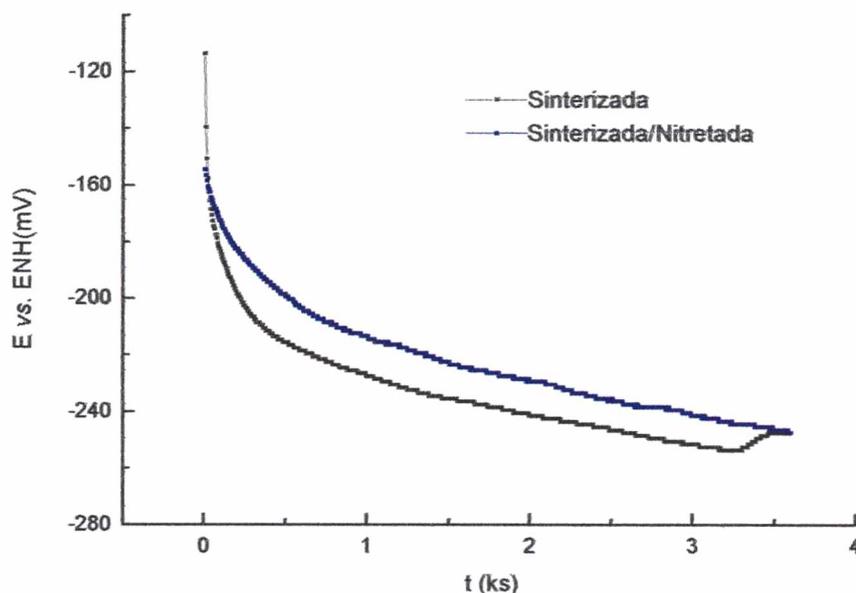
#### 3.4.1- ESTUDOS EM 1,25M DE $\text{KNO}_3$ DA LIGA Fe-10%Ni SINTERIZADA 2h E SINTERIZADA 2h/ NITRETADA 2h.

##### 3.4.1.1- CORROSÃO GERAL

###### - $E_{\text{CORR}}$ VS TEMPO

Vale ressaltar, que quanto maior o  $E_{\text{CORR}}$ , mais nobre é a amostra, dificultando assim a sua degradação por oxidação.

Observando-se as curvas da Figura 13, nota-se que há um decaimento do potencial, indicando que o processo de corrosão já iniciou, com clara evidência a tendência a não passivação do material.



**Figura 13:** Ensaio de  $E_{corr}$  vs tempo, da liga Fe-10%Ni, sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h (1,25M de  $KNO_3$ ; tempo = 60 minutos).

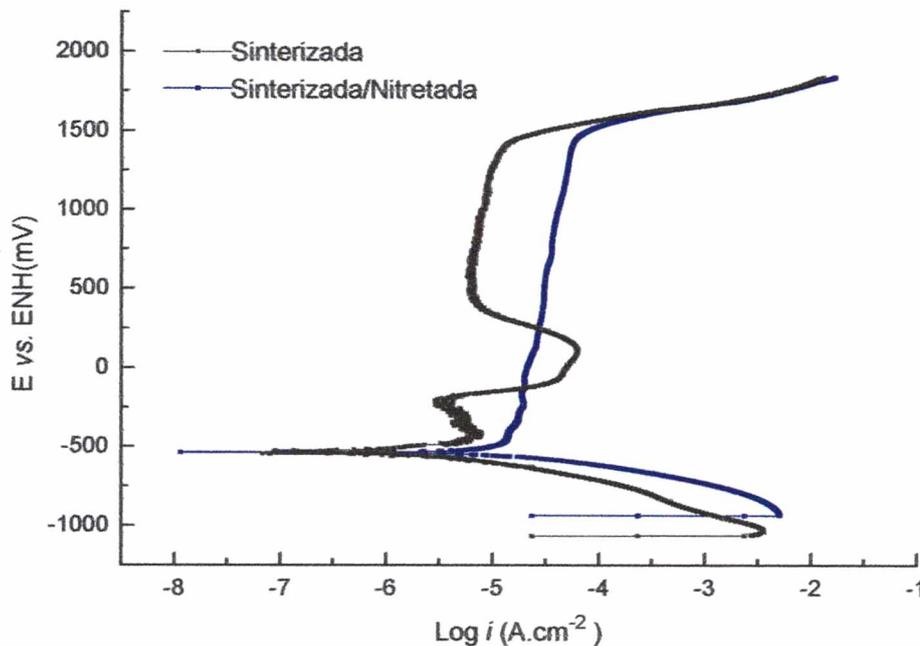
O potencial inicial da amostra sinterizada é - 114mV, enquanto que o da amostra sinterizada/nitretada é de - 155mV. Note que potencial de corrosão em ambas as curvas deslocam-se até um mesmo valor de - 248mV. Esse fato pode ser explicado pelo elemento de liga presente (Ni), pois o mesmo não apresenta muita diferença, em relação à corrosão, do material sinterizado para o sinterizado/nitretado.

Após 60 minutos, percebe-se uma estabilização de ambas as curvas, sendo um pouco mais acentuada na amostra sinterizada.

### ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Após o ensaio  $E_{corr}$  vs tempo, foi feito o ensaio potenciodinâmico para a liga metálica Fe-10%Ni. O potencial anódico de varredura, inicia a um potencial mais

baixo que o potencial de corrosão e termina depois da região de transpassivação do metal.



**Figura 14:** Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Fe-10%Ni, sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h ( $KNO_3 - 1,25M$ ;  $v.v.p = 0,8mV/s$ ).

Para a amostra nitretada Fe-10%Ni (Fig. 14), o perfil observado da curva não permite a delimitação das regiões ativa, passiva e transpassiva. De fato, o nível de densidade de corrente é mantido constante de  $-186mV$  ( $1,9 \times 10^{-5} A.cm^{-2}$ ) para  $737mV$  ( $3,6 \times 10^{-5} A.cm^{-2}$ ) (Tabela III). Uma comparação entre as densidades de corrente para as amostras sinterizadas e sinterizadas/nitretadas, (Tabela III) mostram que para o processo de nitretação decresce a densidade de corrente anódica, na região de dissolução anódica para a liga Fe-10%Ni. Contudo, como consequência há formação de uma célula galvânica entre a camada de nitreto e o corpo do metal, pois, como há poros abertos, eles permitem o acesso do eletrólito no metal, ocorrendo ataque localizado.

**Tabela III:** Densidade de Corrente,  $i$  ( $A.cm^{-2}$ ).

LIGA <sup>a</sup>	Corrente, $A.cm^{-2}$ (Potencial Aplicado)	
	Região de dissolução anódica	Região de passivação
Fe-10%Ni (S)	6,2E -5 ( 105mV )	7,1E -6 ( 403mV )
Fe-10%Ni (S-N)	1,9E -5 ( -186mV )	3,6E -5 ( 737mV )

<sup>a</sup> S = sinterizada, S-N = sinterizada/nitretada

É sabido que o níquel usado como elemento de liga melhora na resistência à corrosão do ferro, mas a nitretação não o favorece, visto que a camada de nitreto é irregular (o níquel é um elemento que não tem afinidade pelo nitrogênio) e não consegue fechar os poros abertos existentes nas amostras. Na liga Fe-10%Ni, as diferenças não são relevantes na densidade de corrente encontrada na região de passivação na qual exibem, densidades de correntes quase idênticas.

**Tabela IV:**  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Parâmetros de Tafel e Taxa de corrosão

Liga <sup>a</sup>	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta$		Taxa de Corrosão(T.C.)	
			$\beta_a$	$\beta_c$	V/decada (mpa)	
Fe-10%Ni(S)	-540	5,40	0,39	0,14	2,43	Excelente
Fe-10%Ni(S-N)	-540	33,50	1,14	0,13	15,15	Bom

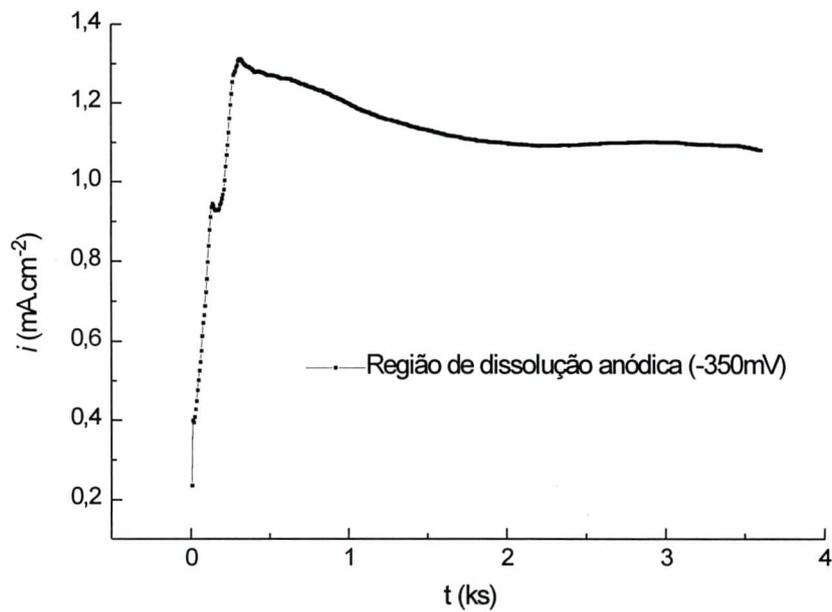
<sup>a</sup> S = Sinterizada, S-N = Sinterizada/Nitretada

A taxa de corrosão estimada nos parâmetros eletroquímicos derivados do gráfico traçado de Tafel estão presentes na Tabela IV. As amostras usadas neste trabalho mostram uma boa performance contra o ataque da corrosão, com taxas de corrosão alcançando de 2,43 mpa (excelente) à 15,15 mpa (bom), que foram classificadas de acordo com a literatura [34]. Estes resultados revelam uma boa resistência a corrosão para ligas contendo altas quantidades de Ni, quando comparadas com amostras susceptíveis a passivação em potenciais positivos.

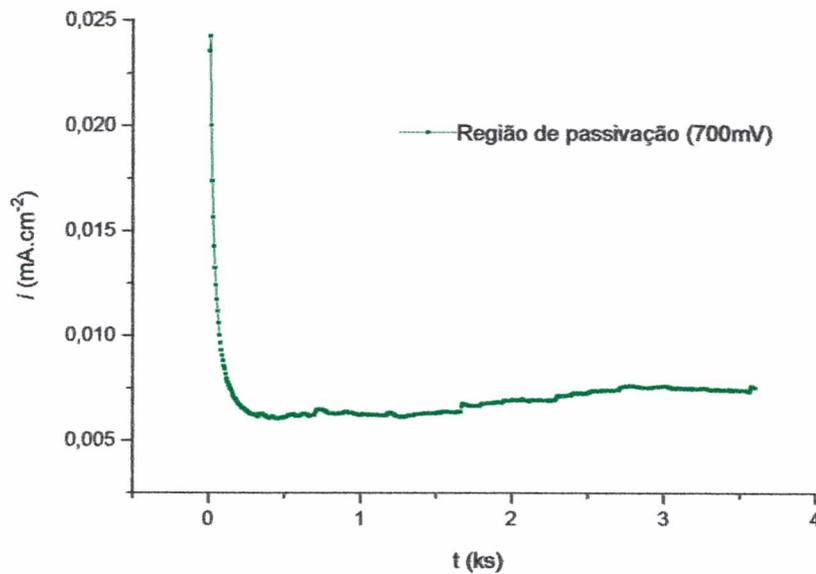
### 3.4.1.2- CORROSÃO LOCALIZADA

#### - ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS

Os ensaios potenciostáticos para a liga Fe-10%Ni foram feitos em dois potenciais distintos. Um na região de dissolução anódica ( -350mV ) e o outro na região de passivação ( 700mV ). Ambos com um tempo de uma hora. As Figuras 15a e 15b mostram respectivamente os ensaios potenciostáticos em cada região.



**Figura 15a:** Curva Potenciostática na região de dissolução anódica (-350mV) para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.



**Figura 15b:** Curva Potencioestática na região de passivação (700mV), para a liga Fe-10%Ni sinterizada 2h.

Observa-se na Figura 15a, na região de dissolução anódica, que a amostra dissolve-se e tenta estabilizar a densidades menores, mas não consegue passivar e continua o seu caminho de dissolução. Já na Figura 15b, na região de passivação, a amostra dissolve-se e cai a densidades de corrente menores e passiva

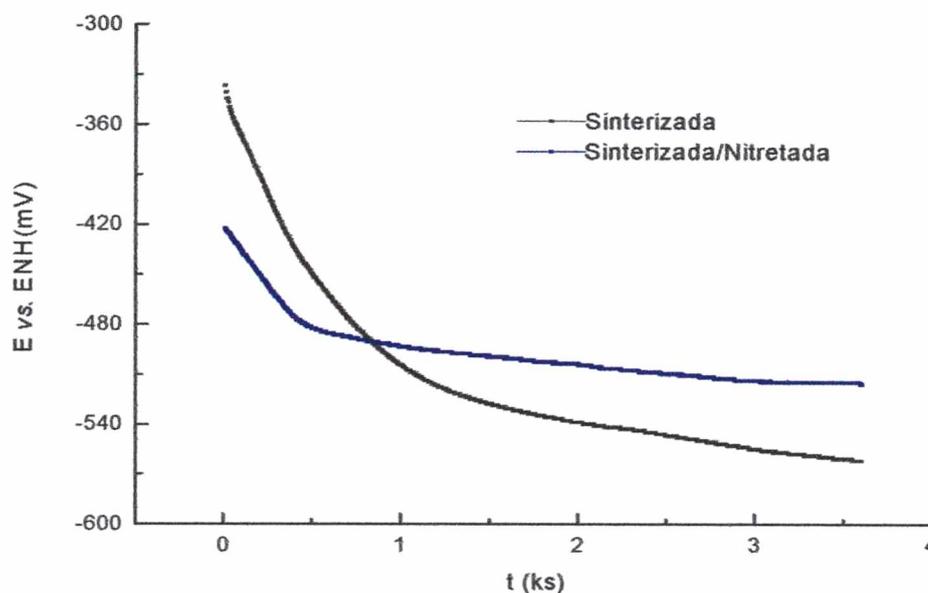
### 3.4.2- ESTUDOS EM 1,25M DE KNO<sub>3</sub> DA LIGA Fe-5%Mo SINTERIZADA 2h E SINTERIZADA 2h/ NITRETADA 2h.

#### 3.4.2.1- CORROSÃO GERAL

##### - E<sub>CORR</sub> VS TEMPO

Para a liga Fe-5%Mo, as curvas também mostraram um rápido decaimento para potenciais mais baixos, assim como a liga Fe-10%Ni.

O potencial inicial da liga sinterizada Fe-5%Mo é de -337mV e decai a potenciais menos nobres mais rapidamente que o sinterizado /nitretado, que tem o potencial inicial de -423mV.



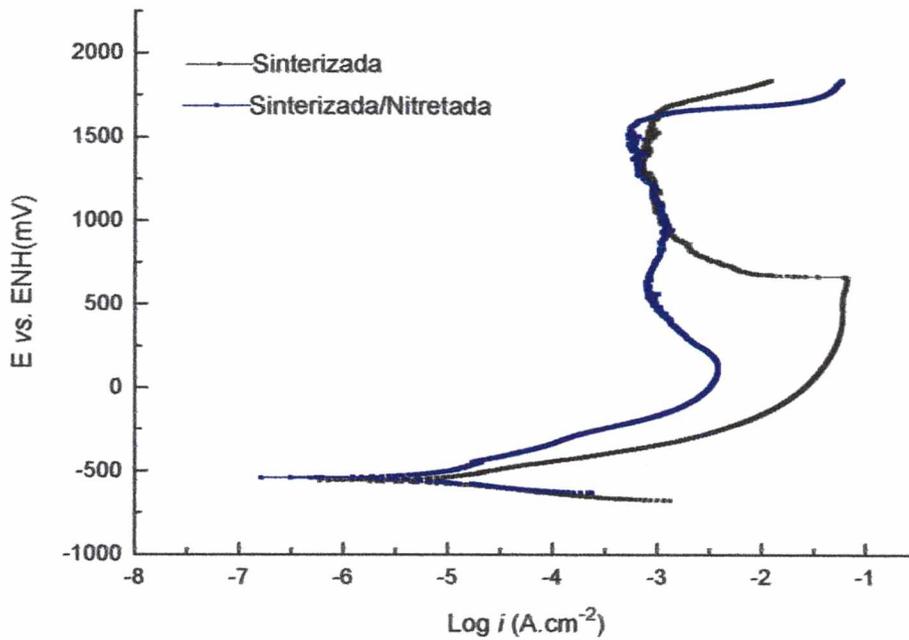
**Figura 16:** Ensaio de  $E_{corr}$  vs tempo, da liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h (1,25M de  $KNO_3$ ; tempo = 60 minutos).

O potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) da amostra sinterizada/nitretada encontra valores mais nobres (-516mV) que a amostra sinterizada (-562mV).

#### - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Um procedimento similar ao da liga Fe-10%Ni foi seguido para a obtenção da curva de polarização potenciodinâmica para a liga Fe-5%Mo e a sua performance pode ser observada na Figura 17.

Note que o potencial de corrosão da amostra sinterizada é um pouco menor (20mV) que o da amostra sinterizada/nitretada, contudo ambas são maiores que o potencial de corrosão ao final do experimento anterior. Isso implica dizer que a mostra já começa a corroer no ensaio de  $E_{corr}$  vs tempo, que é somente destinado a estabilização do corpo de prova.



**Figura 17:** Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h e sinterizada 2h/nitretada 2h ( $\text{KNO}_3 - 1,25\text{M}$ ; v.v.p = 0,8mV/s).

A curva potenciodinâmica da amostra sinterizada Fe-5%Mo mostra um perfil similar a uma curva de polarização potenciodinâmica ideal, contendo regiões ativa, passiva e transpassiva.

**Tabela V:** Densidade de Corrente,  $i$  ( $\text{A.cm}^{-2}$ ).

LIGA <sup>a</sup>	Corrente, $\text{A.cm}^{-2}$ (Potencial Aplicado)	
	Região de dissolução anódica	Região de passivação
Fe - 5%Mo (S)	$6,5\text{E}^{-2}$ ( 658mV )	$9,2\text{E}^{-4}$ ( 162mV )
Fe - 5%Mo (S-N)	$3,8\text{E}^{-3}$ ( 110mV )	$7,8\text{E}^{-4}$ ( 607mV )

<sup>a</sup> S = sinterizada, S-N = sinterizada/nitretada

As Tabelas V e VI, apresentam os parâmetros eletroquímicos e resultados dos experimentos.

A análise preliminar das curvas de polarização potenciodinâmica na região de dissolução anódica revelam que as ligas sinterizadas/nitretadas apresentam menor densidade de corrente ( maior resistência à corrosão ) que as ligas somente sinterizadas. Todavia, o cálculo das taxas de corrosão (Tabela VI), determinadas a partir das inclinações de Tafel revelam exatamente o contrário, ou seja, as ligas sinterizadas/ nitretadas apresentam menor resistência à corrosão quando comparadas as sinterizadas. Uma possível justificativa para explicar tal observação, pode ser atribuída a formação de pares galvânicos entre a camada de nitreto e o substrato.

**Tabela VI:**  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Parâmetros de Tafel e Taxa de corrosão

Liga <sup>a</sup>	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ $\beta_c$ V/decada	Taxa de Corrosão(T.C.) (mpa)
Fe-5%Mo(S)	-560	50,70E-3	0,10 0,03	0,02 Fora de série
Fe-5%Mo(S-N)	-540	5,56	0,17 0,06	2,60 Excelente

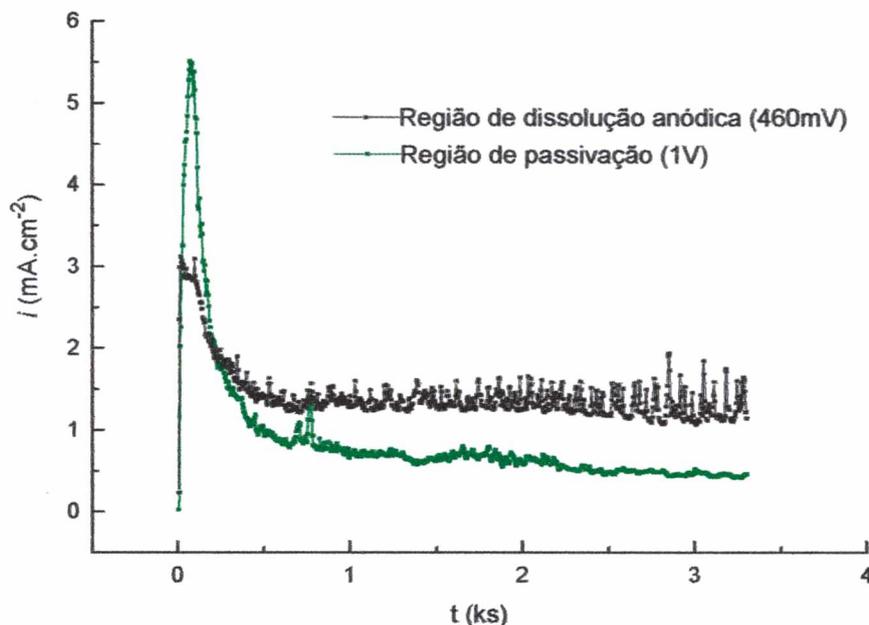
<sup>a</sup> S = Sinterizada, S-N = Sinterizada/Nitretada

A taxa de corrosão estimada nos parâmetros eletroquímicos derivados do gráfico traçado de Tafel estão presentes na Tabela VI. As amostras usadas neste trabalho mostram uma boa performance contra o ataque da corrosão, com taxas de corrosão alcançando de 2,60 mpa (excelente) à 0,023 mpa (fora de série) que foram classificadas de acordo com a literatura [34]. Estes resultados revelam uma boa resistência a corrosão para ligas contendo altas quantidades de Mo, quando comparadas com amostras susceptíveis a passivação em potenciais positivos.

### 3.4.2.2- CORROSÃO LOCALIZADA

#### - ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS

Foram feitos ensaios potencioestáticos para a liga Fe-5%Mo em dois potenciais distintos. Um na região de dissolução anódica ( 460mV ) e o outro na região de passivação (1,0V). Ambos com um tempo de uma hora. A Figura 18 mostra a sobreposição dos ensaios potencioestáticos da liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h.

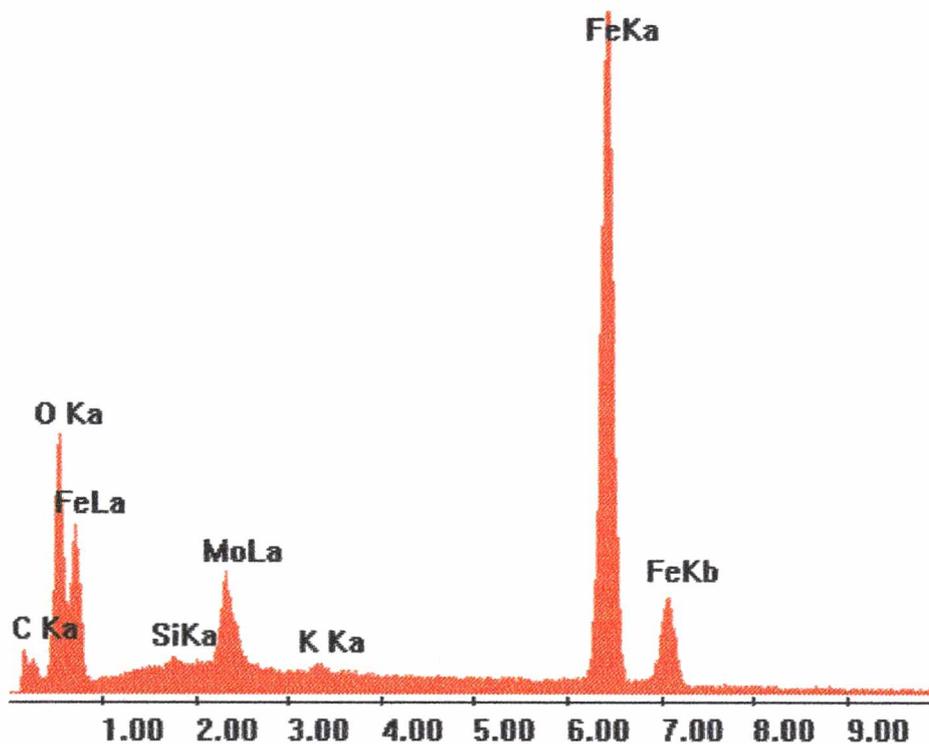


**Figura 18:** Curvas Potencioestáticos nos potenciais de 460mV (região de dissolução anódica) e 1,0V (região de passivação) para a liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h.

Na região de dissolução anódica, há um pico denotando que há uma dissolução do metal, a seguir tem-se um decaimento da densidade de corrente para níveis mais baixos, onde há uma tendência a estabilização da mesma. O ruído presente é devido a região onde o potencial foi fixado, ocasionando uma formação e

quebra do filme de passivação, pois a mesma está em uma região ativo-passiva. A curva na região de passivação mostra que o corpo de prova corroi, passiva e logo após ele estabiliza em um nível de corrente mais baixo, indicando a formação da camada de óxido.

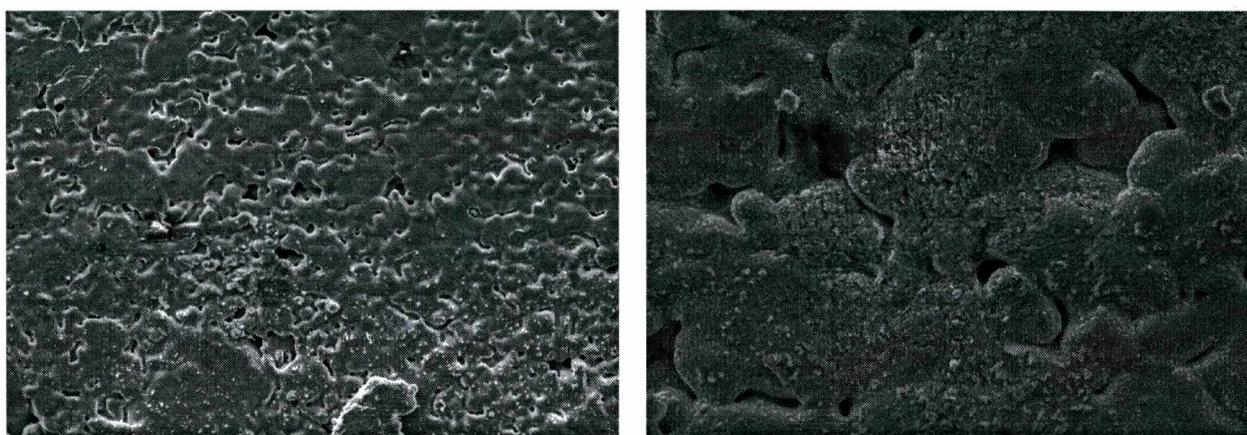
Amostras submetidas ao ensaio potencioestático confirmam a presença de uma densa camada de óxido, a qual é a principal razão para a redução da corrente anódica na região de passivação no ensaio potenciodinâmico (Fig 17). A Figura 19 mostra o espectro de EDAX com uma evidência clara da formação do óxido.



**Figura 19:** Espectro de EDAX da liga Fe-5%Mo, sinterizada 2h, após o ensaio potencioestático no potencial de passivação.

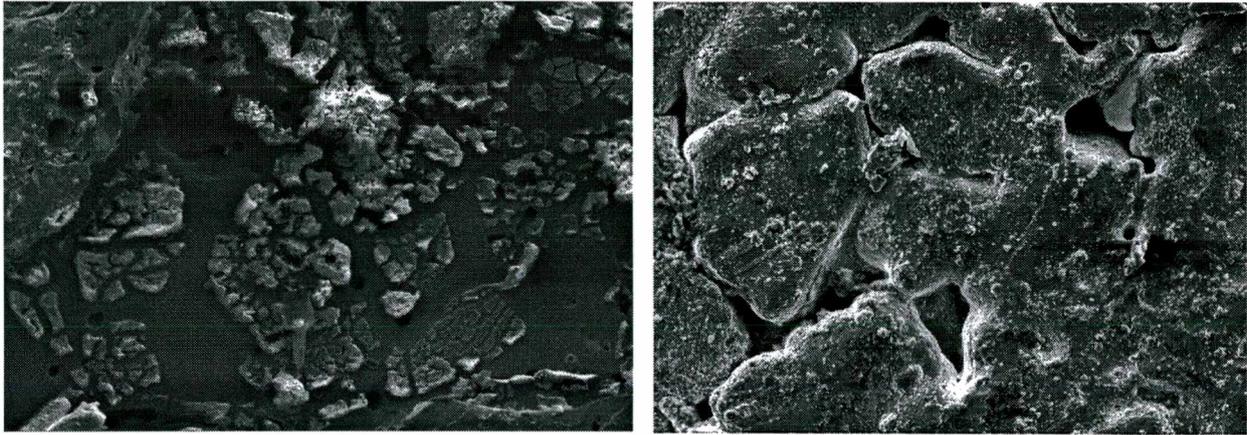
### 3.5- MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS 2h E SINTERIZADAS 2h/ NITRETADAS 2h APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS

A análise feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a amostra de Fe-10%Ni no estado sinterizado após o ensaio de corrosão (Fig. 20a) e no estado sinterizado/nitretado após o ensaio de corrosão (Fig 20b) não mostram um ataque considerável. Todas as micrografias foram tomadas da superfície das amostras. Pode ser visto na Figura 20, que o ataque da corrosão ocorre preferencialmente ao longo dos poros e "necks" formados durante o processo de sinterização.



*Figura 20a: Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h, após ensaio de corrosão (400X). Figura 20b: Micrografia da liga Fe-10%Ni sinterizada 2h/nitretada 2h, após ensaio de corrosão (600X).*

Isto está de acordo com estudos anteriores de outros aços sinterizados em nosso laboratório, que mostram que essa forma de ataque da corrosão tem sido observada em aços sinterizados contendo outros elementos de liga [ref. 3,4,18,26-27]. As Figuras 20b e 21b indicam que as amostras nitretadas aparentemente estão suscetíveis a ataques mais localizados em comparação com as outras.



**Figura 21a:** Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h, após ensaio de corrosão. (250X). **Figura 21b:** Micrografia da liga Fe-5%Mo sinterizada 2h/nitretada 2h, após ensaio de corrosão (500X).

A Figura 21 mostra as microestruturas do tratamento superficial da liga Fe-5%Mo que estão no estado sinterizado, após o ensaio de corrosão (Fig.21a), e no estado sinterizado/nitretado após o ensaio de corrosão (Fig.21b). Para essa liga, a nitretação diminui a resistência à corrosão do material, como consequência da formação de uma célula galvânica entre a camada de nitreto e o metal, na presença de poros abertos. Uma característica comum na corrosão de aços sinterizados são os "necks" da superfície que são consumidos progressivamente devido ao ataque da solução (eletrólito) sob o potencial anódico. Contudo, para as ligas testadas neste estudo, uma camada de óxido é observada como produto de corrosão, especialmente na liga de Fe-5%Mo no estado sinterizado (Fig. 21a).

Para a amostra nitretada, o nível da corrente é aproximadamente o mesmo que a não nitretada, indicando que a nitretação não é um método proveitoso na proteção à corrosão de materiais porosos, mesmo que em alguns elementos de liga a nitretação seja um pouco melhor. Aparentemente, o problema da porosidade na corrosão de aços sinterizados pode ser superada pelo aumento da densidade nos aços. Entretanto, as ligas aqui ensaiadas mostram uma boa performance contra o ataque da corrosão, provavelmente devido ao aumento da concentração de Ni e Mo como elementos de liga.

## **CAPÍTULO IV**

---

### ***CONCLUSÕES***

Sobre as ligas Fe-5%Mo e Fe-10%Ni sinterizadas 2h e sinterizadas 2h/nitretadas 2h pode-se concluir:

- ◆ O níquel e o molibdênio melhoram na resistência à corrosão nos aços sinterizados.

- ◆ Na presença de poros abertos a camada de nitreto não protege o material contra a corrosão, já que o eletrólito penetra no interior do material e ocorre o ataque localizado no corpo do metal ao longo dos poros. Nesse sentido é aconselhável a produção de aços sinterizados com pequena porosidade, que pode ser obtida através de uma dupla compactação, aumentando assim a sua densidade.

- ◆ Em aços sinterizados o ataque ocorre preferencialmente ao longo dos poros e “*necks*” formados durante a sinterização.

- ◆ Se o filme passivante é formado, uma fratura dele poderá ocorrer e como consequência aumenta a probabilidade de um ataque localizado.

- ◆ Como consequência da incompleta homogeneização dos elementos de liga durante a sinterização, a camada de nitreto formada durante a nitretação por plasma nos aços sinterizados, tem usualmente um aspecto irregular. O mesmo ocorre com a zona de difusão.

- ◆ Entre o material no estado sinterizado e no estado sinterizado/nitretado, não existe muita diferença na densidade de corrente encontrada na região de passivação para ambas as ligas, na qual exhibe as densidades quase idênticas.

- ◆ Em ambas as ligas, observou-se um aumento da taxa de corrosão nas amostras sinterizadas/nitretadas, em consequência da formação de um par galvânico entre a camada de nitreto e o corpo do metal. Para obter-se uma proteção efetiva do aço sinterizado pela camada de nitreto, é necessário que a mesma seja contínua e não permita o acesso do eletrólito ao interior do metal.

## **CAPÍTULO V**

---

### ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

1. **Fontana, M.G.**, *Corrosion Engineering*, 3ª edição, New York, McGraw-Hill, 1987.
2. **Santos, J.N., Snoeijer, B., Nazaré, S.**, "Influência dos Elementos Mn, Cr, Mo e C nas Propriedades Mecânicas de Aços Sinterizados" *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais*, Florianópolis - SC, Dez.1980, pp.407-417.
3. **Sobral, A.V.C.**, *Caracterização Eletroquímica e Metalográfica de Aços Sinterizados e Nitretados*. Florianópolis Março 1996, Dissertação de Mestrado - UFSC, Brasil.
4. **Sobral, A.V.C., Maliska A.M., Tosi G., Muzart J.L.R., Klein A.N. and Franco C.V.**, "Evaluation of Corrosion Resistance of Sintered Fe-1,5%Si with Different Degrees of Homogeneity", *Advances in Powder metallurgy & Particule Materials*, Metal Powder Industries Federation, vol.3 Part 11, 1995, pp. 3-11.
5. **Tosic, M.M., Terzic, & Glicorijevic, S.T.**, "Plasma Nitriding of Metal Steel", *Vacuum*, Vol. 40(1), pp. 131-134, 1990.
6. **Rie, K.T., Lampe, T.H., & Eisenberg, S.T.**, "Surface Treatment of PM-Materials by Plasma Nitrocarbenizing, *PM 86. Inter. Powder Metallurgy Conference and Exhibition*, Dusseldorf, Germany, Part1 - Verlay Schmid GmbH Freiburg pp. 361-364, 1986.
7. **Bochini, G.F., Molinari, A., Tesi, B. and Bacchi, T.**, "Ion - Nitriding of Sintered Steels - Present Situation and perspectives" *MPR*, pp. 772-778, nov,1990.
8. **Molinari, A., Tesi, B., Bacchi, T., Pradelli, G. and Bocchini, G.F.**, "Microstructural and McChemical Characterization of Ion - Nitrided Surfaces os Sintered Steels", *Proc. P.M into 1990's*, Londres, pp. 407-414, Vol. 29, 1190.

9. **Fontana, L.C.**, *Nitreção Iônica em baixos Carbonos*. Florianópolis, Fevereiro 1991, Dissertação de Mestrado - UFSC, Brasil.
10. **Maliska, A.M.**, *Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitreção por plasma em aços sinterizados*. Florianópolis Outubro 1995, Tese de Doutorado do Depto. de Engenharia Mecânica - UFSC, Brasil.
11. **Kühn-Arroyo, I., Maliska, A.M., Chimello J. O., Cattoni, V.** "Aços Sinterizados de Elevada Resistência Nitretados por Plasma Parte 1 - Evolução da Superfície" *11º CBECIMAT*, Águas de São Pedro - SP, pp. 63, 1994.
12. **Maliska, A.M., Klein, A.N., Souza, A.R.**, "Caracterização Superficial e Microestrutural de Aços Sinterizados Nitretados Por Plasma" *ABM IV Seminário de Metalurgia do Pó*, São Paulo - SP, pp. 389, 1995.
13. **Borges, P.C., Bonsiep, S.T.G., Klein, A.N., Snoijer, B.** "Influência do Processo de Nitreção por Plasma no Limite de Resistência à Fadiga de Aços Sinterizados" *11º CBECIMAT*, Águas de São Pedro - SP, pp. 51, 1994.
14. **Binder, R., Muzart, J.L.R., Martins, S.T., Odanai, M.** "Resistência ao Desgaste de Aços Sinterizados por Plasma, *ABM - IV Seminário de Metalurgia do Pó*, São Paulo - SP, pp. 301, 1995.
15. **Remblges, W.**, "Fundamentals Application and Economical Considerations of Plasma Nitriding", *Proc. International Conference on Ion - Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, Sept., 1986, Proc. edited by T. Spalvins, ASM, pp. 189-198, 1987.
16. **Spalvins, T.**, "Tribological and Microstructural Characteristics of Ion-Nitriding Steels", *Inter. Conf in Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, pp. 157-163, 1983.
17. **Hombeck, F.**, "Forward View of Ion Nitriding Application", *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proc. edited by T. Spalvins, ASM, pp. 169-178, 1987.

18. **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", *Journal of Materials Science*, Vol 30, pp.4817-4822, 1995.
19. **Coatest, D.J., Mortiner, B. and Hendry, A.**, "The Oxidation and Corrosion Resistance of Nitrided Iron Alloys". *Corrosion Science*, Vol.22, no.10, pp.951-972, 1982
20. **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, pp.311-313, Dez.1986
21. **Rajman, J., M. and Veprek, S.** "Corrosion Passivation of Plasma Nitrided Iron". *Surface Science*, 189/190, pp.221-225, 1987.
22. **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.
23. **Borges, P.C., Rocha, J., Muzart, J.L.R., Klein, A.N. e Franco, C.V.**, "Estudos da Influência da Atmosfera de Nitretação por Plasma na Resistência à Corrosão de Aços ABNT 1020 e Sinterizados MPIF F-0000", *2<sup>nd</sup> Latin American Region Corrosion Congress*, 1996.
24. **Mittelstadt, F.G.**, *Avaliação Eletroquímica da Resistência a Corrosão em Amostras de aço ABNT 4140 Nitretados por Plasma*. Florianópolis Dezembro 1993, Dissertação de Mestrado - UFSC, Brasil.
25. **Mittelstadt, F.G., Franco, C.V., Muzart, J., Souza, A.R. and Lisandro Cardoso, P.**, "Plasma Surface Treatment of AISI 4140 Steel for Improved Corrosion Resistance", *Journal of Materials Science*, Vol 31, pp.431-435, 1995.
26. **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*, Vol.2, pp. 61- 68, 1994

27. **Sobral, A.V.C., Boblitz Parente, A.C., Muzart, J.L.R. and Franco, C.V.,**  
"Influence of Si and Mo Alloy Elements on the Electrochemical Corrosion of Sintered Ion -Nitrided Steel", *Submitted to the Surface and Coating Technology.*
28. *Corrosion Handbook*, New York, John Wiley, 1948.
29. **Evans, U.R.,** *Corrosion and Oxidation of Metals*. London, Edward Arnold, 1968.
30. **Wolyneec, S.,** *Simpósio de Materiais de Construção*, 15-31, São Paulo - SP, 1988.
31. **Shereir, L.L.,** *Corrosion - Metal/Environment Reactions*, 2nd edição, Ed. London, 1977.
32. **Shereir, L.L.,** *Corrosion - Corrosion Control*, 2nd edição, Ed. London, 1977.
33. **Gentil, V.,** *Corrosão*, 2a edição, Editora Guanabara
34. **Jones, D. A.,** *Principles and Prevention of Corrosion* Macmillan Publishing Company, U.S.A., 1992.
35. **ASM METALS HANDBOOK series**, vol 13, corrosion. 1992.
36. **Panossian, Z.,** *Corrosão e Proteção Contra Corrosão no Sistema Elétrico*. 1994.
37. **ASM METALS HANDBOOK series**, vol 7, Powder Metallurgy. 1978.
38. **EG & G PAR - Application note CORR - 4,** Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques.
39. **EG & G PAR - Application note CORR - 5,** Electrochemical corrosion measurements for the metal finishing industry.
40. **Borges, P.C.,** "Estudo da Influência dos Poros e do Tipo de Camada Composta Formada na Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Sinterizados/Nitretados Por Plasma", Exame de Qualificação, submetido e aprovado pela banca em Setembro de 1996.
41. **Alves Neto, J.P.,** *Avaliação Eletroquímica de Revestimentos Inorgânicos Depositados Fisicamente Sobre a Liga Fe-1,5% Mo Sinterizada.* Florianópolis Dezembro 1996, Dissertação de Mestrado - UFSC, Brasil

42. **Copyright EDAX International. All rights Reserved to EDAX International, 91 McKee Drive; Mahwah, N.J. 07430 U.S.A.**