

CLEBER ALEXANDRE DA SILVA

ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E  
METALOGRÁFICAS DE MATERIAL SUBMETIDO AO PROCESSO DE EROSÃO-  
CORROSÃO COM SULFETAÇÃO

CURITIBA  
JUNHO 2009

CLEBER ALEXANDRE DA SILVA

ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E  
METALOGRÁFICAS DE MATERIAL SUBMETIDO AO PROCESSO DE EROÇÃO-  
CORROSÃO COM SULFETAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito de nota parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA  
JUNHO 2009

## TERMO DE APROVAÇÃO

CLEBER ALEXANDRE DA SILVA

ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS, TRIBOLÓGICAS E  
METALOGRÁFICAS DE MATERIAL SUBMETIDO AO PROCESSO DE EROSÃO-  
CORROSÃO COM SULFETAÇÃO.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Universidade Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica  
Universidade Estadual do Centro  
Oeste

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria José Jerônimo de S.  
Ponte  
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 15 de junho de 2009.

## **AGRADECIMENTOS**

A Mariana pelo carinho, compreensão e apoio nas horas mais difíceis.

A Julia pelo sorriso motivador de todos os dias.

Aos meus pais pelo amor devotado a mim por toda a minha vida.

As minhas irmãs pelo apoio.

Ao meu irmão, por me proporcionar inúmeros momentos de descontração.

Ao Professor Haroldo Ponte pela orientação e amizade.

A professora Maria Jose pela amizade.

Ao Jéferson e a Vanessa pelo companheirismo no mestrado.

Aos colegas do LESC pela amizade.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| RESUMO.....                                      | 13 |
| ABSTRACT.....                                    | 14 |
| 1 INTRODUÇÃO .....                               | 15 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....                    | 18 |
| 2.1 MATERIAIS METÁLICOS .....                    | 18 |
| 2.2 LIGAS METÁLICAS .....                        | 18 |
| 2.3 CORROSÃO .....                               | 19 |
| 2.4 EROSÃO.....                                  | 20 |
| 2.5 PELÍCULA PROTETORA.....                      | 21 |
| 2.6 CINÉTICA DE CRESCIMENTO .....                | 22 |
| 2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....                 | 24 |
| 2.7.1 Módulo de Elasticidade.....                | 24 |
| 2.8 DUREZA .....                                 | 26 |
| 2.8.1 Nanoindentação .....                       | 27 |
| 2.8.2 Método de Oliver e Pharr.....              | 29 |
| 2.9 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....               | 32 |
| 2.9.1 Coeficiente de Atrito .....                | 32 |
| 2.9.2 Desgaste .....                             | 35 |
| 2.10 ENSAIO DE TRIBOLOGIA.....                   | 39 |
| 2.10.1 Coeficiente de Atrito.....                | 39 |
| 2.10.2 Perfilometria .....                       | 39 |
| 2.11 METALOGRAFIA .....                          | 40 |
| 2.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura ..... | 41 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.11.2 | Microscopia Ótica.....   | 43 |
| 3      | ESTADO DA ARTE.....  | 44 |
| 3.1    | SULFETAÇÃO .....   | 44 |
| 3.2    | MECANISMO DO CRESCIMENTO DE ÓXIDO.....   | 46 |
| 3.2.1  | Estabilidade de Óxidos em Arredores Corrosivos .....                             | 46 |
| 3.2.2  | Difusão em Camadas de Óxidos .....   | 48 |
| 3.2.3  | Creascimento da Camada de Óxido.....   | 49 |
| 3.2.4  | Estabilidade de Óxidos a Impurezas .....   | 50 |
| 3.2.5  | Impermeabilidade a Componentes Agressivos .....                                  | 51 |
| 3.2.6  | Desenvolvimento da Camada de Óxidos na Tecnologia de Altas<br>Temperaturas ..... | 51 |
| 3.2.7  | Camada Protetora – Corrosão.....   | 52 |
| 3.3    | ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA .....  | 52 |
| 3.4    | EROSÃO-CORROSÃO.....   | 53 |
| 3.5    | DESGASTE OXIDATIVO .....   | 56 |
| 3.6    | ESTUDOS SIMILARES.....   | 57 |
| 4      | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 59 |
| 4.1    | MATERIAL UTILIZADO.....  | 59 |
| 4.2    | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....   | 60 |
| 4.2.1  | Metalografia.....  | 60 |
| 4.3    | PROCESSO DE SULFETAÇÃO .....   | 61 |
| 4.4    | ENSAIO DE TRIBOLOGIA.....  | 65 |
| 4.4.1  | Medida do coeficiente de atrito.....   | 65 |
| 4.4.2  | Perfil Topográfico .....   | 66 |
| 4.5    | MEDIDA DA ESPESSURA DO FILME .....   | 66 |
| 4.5.1  | Perfilometria .....  | 66 |
| 4.6    | NANOINDENTAÇÃO .....   | 67 |
| 4.7    | Microscopia Eletrônica de Varredura .....  | 68 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.8   | Microscopia Ótica.....                   | 69 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....             | 70 |
| 5.1   | CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....          | 70 |
| 5.1.1 | Medida da Espessura do Filme .....       | 70 |
| 5.1.2 | Microscopia Ótica .....                  | 70 |
| 5.1.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 72 |
| 5.1.4 | EDS .....                                | 74 |
| 5.2   | CONSTANTE DE CRESCIMENTO.....            | 76 |
| 5.3   | PERFILOMETRIA E TAXA DE DESGASTE .....   | 83 |
| 5.4   | COEFICIENTE DE ATRITO .....              | 85 |
| 5.5   | DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....     | 86 |
| 6     | CONCLUSÕES .....                         | 89 |
| 7     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....         | 90 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática do funcionamento da retorta.....  | 16 |
| Figura 2.1 – Ciclo dos Materiais Metálicos.....  | 19 |
| Figura 2.2 - Representação esquemática do processo de erosão. ....   | 20 |
| Figura 2.3 - Leis cinéticas de passivação.....   | 22 |
| Figura 2.4 - Curva de tensão versus deformação em regime elástico. ....  | 26 |
| Figura 2.5 - Representação esquemática das partes do nanoindentador. ....  | 28 |
| Figura 2.6 - Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada da carga, num teste de indentação instrumentada.....   | 29 |
| Figura 2.7 - Curva de carregamento e descarregamento em função da prof.....  | 30 |
| Figura 2.8 - Ampliação da região de contato entre duas superfícies.....  | 33 |
| Figura 2.9 - Representação esquemática do processo de desgaste abrasivo. ....  | 36 |
| Figura 2.10 - (a) Teste de risco para uma única passada, (b) Com movimento recíproco, (c) Com múltiplas passadas, todas elas para baixas velocidades, (d) máquina do tipo pendulo para uma única passada sobre o material e (e) Para uma única passada. .... | 37 |
| Figura 2.11 - Esquema simplificado do desgaste abrasivo.. ....   | 38 |
| Figura 2.12 - Colisão de partícula sólida A com a superfície de um material B. ....  | 39 |
| Figura 2.13 - Representação esquemática de um ensaio de tribologia linear.....   | 39 |
| Figura 2.14 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. ....   | 42 |
| Figura 3.1 - Condições para uma possível sulfetação do aço carbono.....  | 46 |
| Figura 3.2 - Relação entre a energia livre da formação de um óxido de metais puros e temperatura para diversas reações óxido-metal .....   | 47 |
| Figura 3.3 - Diagrama de estabilidade para os óxidos e carbetos de vários elementos a temperatura de 950 °C. ....  | 48 |
| Figura 4.1 - Amostra de aço carbono ASTM A283-C após o processo de corte e aplainamento.....   | 60 |
| Figura 4.2 – Representação esquemática do processo de medição do diâmetro médio dos grãos de um metal. ....  | 61 |
| Figura 4.3 - Casa de gases construída para a realização dos testes de sulfetação..   | 62 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 4.4 - Arranjo experimental para a sulfetação das amostras do aço ASTM A283-C.....  | 62 |
| Figura 4.5 - Reguladores de pressão da rede de gás (mistura H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S).....  | 62 |
| Figura 4.6 - Balança de precisão (4 casas) utilizada na medição de massa dos corpos em estudo.....  | 62 |
| Figura 4.7 - Adaptador em formato de Y utilizado para a injeção de N <sub>2</sub> (mangueira branca) e H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (mangueira azul) no tubo de quartzo. ....               | 62 |
| Figura 4.8 – Região inicial da curva de ganho de massa versus o tempo de sulfetação onde os estudos deste trabalho se concentraram. ....  | 64 |
| Figura 4.9 – Constantes de crescimento parabólicas para 2 diferentes materiais ....   | 65 |
| Figura 4.10 - Tribometro linear recíproco utilizado nos ensaios.....  | 66 |
| Figura 4.11 – Esquema de funcionamento de um perfilômetro.....  | 67 |
| Figura 4.12 - Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) das indentações realizada na superfície da amostra de aço ASTM A283-C após processo de sulfetação por 2 horas..... | 68 |
| Figura 4.13 - Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM LV - 6360 - 300X.....  | 69 |
| Figura 5.1 - Microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação por 20 minutos.....   | 71 |
| Figura 5.2 - Microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação por 60 minutos. ....  | 71 |
| Figura 5.3 - Medida do tamanho do grão de amostra do aço carbono ASTM A283-C sem tratamento. ....   | 71 |
| Figura 5.4 - Aparecimento da fase dendrítica na superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação (Amostra sulfetada por 60 minutos).....   | 73 |
| Figura 5.5 - Soerguimento de material superficial devido ao teste de nanoindentação (Amostra sulfetada por 120 minutos). ....   | 73 |
| Figura 5.6 - Microscopia eletrônica dos dois pontos onde foi realizado a análise de EDS da superfície do aço ASTM A283-C após processo de sulfetação por 60 minutos.....                        | 74 |
| Figura 5.7 - Análise de EDS para o ponto 1 da figura 5.7 mostrando o espectro obtido. ....  | 74 |
| Figura 5.8 - Análise de EDS para o ponto 2 da figura 5.7 mostrando o espectro obtido. ....  | 75 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.9 - Análise de EDS para a estrutura dendrítica formada na superfície do aço carbono ASTM283-C mostrando o espectro obtido. ....         | 76 |
| Figura 5.10 - Gráfico do ganho de massa em função do tempo para as amostras submetidas a sulfetação por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos. ....        | 78 |
| Figura 5.11 – Gráfico do valor médio do ganho de massa em função do tempo para as amostras sulfetadas por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos. ....      | 79 |
| Figura 5.12 – Ganho de massa médio por área superficial em função do tempo de exposição ao H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S. ....                | 80 |
| Figura 5.13 – Linearização do gráfico de ganho de massa contra o tempo. ....   | 81 |
| Figura 5.14 – Espessura média em função do tempo de exposição ao ambiente sulfetante. ....   | 82 |
| Figura 5.15 - Microscopia ótica do sulco deixado pelo teste de tribologia na superfície do aço carbono ASTM A283-C sulfetado. ....               | 83 |
| Figura 5.16 - Resultado gráfico para o teste de perfilometria da amostra sulfetada vista na Figura 5.15. ....                                    | 83 |
| Figura 5.17 – Taxa de desgaste em função do tempo de sulfetação para o aço ASTM A283-C estudado. ....  | 85 |
| Figura 5.18 - Comparação entre os resultados para o coeficiente de atrito para as amostras sulfetadas e a não sulfetada do aço ASTM A283-C. .... | 86 |
| Figura 5.19 – Resultado do teste de dureza para as amostras sem tratamento, sulfetada por 60 e sulfetada por 120 minutos. ....                   | 87 |
| Figura 5.20 - Resultado do módulo de elasticidade para as amostras de aço ASTM A283-C sulfetadas por 60 e 120 minutos. ....                      | 88 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|            |  |
|------------|--|
| $w$        | Ganho de massa                                     |
| $K_p$      | Constante de crescimento parabólica                |
| $K_l$      | Constante de crescimento linear                    |
| $K_e$      | Constante de crescimento logarítmica               |
| $t$        | Tempo  |
| $Q$        | Energia de ativação                                |
| $R$        | Constante dos gases ideais                         |
| $T$        | Temperatura absoluta                               |
| $A_0$      | Constante de Arrhenius                             |
| $\sigma$   | Tensão   |
| $F$        | Força newtoniana                                   |
| $E$        | Módulo de elasticidade                             |
| $H$        | Dureza   |
| $P$        | Pressão  |
| $h_c$      | Profundidade de contato                            |
| $h_s$      | Deslocamento da superfície no perímetro de contato |
| $h_f$      | Profundidade da impressão                          |
| $\nu$      | Razão de Poisson                                   |
| $S$        | Rigidez  |
| $A$        | Área   |
| $\mu$      | Coefficiente de atrito                             |
| $\theta$   | Ângulo medido em graus                             |
| $D$        | Taxa de desgaste                                   |
| $x$        | Distância de deslizamento                          |
| $\kappa$   | Coefficiente de desgaste                           |
| $\Delta G$ | Variação da Energia Livre de Gibbs                 |
| $V$        | Volume desgastado                                  |

## LISTA DE SIGLAS

|           |   |
|-----------|---|
| MEV       | Microscopia Eletrônica de Varredura               |
| EDS       | Electron Devices Society Electron Devices Society |
| ASTM      | American Society for Testing and Materials        |
| UFPR      | Universidade Federal do Paraná                    |
| PETROBRAS | Petróleo Brasileiro SA                            |
| SIX       | Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto   |

## RESUMO

Neste trabalho são investigadas as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade), tribológicas (coeficiente de atrito e taxa de desgaste) e metalográficas do aço carbono ASTM A283-C submetido ao processo de sulfetação. As amostras foram submetidas a uma atmosfera de  $H_2S/H_2$  numa temperatura de  $300^\circ C$  por diferentes tempos, para que um filme de sulfeto crescesse por sobre a sua superfície. As técnicas utilizadas para caracterizar as amostras foram a microscopia ótica e a microscopia eletrônica de varredura. As medidas de dureza e módulo de elasticidade foram obtidas através da técnica de nanoindentação. O coeficiente de atrito foi determinado utilizando um tribômetro linear recíproco. Obteve-se ainda a constante de crescimento experimental para do filme analisando-se dados de ganho de massa em função do tempo de sulfetação. Os resultados são apresentados de forma comparativa entre as amostras submetidas à diferentes tempos de sulfetação e a amostra sem tratamento.

Palavras-chave: Sulfetação; Película Passivante; Corrosão; Erosão-Corrosão.

## ABSTRACT

In this work are investigated the mechanical properties (hardness and elasticity module), tribologics (coefficient of friction and wear rate) and metallographycs of carbon steel ASTM A283-C subjected to the process of sulfidation. The samples were submitted the atmosphere of a  $H_2S/H_2$  a temperature of  $300^\circ C$  per different times, so that a film of sulfide grow by over its surface. The techniques used to characterize the samples were the optical microscope and scanning electron microscopy. The measures of hardness and elasticity modulus were obtained through the technique of nanoindentation. The coefficient of friction was determined using a linear tribometer reciprocal, with a chrome steel ball (100Cr6) and a trail of 1mm. The results are presented in a comparative way among the samples submitted to different times of sulfidation and untreated sample.

Key-words: Sulfitation; Protective Film; Corrosion; Erosion-Corrosion.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas a atmosferas corrosivas, dependem da formação de uma camada protetora sobre suas superfícies para conter o avanço da corrosão.

Segundo Brian (BRIAN, 2004) estes meios oxidantes podem ser formados por um único gás, como oxigênio, ou por misturas complexas de gases, como  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2/CO$  e  $H_2O/H_2$ . Em muitos casos a presença do enxofre pode provocar o aparecimento de sulfetos. Estes sulfetos também podem formar películas sobre a superfície dos materiais. No entanto, os filmes de sulfeto são menos protetores do que os filmes de óxido devido ao fato destes primeiros trincarem e lascarem mais facilmente.

O comportamento da corrosão nos materiais metálicos, em ambientes contendo oxigênio ou enxofre, é muito influenciado pela composição química dos gases e das ligas, pela temperatura e pela pressão. Os problemas de corrosão em alta temperatura normalmente são combatidos com mudanças nas condições de processo, mudanças de projeto e aumento do número de paradas programadas para reposição de componentes que se corroem a velocidades conhecidas. O uso de recobrimentos e seleção de materiais resistentes à corrosão são outras formas de combater os problemas de corrosão (YUREK, 1987).

O processo de corrosão pode se tornar acentuado se o material exposto ao ambiente corrosivo também for alvo de choques mecânicos de partículas ou de fluídos. Neste caso, ocorrerá um processo de erosão-corrosão, ou seja, a combinação de erosão mecânica com a corrosão. Sendo assim, a obtenção de uma metodologia para a seleção de materiais adequados a estes ambientes agressivos é de fundamental importância pois, poderia diminuir gastos com reposição de peças danificadas. Além disso, danos causados devido a mudanças nas condições de processo, como por exemplo, aumento de temperatura, aumento da pressão ou mudanças na composição dos gases de trabalho, poderiam ser previstos com antecedência.

O processo PETROSIX, que contempla um conjunto de soluções tecnológicas desenvolvidas pela PETROBRÁS (empresa que financiou este trabalho), objetiva a obtenção de hidrocarbonetos a partir do xisto para aplicação similar a dos produtos

do petróleo. Este processo não está livre dos problemas mencionados acima e vem sofrendo danos conseqüentes do ataque corrosivo e de erosão-corrosão.

A etapa mais crítica do processo - e onde os maiores investimentos tecnológicos foram feitos - é a extração da matéria orgânica da rocha, sob a forma de óleo e gás, por aquecimento (pirólise) em um equipamento denominado retorta. Esta última, por sua vez, fica submetida a severas condições de carregamento térmico em atmosfera redutora sulfurosa.

A retorta pode ser dividida, basicamente em 3 regiões: a entrada que fica na parte superior do sistema e possui uma temperatura de aproximadamente 200°C, a região central que possui uma temperatura aproximada de 480°C e por último, mas não menos importante, a saída que está a uma temperatura de cerca de 250°C. Esta última além de estar exposta ao gás  $H_2S$ , resultante do processo de pirólise, é alvo de um desgaste abrasivo provocado pelo xisto já retortado. Esta combinação de desgaste abrasivo com o desgaste corrosivo (provocado pelo gás  $H_2S$ ) é conhecida como processo de erosão-corrosão e provoca uma acentuada degradação no material utilizado na saída da retorta (Figura 1).

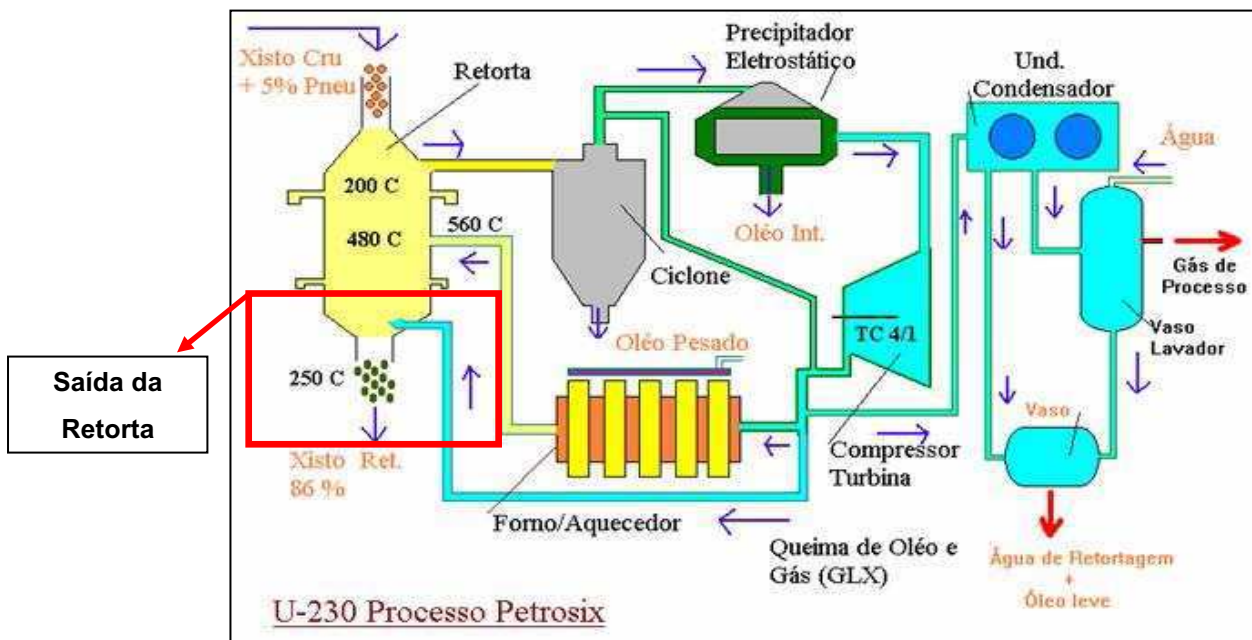


Figura 1- Representação esquemática do funcionamento da retorta.



Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver uma metodologia para a seleção de materiais a serem utilizados em ambiente exposto a alta temperatura e a processos de erosão-corrosão por sulfetação. Para tanto, amostras do aço carbono ASTM A283-C foram submetidas ao processo de sulfetação numa atmosfera com 0,2% de H<sub>2</sub>S e 98,8% de H<sub>2</sub>. A temperatura utilizada no estudo foi a de 300°C, que é a temperatura de trabalho na saída da retorta que a Petrobrás passará a adotar após uma readequação no processo. Após a exposição ao ambiente sulfetante foi analisada a cinética de crescimento das películas de sulfeto e suas propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade), tribológicas (coeficiente de atrito e taxa de desgaste) e metalográficas (tamanho de grão e aspecto superficial microscópico). O processo pelo qual passou o aço em estudo pode ser repetido para diversos outros aços e a comparação dos parâmetros citados anteriormente podem decidir a favor ou contra a utilização de determinado material em ambientes onde ocorra o fenômeno da erosão-corrosão.

O capítulo “Fundamentação Teórica” aborda de algumas propriedades dos materiais metálicos e o seu ciclo de vida. Em seguida são apresentados os processos de corrosão e erosão-corrosão, forma de controle (através de filmes passivadores) e algumas propriedades mecânicas, tribológicas e metalográficas dos materiais metálicos.

No capítulo “Estado da Arte” é feita uma revisão bibliográfica das pesquisas atuais relacionadas ao processo de sulfetação.

Em “Materiais e Métodos” é feita uma descrição da metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os materiais analisados, os equipamentos e técnicas empregadas e as condições de operação.

O capítulo intitulado “Resultados e Discussão” faz uma apresentação e uma discussão dos resultados obtidos com o estudo.

No capítulo “Conclusões” são feitas algumas considerações com base nos resultados obtidos e na literatura utilizada.

Finalmente em “Referências Bibliográficas” é exposto o referencial teórico utilizado no trabalho.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste item é abordada a descrição de algumas propriedades dos materiais metálicos e o seu ciclo de vida. Em seguida são apresentados os processos de corrosão e erosão-corrosão, forma de controle e algumas propriedades mecânicas, tribológicas e metalográficas dos materiais metálicos.

### **2.1 MATERIAIS METÁLICOS**

Materiais metálicos são substâncias inorgânicas que contêm um ou mais elementos metálicos e que podem também conter alguns elementos não metálicos. Os metais possuem uma estrutura cristalina, na qual os átomos se dispõem de um modo ordenado. Além disso, eles são geralmente bons condutores térmicos e elétricos. Muitos destes materiais são relativamente resistentes e dúcteis à temperatura ambiente, e muitos mantêm uma boa resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas (SMITH, 1998).

### **2.2 LIGAS METÁLICAS**

A maior parte dos metais de engenharia é combinada com outros metais ou não-metais de modo a proporcionar maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão ou outras propriedades desejadas. Segundo Smith (SMITH, 1998), uma liga metálica é uma mistura de dois ou mais metais ou de um metal (metais) e um não-metal (não-metais).

Dentre as diversas ligas utilizadas em engenharia as de aços-carbono se destacam devido à sua larga faixa de utilização. Designam-se por aços-carbono as ligas ferro- carbono que contêm quantidades de carbono desde valores muito baixos (cerca de 0,03%) até 1,2%, teores de manganês entre 0,25 e 1,00%, e quantidades reduzidas de outros elementos (SMITH, 1998). Para fins de cálculo, neste trabalho, será utilizada, para estes aços, a densidade média de  $7,85 \text{ g/cm}^3$  fornecida por Callister (1997).

Um dos requisitos para a utilização de uma liga metálica, como o aço carbono, é sua resistência a degradação em ambientes hostis. Dentre os processos que podem ocorrer nestes ambientes destacam-se a Corrosão e a Erosão, que, quando combinados, podem levar a rápida destruição da liga. A seguir faz-se uma descrição destes processos.

### 2.3 CORROSÃO

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia (SMITH, 1998; CALLISTER, 1997). Vale salientar que a corrosão metálica é um processo natural onde a liga metálica (metal) retorna a sua forma original (minério) mediante perda de energia. Como ilustração, a figura 2.1 apresenta o ciclo dos materiais metálicos.

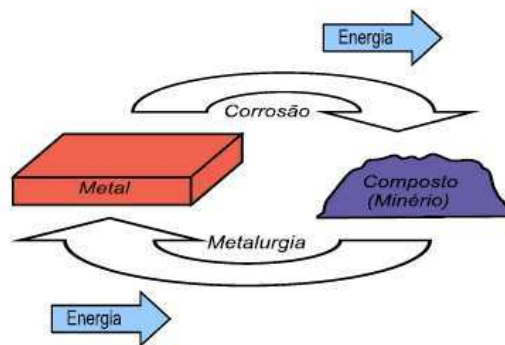


Figura 2.1 – Ciclo dos Materiais Metálicos.

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos (GENTIL, 1983):

- Mecanismo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;
- Mecanismo químico: onde ocorrem reações químicas diretas, entre o material metálico ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns fatores - tais como: i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução, ii) interação entre os íons da solução e moléculas de água, iii) adsorção de íons no eletrodo e iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo (MAREK, 1992).

Um requerimento essencial para a aplicação de materiais metálicos está na resistência de oxidação e corrosão. Isto é alcançado se formas protetoras de camadas óxidas estão sobre a superfície, ou ainda sulfetos. Essa camada, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de o processo de corrosão prosseguir. Sendo assim, é importante para os processos de corrosão estudar como essa película se forma e cresce em função das variáveis, meio corrosivo e tempo de exposição (CALLISTER, 1993).

## 2.4 EROSÃO

A erosão é o desgaste mecânico pelo qual passa uma superfície metálica num determinado meio. Ela pode se manifestar quando, no ambiente de exposição, a liga estiver em contato com escoamento de fluidos, partículas sólidas contidas em líquidos ou gases, gotículas contidas em gases e jatos de líquidos ou de gases. A *Figura 2.2* traz uma ilustração destes processos.

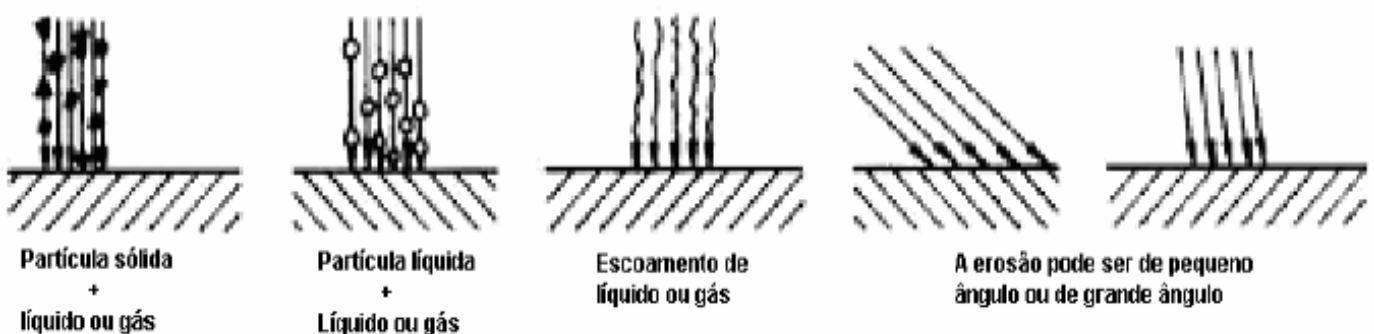


Figura 2.2 - Representação esquemática do processo de erosão. Fonte: pmt 2100 - Introdução à ciência dos materiais para engenharia (2005).

O processo de degradação devido a erosão pode se restringir somente ao metal, ocorrer somente na película de óxido protetora ou, em casos drásticos, em ambos. A interação entre o processo de erosão e o processo de oxidação é considerada benéfica se o óxido formado sobre a superfície reduzir os efeitos da erosão.

Conforme o apresentado a formação de uma película protetora é de fundamental importância para o controle do processo erosivo, assim como o é para o controle do processo corrosivo. Por este motivo a próxima seção trata do processo de formação de filmes protetores.

## 2.5 PELÍCULA PROTETORA

De acordo com diversos autores (SMITH, 1998; CALLISTER JR, 1997; CHIAVERINI, 1984) a proteção contra a corrosão pode ser obtida criando-se sobre a superfície do metal uma película protetora. Esta película protetora pode ser criada artificialmente, mediante depósito proposital de outra substância - metálica ou orgânica - sobre a superfície do metal a proteger, ou naturalmente, isto é, pela produção espontânea da película superficial, através da formação de um composto químico, mantido sobre a superfície por forças atômicas. Este composto resulta da reação de certos elementos de liga, introduzidos no metal, com o meio em que o material está exposto.

Chiaverini (CHIAVERINI, 1984) define a passividade de um material como sendo uma propriedade típica de certos metais e ligas de permanecerem inalterados no meio circunvizinho.

De acordo com Smith (SMITH, 1998) o grau de proteção que um filme passivante pode conferir a um metal depende de muitos fatores, dos quais se salientam os seguintes:

1. O filme deve ter boa aderência, a fim de não ser removido com facilidade;
2. O filme deve ter um ponto de fusão alto, a fim de não fundir temperaturas em que o metal base se apresente no estado sólido ;
3. O filme deve ter um coeficiente de expansão térmica praticamente igual ao do metal, a fim de que processos de dilatação ou contração não venham a

provocar deformações ou trincas indesejáveis;

4. O filme deve possuir plasticidade a altas temperaturas, a fim de evitar a fratura;
5. O filme deve ter fraca condutividade e baixos coeficientes de difusão, a fim de se diminuir ao máximo o processo eletroquímico da corrosão.

## 2.6 CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Para Smith (SMITH, 1998) do ponto de vista da engenharia, a velocidade com que os metais e as ligas metálicas formam seus filmes passivantes é muito importante, uma vez que, em muitos casos, é esta velocidade que determina a vida útil dos equipamentos. A cinética de passivação, ou formação de filmes de óxido, dos metais e ligas metálicas é normalmente medida e expressa sob a forma de aumento de massa por unidade de área. Estudos efetuados em diferentes metais permitiram verificar que a velocidade de passivação, ou oxidação, pode seguir vários tipos de leis empíricas. Algumas das leis mais comuns estão representadas na Figura 2.3.

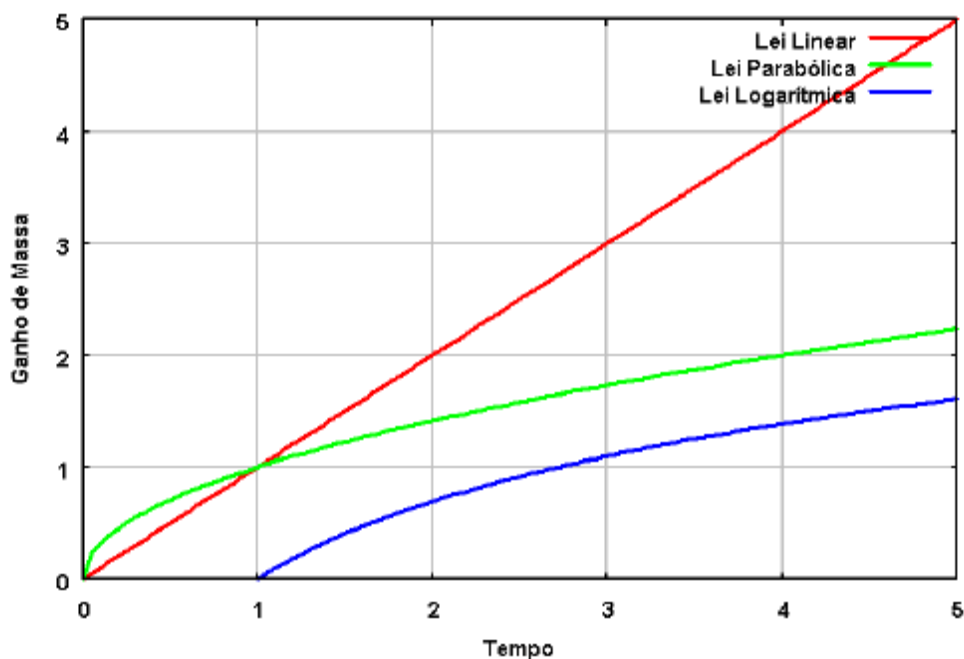


Figura 2.3 - Leis cinéticas de passivação.

A lei mais simples para a velocidade de formação de filmes é a lei linear

$$w = K_l t \quad (1)$$

onde  $w$  é o ganho de massa por unidade de área,  $t$  é o tempo e  $K_l$  é a constante da lei linear.

O comportamento do tipo linear ocorre em metais que possuem filmes porosos ou fissurados, pelo que o transporte dos íons dos reagentes se realiza a velocidades mais rápidas do que a velocidade da reação química. Como exemplos de metais que obedecem este tipo de lei citam-se: o Potássio, que tem uma razão entre volume do filme e do metal de 0,45, e o Tântalo, que tem uma razão de 2,50.

Quando a difusão dos íons constitui o passo controlador da formação do filme, os metais puros deveriam seguir a relação parabólica

$$w^2 = K_p t + C \quad (2)$$

onde  $w$  é o ganho de massa por unidade de área,  $t$  é o tempo,  $K_p$  é a constante da lei parabólica e  $C$  é uma constante.

Muitos metais seguem a lei parabólica, sendo normalmente aqueles em que se formam filmes espessos e coerentes. O ferro, o cobre e o cobalto constituem exemplos de metais nos quais é observado um comportamento do tipo parabólico.

De acordo com Sundararajan (SUNDARARAJAN, 1990) a relação entre  $K_p$  e a temperatura é dada por:

$$K_p = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

Alguns metais como o Al e o Cu formam à temperatura ambiente ou a temperaturas um pouco mais elevadas filmes finos que seguem a lei logarítmica:

$$w = K_e \log(Ct + A) \quad (4)$$

Sendo  $C$  e  $A$  constantes, e  $K_e$  uma constante da lei logarítmica. Estes metais, quando expostos ao oxigênio à temperatura ambiente, oxidam-se de início muito rapidamente; mas após alguns dias de exposição, a velocidade de oxidação diminui para um valor bastante baixo.

## 2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas são de relevante importância na maioria das aplicações para as quais se destinam os materiais. Algumas propriedades mecânicas importantes são o módulo de elasticidade, a dureza, a ductilidade e a rigidez (CALLISTER JR, 1997). Propriedades tribológicas são o coeficiente de atrito e o desgaste (BHUSHAN; GUPTA, 1991), decisivas no desempenho de máquinas e dispositivos submetidos a trabalho mecânico.

Neste trabalho serão apresentadas as propriedades mecânicas e tribológicas mais importantes para a caracterização da superfície de um material: módulo de elasticidade, dureza e coeficiente de atrito, bem como as técnicas utilizadas para a determinação destas grandezas.

### 2.7.1 Módulo de Elasticidade

Há três maneiras de se aplicar uma carga sobre um sólido: tensão, compressão e cisalhamento. Um teste mecânico bastante comum é o teste de tensão, onde o material em estudo, na forma cilíndrica, é deformado até a fratura em um equipamento de tipo “Instron” que aplica uma força de tensão longitudinal de forma que a taxa de alongação obtida seja constante no tempo. A carga aplicada é medida por uma célula de carga e a alongação, por um extensômetro (CALLISTER JR, 1997).

Durante a realização do teste, para uma determinada força aplicada  $F$ , as ligações internas são rompidas, e o material se alonga permanentemente. A tendência ao rompimento é oposta por reações internas, chamadas de tensões (MEYERS; CHAWLA, 1999). Naturalmente, a intensidade do conjunto dessas tensões depende da geometria da amostra: se a área da seção transversal  $A$  for dobrada, a resposta interna será duas vezes maior. Desse modo, definiu-se tensão normal  $\sigma_n$  como a resistência por unidade de área (MEYERS; CHAWLA, 1999):

$$\sigma_n = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Com um aumento  $dF$  na carga aplicada, a amostra sofre uma alongação  $dl$  em que o aumento normalizado do comprimento será:



$$d\varepsilon_n = \frac{dl}{l} \quad (6)$$

Integrando a equação 5, tem-se:

$$d\varepsilon_n = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} \quad (7)$$

onde  $l_0$  é o comprimento inicial e  $l_1$  é a deformação verdadeira longitudinal.

Para a maioria das aplicações, como o teste de tensão, é utilizada uma definição mais simples, a deformação nominal (ou de engenharia)  $\varepsilon$ , que decorre da equação 5:

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (8)$$

Da mesma forma, define-se a tensão nominal (ou de engenharia)  $\sigma$  :

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (9)$$

onde  $A_0$  é a área original da seção transversal, antes do material se deformar permanentemente. Para pequenas deformações, os valores verdadeiros e de engenharia são aproximadamente os mesmos. Por convenção, tensões e deformações trativas são positivas, e tensões e deformações compressivas são negativas (MEYERS; CHAWLA, 1999).

A relação entre tensão e deformação foi demonstrada experimentalmente em 1678 por Robert Hooke (MEYERS; CHAWLA, 1999):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (10)$$

A constante de proporcionalidade  $E$  é o módulo de elasticidade, também chamado de módulo de Young ( $Y$ ), e representa a inclinação da curva no regime elástico de um gráfico de tensão versus deformação (figura 2.4). O módulo de elasticidade depende principalmente da composição, estrutura cristalina e natureza da ligação química entre os elementos do material. Tratamentos térmicos, conformações mecânicas e adição de elementos de liga resultam em variações no valor de  $E$  (MEYERS; CHAWLA, 1999; NASCIMENTO, 1998).

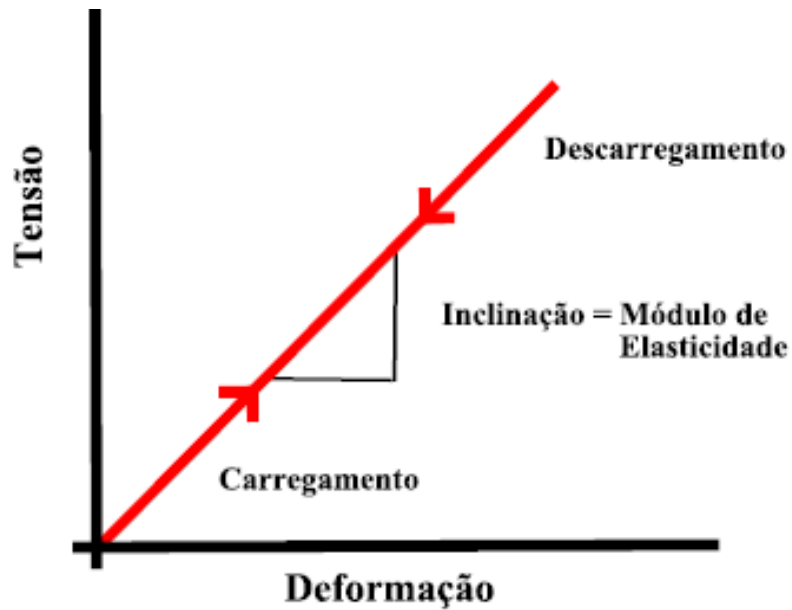


Figura 2.4 - Curva de tensão versus deformação em regime elástico. O comportamento linear é característico de metais e cerâmicas.

## 2.8 DUREZA

Dureza é um termo empregado por diferentes profissionais para designar certas propriedades dos materiais que lhes interessam: pode significar resistência à deformação plástica para um metalurgista, resistência ao risco para o mineralogista, ou ainda resistência ao desgaste para um técnico em lubrificação (MEYERS; CHAWLA, 1999; SHAW, 1973). Apesar dessa variedade de significados, pode-se generalizar o conceito de dureza como a resistência do material à deformação plástica localizada, causada, por exemplo, pela penetração de uma ponta ou por risco. Porém, não se pode considerar dureza como uma propriedade física fundamental, mas apenas como um teste empírico e comparativo entre materiais (MEYERS; CHAWLA, 1999; SHAW, 1973; WEILER, 1973).

Testes de dureza são realizados com mais freqüência que outros testes mecânicos, pois são não destrutivos, simples e os equipamentos relativamente baratos (CALLISTER JR, 1997). Além disso, é possível correlacionar dureza com outras propriedades mecânicas, como tensão de ruptura e tensão de escoamento (CALLISTER JR, 1997; MEYERS; CHAWLA, 1999).

A maneira mais comum de se medir dureza é através da determinação da resistência do material à penetração de uma ponta (ou indentador), que pode ser esférica, piramidal ou cônica. Calcula-se a dureza  $H$  através da razão entre a carga aplicada  $P$  e a área  $A$  da impressão deixada no material (NASCIMENTO, 1998):

$$H = \frac{P}{A} \quad (11)$$

Esta expressão define a dureza como a pressão média que o material suporta sob a aplicação de uma carga.

O que diferencia os vários tipos de ensaios de dureza por penetração é a determinação da área  $A$ , que depende da geometria do indentador e da perspectiva, podendo ser projetada ou de contato. A área projetada é a vista superior da impressão de uma indentação, e a de contato corresponde à área interna da impressão deixada.

### 2.8.1 Nanoindentação

Para se determinar a dureza de um material são utilizadas técnicas que consistem na penetração de uma ponta de diamante ou aço com a aplicação de uma carga conhecida, medindo-se, em seguida, as dimensões da impressão deixada após a retirada da carga. Nas técnicas convencionais, são necessárias cargas suficientemente altas que deixem impressões cujas dimensões possam ser determinadas por um microscópio ótico comum. Para medir as propriedades mecânicas das regiões de superfícies modificadas com profundidades menores que  $3\mu\text{m}$ , os testes convencionais muitas vezes não podem ser aplicados, pois as cargas utilizadas devem ser baixas, de forma que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos (LEPIENSKI; PHARR; BROTZEN, 1998). A técnica de nanoindentação é apropriada nesse caso, pois apresenta as características necessárias para a realização das medidas de dureza e módulo de elasticidade das amostras medindo a área de impressão por meios indiretos (BHUSHAN, 1999).

A técnica consiste na penetração de uma ponta de diamante, que pode ser esférica, cônica ou piramidal, controlando-se, simultaneamente, a carga aplicada, a profundidade de penetração e o tempo de carregamento. Relacionando-se essas grandezas, a dureza e o módulo de elasticidade são determinados através do

método proposto por Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 1992), que será discutido mais adiante. O penetrador mais usado é do tipo Berkovich, que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de  $65,3^\circ$  com a normal a base.

O equipamento utilizado para a realização das medidas de propriedades mecânicas é o Nanoindentador. A figura 2.5 mostra um esquema ilustrativo do equipamento. Suas principais características são (BHUSHAN, 1999):

- Aplicação de cargas de  $1\mu\text{N}$  até  $400\text{mN}$ , com resolução de  $100\text{nN}$ ;
- Taxa de carregamento podendo variar de  $0,2\mu\text{N/s}$  até  $400\text{mN/s}$ ;
- Profundidade de penetração medida de  $1\text{nm}$  até  $30\mu\text{m}$ , com resolução de  $0,5\text{nm}$ .

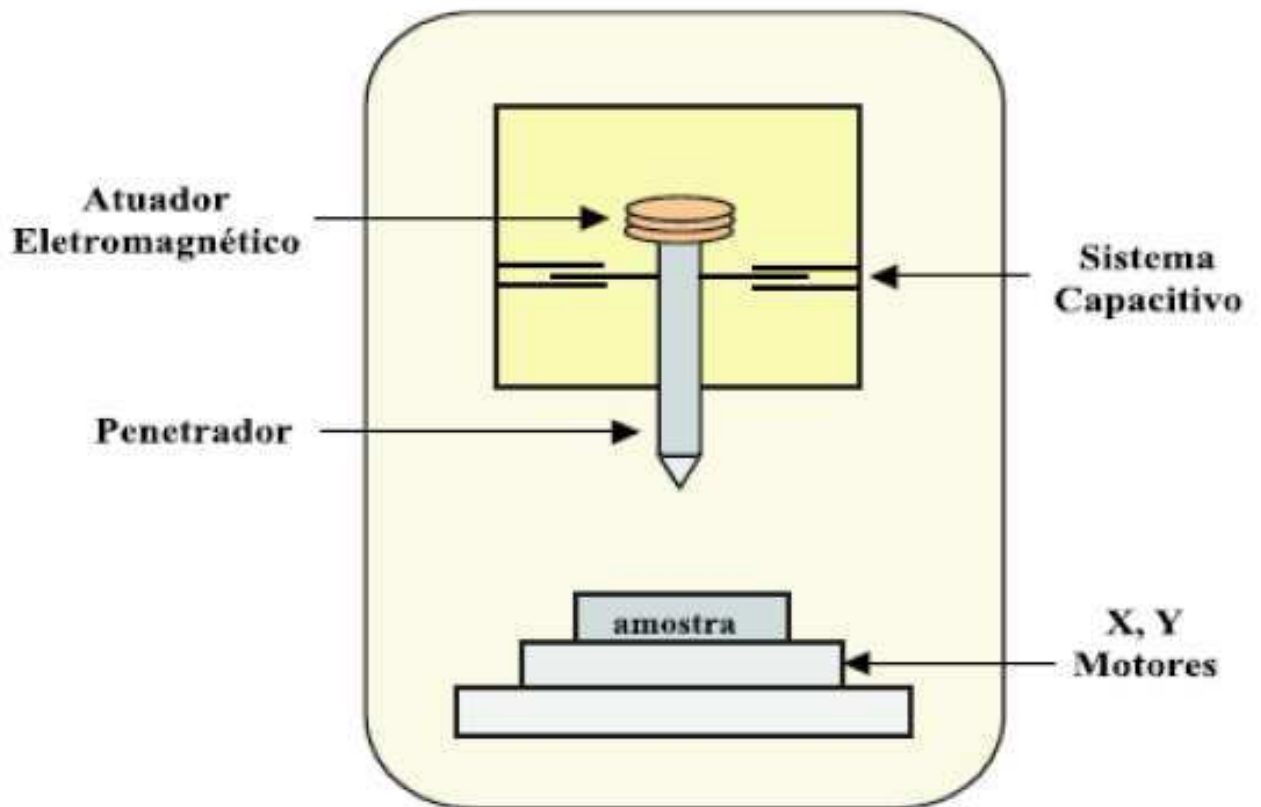


Figura 2.5 - Representação esquemática das partes do nanoindentador. Fonte: LEPIENSKI (1998).

### 2.8.2 Método de Oliver e Pharr

O método de Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 1992) foi desenvolvido para se obter propriedades mecânicas de materiais, como dureza e módulo de elasticidade. Este método leva em consideração a interação entre o penetrador e o material indentado através da análise da curva de carregamento e descarregamento. A figura 2.6 mostra a secção transversal de uma indentação, com o penetrador em contato com a amostra e após a retirada da carga, identificando os parâmetros utilizados nesta análise.

Em qualquer instante durante o carregamento, o deslocamento total do penetrador ( $h$ ) é dado por:

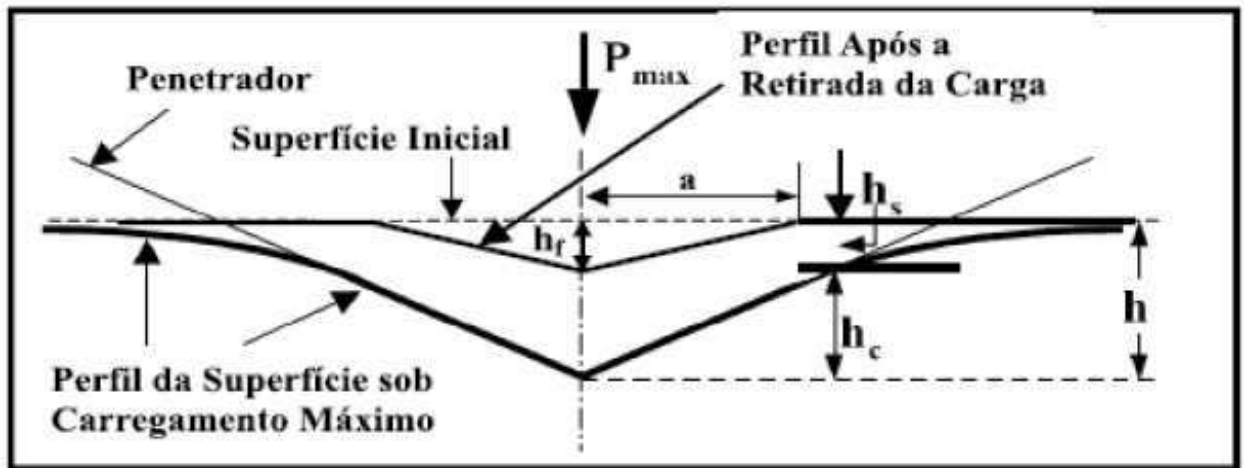


Figura 2.6 - Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada da carga, num teste de indentação instrumentada. Fonte: LEPIENSKI (1998).

$$h = h_c + h_s \quad (12)$$

onde  $h_c$  é a profundidade de contato e  $h_s$  é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Na carga máxima, a carga e o deslocamento são dados por  $P_{máx}$  e  $h_{máx}$ , respectivamente. Quando o penetrador está totalmente fora da amostra, ocorre recuperação elástica da mesma, obtendo-se a profundidade da impressão  $h_f$ .

Os parâmetros experimentais necessários para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade são dados pela curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade, mostrada na figura 2.7.

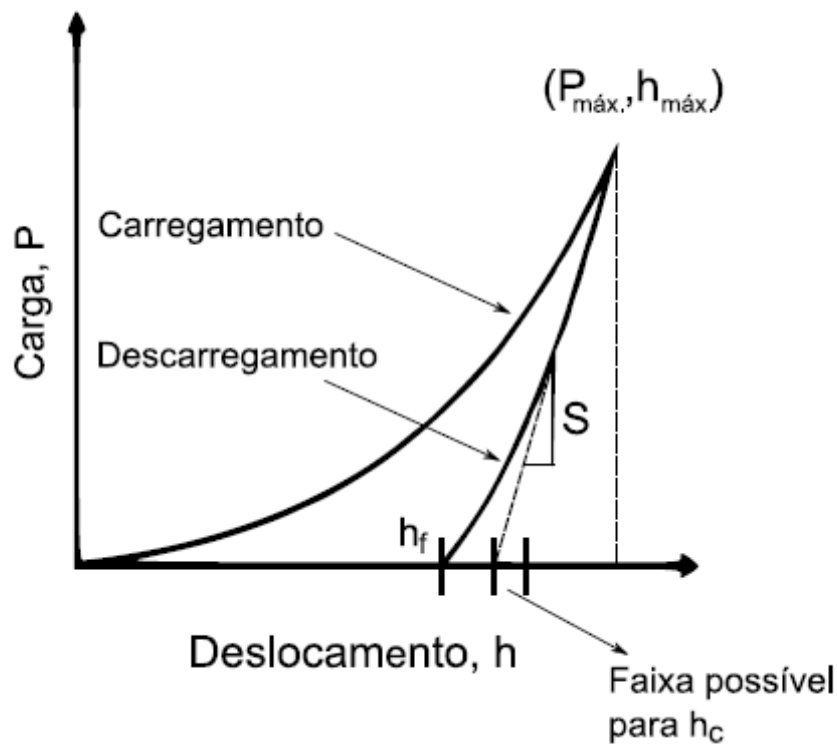


Figura 2.7 - Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade.

A relação entre carga e deslocamento, durante um ciclo de descarregamento, para penetradores de geometria simples, pode ser dada por:

$$P = \alpha(h_c)^m \quad (13)$$

onde  $\alpha$  e  $m$  são constantes que dependem do material.

As deformações sofridas pelo penetrador durante o contato deste com a amostra, são consideradas pela definição do módulo de elasticidade reduzido  $E_r$ , segundo a expressão:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (14)$$

onde  $E$  e  $\nu$  são respectivamente, o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra e  $E_i$  e  $\nu_i$  os mesmos parâmetros para o penetrador.

Logo abaixo do ponto de carga máxima da curva de descarregamento em função da profundidade calcula-se a rigidez (“stiffness”), dada pela derivada da curva neste ponto, ou seja:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (15)$$

onde foi demonstrado que (DOERNER; NIX, 1986):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (16)$$

sendo que  $A$  é a área de contato projetada para a carga máxima. Esta área, admitindo-se que o penetrador não sofre deformação, é descrita através da relação:

$$A = F(h_c) \quad (17)$$

onde  $F(h_c)$  é uma função obtida durante a calibração da ponta. Para o penetrador Berkovich<sup>1</sup>,

$$A = 24,5h_c^2 + c_1h_c + c_2h_c^{1/2} + \dots + c_8h_c^{1/28} \quad (18)$$

onde o primeiro termo descreve um penetrador Berkovich ideal. Os demais termos descrevem desvios da geometria Berkovich devido ao desgaste da ponta (OLIVER; PHARR, 1992). A profundidade de contato  $h_c$  é dada por:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - h_s \quad (19)$$

O deslocamento da superfície no perímetro de contato  $h_s$ , depende da geometria do penetrador e é escrito como:

$$h_s = j \frac{P_{m\acute{a}x.}}{S} \quad (20)$$

onde  $j$  tem valores iguais a 1, 0 para pontas planas, 0, 75 para parabolóides de revolução e 0,72 para cônicas. No caso do indentador tipo Berkovich,  $\epsilon = 0, 75$ . Dos valores de  $P_{m\acute{a}x.}$ ,  $h_{m\acute{a}x}$  e  $S$  calculam-se o módulo de elasticidade a partir da combinação das equações 16 e 20. A determinação da dureza faz uso dos mesmos dados. Neste tipo de ensaio define-se dureza ( $H$ ) como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima e é dada por:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x.}}{A} \quad (21)$$

onde o termo  $A$  corresponde à área de contato projetada para carga máxima obtida a partir da determinação da profundidade de contato  $h_c$ , dada pela equação 19.

---

<sup>1</sup> O penetrador Berkovich é feito de diamante e possui a forma de uma pirâmide de base triangular.

Evidentemente tal definição difere das definições normais de dureza que estão ligadas às áreas de impressão residual deixadas pela penetração da ponta. Várias análises têm sido feitas a respeito da correlação entre essas definições e vários artigos têm sido publicados a esse respeito. Os valores de dureza, obtidos por indentação instrumentada e por ensaios tradicionais, apresentam pequenas variações e podem ser considerados semelhantes em termos práticos. Evidentemente com este tipo de medida pode-se obter um número maior de informações do que nos ensaios tradicionais. Além do mais, medidas das dimensões das impressões também podem ser realizadas se as dimensões das impressões forem relativamente grandes, podendo haver uma comparação direta.

## **2.9 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS**

A tribologia compreende a investigação científica de todos os tipos de atrito, de desgaste e de lubrificação bem como suas técnicas de aplicação (GAHR, 1987; PERSSON, 2000). A grande importância da tribologia na indústria é a de estimar o tempo de vida de máquinas ou componentes de sistemas de produção a fim de evitar falhas mecânicas geradas pelo atrito e pelo desgaste, impedindo assim quedas na produção, no faturamento de empresas ou até mesmo acidentes que coloquem em risco a vida de pessoas (HOLMBERG; HONKAINEN; MATTHEWS, 2000). Nesta seção descreveremos as principais características do atrito e dos desgastes abrasivo, corrosivo e erosivo.

### **2.9.1 Coeficiente de Atrito**

O atrito ou fricção é a resistência ao movimento relativo de corpos em contato (BHUSHAN; GUPTA, 1991). Historicamente, o atrito está relacionado a duas das maiores invenções do homem: ele aprendeu a utilizar o calor do atrito para obter fogo e descobriu que o atrito de rolamento é muito menor que o atrito de deslizamento, o que levou à invenção da roda (LARSEN-BASSE, 1992). Apesar de o atrito ser importante em muitas ações do nosso cotidiano, como o ato de caminhar, também é responsável pela dissipação de energia em máquinas e por problemas no desempenho de vários dispositivos (BHUSHAN; GUPTA, 1991).



Leonardo da Vinci foi o primeiro a formular uma relação matemática para fricção. A primeira lei estabelece que a força tangencial  $F_T$  necessária para iniciar ou sustentar um movimento relativo entre dois corpos é proporcional à força normal  $F_N$  que pressiona as superfícies em contato (BHUSHAN; GUPTA, 1991):

$$F_T = \mu F_N \quad (22)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito para um dado par de materiais. O coeficiente de atrito é dito estático quando a força aplicada  $F_T$  deve iniciar o movimento, e pode ser maior que o coeficiente de atrito dinâmico, medido quando a força mantém o movimento entre os corpos. Quando o corpo desliza em uma superfície com inclinação  $\theta$ , é fácil demonstrar que (BHUSHAN; GUPTA, 1991)

$$\mu = \tan \theta \quad (23)$$

A segunda lei do atrito estabelece que a força de atrito  $F_T$  independe da área de contato; assim, a força para deslizar um paralelepípedo será a mesma para qualquer de suas faces, desde que igualmente polidas. Coulomb introduziu uma terceira lei, que estabelece que o atrito é independente da velocidade de deslizamento; porém, isso implica que a força aplicada para iniciar o movimento será a mesma necessária para mantê-lo, o que, geralmente, não é verdade (BHUSHAN; GUPTA, 1991; LARSEN-BASSE, 1992).

Por mais polida que uma superfície seja, ela não é totalmente plana a nível microscópico, apresentando asperezas (Figura 2.8) que se tocam intimamente no contato entre corpos, de forma que a área real de contato  $A_r$  se restringe a poucos pontos, sendo muito menor que a área aparente de contato  $A_a$  (BHUSHAN; GUPTA, 1991; LARSEN-BASSE, 1992).

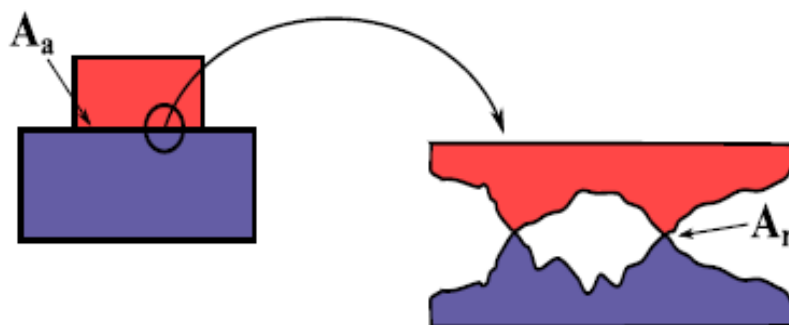


Figura 2.8 - Ampliação da região de contato entre duas superfícies.

Existe uma grande quantidade de trabalhos relacionados ao atrito, mas não há um modelo simples para prever ou calcular o coeficiente de atrito entre dois materiais. Sabe-se, porém, que a fricção tem sua origem em complicadas interações coulumbianas e processos mecânicos entre corpos em contato. No deslizamento, vários efeitos combinados contribuem para o atrito (BHUSHAN; GUPTA, 1991):

- A adesão deve-se à formação e ruptura de interações interfaciais, que são o resultado de forças interatômicas que dependem do grau de interpenetração das asperezas e do material que compõe a superfície; para que ocorra o deslizamento, é necessária uma força de atrito para cisalhar os planos tangenciais mais fracos nas áreas de contato;
- Se uma das superfícies é mais dura que a outra, as asperezas da primeira podem penetrar e fazer uma ancoragem na superfície mole;
- A força tangencial e a força normal envolvidas no deslizamento causam deformações elásticas e plásticas nas asperezas. O trabalho realizado nas deformações elásticas é quase totalmente recuperado, porém as deformações plásticas levam à dissipação de energia;
- Além dos mecanismos citados acima, o material arrancado de uma das superfícies pode emperrar o deslizamento, consumindo energia.

Há diversos equipamentos disponíveis para se medir o coeficiente de atrito, nos quais se acelera uma superfície em relação à outra. Leva-se em conta a geometria da amostra, a carga aplicada, a velocidade de deslizamento, a temperatura ambiente e a umidade do ar (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

#### 2.9.1.1 Atrito de Deslizamento e de Rolamento

O atrito entre superfícies deslizantes se deve a vários efeitos combinados de adesão entre as superfícies planas, aragem por desgaste de partículas e dureza da superfície áspera. A contribuição relativa destes componentes depende dos materiais utilizados, a topografia da superfície, as condições de escorregamento interfacial e o ambiente (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

O atrito de rolamento, embora em geral muito pequeno quando comparado ao atrito de deslizamento, é também um fenômeno muito complexo devido a sua dependência de vários fatores, tais como a variação na quantidade de deslizamentos durante o rolamento e a perda de energia durante a ocorrência simultânea da deformação plástica e elástica. O atrito de rolamento pode ser classificado em dois tipos, um no qual uma grande força tangencial é transmitida e outro no qual uma pequena força tangencial é transmitida (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

## **2.9.2 Desgaste**

Desgaste é o processo de remover um material de uma ou de duas superfícies em contato. Ele ocorre quando superfícies sólidas estão em movimento relativo de escorregamento ou rolamento. Em sistemas tribológicos bem projetados a remoção de material é usualmente um processo muito lento, porém muito presente e contínuo (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

Similarmente ao atrito, o comportamento de desgaste de um material é também um fenômeno muito complicado em que vários fatores e mecanismos estão envolvidos. Entre os tipos de fenômenos de desgaste podemos citar o desgaste adesivo, o desgaste abrasivo, o desgaste por fadiga, o desgaste por corrosão, o desgaste por erosão por partícula sólida, desgaste por fluidos, o desgaste por cavitação, dentre outros (BHUSHAN; GUPTA, 1991). A seguir trataremos rapidamente dos desgastes abrasivo, corrosivo e erosivo.

### **2.9.2.1 Desgaste Abrasivo**

O desgaste abrasivo pode ser descrito como um dano a uma superfície causada por um material duro. Existem duas situações gerais nas quais este tipo de desgaste ocorre. No primeiro caso, a superfície é friccionada por duas superfícies (abrasão por dois corpos). No segundo caso, a superfície é o terceiro corpo, geralmente uma partícula pequena e suficientemente dura capturada entre duas superfícies provoca o desgaste superficial (BHUSHAN; GUPTA, 1991). A figura 2.9 traz uma representação do processo de desgaste abrasivo. Nela aparece um material mais duro (B) desgastando um material mais mole (A).

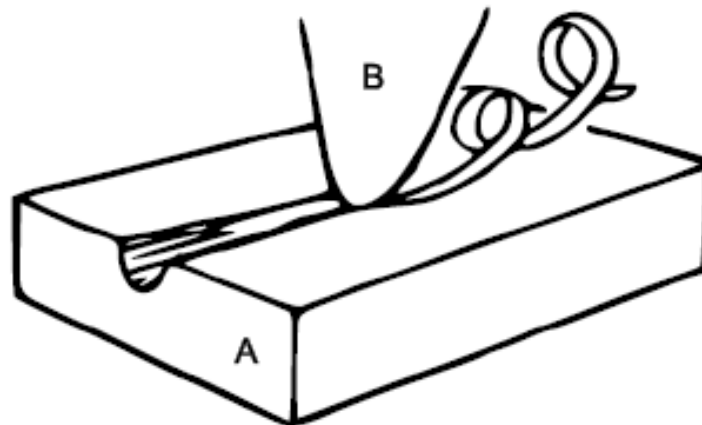


Figura 2.9 - Representação esquemática do processo de desgaste abrasivo. Fonte: TYLCZAK e OREGON (1992).

Fragmentos produzidos por desgaste freqüentemente se desprendem enquanto ocorre o deslizamento das superfícies. Conseqüentemente, as asperezas do material duro penetram no material mais frágil causando deformações na superfície deste material (TYLCZAK; OREGON, 1992).

A figura 2.10 mostra algumas das técnicas utilizadas em testes de desgaste (HOGMARK; JACOBSON; VINGSBO, 1992).

A razão de abrasão das superfícies depende das características de cada superfície bem como da presença de abrasivos entre elas, a velocidade de contato e o ambiente envolvido. A abrasão é definida de acordo com os tipos de contato que incluem contato entre dois corpos e desgaste de três corpos. Não somente o atrito entre dois ou mais corpos é estudado durante a remoção de material, mas também outros mecanismos e entre eles estão à fratura, a fadiga e a fusão (HOGMARK; JACOBSON; VINGSBO, 1992).

Várias características dos materiais têm sido relacionadas como responsáveis pelo comportamento ou efeito do desgaste abrasivo. Entre elas:

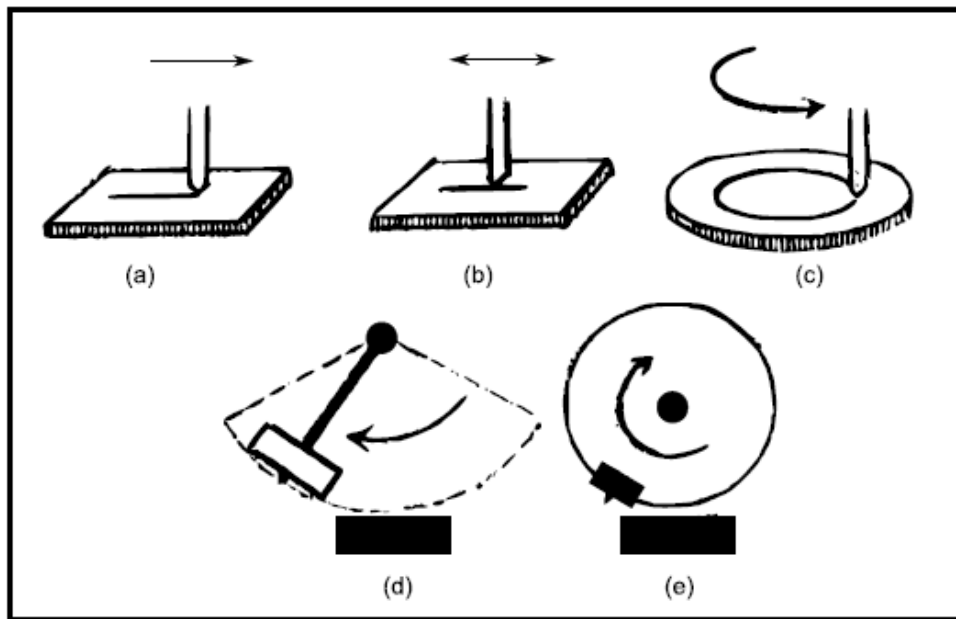


Figura 2.10 - A figura (a) representa um teste de risco para uma única passada, (b) com movimento recíproco, (c) com múltiplas passadas, todas elas para baixas velocidades, (d) máquina do tipo pêndulo para uma única passada sobre o material e (e) para uma única passada, ambas (d) e (e) são máquinas para velocidades altas.

- Dureza;
- Estrutura Cristalina;
- Velocidade de Contato;
- Carga Aplicada.

Uma expressão quantitativa para o desgaste abrasivo pode ser dada por (BHUSHAN; GUPTA, 1991):

$$D = \frac{V}{x} = \frac{\kappa F_N}{\pi H} \overline{\tan \theta} \quad (24)$$

onde  $D$  é a taxa de desgaste,  $\kappa$  é o coeficiente de desgaste,  $V$  é o volume desgastado,  $x$  é a distância de deslizamento,  $F_N$  é a força normal,  $H$  é a dureza do material desgastado e  $\overline{\tan \theta}$  é a influência média dos valores da  $\tan \theta$  de todas as asperezas individuais. A figura 2.11 mostra um esquema simplificado do desgaste abrasivo e da componente  $\tan \theta$ .

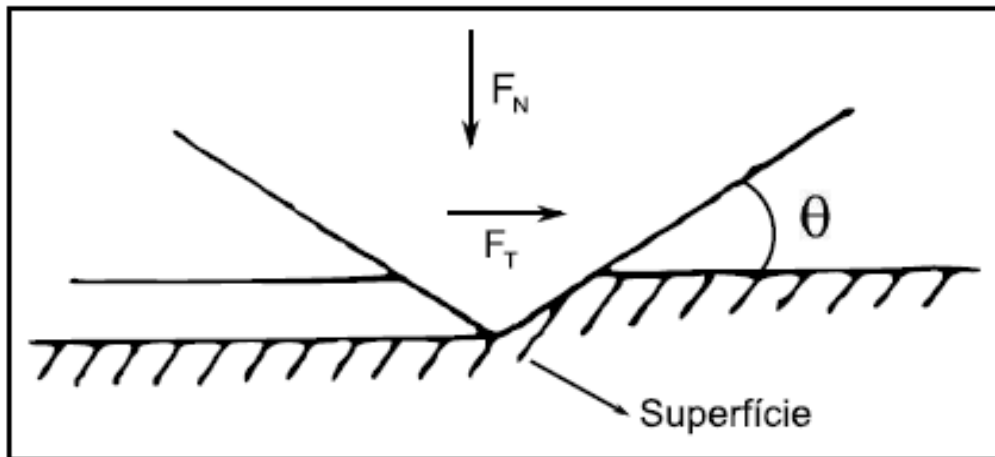


Figura 2.11 - Esquema simplificado do desgaste abrasivo. Onde  $F_T$  é a força tangencial,  $F_N$  é a força normal ou carga aplicada e  $\theta$  é o ângulo de inclinação das asperezas. Fonte: BHUSHAN e GUPTA (1991).

#### 2.9.2.2 Desgaste Corrosivo

No processo de desgaste corrosivo a interação dinâmica entre o ambiente e o material aplicado nas superfícies tem uma importante função. Esta interação provoca um processo gradativamente cíclico. No primeiro passo, as superfícies em contato reagem com o ambiente e produtos da reação são formados sobre a superfície. No segundo passo, ocorre atrito devido aos produtos da reação resultando na formação de trincas e/ ou abrasão na interação de contato entre os materiais (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

#### 2.9.2.3 Desgaste Erosivo provocado por partículas sólidas e fluídos

O choque de partículas sólidas ou pequenas gotas de um fluído pode provocar a erosão do material. O mecanismo básico envolvido neste processo aparece esquematicamente na Figura 2.12. Como um resultado do impacto no estado sólido de uma partícula de material A com a superfície sólida B, parte da superfície do material B é removida. As partículas podem variar de composição e forma (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

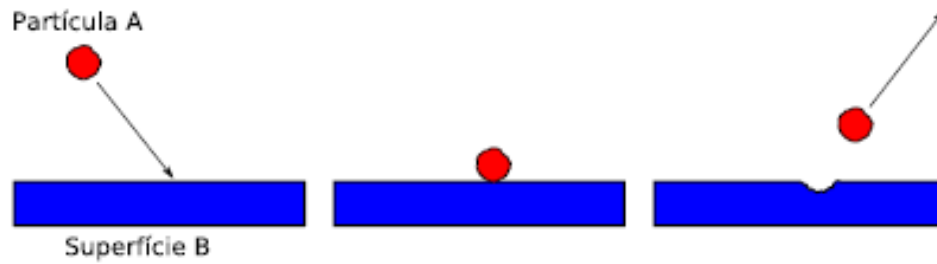


Figura 2.12 - Colisão de partícula sólida A com a superfície de um material B. A colisão provoca a erosão do material. Fonte: BHUSHAN e GUPTA (1991).

## 2.10 ENSAIO DE TRIBOLOGIA

### 2.10.1 Coeficiente de Atrito

O tribômetro, aparelho utilizado nos testes de tribologia, mede a força lateral permitindo o cálculo do coeficiente de atrito  $\mu$ . A figura 2.13 apresenta uma representação esquemática do funcionamento deste aparelho.

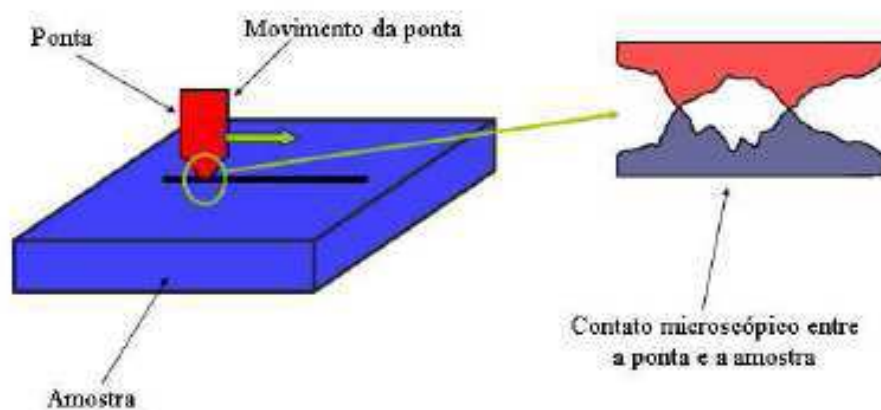


Figura 2.13 - Representação esquemática de um ensaio de tribologia linear.

### 2.10.2 Perfilometria

O Nanoindentador pode ser utilizado para a obtenção de perfil transversal gerado pela trilha de desgaste do teste de movimento recíproco de tribologia. A

ponta Berkovich que percorre a amostra pode ser utilizada de duas maneiras diferentes:

1. A face da ponta Berkovich percorre a amostra;
2. O vértice é que percorre a amostra.

## 2.11 METALOGRAFIA

A metalografia é o estudo da constituição, estrutura e textura (aspecto) dos metais e suas ligas através de técnicas como a microscopia ótica, eletrônica ou difração de raios X, de modo a correlacionar estas observações com as propriedades físicas e mecânicas. São ramos importantes da metalografia: o macroscópico, onde a observação se dá com aumentos de até 10 vezes e o microscópico, que pode ser ótico ou eletrônico (de varredura ou transmissão) (RAMOS, 1994; COLPAERT, 1951).

Para o exame metalográfico, no microscópio ótico, é necessário o preparo da superfície da amostra. A superfície será examinada através do lixamento com uma série de lixas de granulometria cada vez mais fina, seguida do polimento com abrasivos, como a pasta de diamante e/ou alumina, cujos grãos podem ser até menores de 0,1  $\mu\text{m}$  (SMITH, 1998).

Após o polimento, a amostra é atacada com um reagente químico para revelar a textura. No ataque, a textura é revelada pela formação de filmes coloridos (oriundos da reação dos produtos sobre as fases) e/ou pelo delineamento das fases (SMITH, 1998).

No delineamento, o ataque produz sulcos nos contornos entre as fases, porque nestes locais os átomos estão mais afastados entre si, apresentando maior nível de energia e, portanto, maior facilidade para reagir. Com o prosseguimento da reação começa a dissolução generalizada da superfície da amostra. Esta superfície expõe aos reagentes grãos com diversas orientações, que são dissolvidos com diferentes velocidades produzindo um relevo. A luz incidente, usada pelo microscópio, reflete-se de modo diferente em função do relevo produzido. Os contornos de grão tornam-se visíveis como linhas escuras, porque nestes a luz



reflete para o lado e não para a objetiva do microscópio (RAMOS, 1994; COLPAERT, 1951).

### **2.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A micrografia dos metais estuda os produtos metalúrgicos, com o auxílio do microscópio, visando a determinação de seus constituintes e de sua textura. Este estudo é feito em superfícies previamente polidas e, em geral, atacadas por um reativo adequado (COLPAERT, 1951).

De acordo com Colpaert (COLPAERT, 1951) a importância deste exame decorre do fato de as propriedades mecânicas de um metal dependerem não só da sua composição química como também da sua textura.

Já o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural, morfológica e topográfica de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação.

O MEV, conforme pode ser visto na figura 2.14, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA, 1999).

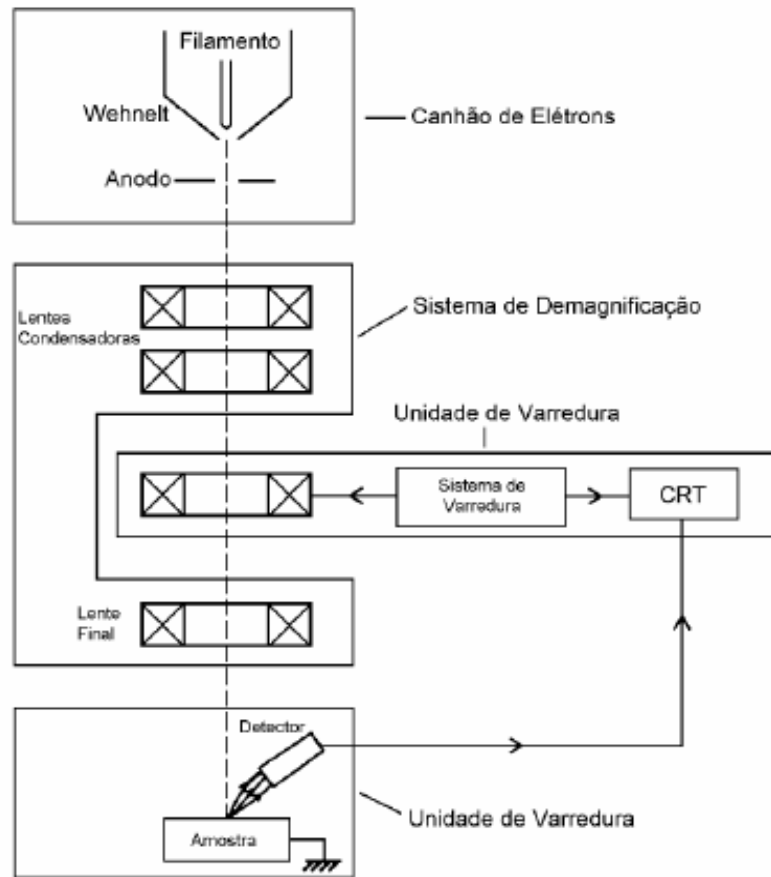


Figura 2.14 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.  
Fonte: COLPAERT (1951).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que proporciona uma imagem ampliada de 10 a 200000 vezes, permitindo a observação de superfícies irregulares.

No MEV, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 40 keV incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com os átomos do alvo. Elétrons secundários com energias de alguns keV são gerados como resultado do choque do feixe de elétrons sobre a superfície. Os elétrons mais próximos desta superfície são ejetados da amostra e coletados por um detector. O sinal formado por estes elétrons é analisado e esta em fase com o feixe de varredura formando assim a imagem da superfície da amostra. O microscópio eletrônico de varredura permite a análise por EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x) dos átomos que se encontram na superfície da amostra, caracterizando os diferentes elementos que podem ser encontrados na amostra.

### **2.11.2 Microscopia Ótica**

A microscopia ótica oferece uma faixa de ampliação entre 10 a 1000 vezes da superfície focalizada. Com esse equipamento é possível obter imagens que possibilitam analisar propriedades microestruturais e a aparência da superfície deformada e, também, visualizar bordas e contornos de grãos. Para ampliações superiores recorreu-se ao microscópio eletrônico. O microscópio ótico funciona a partir da emissão da luz por uma fonte luminosa, que é disposta em dois pontos do aparelho, uma no braço do microscópio (luz refletida) e outra na base do aparelho (luz transmitida). Não é possível trabalhar com as duas fontes simultaneamente. O microscópio ótico é de fácil manipulação, e quando as imagens fornecidas são comparadas com as imagens produzidas pelo MEV, obtêm-se dados mais completos e confiáveis, já que ambos trabalham com diferentes poderes de ampliação.

### 3 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica das pesquisas atuais relacionadas ao processo de sulfetação.

#### 3.1 SULFETAÇÃO

Em muitas indústrias, materiais metálicos ficam expostos a altas temperaturas em ambientes contendo enxofre. A corrosão destes metais nestas condições é severa comparada com a corrosão em atmosferas contendo unicamente oxigênio. Sabe-se que não somente em atmosferas altamente sulfetantes, mas também em fornos de combustão contendo pequenas quantidades, ou mesmo traços de enxofre, ligas resistentes a corrosão em altas temperaturas degradam rapidamente. Muitas destas ligas quando expostas ao ar em altas temperaturas formam em sua superfície uma película protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, na presença de enxofre, uma película não protetiva se forma na superfície destas ligas. Esta película é heterogênea e muito grossa. A película de sulfeto apresenta poucas propriedades protetivas quando comparadas com a película de óxido, devido ao sulfeto apresentar muitos defeitos na rede cristalina. Mesmo com altas concentrações de cromo e alumínio na liga formam-se películas superficiais heterogêneas, contendo sulfetos de todos os elementos da liga (PILLIS e RAMANATHAN, 2002).

Os filmes de sulfeto de ferro formados durante a corrosão do aço em meio de sulfetos afetam diretamente a corrosão. Sabe-se que a proteção fornecida por estes filmes depende muito do tipo de composto formado (composição química e estrutura cristalográfica) e, conseqüentemente, de suas condições de formação. Em certos casos, o sulfeto de ferro poderá não só apresentar características não-protetoras, como também induzir ao aparecimento de novos mecanismos de corrosão no sistema (SMITH, MILLER, 1975). Por isso, é fundamental conhecer os tipos de sulfeto de ferro comumente encontrados, suas características e ocorrências. A Tabela 3.1 mostra as principais espécies de sulfeto de ferro: mackinawita, pirrotita, greigita, smitita, marcassita, pirita e  $\text{FeS}$  cúbico, sendo que somente este último não ocorre naturalmente na natureza (SMITH, MILLER, 1975). A densidade do sulfeto de

ferro-FeS, que apresenta cor preta, é de 4,84 g/cm<sup>3</sup>. Já a densidade do dissulfeto de ferro - FeS<sub>2</sub>, que apresenta cor marrom escura, é de 4,7 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 1 Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades.

| Substância  | Mackinawita           | Fes Cúbico | Pirrotita             | Greigita                       | Smitita                            | Marcassita       | Pirita                |
|---|-----------------------|------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|
| Fórmula   | Fe <sub>(1+x)</sub> S | FeS        | Fe <sub>(1-x)</sub> S | Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> | Fe <sub>(3+x)</sub> S <sub>4</sub> | FeS <sub>2</sub> | FeS <sub>2</sub>      |
| Varição estequiométrica   | X=0,057 a 0,064       | —<br>—     | X=0,14 a 0,20         | —                              | X=0 a 0,25                         | Deficiente em S  | Deficiente em S ou Fe |
| Varição de Energia Livre Padrão de Formação em kcal.mol <sup>-1</sup> e em (kJmol <sup>-1</sup> ) | -22,3<br>-93,2        | —<br>—     | -32,5<br>-135,8       | -69,4<br>-290,2                | —                                  | -35,6<br>-148,8  | -38,3<br>-160,1       |
| E <sup>0</sup> calculado (v)  | 0,043                 | —<br>—     | 0,264                 | 0,0614                         | —                                  | 0,36             | 0,39                  |

De acordo com Habazaki *et al.* (HABAZAKI; HON-YASHIKI; MROWEC, 1999) citado por Pillis e Ramanathan (PILLIS; RAMANATHAN, 2002), a corrosão de materiais metálicos em ambientes que contém enxofre costuma ser mais severa quando comparada a corrosão em ambientes com oxigênio. Isto se deve ao fato da película de sulfeto formada sobre o material apresentar poucas propriedades protetivas quando comparado a uma película de óxido. Para Pillis e Ramanathan (PILLIS; RAMANATHAN, 2002) esta baixa proteção está relacionada ao elevado número de defeitos cristalinos no sulfeto.

O processo de sulfetação pode ocorrer quando o metal está exposto a temperaturas superiores à 200°C em misturas gasosas contendo H<sub>2</sub>S com pressões parciais acima de 1 × 10<sup>-6</sup> atm (JOHN *et al.*, 2004).

Estudos laboratoriais sobre corrosão em metais e ligas sobre condições de oxidação-sulfetação tipicamente se caracterizam pela utilização de uma mistura de gases, que é utilizada para o correspondente equilíbrio a pressão parcial de oxigênio (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) e enxofre (P<sub>S<sub>2</sub></sub>). Os gases de trabalho comumente utilizados são o H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S para produzir baixas razões P<sub>O<sub>2</sub></sub> /P<sub>S<sub>2</sub></sub> e SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub> (BRIAN, 2004).

Segundo John *et al.* (JOHN *et al.*, 2004) o processo de sulfetação do aço carbono numa atmosfera H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S depende da concentração de H<sub>2</sub>S na mistura, da

temperatura a qual o material estará exposto e da porcentagem de cromo presente na liga. A figura 3.1 foi retirada do trabalho de John *et al.* e relaciona as variáveis descritas anteriormente, das quais pode depender o processo de sulfetação. As condições nas quais foram realizadas as medidas de sulfetação, no presente trabalho, são indicadas pelo ponto na figura.

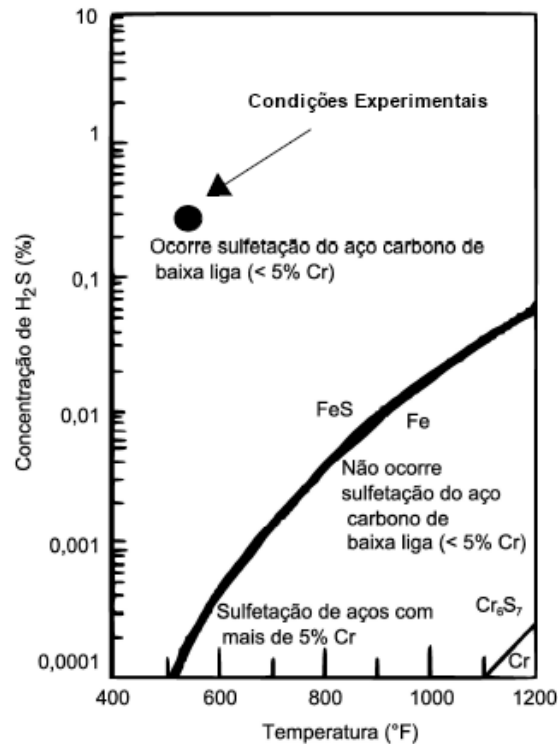


Figura 3.1 - Condições para uma possível sulfetação do aço carbono, levando em conta a concentração de  $H_2S$  numa mistura  $H_2 - H_2S$  e a temperatura de trabalho (JOHN *et al.*, 2004).

## 3.2 MECANISMO DO CRESCIMENTO DE ÓXIDO

### 3.2.1 Estabilidade Termodinâmica de Óxidos em Arredores Corrosivos

A formação de um óxido  $M_xO_y$  ocorre em um metal  $M$  se a energia livre  $\Delta G^\circ$  da seguinte reação é negativa:



A pressão parcial de oxigênio de equilíbrio para esta reação é

$$pO_2 = \frac{a_{M_x O_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (26)$$

onde  $a_M$  é a atividade termodinâmica do óxido em formação na liga metálica (1 para metal puro) e  $a_{M_x O_y}$  é a atividade termodinâmica do óxido em uma solução sólida de óxidos ou em óxidos ternários (se um óxido puro se forma esta atividade é igual a 1). Os valores de  $\Delta G^0$  estão listados em tabelas e na literatura (KOFSTAD, 1988; KUBASCHEWSKI, 1979). Quanto mais negativo é  $\Delta G^0$  mais estável é o óxido (KOFSTAD, 1988). Além disso, existem gráficos de  $\Delta G = f(T)$ . A Figura 3.2 apresenta a relação entre energia livre de formação de um óxido de metais puros e temperatura para diversas reações óxido-metal.

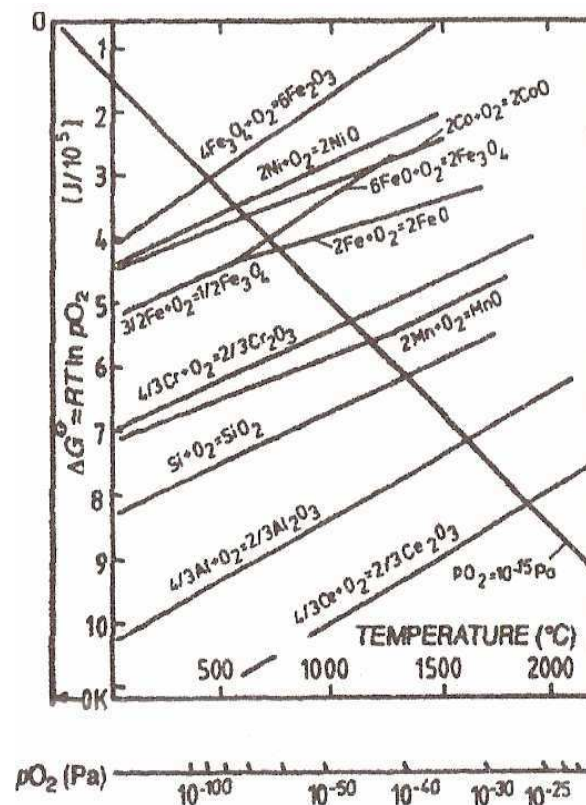


Figura 3.2 - Relação entre a energia livre da formação de um óxido de metais puros e temperatura para diversas reações óxido-metal [SCHÜTZE, 2001].

### 3.2.2 Difusão em Camadas de Óxidos

Na atmosfera industrial a maioria das misturas contém diversos componentes que podem reagir com o material para formar outros produtos da corrosão além dos óxidos. A estabilidade do óxido protetor nestas atmosferas depende das pressões e/ou das atividades parciais dos componentes individuais (SCHÜTZE, 2001). Para ajudar na identificação de óxidos estáveis, diagramas de estabilidade foram criados (KOFSTAD, 1988). As regiões calculadas de estabilidade para os produtos individuais da corrosão são mostradas em função da pressão parcial. Um exemplo para ambientes que contêm carbono e oxigênio está disposto na *Figura 3.3*

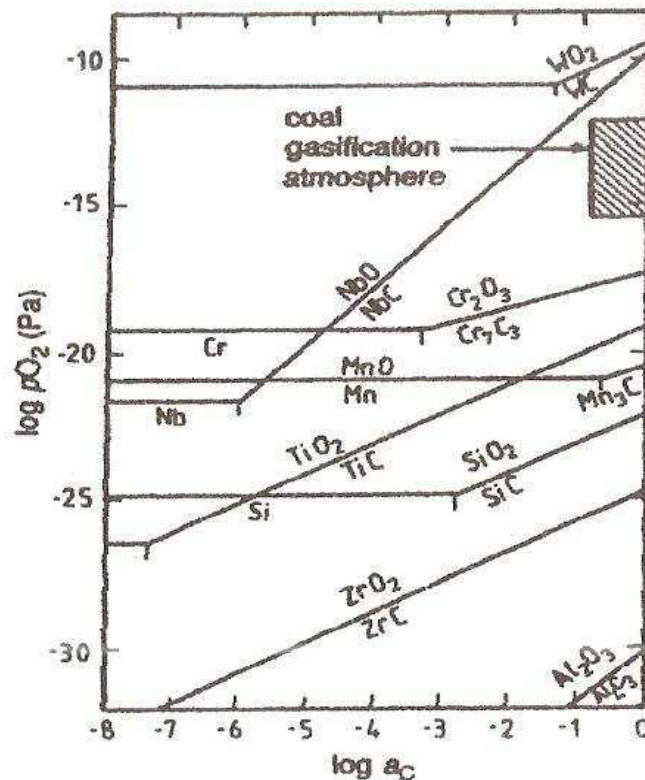


Figura 3.3 - Diagrama de estabilidade para os óxidos e carbetos de vários elementos a temperatura de 950 °C. Fonte: SCHÜTZE (2001).

Um requerimento essencial para a aplicação de materiais metálicos a altas temperaturas está na resistência de oxidação e corrosão.

De acordo com Pillis e Ramanathan (PILLIS, 2002; RAMANATHAN, 2002) a quase totalidade dos materiais usados industrialmente, bem como suas ligas, é suscetível à corrosão quando expostos a agentes oxidantes como, por exemplo, oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e vapor de água.



Isto é alcançado se formas protetoras de camadas de óxido estão sobre a superfície. As camadas de óxido podem aparecer por meio de uma reação dos elementos do material com oxigênio ou elas podem ser produzidas quando o material metálico é submetido a uma atmosfera oxidante. Essa camada de óxido, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de o processo de corrosão prosseguir. Sendo assim, é importante para os processos de corrosão estudar como essa camada se forma e cresce em função das variáveis meio corrosivo e tempo de exposição.

Esse comportamento resulta do fato de as reações serem exotérmicas, sendo, portanto, termodinamicamente possíveis em temperaturas elevadas, onde o decréscimo de energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação são consideradas maiores (CALLISTER, 2007).

As camadas protetoras são aquelas que crescem lentamente com alta integridade na superfície do metal. Neste caso, a taxa que determina a etapa quando o equilíbrio foi estabelecido nos contornos da fase do metal, óxido e/ou gás é a difusão dos cátions e/ou ânions que dá a forma a elementos e também dos elétrons através dos defeitos de rede (vacâncias, intersticiais) na camada do óxido.

### **3.2.3 Crescimento da Camada de Óxido**

O crescimento lento de óxidos indica valores baixos de  $K_p$ . Este é o caso quando os coeficientes de difusão dos íons são baixos. A migração dos íons é uma função da estequiometria do óxido (SCHÜTZE, 2001). Óxidos que apresentam um grau elevado de defeitos mostram taxas de crescimento mais elevadas que aqueles com menos concentração de defeitos. Taxas de crescimento de óxidos elevadas são encontradas conseqüentemente em estruturas altamente defeituosas, por exemplo, FeO. O crescimento rápido do óxido de CoO e do NiO é devido ao grande número de defeitos no parâmetro de rede. Óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e óxido de silício ( $SiO_2$ ) têm concentrações excepcionalmente baixa de defeitos. Os processos de difusão são extremamente lentos assim que o crescimento da camada do óxido é lento.

A incorporação de íons na camada de óxido pode mudar a concentração de defeitos e a taxa de difusão no óxido. Por exemplo, cromo dissolvido em níquel

aumenta o número de vacâncias aumentando desse modo a taxa de difusão e a taxa de oxidação (GRABKE, 1987).

Com baixa difusão no parâmetro de rede, por exemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a difusão em torno do contorno de grão pode contribuir significativamente para o crescimento do óxido, especialmente quando o tamanho do grão é pequeno. Neste caso também, dopagens com elementos estranhos influenciam o transporte no contorno de grão. Neste caso, o crescimento lateral do óxido deve ser mencionado, podendo aumentar em paralelo ao aumento de espessura. Aqui se considera que pelo menos um dos componentes (metal ou oxigênio) difunde preferencialmente ao longo do contorno de grão, enquanto o segundo componente é transportado na direção oposta. Algumas investigações mostram que dopagens com terras raras podem suprimir o crescimento lateral do óxido (SCHÜTZE, 2001).

### **3.2.4 Estabilidade de Óxidos a Impurezas**

A contaminação da superfície dos materiais pode causar sérios problemas de corrosão, por poder causar a destruição da camada protetora do óxido (SCHÜTZE, 2001). Um exemplo é o caso de depósito da grafita em trincas de tubos em plantas de etileno (SWALES, 1980), conseqüentemente de atividades extremamente elevadas do carbono, de modo que a estabilidade do óxido já não pode ser garantida e a conservação por carbono torna-se possível. A deposição de grafita pode também ter efeitos de destruição mecânica devido ao fato de a grafita crescer nas rachaduras e nos poros da camada do óxido causando tensões.

Os processos de combustão em estações de energia usando combustíveis tais como: carvão, óleo e/ou gás de forno podem conduzir à precipitação de sulfatos ou depósitos ricos em vanádio. É importante salientar que os depósitos de sulfato em tubos superaquecidos ou em usinas podem ser líquidos acima da temperatura de 600 °C. O sulfato líquido contém íons livres ( $\text{SO}_3$ ), que converte a camada protetora em sulfatos do metal. Em turbinas de gás a deposição de sulfatos alcalinos e das terras raras em processos ácidos ou básicos pode dissolver a camada de óxido protetora. Além disso, a presença dos vanádios aumenta a solubilidade das camadas do óxido. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas, abaixo de 850 ° C apresenta uma resistência iônica maior que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em temperaturas mais altas, ao contrário, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mostra vantajoso, apesar de ser mais sensível a atmosferas básicas. Em

temperaturas acima de 950 °C a pressão de vapor de sulfatos alcalinos e de terras raras é alta o suficiente para evitar a condensação de tais impurezas.

### 3.2.5 Impermeabilidade a Componentes Agressivos

Um fator essencial para a ação protetora das camadas dos óxidos é que elas sejam impermeáveis aos constituintes tais como: carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) que podem causar os danos materiais da corrosão interna. A solubilidade do carbono nos óxidos é extremamente pequena, de modo que a difusão do volume de carbono dissolvido através de uma camada protetora intacta do óxido pode ser negligenciada (SCHÜTZE, 2001). Isto foi confirmado nas ligas de alta temperatura e nas ligas experimentais, que formam camadas protetoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (GRABLE *et al*, 1989, WOULF *et al*, 1988). Pode-se supor também que as camadas densas são praticamente impermeáveis ao nitrogênio (GRABKE, 1989). A nitretação interna é observada somente quando há danos mecânicos com formação de trincas (SHÜTZE, 2001). A solubilidade do enxofre em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é baixa (GRABKE, 1987), de modo que uma excelente proteção possa ser prevista por uma camada de óxidos livre de defeitos. Isto é confirmado pelos métodos de radiotracer, que mostram claramente que não há nenhum aumento de transporte de enxofre ao longo dos contornos de grão do óxido (GRABKE, 1987).

Deve-se mencionar que as camadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em atmosferas que contêm cloretos não fornecem praticamente nenhuma proteção, porque produtos voláteis de corrosão são formados pela reação com a camada, conduzindo ao desenvolvimento de uma camada porosa (GRABKE, 1987).

### 3.2.6 Desenvolvimento da Camada de Óxidos na Tecnologia de Altas Temperaturas

Para promover o desenvolvimento de camadas protetoras de óxido na superfície do material, a mistura relevante de materiais deve ser adicionada durante os processos de produção. A mistura mais importante de elementos é a conexão de Cr e Al. Em alguns casos Si é também importante. Frequentemente outros elementos, incluindo componentes de base, são incorporados na camada de superfície. Em materiais tecnológicos, frequentemente as camadas consistem de

várias fases com componentes de camadas de várias composições. A distribuição delas depois de longos períodos de tempo é determinada por estabilidade e pelo gradiente da pressão parcial do oxigênio acima de toda camada. As camadas da superfície para a maioria dos materiais metálicos à altas temperaturas onde a pressão parcial do oxigênio é suficientemente alta são caracterizados a seguir:

### **3.2.7 Camada Protetora – Corrosão**

Muitas vezes não é possível alcançar uma ótima proteção contra a corrosão pela adição de uma liga adequada, pois dessa maneira, a propriedade mecânica pode também sofrer alteração. Para esta reação muitas ligas em altas temperaturas são otimizadas por suas propriedades mecânicas e em seguida seus componentes finais são camadas com uma conveniente camada de proteção à corrosão. Esta camada pode ser considerada como uma liga atual a qual tem sido desenvolvida por este propósito, tendo uma conveniente resistência a corrosão à altas temperaturas de uma extremidade a outra, pela formação de uma camada de óxido protetora sobre a superfície. Dois tipos de camadas podem ser distinguidos dependendo do método de aplicação no substrato do material.

## **3.3 ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA**

A resistência à sulfetação de metais base comuns, como o ferro, cobalto e níquel, podem ser significativamente melhoradas pela adição de metais refratários como o Mo e o Nb, que fazem com que o material apresente baixas taxas de sulfetação. Entretanto, as taxas de corrosão de ligas binárias de Fe, Co e Ni contendo Nb ou Mo são ainda altas, mesmo com a adição de metais refratários em proporções acima de 35-40 wt%. Isto se deve principalmente a formação de compostos duplos de composição variável entre os sulfetos de Mo e Nb e a base metálica, através da qual estes elementos podem se difundir rapidamente, mesmo que significativamente a taxas mais baixas que nos correspondentes sulfetos puros. Assim, a corrosão destas ligas em vapores de  $S_2$  ou em misturas de  $H_2$ - $H_2S$ , sob pressões de enxofre acima da estabilidade dos sulfetos da base metálica, produz em todos os casos uma película externa de sulfetos da base metálica pura repleta de

uma complexa composição, contendo geralmente uma mistura de sulfetos da base metálica e sulfetos duplos. Finalmente, nas regiões mais profundas da película uma mistura da base metálica com os sulfetos dos metais refratários está geralmente presente (BRAI *et al.*, 1997).

Os benefícios da adição de elementos reativos para melhorar a resistência a oxidação de ligas utilizadas em altas temperaturas está bem documentada na literatura. Estes elementos reativos incluem o Y, Hf, Ti ou Zr e muitos outros elementos que tem alta afinidade ao oxigênio. Estes elementos reativos têm sido adicionados a estas ligas na forma elementar, como uma dispersão de óxido ou aplicados sobre o substrato. O efeito destas adições no comportamento da sulfetação não tem sido adequadamente documentado. Alguns pesquisadores reportaram melhoras no comportamento da sulfetação em ligas de ferro, com a adição de Y, enquanto outros reportaram um aumento na taxa de sulfetação com a adição de Y (PILLIS e RAMANATHAN, 2002).

Alguns estudos descrevem o comportamento de ligas de Fe-Cr em misturas de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Em todos os casos, a adição de Cr é reportada como benéfica. A natureza dos produtos formados nas superfícies das ligas depende da quantidade de Cr. Com menos de 40% de cromo a película torna-se duplex e consiste de Fe<sub>1-x</sub>S em sua parte externa e uma mistura de Fe<sub>1-x</sub>-FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> em sua parte interna. A adição de 3-5 wt% Al em ligas de Fe-17Cr aumentou a resistência a sulfetação em ambientes com H<sub>2</sub>S com pressão parcial de enxofre (P<sub>S2</sub>) de  $6 \times 10^{-2} \text{ torr}$ . Um pequeno aumento na quantidade de Al, em ferros aluminados, aumentou a resistência a sulfetação em temperaturas superiores a 800°C, e esta melhora foi atribuída a formação de uma película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição de Cr como um elemento ternário em ferros aluminados diminuiu a resistência a sulfetação (PILLIS e RAMANATHAN, 2004).

### 3.4 EROÇÃO-CORROSÃO

O processo de erosão-corrosão por partículas sólidas em ambientes gasosos a elevadas temperaturas está relacionado à processos de conversão de energia como os que ocorrem em fornos de carvão e em sistemas de craqueamento

catalítico para a conversão em óleo e gás. A degradação destes materiais é função de muitos parâmetros. Estes são normalmente classificados em termos das propriedades das partículas (tamanho, forma, velocidade, ângulo de impacto e dureza), dos alvos (dureza, ductilidade e resistência a corrosão) e do ambiente (temperatura, pressão parcial e ambiente gasoso). A razão para as inúmeras pesquisas nesta área é que uma sinergia é observada entre a erosão e a corrosão; a degradação nestes meios pode ser maior que a soma da degradação quando estes processos operam separadamente. Entretanto, em alguns casos, a formação dos produtos da corrosão pode inibir a erosão, isto é, a taxa de erosão pode ser diminuída com a ajuda da corrosão. Deve-se observar que os modelos desenvolvidos para a erosão e o seu controle pela corrosão não estão adequadamente descritos; por esta razão os processos de erosão-corrosão em gases oxidantes têm recebido muita atenção nos últimos anos (STACK *et al.*, 1995).

As interações entre a erosão e a corrosão foram primeiramente descritas em termos de regimes por Hogmark *et al.* em 1983 quando se sugeriu a existência de 6 regimes de erosão-corrosão. Estes variam do comportamento de “Domínio da Erosão”, onde a erosão da liga substrato predomina, até o comportamento do “Domínio da Corrosão”, onde a degradação devido à corrosão é significativamente superior a provocada pela erosão. Neste último regime, a erosão pode ser considerada desprezível frente à corrosão. Os regimes intermediários, onde a corrosão alternadamente acelera ou inibe a erosão, tem recebido muita atenção pelos pesquisadores que trabalham na área. Diferentes critérios têm sido usados para determinar as transições entre os regimes. Estes regimes têm sido subdivididos. Além disso, uma variedade de termos tem sido utilizados para descrever os mesmos fenômenos (STACK *et al.*, 1995)..

Os pontos de transição podem definir se as taxas de erosão-corrosão aumentam ou diminuem como função de variáveis como a temperatura. O mais importante, entretanto, é que estes pontos de transição podem ser usados para propostas de seleção de materiais quando se deseja descobrir quais as condições que requerem um material resistente a corrosão ou a erosão. Além disso, a transição entre estes regimes pode ser graficada em mapas de erosão-corrosão, onde os regimes predominantes são descritos em termos de parâmetros de erosão-corrosão. Tais mapas podem ser usados para prever zonas de alto e baixo desgaste podendo

ser usados na seleção de materiais submetidos a processos de erosão-corrosão (STACK *et al.*, 1995).

Deve-se observar que a erosão-corrosão é resultado da ação combinada da erosão mecânica com a corrosão. Este processo pode ser considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severo em meios bi ou multifásico (SHADLEY *et al.*, 1996). A perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras. Esta diferença é considerada como efeito de sinergia dos dois processos (GUO *et al.*, 2005).

A velocidade das partículas tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado. O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Os pontos de corrosão, ou oxidação, se manifestam em forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e em um sentido direcional de ataque (GENTIL, 1983).

Tabela 2: Taxas de corrosão típica para aço carbono em função da velocidade de fluxo do fluido. Fonte: GENTIL (1983).

|  |       |     |     |
|--|-------|-----|-----|
| Velocidade de Fluxo (cm/s)                 | 30,48 | 122 | 823 |
| Taxa de corrosão (MG/dm <sup>2</sup> *dia) | 34    | 72  | 524 |

No desgaste de escorregamento (deslizamento), regimes de interação também têm sido identificados para descrever processos nos quais a oxidação realça ou reduz o desgaste. Por exemplo, desgaste oxidativo é um termo usado para processos nos quais o desgaste é realçado através da oxidação. Por outro lado, oxidação para formar uma película vítrea por sobre a superfície do metal pode reduzir o desgaste, e isto está bem documentado na literatura. Além disso, termos como desgaste brando ou desgaste severo têm sido usados para definir regimes de baixo e alto desgaste respectivamente, sem especificar o modo de dano (STACK *et al.*, 1995).

### 3.5 DESGASTE OXIDATIVO

Se ocorrer abrasão mecânica de uma superfície metálica em um meio corrosivo, a remoção da película superficial protetiva pode provocar um aumento na taxa de corrosão. No caso de ligas que são utilizadas para a resistência a corrosão, por causa de suas qualidades passivantes, a abrasão localizada e contínua, em ambientes agressivos, é particularmente danosa (LATONA *et al*, 2001).

O contato de escorregamento entre componentes metálicos pode causar desgaste severo gerando a necessidade de muitos estudos sobre este tipo de mecanismo. Sob condições nas quais a temperatura superficial é relativamente alta a oxidação dos metais pode influenciar nestes processos de desgaste causando mudanças significativas em suas taxas. Os óxidos podem reduzir as taxas de perda de metal pela redução ou eliminação do contato metal-metal, fornecendo uma transição do desgaste severo para o desgaste moderado. Tais óxidos podem se apresentar como finas partículas produzidas pelo desgaste. Em condições de altas temperaturas, uma película “vítrea” pode formar-se sobre a superfície das partículas compactadas, levando a uma redução do atrito e a taxas de desgaste muito baixas (STOTT, 2002).

Alguns dispositivos têm sido usados para estudar a sinergia do desgaste e da corrosão. Eles incluem o uso de partículas em suspensão para promover o desgaste em ambientes corrosivos e uma variedade de técnicas nas quais os espécimes metálicos são rotacionados ou oscilam em contato com o pino ou esfera metálica/polimérica. Os testes são conduzidos com o equipamento sob condições de desgaste e corrosão simultâneos ou somente em condições de desgaste, a corrosão no último caso é prevenida por proteção catódica. O perfil da trilha de desgaste (com ou sem o efeito da corrosão) é determinado com um perfilômetro, porém a técnica tem consumido muito tempo e não é sensível a variáveis como a taxa de desgaste (LATONA *et al.*, 2001).



### 3.6 ESTUDOS SIMILARES

Alguns trabalhos recentes sobre sulfetação merecem especial destaque devido a similaridade que apresentam com o presente estudo. É o caso do trabalho de Pillis (PILLIS, 2002) onde os autores expuseram ligas de ferro-cromo (Fe-20Cr e Fe-20Cr-0,7Y) a uma mistura de 2% de H<sub>2</sub>S e 98% de H<sub>2</sub> por cerca de 5 horas em temperaturas de 700 e 800°C. No estudo os autores obtiveram um comportamento parabólico para o crescimento do filme e concluíram que a adição de Ytrio influencia na morfologia do filme de sulfeto formado e na cinética de crescimento deste. A constante de crescimento K<sub>p</sub> obtidas foram de  $1,20 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  para a liga FeCr e de  $3,25 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  para a liga de FeCrY ambas submetidas a 700°C.

Em outro estudo Pillis (PILLIS, 2002) e seu colega submeteram crometo de lantânio recoberto por Fe-20Cr e Fe-20Cr-4Al a uma atmosfera oxidante por 20, 50 e 200 horas a uma temperatura de 1000°C. Desta vez, também obtiveram o perfil parabólico para o crescimento do filme e concluíram que o material recoberto por Fe-20Cr e Fe-20Cr-4Al é mais resistente a oxidação.

A técnica de recobrir um substrato “mais nobre” com um outro material foi empregada também por Husain (HUSAIN, 1993). O autor recobriu ferro puro com metaborato e metasilicato de sódio e submeteu os corpos de prova a oxidação nas temperaturas de 800 a 1000°C. Para todos os recobrimentos e para todas as temperaturas o autor obteve o comportamento parabólico para o crescimento do filme de óxido e melhora na resistência a oxidação.

Lang (LANG, 2004) e seus colaboradores submeteram amostras finas (200 µm de espessura) de Fe-40Al a sulfetação em diferentes concentrações de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S e para diferentes temperaturas. Os autores deste trabalho fizeram uma análise do ganho de massa dos corpos em estudo em função da concentração de H<sub>2</sub>S na mistura e em função da temperatura de ensaio. Os corpos ensaiados pelos pesquisadores forneceram bons resultados quanto a resistência a sulfetação para todas as concentrações de H<sub>2</sub>S utilizadas para temperaturas acima de 1073 K. Eles atribuíram os resultados a formação de um filme de alumina por sobre a superfície dos corpos testados. Este trabalho tem uma importância particular, para o presente trabalho, por demonstrar a dependência do ganho de massa com a temperatura e

com a concentração de  $H_2S$ . Ele revela que, no processo de sulfetação, o ganho de massa apresenta aumento sempre que se eleva a temperatura ou a concentração do gás  $H_2S$ .

Niu et al. (NIU, 1197) realizaram um processo de sulfetação em temperaturas de 600, 700 e 800°C em amostras de ferro puro contendo diferentes concentrações de ytrio (15 e 30% em peso). Os autores deste trabalho utilizaram uma pressão de trabalho de  $10^{-8}$  atm e tempos de exposição a mistura sulfetante que chegaram a 1500 minutos. Os resultados indicam comportamento parabólico para as amostras puras (somente ytrio ou somente ferro) e para as amostras de ferro com 15 e 30% em peso de ytrio. Além disso, os autores esperavam melhores resultados quanto a resistência a sulfetação nas ligas onde houve adição de ytrio, porém estas corroeram mais rapidamente que as amostras contendo somente ytrio puro. Neste trabalho as amostras de ferro puro apresentaram constantes de crescimento  $K_p$  que vão de  $5,6 \times 10^{-8}$  até  $1,6 \times 10^{-7} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , as amostras de Fe-15Y apresentaram  $K_p$  entre  $1,3 \times 10^{-9}$  e  $1,2 \times 10^{-7} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , as amostras de Fe-30Y entre  $6,5 \times 10^{-9}$  e  $1,3 \times 10^{-8}$  e as amostras de Ytrio puro apresentaram valores de  $K_p$  que vão de  $6,3 \times 10^{-13}$  e  $1,0 \times 10^{-9} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os detalhes dos processos experimentais envolvidos na preparação das amostras, abrangendo o corte, técnicas de polimento e o processo de sulfetação. As técnicas de tribologia, indentação instrumentada e de microscopia também são descritas.

### 4.1 MATERIAL UTILIZADO

O material utilizado neste trabalho foi o aço carbono tipo ASTM-A 283-C. As amostras foram cortadas em pequenas chapas de dimensão média de 50,0x20,0x2,0 mm. Nestas chapas, foram feitos furos, um em cada chapa, com diâmetro de 4,0 mm. Nestes furos eram introduzidos arames de aço inoxidável (AISI 304L) para a inserção dos corpos no interior do tubo de quartzo e posterior retirada. A área média total exposta ao processo de sulfetação, após processo de lixamento e polimento das amostras, foi de 22,80 cm<sup>2</sup>. A área real utilizada para cálculos será baseada na massa dos corpos de prova, numa espessura de 2 mm e na densidade do aço utilizado (7,85 g/cm<sup>3</sup>).

A porcentagem em peso deste material, conforme informado pela empresa fornecedora, está mostrada na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química do aço ASTM-A 283-C conforme informado pela empresa fornecedora.

| Elemento | C    | Mn   | P     | S     | Si   |
|----------|------|------|-------|-------|------|
| %Peso    | 0,08 | 0,27 | 0,010 | 0,009 | 0,06 |

A Figura 4.1 traz uma imagem da configuração final dos corpos de prova após o corte e aplainamento da superfície.

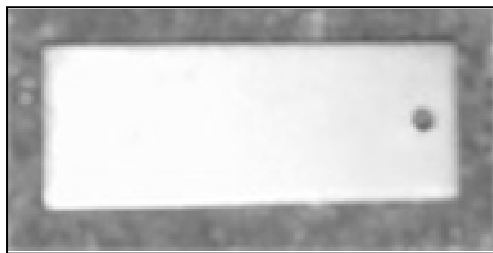


Figura 4.1 - Amostra de aço carbono ASTM A283-C após o processo de corte e aplainamento.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 Metalografia

O processo de polimento e limpeza das amostras do aço carbono ASTM-A 283-C obedeceu à seguinte seqüência:

1. Lixamento da superfície com lixas de granulometrias: 80, 220, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200;
2. Polimento com suspensão de alumina de granulometrias:  $1\mu\text{m}$  e  $0,3\mu\text{m}$ ;
3. Limpeza das amostras com ultra-som em Hexano por 15 minutos;
4. Limpeza das amostras com ultra-som em acetona por 15 minutos.

Após este processo as amostras foram mantidas num dessecador até se procederem aos ensaios. Esta medida foi necessária devido ao fato das amostras do aço carbono ASTM-A 283-C oxidarem muito facilmente quando em contato com a umidade do ar.

As amostras utilizadas no processo de medição do tamanho de grão, após a limpeza com acetona (item 4 anterior) eram submetidas a um ataque químico superficial. Este tipo de ataque permite uma revelação dos grãos da liga presentes nas regiões mais superficiais. A revelação dos contornos de grão foi obtida com a utilização da solução de nital (96% etanol e 4% de ácido nítrico), com imersão por cerca de 5 segundos.

Após a revelação dos grãos com a utilização do reagente citado acima procedeu a medição do diâmetro médio dos grãos do material com o auxílio do microscópio ótico. O microscópio utilizado possui um software que permite, após a

captura das imagens microscópicas, se traçar uma linha reta por uma “grande” região da superfície visualizada. Esta linha é devidamente escalonada e pode-se com facilidade contar-se quantos grãos são cortados por ela. A divisão do comprimento total da linha pela quantidade de grãos fornece o diâmetro médio procurado. A Figura 4.2 apresenta uma representação do processo de medida descrito anteriormente.

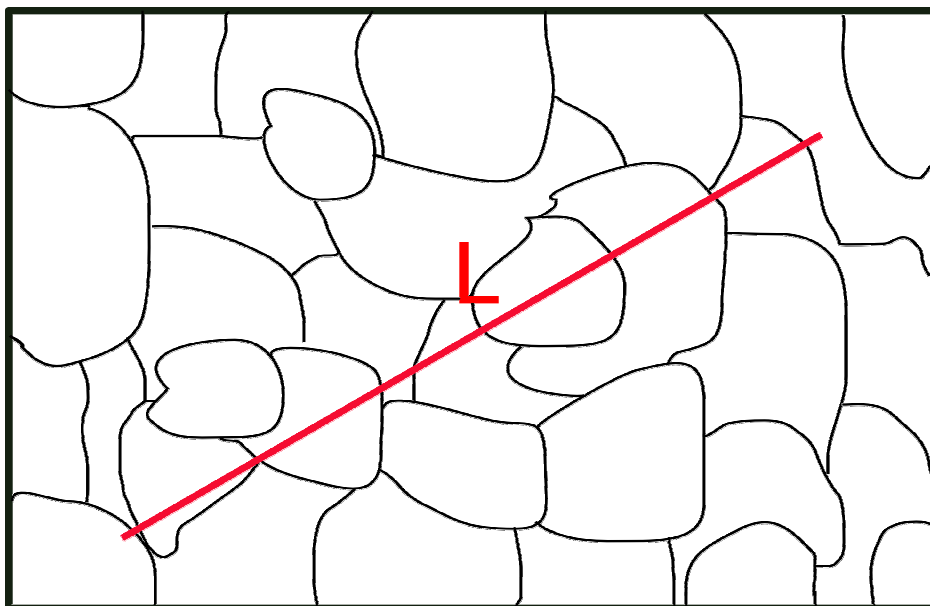


Figura 4.2 – Representação esquemática do processo de medição do diâmetro médio dos grãos de um metal.

### 4.3 PROCESSO DE SULFETAÇÃO

Foi construído, no Laboratório de Eletroquímicas, Superfícies e Corrosão (LESC) da UFPR, um sistema experimental para se simular condições deletérias do material na presença de  $H_2S$  e a altas temperaturas. O aparato consiste num forno tubular modelo EDGCON-10P e marca EDG, uma balança de precisão modelo BL210S marca Sartorius, um tubo de quartzo, um sistema de purga para o  $H_2S$  e um sistema de injeção de gases para uma mistura  $H_2/H_2S$ . Ainda, conectado ao sistema de injeção do gás de trabalho, havia uma entrada para o gás  $N_2$ . Este gás ( $N_2$ ) era utilizado para manter as amostras numa atmosfera inerte 10 minutos antes e 10 minutos depois de se procederem aos ensaios. O sistema foi organizado de uma maneira tal que a amostra fica disposta dentro do tubo que, por sua vez, é colocado

dentro do forno tubular. Por meio de conexões, injetam-se os gases de trabalho (mistura  $H_2/H_2S$  e  $N_2$ ) no interior do tubo a uma dada temperatura. A temperatura de estudo escolhida foi a de  $300^\circ C$ . A pressão parcial de  $H_2S$  utilizada foi de aproximadamente  $2 \times 10^{-3}$  atm. Para o tratamento do  $H_2S$  é utilizada uma solução de NaOH (0,1 molar). As Figura 4.3 a 4.6 apresentam o arranjo experimental utilizado na realização desta simulação.



Figura 4.3 - Casa de gases construída para a realização dos testes de sulfetação.



Figura 4.4 - Arranjo experimental para a sulfetação das amostras do aço ASTM A283-C.



Figura 4.5 - Reguladores de pressão da rede de gás (mistura  $H_2/H_2S$ ).



Figura 4.6 - Balança de precisão (4 casas) utilizada na medição de massa dos corpos em estudo.



Figura 4.7 - Adaptador em formato de Y utilizado para a injeção de  $N_2$  (mangueira branca) e  $H_2/H_2S$  (mangueira azul) no tubo de quartzo.

Antes de se realizarem os testes adotou-se o seguinte procedimento:

1. À temperatura ambiente, mediu-se a massa das amostras a serem analisadas.
2. Aqueceu-se o forno até uma temperatura de 300°C;
3. Acondicionamento das amostras no interior do tubo;
4. Purga com N<sub>2</sub> por 10 minutos;
5. Injeção da mistura 0, 2% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> no sistema;
6. Término após o tempo escolhido;
7. Purga com N<sub>2</sub> por 10 minutos (a 300°C);
8. Resfriamento “natural” da amostra dentro do forno tubular;
9. Retirada das amostras e medição do ganho massa;
10. Acondicionamento das amostras no dessecador.

Para cada tempo escolhido foram utilizados 3 amostras do aço ASTM A283-C para se melhorar a estatística dos resultados obtidos. Os tempos de exposição à mistura H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S foram de 5, 10, 20, 60 e 120 minutos. Em alguns trabalhos, onde se fez um estudo semelhante, os tempos utilizados foram bem maiores. Y. Nil *et al.* (Nil *et al.*, 1997) submeteram ligas de ferro contendo de 15 a 30% em peso de ytrio numa mistura de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S por 1500 minutos, e, Pillis e Ramanathan (Pillis e Ramanathan, 2002) submeteram ligas de Fe-20Cr e Fe-20Cr-0.7Y em atmosfera sulfetante por 480 minutos. Estes trabalhos indicam que para tempos baixos de sulfetação, como os utilizados neste trabalho, a curva de ganho de massa contra o tempo encontra-se na região mais inicial de uma parábola. Por outro lado, em nenhum destes trabalhos se estudou o processo de erosão-corrosão. Todos os trabalhos citados anteriormente referem-se a pesquisas relacionadas unicamente ao processo de corrosão. No entanto, o material em estudo no presente trabalho (aço ASTM-A 283-C) fica exposto a corrosão e a desgaste abrasivo no ambiente industrial. Como o desgaste abrasivo, devido ao atrito entre o xisto retornado e o metal, ao qual está submetido o aço na indústria é demasiadamente severo não existe tempo suficiente para o filme atingir uma espessura constante ou atingir patamares mais elevados na curva parabólica, ficando “confinado” em regiões como a indicada na *Figura 4.8*.

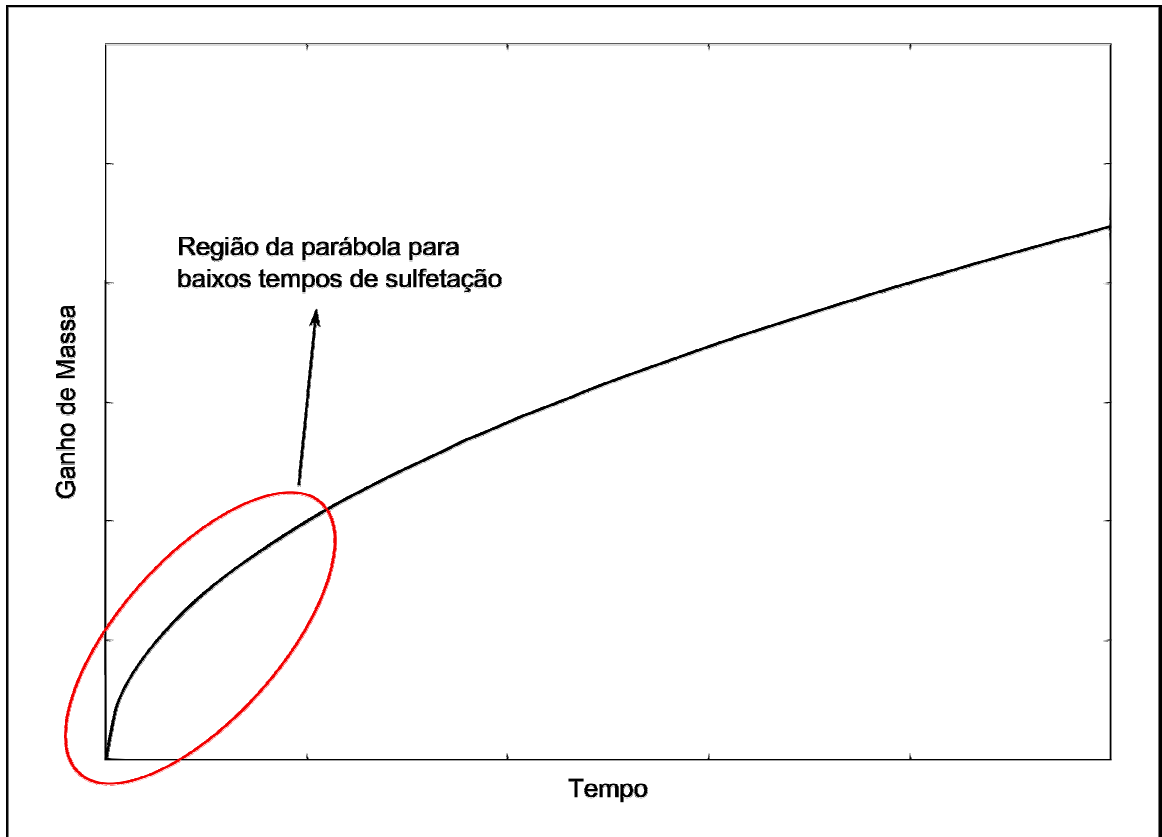


Figura 4.8 – Região inicial da curva de ganho de massa versus o tempo de sulfetação onde os estudos deste trabalho se concentraram.

Conforme discutido na seção 2.6 a função que descreve o crescimento parabólico é dada por  $w^2 = K_p t + C$ . Assim, o valor de  $K_p$  pode estabelecer um critério de seleção para materiais a serem empregados em ambientes sulfetantes. No caso, específico da ocorrência de sulfetação com desgaste abrasivo, como ocorre com a unidade SIX da Petrobrás, o material mais adequado será aquele que possuir uma constante de crescimento baixa ( $K_{p1}$ , Figura 4.9). A justificativa para isto é que materiais que apresentem rápido crescimento de filme ( $K_{p2}$ , Figura 4.9) utilizarão muito material do substrato metálico em um curto intervalo de tempo e, estando o material submetido constantemente a abrasão mecânica, a película logo será removida diminuindo drasticamente o tempo de vida da liga.



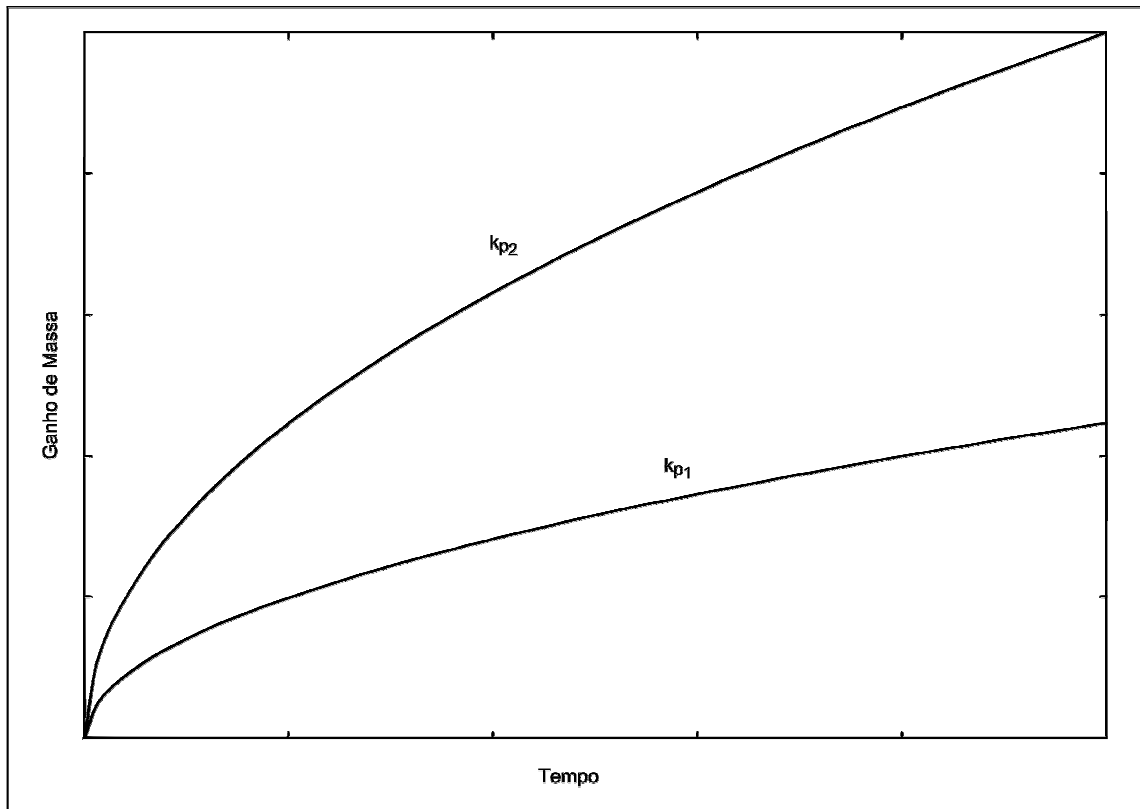


Figura 4.9 – Constantes de crescimento parabólicas para dois diferentes materiais.

## 4.4 ENSAIO DE TRIBOLOGIA

### 4.4.1 Medida do coeficiente de atrito

Os testes de atrito e desgaste foram realizados no Laboratório de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (DEMEC/UFPR) utilizando um tribômetro linear recíproco (Figura 4.10), com velocidade máxima de 1,0 cm/s, taxa de aquisição de dados de 100 Hz, temperatura de aproximadamente 22 °C, umidade relativa do ar em torno de 42%.



Figura 4.10 - Tribometro linear recíproco utilizado nos ensaios.

#### 4.4.2 Perfil Topográfico

Foram realizados ensaios de perfilometria nos riscos produzidos pelos testes de tribologia com o auxílio do nanoindentador conforme discutido na seção 2.11. Este teste complementou o ensaio de tribologia e permitiu a determinação da taxa de desgaste das amostras de aço carbono ASTM A283-C estudadas.

Neste trabalho foi utilizado o vértice da ponta Berkovich para percorrer uma determinada região da trilha de desgaste, com carga constante de  $30 \mu\text{N}$  sobre a superfície. Os três perfis realizados na região central da trilha de desgaste foram transversais a ela sendo: um na região central da trilha, um a  $100 \mu\text{m}$  acima e um a  $100 \mu\text{m}$  abaixo da região central, para a obtenção de um valor médio do perfil.

### 4.5 MEDIDA DA ESPESSURA DO FILME

#### 4.5.1 Perfilometria

Para a medida da espessura do filme de sulfeto foi utilizado o perfilômetro Dektak 3 da Veeco Instruments, com ponta de prova de  $12,5 \mu\text{m}$  de raio. O

procedimento consiste em riscar o filme com a ponta de um alfinete, afim de removê-lo, e fazer a ponta do perfilômetro percorrer 500 nm na direção transversal ao risco. Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R (superfície do filme) e o fundo do vale M, como é mostrado na Figura 4.11. Esse procedimento é realizado em diferentes regiões da amostra, para que se obtenha um valor médio da espessura do filme.

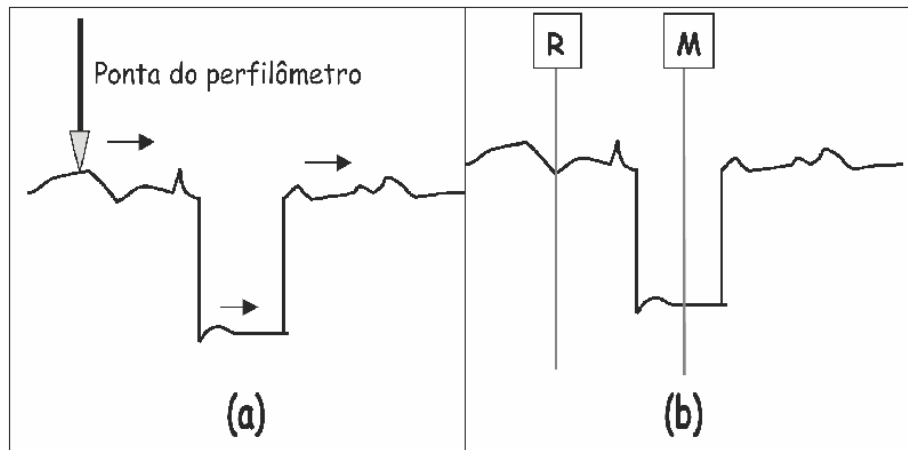


Figura 4.11 – Esquema de funcionamento de um perfilômetro.

#### 4.6 NANOINDENTAÇÃO

Os testes de nanoindentação foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas LABNANO do Departamento de Física (DEFIS) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O equipamento utilizado foi um nanoindenter XP, fabricado pela MTS Systems. A técnica e o equipamento são descritos na seção 2.8.

A Figura 4.12 é uma imagem de microscopia óptica da região onde foram efetuadas medidas em uma das amostras sulfetada. O procedimento adotado para a obtenção de cada medida de dureza e de módulo de elasticidade foi o seguinte:

1. Em cada amostra foram realizadas 9 indentações;
2. Em cada indentações foram realizados 8 carregamentos;

3. Os carregamentos adotados foram sucessivamente 0,78 mN, 1,56 mN, 3,12 mN, 6,25 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100mN.

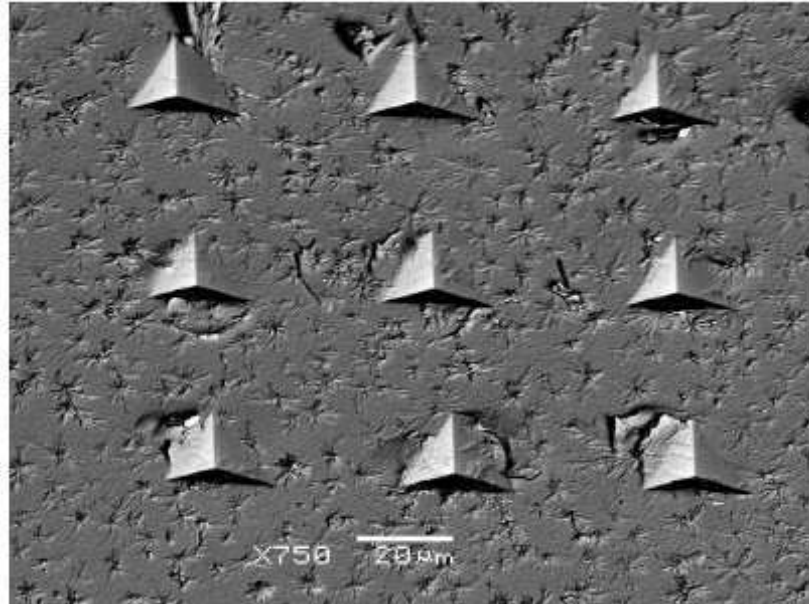


Figura 4.12 - Microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) das indenta es realizada na superfície da amostra de aço ASTM A283-C após processo de sulfeta o por 2 horas.

As 9 indenta es ficam distribuídas em uma matriz de 3x3 e separadas entre si por 50  $\mu\text{m}$ . Os carregamentos são realizados no mesmo ponto e partem de um valor inicial baixo que vai sendo aumentado em cada novo carregamento. O local escolhido para a realiza o do ensaio foi uma região com ouço rugosidade para diminuir o espalhamento nos resultados.

A dureza e o módulo de elasticidade são calculados através do método de Oliver e Pharr, considerando-se para o aço ASTM A283-C a razão de Poisson 0,3.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV e a análise por EDS (Figura 4.13) foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR. As amostras observadas no microscópio eletrônico foram as que passaram pelo processo de sulfeta o por 20, 60, e 120 minutos.

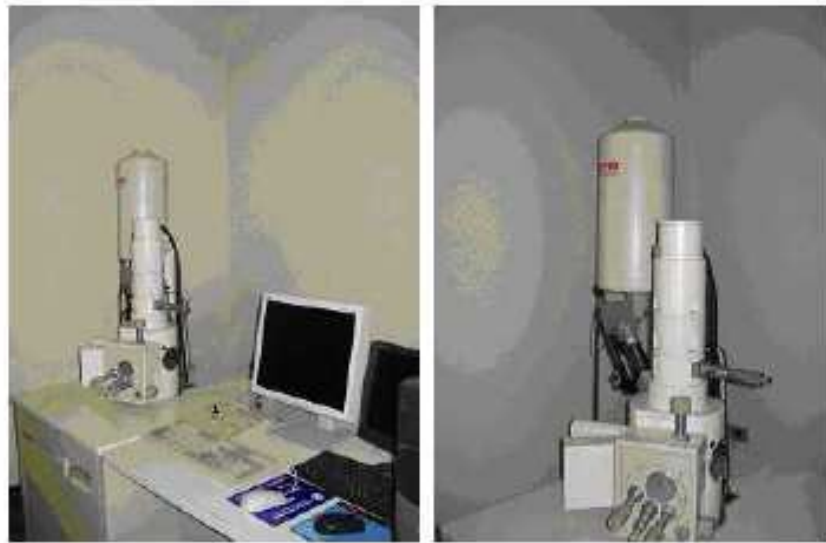


Figura 4.13 - Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM LV - 6360 - 300X

Esta técnica permitiu a observação de características das superfícies que não podem ser visualizadas no microscópio ótico, além de possibilitar uma análise química quantitativa da película passivante e do substrato metálico conforme será mostrado no próximo capítulo.

#### 4.8 Microscopia Ótica

O microscópio ótico utilizado pertence ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (LABNANO) da UFPR e sua faixa de ampliação é de até 1000 vezes. Este microscópio é o modelo BX51 da marca Olympus e possui uma câmera modelo PL-A662 da marca Media Cybernetics acoplada. As imagens adquiridas com este equipamento foram manipuladas com a utilização do software Image-Pro Express que é fornecido ao se adquirir o sistema.

Com esta técnica foi possível determinar o tamanho médio dos grãos das amostras em estudo e analisar o processo de recobrimento superficial destas pelo filme de sulfeto.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o estudo.

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

#### **5.1.1 Medida da Espessura do Filme**

Os resultados das medidas de perfilometria, realizadas conforme descrito na Seção 4.5.1, indicam que a superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação apresenta, em todos os tempos de exposição à mistura  $H_2/H_2S$ , uma deposição irregular e de forma aleatória de sulfeto de ferro. As superfícies deste material, nas condições de ensaio, apresentaram uma grande rugosidade e muitos buracos. De acordo com os resultados obtidos a espessura média do filme de sulfeto para o tempo de sulfetação de 120 minutos é de aproximadamente  $1,2 \mu m$ .

#### **5.1.2 Microscopia Ótica**

As figuras 5.1 e 5.2 são imagens de microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283-C para 20 e para 60 minutos de sulfetação respectivamente. Na figura 5.1 pode-se notar regiões não preenchidas pelo filme (regiões não rugosas) e regiões completamente tomadas pela película. A figura 5.2 apresenta uma superfície quase que totalmente coberta pelo filme.

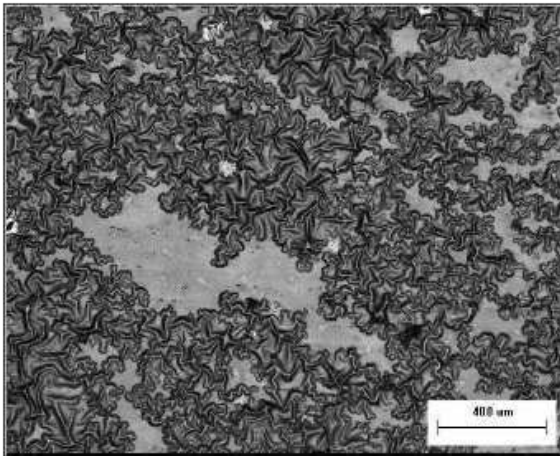


Figura 5.1 - Microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação por 20 minutos.

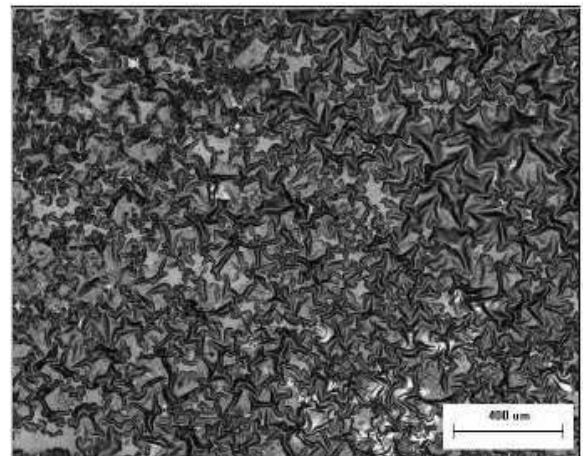


Figura 5.2 - Microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação por 60 minutos.

Estas informações visuais parecem indicar que 20 minutos não é um tempo suficiente para a total cobertura da superfície do material pelo filme de sulfeto de ferro, ao passo que num tempo igual ou superior a 60 minutos a superfície fica completamente coberta com o material.

A Figura 5.3 é uma imagem de microscopia ótica da superfície do aço ASTM A283- C após o processo de revelação do contorno de grão com a solução de nital conforme descrito na seção 4.2.1.

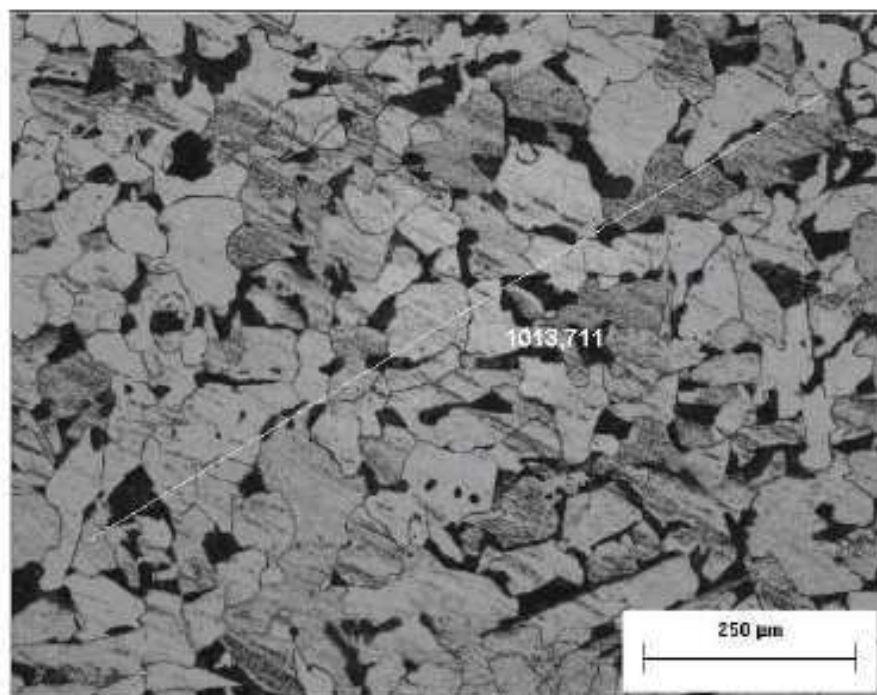


Figura 5.3 - Medida do tamanho do grão de amostra do aço carbono ASTM A283-C sem tratamento.

Foram realizadas um total de 80 medições como a que aparece na figura. O tamanho de grão (diâmetro) foi obtido dividindo-se o comprimento total da linha reta, que aparece na figura 5.3, pelo número de grãos cortados por ela. O resultado para o tamanho médio dos grãos foi de  $(67 \pm 9)$   $\mu\text{m}$  para as amostras sem tratamento e  $(72 \pm 8)$   $\mu\text{m}$  para a amostra sulfetada por 120 minutos. Conclui-se com isto que a exposição a temperatura de  $300^\circ\text{C}$  não causa alteração significativa no tamanho de grão do aço estudado.

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 5.4 e 5.5 são imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras sulfetadas por 60 e 120 minutos. As estruturas com ramificações que aparecem nas duas imagens são conhecidas pela literatura como estruturas dendríticas. De acordo com diversos trabalhos (OKAMOTO; KISHITAKE, 1975; LIN et al., 1997; PRATES; DAVIES, 1978; KRAFT; CHANG, 1998) citados por Melo (MELO et al., 2007) o crescimento dendrítico é a forma mais comum encontrada em materiais fundidos e o grau de refinamento das dendritas influencia, diretamente, as propriedades mecânicas, tribológicas e na resistência à corrosão.

A figura 5.5 apresenta uma das impressões de nanoindentação. A imagem demonstra o soerguimento de material devido ao teste. Este comportamento ocorreu tanto para a amostra sulfetada por 60 quanto para a sulfetada por 120 minutos. Este resultado parece indicar uma baixa aderência e fragilidade do filme formado por sobre o substrato. Esta última fica ressaltada pelas trincas observadas na imagem.



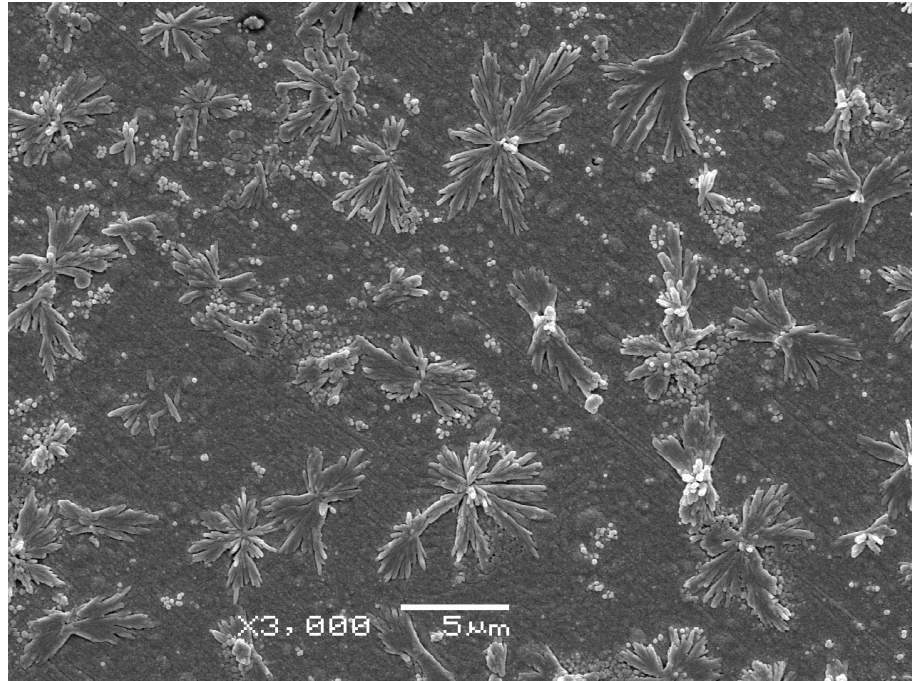


Figura 5.4 - Aparecimento da fase dendrítica na superfície do aço ASTM A283-C após o processo de sulfetação (Amostra sulfetada por 60 minutos).

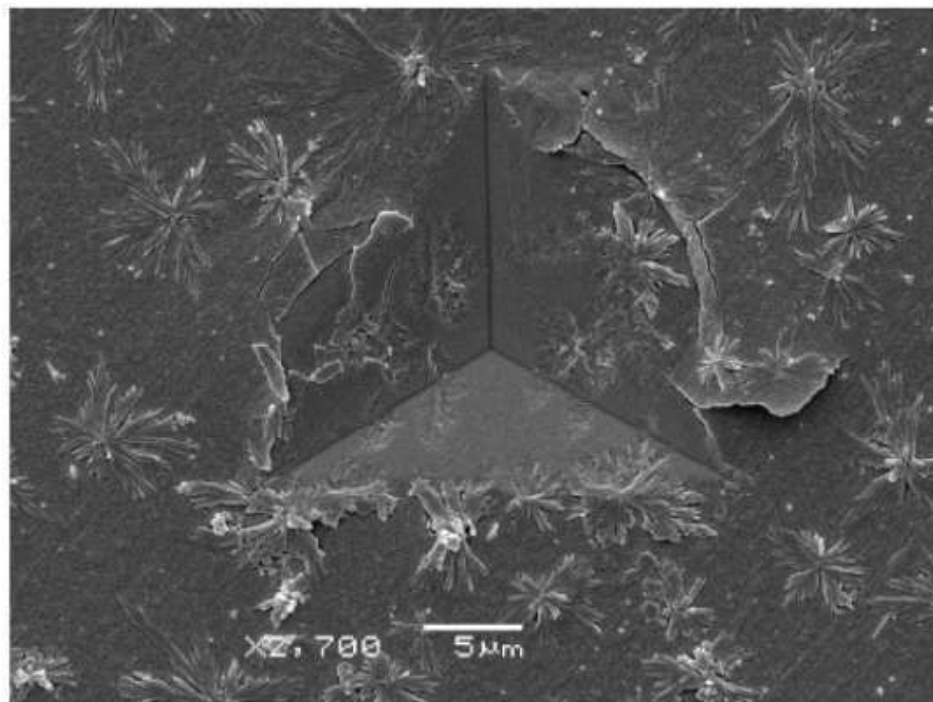


Figura 5.5 - Soerguimento de material superficial devido ao teste de nanoindentação (Amostra sulfetada por 120 minutos).

Uma observação que se pode fazer é com relação à espessura da camada de sulfeto. Comparando a espessura da camada trincada com a escala de 5 μm

verifica-se que esta deve estar na ordem de décimos de microns. Entretanto, as estruturas dendríticas podem apresentar espessura da ordem de microns, conforme observado no ensaio de perfilometria (item 5.1.1).

#### 5.1.4 EDS

A Figura 5.6 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da extremidade do sulco produzido pelo ensaio de tribologia. Nota-se na imagem que parte do material removido da superfície do aço ASTM A283-C com o teste ficou depositado na borda do sulco. Os pontos 1 e 2 que aparecem na figura foram os locais escolhidos para a realização da análise de EDS.

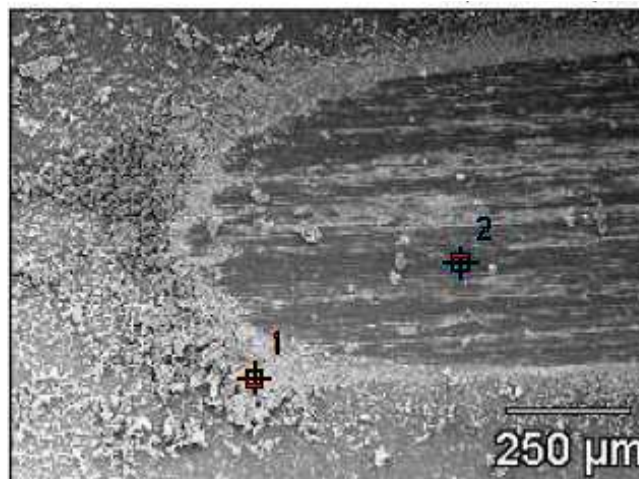


Figura 5.6 - Microscopia eletrônica dos dois pontos onde foi realizado a análise de EDS da superfície do aço ASTM A283-C após processo de sulfetação por 60 minutos.

As figuras 5.7 e 5.8 trazem o resultado gráfico dos ensaios.

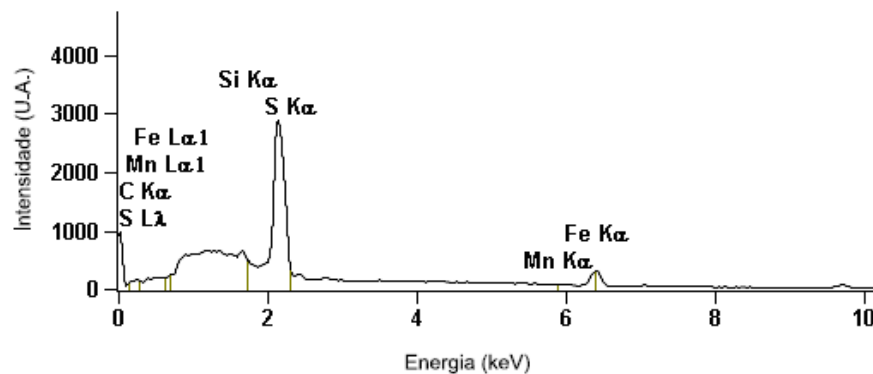


Figura 5.7 - Análise de EDS para o ponto 1 da figura 5.7 mostrando o espectro obtido.

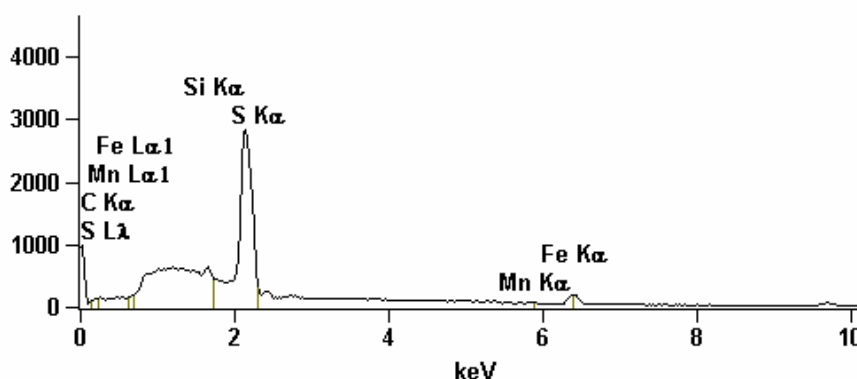


Figura 5.8 - Análise de EDS para o ponto 2 da figura 5.7 mostrando o espectro obtido.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos com este ensaio em porcentagem de peso.

Tabela 4: Resultado da análise de EDS para a amostra sulfetada por 120 minutos.

| Elemento | C     | Si   | S    | Mn   | Fe    |
|----------|-------|------|------|------|-------|
| Ponto 1  | 12,86 | 0,47 | 0,13 | 0    | 86,55 |
| Ponto 2  | 21,96 | 0    | 0    | 1,28 | 76,76 |

Os resultados apresentados na tabela 5.1 demonstram que no ponto 1, onde houve um depósito do filme, a porcentagem em peso de enxofre (S) apresentou um valor elevado quando comparado ao ponto 2, onde o resultado foi nulo. Este resultado já era esperado uma vez que o filme formado por sobre a superfície, nas condições do ensaio de sulfetação empregado, deveria ser composto por sulfeto de ferro (FeS), de acordo com a literatura (JOHN et al., 2004).

A Figura 5.9 é o resultado gráfico da análise de EDS realizada em uma das estruturas dendríticas formadas com o processo de sulfetação. O aparecimento da fase dendrítica já foi relatado na figura 5.5 e por isso o ponto de realização do teste não será mostrado. Além disso, a estrutura dendrítica escolhida para a realização do teste foi puramente aleatória uma vez que a superfície apresentava uma grande quantidade destas.

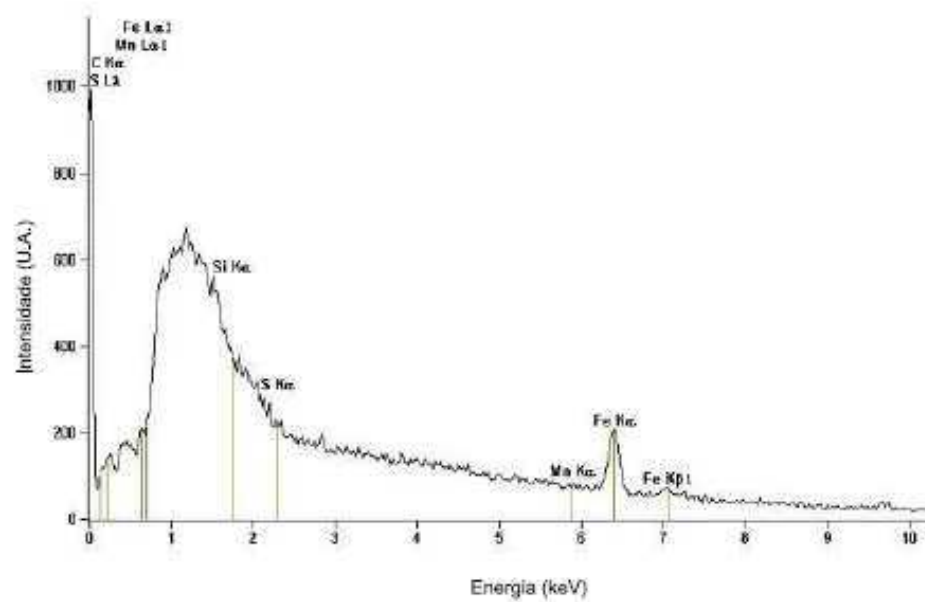


Figura 5.9 - Análise de EDS para a estrutura dendrítica formada na superfície do aço carbono ASTM283-C mostrando o espectro obtido.

A *Tabela 5* apresenta os resultados de EDS para a estrutura dendrítica em porcentagem de peso. O resultado para a porcentagem em peso de enxofre apresenta um pequeno aumento quando comparada ao ponto 1 da *Tabela 4* (material removido com o processo de sulfetação) o que indica que as estruturas dendríticas apresentam uma maior concentração deste elemento .

Tabela 5: Resultado da análise de EDS para uma das estruturas dendríticas formadas na amostra de aço carbono ASTM A283-C sulfetada por 120 minutos.

| Elemento | C     | Si | S    | Mn   | Fe    |
|----------|-------|----|------|------|-------|
| %Peso    | 13,28 | 0  | 0,22 | 2,94 | 83,57 |

## 5.2 CONSTANTE DE CRESCIMENTO

A tabela 5.3 apresenta resultados de ganho de massa para amostras do aço ASTM A283-C submetidas ao processo de sulfetação por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos. Ao confrontarmos os dados para o aumento de massa das amostras expostas a este ambiente por 60 e 120 minutos não se verifica uma diferença

sensível entre os resultados. Isto pode significar que o filme formado por sobre a superfície reduz significativamente o processo de sulfetação nas amostras em estudo, para tempos superiores a 60 minutos e nas condições empregadas. O erro da balança utilizada é de 0,00005.

Tabela 5.3: Ganho de massa para amostras do aço ASTM A283-C sulfeto por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos.

| Tempo (min) | Massa Inicial (g) | Massa Final (g) | Ganho de Massa (g) |
|-------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 5           | 19,2366           | 19,2366         | Não houve          |
|             | 14,2522           | 14,2523         | 0,0001             |
|             | 14,2336           | 14,2336         | Não houve          |
| 10          | 22,2269           | 22,2271         | 0,0002             |
|             | 20,6365           | 20,6368         | 0,0003             |
|             | 17,6655           | 17,6657         | 0,0002             |
| 20          | 16,9797           | 16,9804         | 0,0007             |
|             | 15,8981           | 15,8987         | 0,0006             |
|             | 16,5876           | 16,5887         | 0,0011             |
| 60          | 21,2881           | 21,2898         | 0,0017             |
|             | 17,2506           | 17,2519         | 0,0013             |
|             | 18,9632           | 18,9649         | 0,0017             |
| 120         | 20,4468           | 20,4484         | 0,0016             |
|             | 15,6329           | 15,6344         | 0,0015             |
|             | 22,1203           | 22,1220         | 0,0017             |

Os resultados apresentados na tabela 5.3 parecem indicar um comportamento parabólico (levando em consideração o discutido na seção 4.3) quando graficados no plano cartesiano conforme pode-se notar na Figura 5.10. Como apresentado na seção 2.9 este perfil era o esperado para o aço carbono.

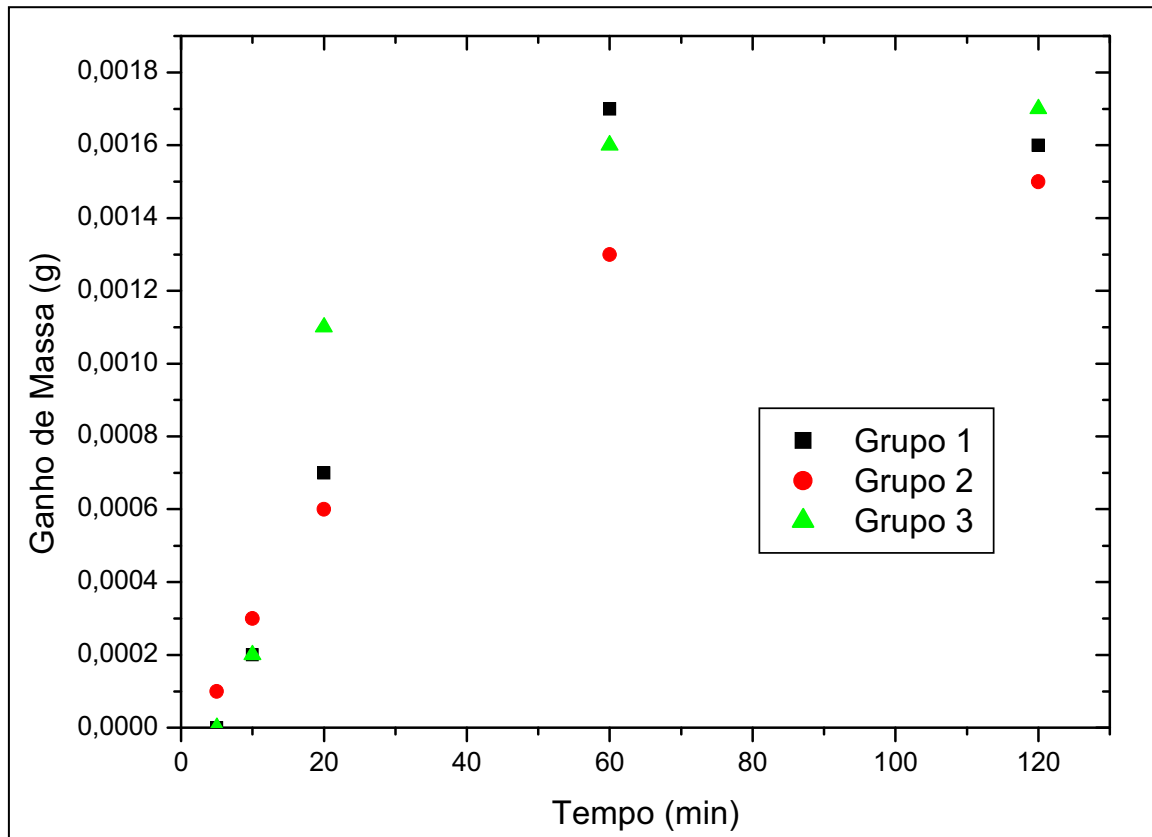


Figura 5.10 - Gráfico do ganho de massa em função do tempo para as amostras submetidas a sulfetação por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos.

Esta tendência parabólica fica ainda mais explícita ao se graficar o valor médio do ganho de massa pelo tempo de exposição ao ambiente sulfetante. É o que aparece na figura 5.11.

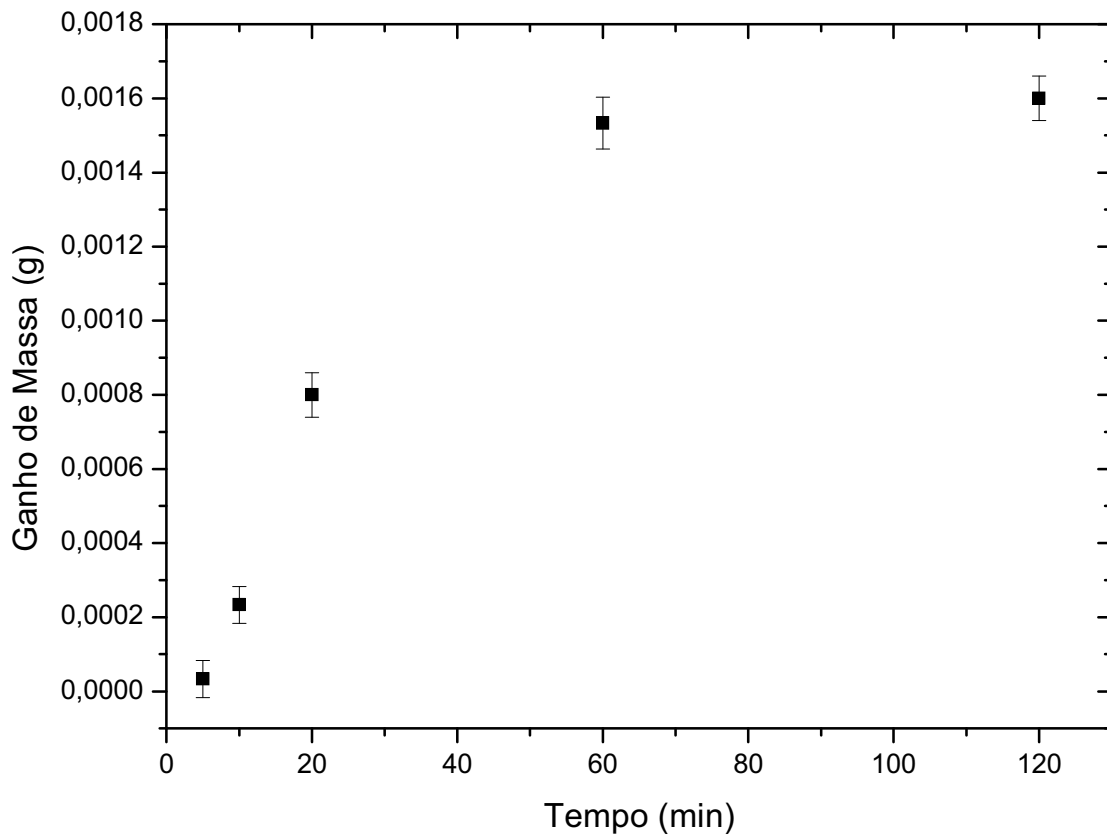


Figura 5.11 – Gráfico do valor médio do ganho de massa em função do tempo para as amostras sulfetadas por 5, 10, 20, 60 e 120 minutos.

Os dados apresentados na Tabela 6 levam em conta a área superficial de cada amostra utilizada no estudo. A área superficial média das amostras utilizadas neste trabalho foi de  $(22,80 \pm 3) \text{ cm}^2$ .

Tabela 6 – Ganho de massa médio em função do tempo de sulfetação levando-se em conta a área de exposição das amostras no ambiente sulfetante.

| Tempo Sulfetação (min) | Ganho de Massa Médio ( $10^{-6} \text{ g/cm}^2$ ) |
|------------------------|---|
| 5                      | 4,39  |
| 10                     | 10,97   |
| 20                     | 35,20   |
| 60                     | 68,72   |
| 120                    | 70,17   |

Os dados que aparecem na Tabela 7 foram dispostos num gráfico de ganho de massa médio por área em função do tempo de exposição ao ambiente  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados aparecem na Figura 5.12.

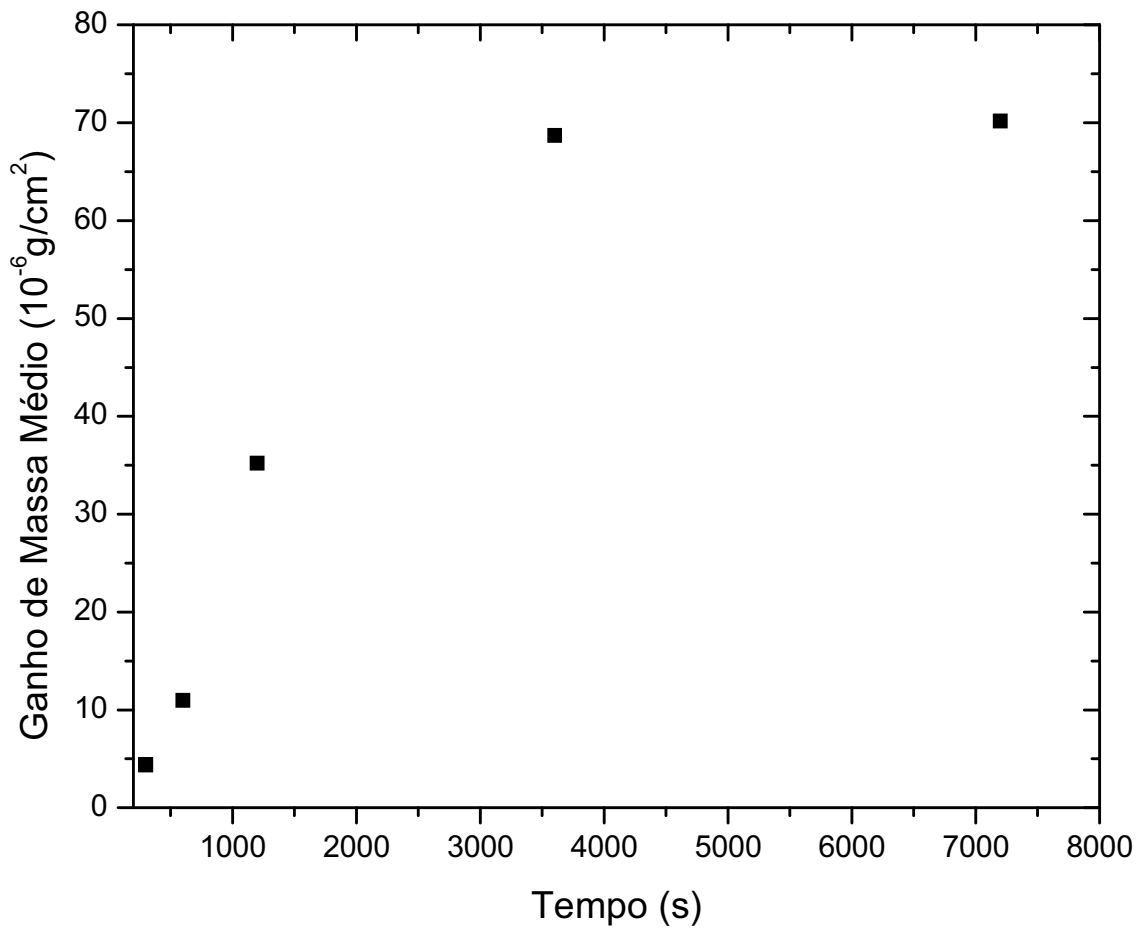


Figura 5.12 – Ganho de massa médio por área superficial em função do tempo de exposição ao H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

Conforme discutido na seção 2.7 a equação que representa o crescimento parabólico é dada por  $w^2 = K_p t + C$ . Desta forma é possível obter-se a constante de crescimento  $K_p$  mediante a linearização da região de crescimento de óxido do gráfico da *Figura 5.12*. O gráfico obtido com esta linearização aparece na *Figura 5.13* e o valor numérico obtido para  $K_p$  foi de  $1,47 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



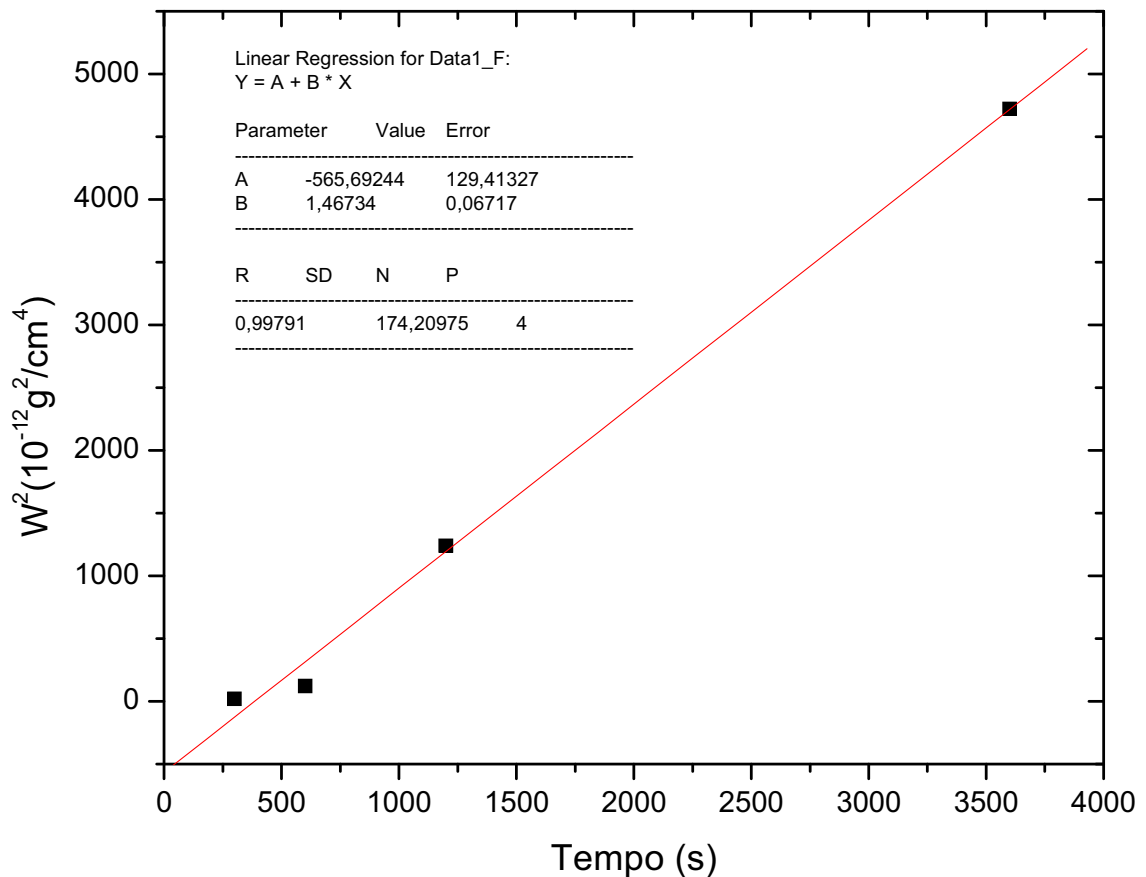


Figura 5.13 – Linearização do gráfico de ganho de massa contra o tempo.

A comparação entre valores de constante de crescimento de óxidos de diversos materiais é um parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a estabilidade destes diferentes materiais ao processo de sulfetação. Esta análise pode, portanto, ser utilizada como critério de seleção de materiais para aplicação em sistema sujeito a processos de erosão corrosão.

É possível também converter os dados de ganho de massa médio em dados de ganho de espessura médio mediante a equação da densidade ( $\rho = \Delta m/V = \Delta m/A \cdot l$ ) onde  $\rho$  é a densidade do sulfeto de ferro,  $\Delta m$  é o ganho de massa e  $l$  é a espessura do filme de sulfeto formado. Utilizando o valor de 4,84 g/cm<sup>3</sup> para a densidade do sulfeto de ferro a tabela 7 e o gráfico da Figura 5.12 se transformam, respectivamente, na Tabela 8 e na Figura 5.13.

Tabela 7 – Dados para a espessura média em função do tempo de sulfetação

| Tempo Sulfetação (min) | Espessura média ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------------------|-----------------------------------|
| 5                      | 0,009                             |
| 10                     | 0,020                             |
| 20                     | 0,073                             |
| 60                     | 0,142                             |
| 120                    | 0,145                             |

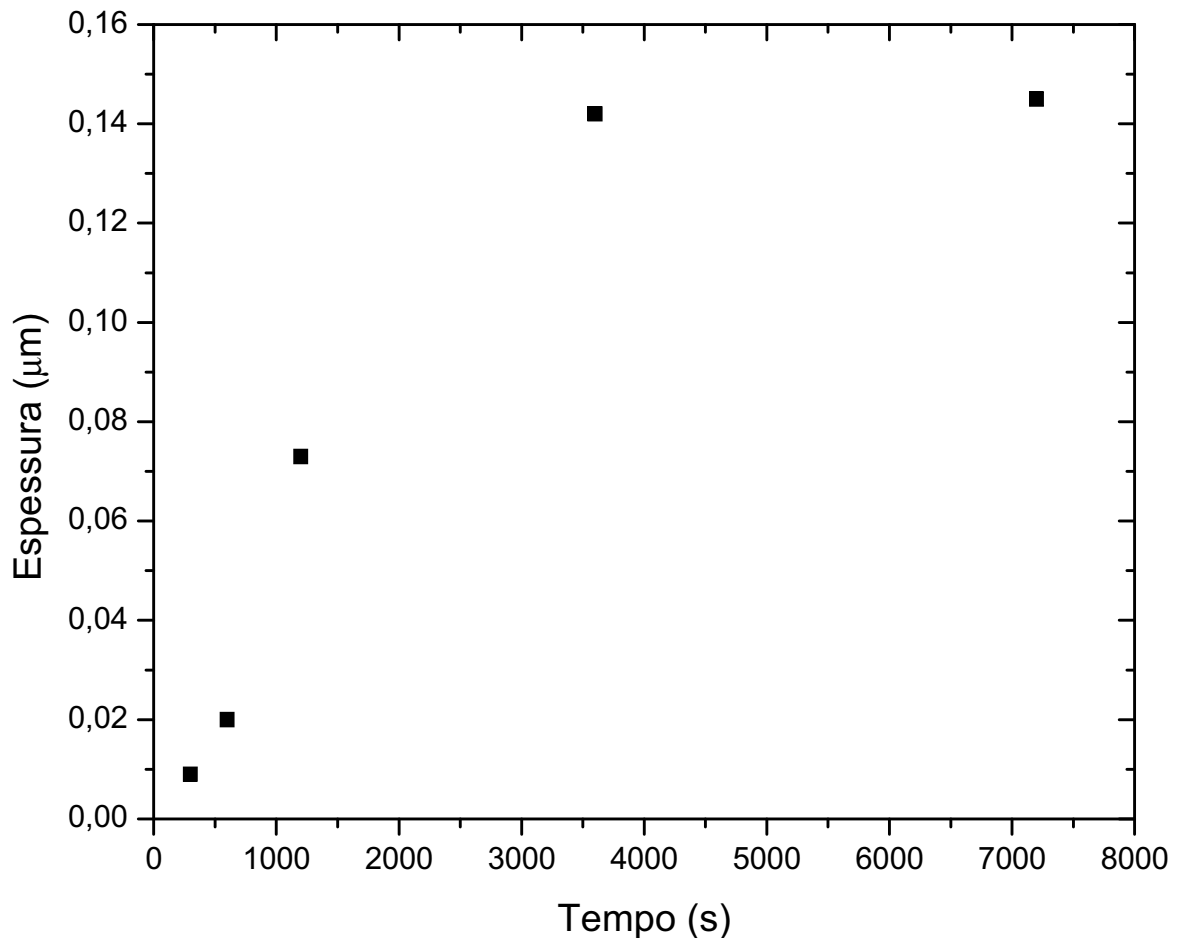


Figura 5.14 – Espessura média em função do tempo de exposição ao ambiente sulfetante.

A espessura de estabilidade obtida da camada de óxido, do material analisado em sulfetação, fica em torno de 0,14  $\mu\text{m}$ . Este valor de espessura leva em consideração a massa total de óxido formado. Conforme observado na Figura 5.4, há ocorrência de formação dendrítica que cria grande variação na espessura da camada de óxido.

A comparação entre valores de espessura de estabilidade de diversos materiais também pode ser considerado como um parâmetro para avaliar a estabilidade

destes diferentes materiais ao processo de sulfetação. Esta análise pode, portanto, ser utilizada como critério de seleção de materiais para aplicação em sistema sujeito a processos de erosão corrosão.

### 5.3 PERFILOMETRIA E TAXA DE DESGASTE

A *Figura 5.15* é uma imagem de microscopia ótica da região onde se realizou inicialmente o ensaio de tribologia e posteriormente o ensaio de perfilometria para a amostra que sofreu o processo de sulfetação. Os dados obtidos com a perfilometria foram graficados e fornecem um perfil do sulco como o que é ilustrado na *Figura 5.16*.

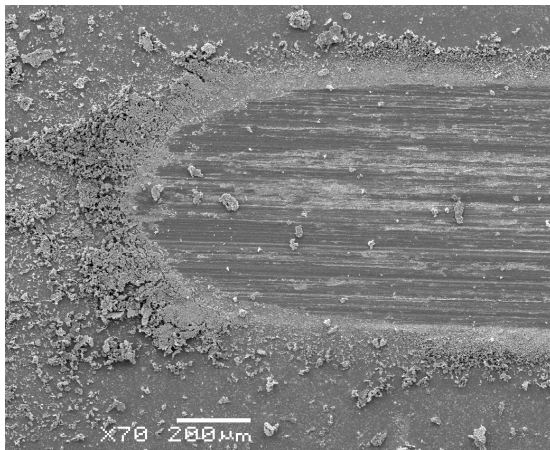


Figura 5.15 - Microscopia ótica do sulco deixado pelo teste de tribologia na superfície do aço carbono ASTM A283-C sulfetado.

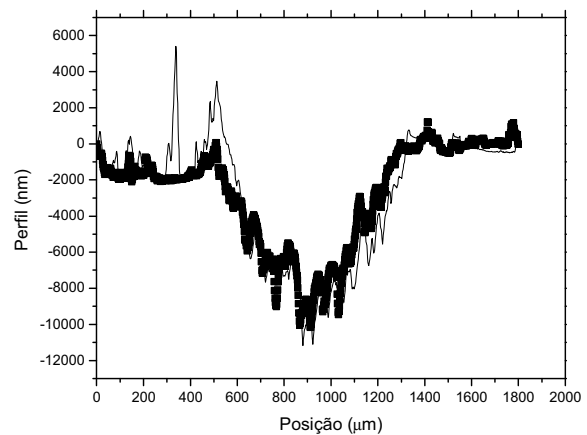


Figura 5.16 - Resultado gráfico para o teste de perfilometria da amostra sulfetada vista na Figura 5.15.

Observa-se que há uma queda no início da medida de perfil. Esta queda pode estar relacionada à espessura da camada de sulfeto formada sobre o aço que está na ordem de 1,5  $\mu\text{m}$ . Este valor está em acordo com o obtido nas medidas de perfilometria para as dendritas.

Gráficos parecidos com o que aparece na figura 5.16 foram levantados para todas as amostras sulfetadas. Com a utilização do programa gerador dos gráficos Gnuplot<sup>2</sup> pode calcular-se a área de secção de cada um dos sulcos. Este cálculo leva em consideração a presença de material removido e depositado nas bordas do sulco devido ao ensaio de tribologia. Este erro pode ser eliminado com a subtração das áreas referentes a materiais depositados (pequenos ombros nas extremidades

<sup>2</sup> Gnuplot é um programa Open Source de linha de comando que pode plotar gráficos de funções matemáticas e conjuntos de dados.

da curva da figura 5.16). Os valores obtidos para a área permitem o cálculo da taxa de desgaste para o material com a utilização de software específico do laboratório de Tribologia (TRIBOR) da UFPR.

A Figura 5.17 traz o resultado para a taxa de desgaste em função do tempo de sulfetação. Verifica-se que a taxa de desgaste aumenta com o tempo de sulfetação mesmo para amostra sulfetada por 120 minutos que apresentou aumento na dureza após os ensaios, como pode ser visto na

Figura 5.19. Como apresentado na equação 24, que diz que a taxa de desgaste (D) é inversamente proporcional a dureza, o resultado não está de acordo com o previsto, entretanto, os resultados de MEV (Figura 5.5) indicam um filme frágil e, ao que parece, pouco aderente, o que leva a crer que o aumento na taxa de desgaste para esta amostra pode estar relacionado a morfologia do filme (fragilidade, baixa aderência, possível formação em camadas). Outro ponto a se destacar é o fato da trilha de desgaste ser muito maior do que uma matriz de nanoindentação. Por este motivo, durante a realização do teste de desgaste, a trilha construída pelo tribômetro “atingiu” uma série de estruturas dendritas (grandes e pequenas), enquanto que na nanoindentação foi necessária a escolha de regiões pouco rugosas (com estruturas dendriticas pequenas ou inexistentes) para obtenção de medidas sem muito espalhamento, isto inviabiliza a utilização da equação 23 uma vez que não se pôde determinar a dureza de uma estrutura dendrítica de grande volume.

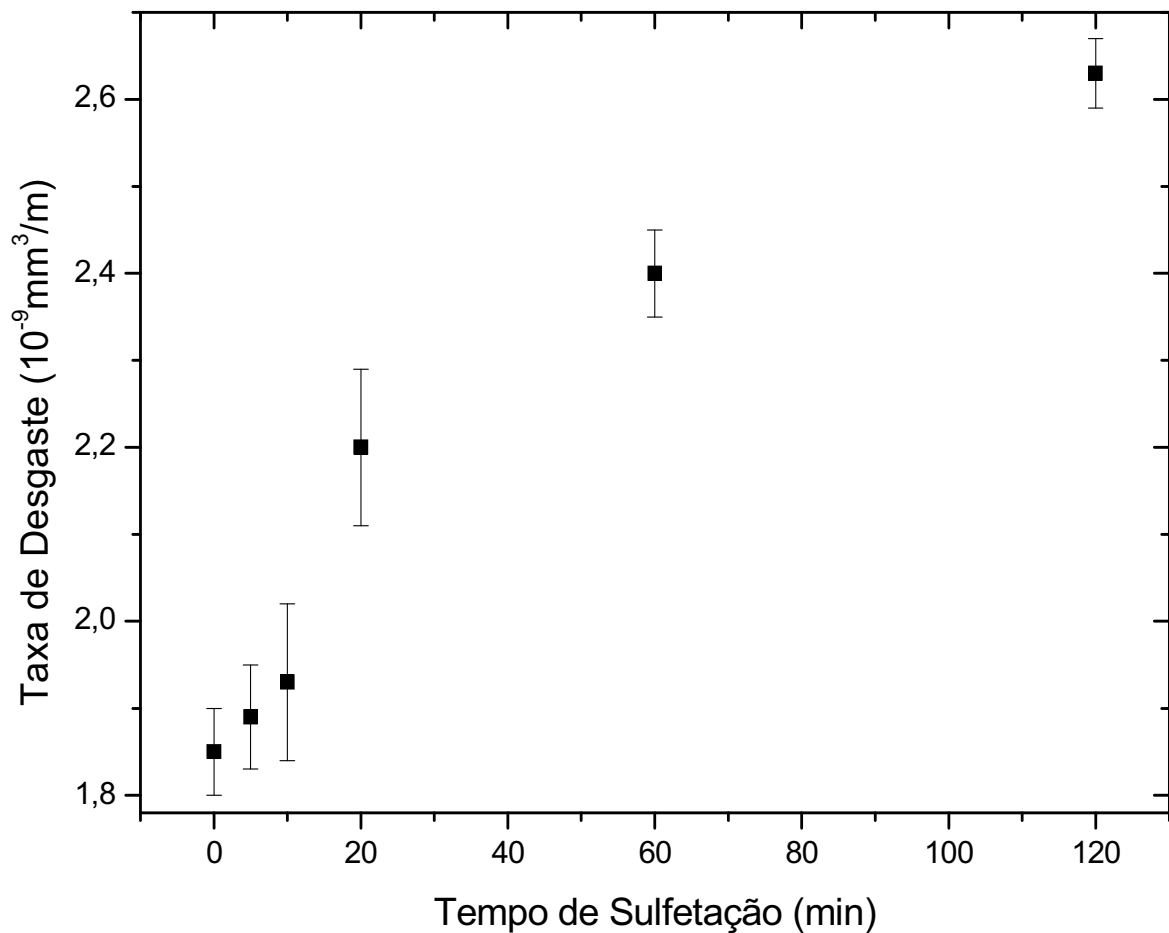


Figura 5.17 – Taxa de desgaste em função do tempo de sulfetação para o aço ASTM A283-C estudado.

#### 5.4 COEFICIENTE DE ATRITO

Os resultados gráficos para o coeficiente de atrito são apresentados na Figura 5.18. Conforme mostrado na figura os valores do coeficiente de atrito das amostras sulfetadas por 20, 60 e 120 minutos são muito parecidos, apresentado nos três casos valores ligeiramente superiores aos da amostra não sulfetada. O coeficiente de atrito também pode ser utilizado como fator para a seleção de material (embora não isoladamente) a ser utilizado em ambientes onde ocorram processos abrasivos uma vez que, de acordo com Stott (STOTT, 2002), o contato de escorregamento pode causar desgaste severo. Desta maneira um aumento nos valores do coeficiente de atrito pode representar maior taxa de desgaste uma vez que dificulta o deslizamento entre as superfícies em contato (xisto retortado e descarga da retorta). Outro ponto de destaque é que o filme passivante formado por

sobre o substrato metálico foi completamente removido no local em que se realizou o teste de tribologia. As imagens de microscopia eletrônica de varredura combinadas com a técnica de EDS foram empregadas para estudar esta peculiaridade.

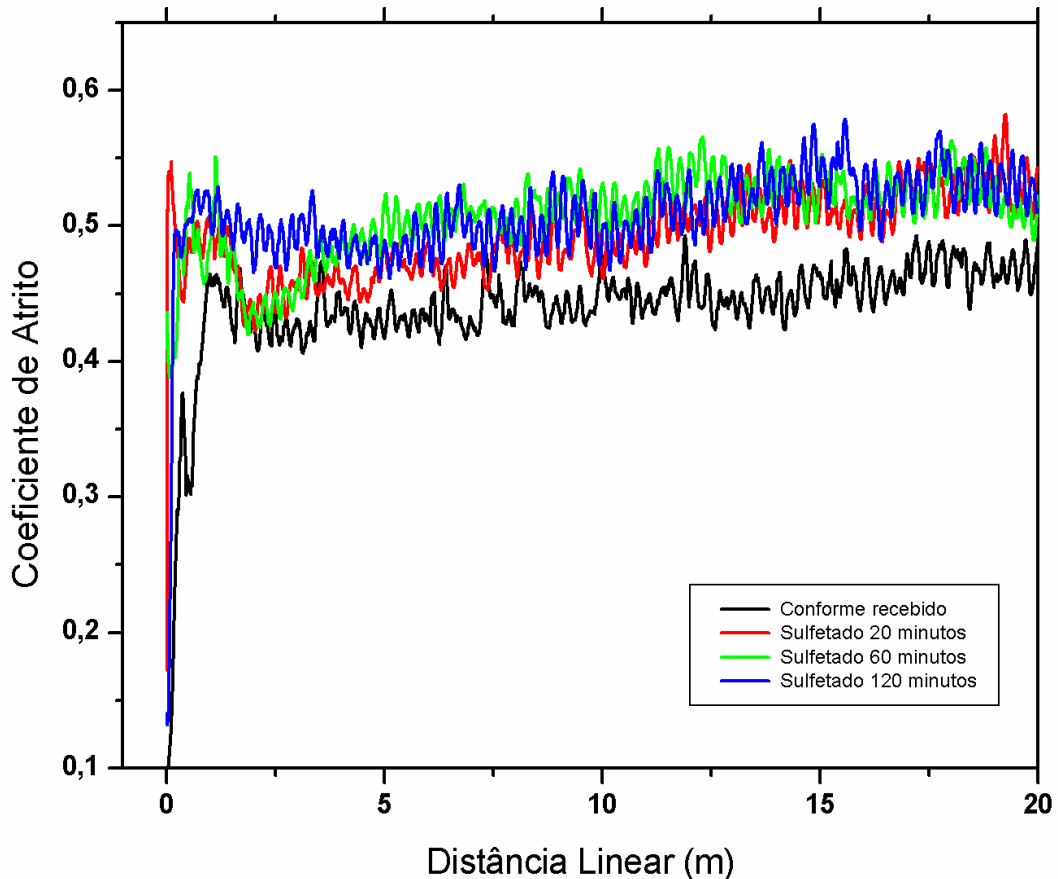


Figura 5.18 - Comparação entre os resultados para o coeficiente de atrito para as amostras sulfetadas e a não sulfetada do aço ASTM A283-C.

## 5.5 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade para amostra do aço carbono ASTM A283-C não sulfetada são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. Conforme pode-se notar na Figura 5.19 os valores de dureza para as regiões mais superficiais da amostra apresentam valores superiores aos do interior desta. Este aumento se deve ao processo de polimento mecânico pelo qual passaram as amostras. O módulo elástico, assim como a dureza, apresentou uma maior flutuação na região mais superficial (<250nm). Esta flutuação é atribuída a rugosidade

superficial dos corpos, sendo esta maior nos corpos sulfetados que na amostra sem tratamento.

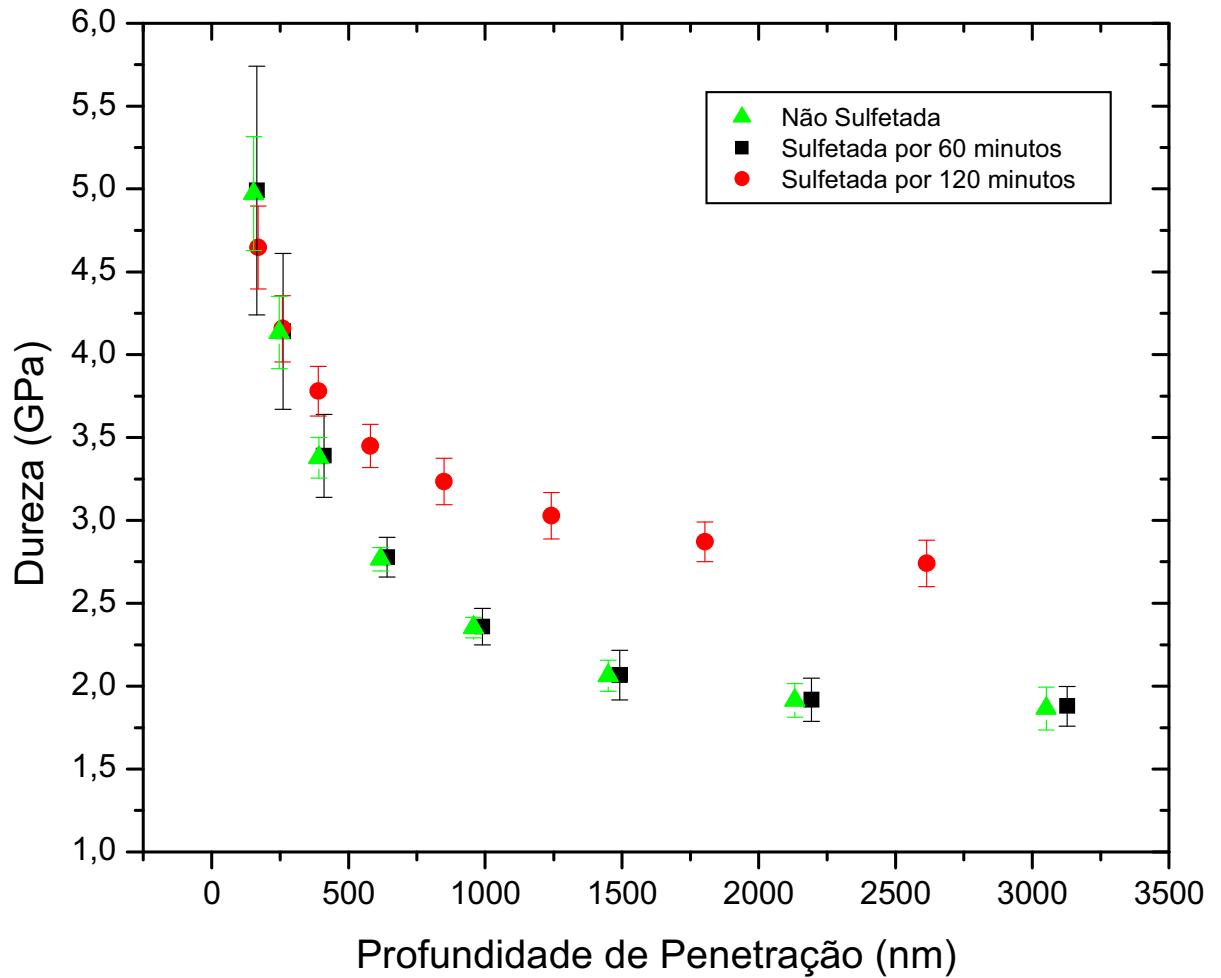


Figura 5.19 – Resultado do teste de dureza para as amostras sem tratamento, sulfetada por 60 e sulfetada por 120 minutos.

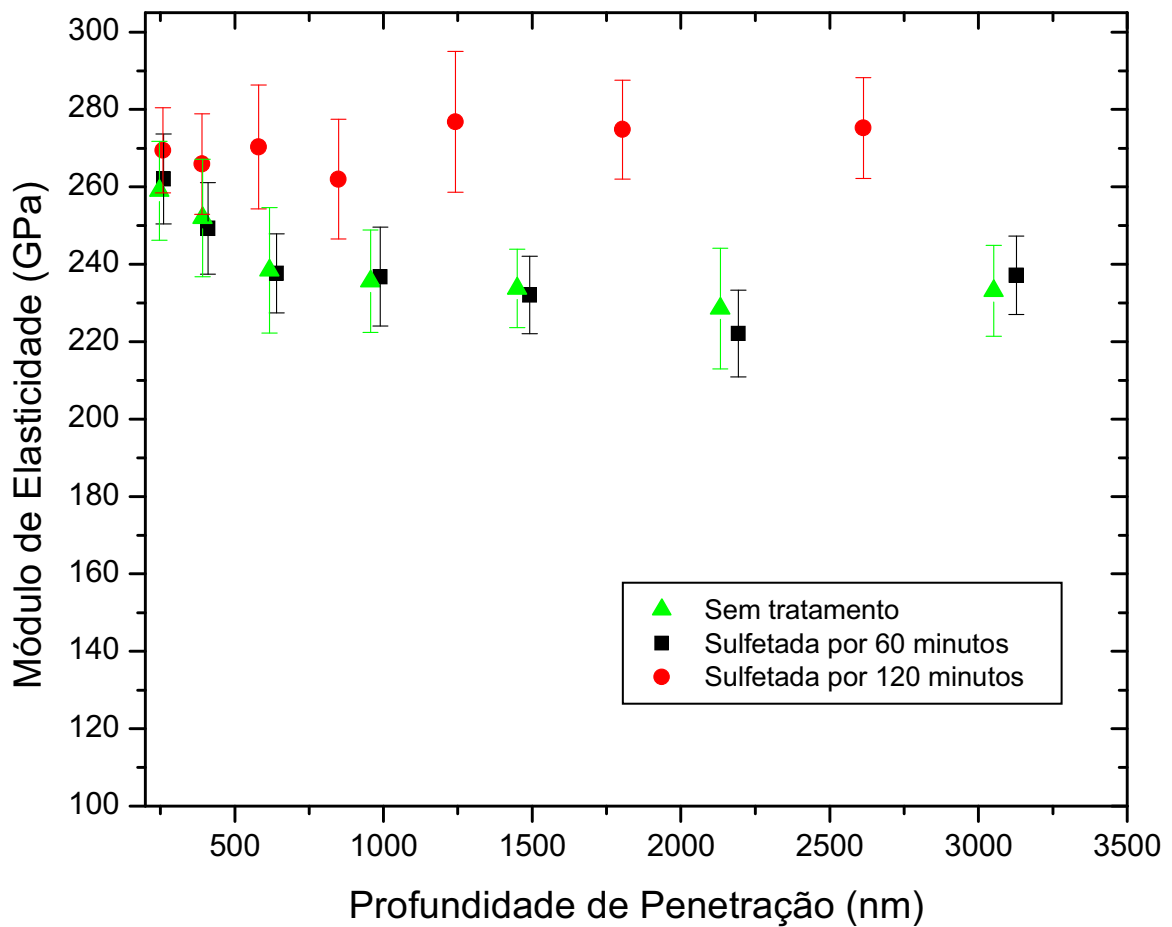


Figura 5.20 - Resultado do módulo de elasticidade para as amostras de aço ASTM A283-C sulfetadas por 60 e 120 minutos.

Como, no ambiente industrial, o material fica exposto a desgaste abrasivo provocado pelo xisto retornado este aumento na dureza (amostra sulfetada por 120 minutos) deve ser levado em consideração no processo de seleção de um novo material. Além disso, um aumento no módulo de elasticidade, conforme observado na Figura 5.20, mostra que o processo de sulfetação tornou a superfície do aço menos suscetível a deformação.



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o processo de sulfetação indicam que o crescimento da película passivante no material estudado (aço carbono ASTM A283-C) obedece a uma lei parabólica.

O valor obtido pela medida de perfilometria para a espessura da película de sulfeto para a amostra sulfetada por 120 min apresenta variação de 1,2  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$ .

Valores de espessura da camada de sulfeto também foram obtidos convertendo-se os dados de ganho de massa médio em dados de ganho de espessura médio mediante a equação da densidade ( $\rho = \Delta m/V = \Delta m/A \cdot l$ ). Os valores obtidos, entretanto, indicam uma espessura de estabilidade da camada de sulfeto em 0,14 $\mu\text{m}$ . Este valor, da ordem de dez vezes menor que o obtido por medidas de perfilometria, não leva em consideração as estruturas dendríticas e sim uma distribuição média da massa de sulfeto formada. De qualquer forma, a comparação entre valores de espessura de camada de estabilidade de sulfeto, obtidas pelo ganho de massa, pode ser utilizada como um critério de seleção de materiais submetidos a processos de erosão–corrosão.

A constante de crescimento do filme de sulfeto foi determinada mediante a equação  $w^2 = K_p t + C$ . O resultado obtido indica um valor de  $K_p = 1,47 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o material analisado. Este valor pode ser utilizado como critério de seleção de materiais submetidos a processos de erosão–corrosão.

O valor experimental para a taxa de desgaste das amostras não sulfetada e sulfetadas por 20, 60 e 120 minutos indicam um aumento com o tempo de sulfetação.

Os resultados experimentais para a dureza e módulo de elasticidade superficial das amostras revelam um aumento nos valores para a amostra sulfetada por 120 minutos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, S.T.; MARTINI, E.M.A.; MÜLLER, I.L. **An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth.** Corrosion Science, [s.l.], v. 43, p. 853-879, 2001.

BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. **Wet H<sub>2</sub>S and CN- corrosion control through on-site polysulfide generation.** NACE–BRAZIL CORROSION/99, p. 257-270. 1999a.

BERNER, R. A. **Tetragonal iron sulfide.** Science, v. 137, p. 669. 1962.

BHUSHAN, B. **Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films.** New York: CRC Press LLC, 1999.

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments.** New York: McGraw-Hill, 1991.

BRAI, A.; GARNERIN, P.; NIU, Y.; GESMUNDO, F.; CASTELLO, P.; YAN, R.; VIANI, F.; WU, W. **The sulfidation of Fe-15 WT%Y and Fe-30 WT%Y in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures at 600-800°C**, Corrosion Science, Volume 39, Nº 6, Junho 1997, pp. 1093-1108(16)

BRIAN, G. **Alloy degradation under oxidizing-sulfidizing conditions at elevated temperatures.** Materials Research, v. 7, n. 1, p. 61–69, Jan/Mar 2004.

CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** 4th. ed. USA: John Wiley & Sons, 1997.

CARDOSO, R. **Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio.** São Carlos, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** 5a. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1984.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns.** 1a. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1951.

DOERNER, M. F.; NIX, W. D. **A method for interpreting the data from dephensing indentation instruments.** Journal of Materials Research, v. 1, p. 601–609, 1986.

DUHIREL, Y. ; BEDEN, B. ; LEGER, J.-M. ; LAMY, C. **Passivation du cadmium en milieu basique: étude mecanistique par voltammetrie cyclique.** Electrochimica Acta, Great Britain, v. 37, n. 4, p. 665-671, 1992.

GAHR, K. **Microstructure and wear of materials.** New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1987.

GENTIL, V. **Corrosão**, 2<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1983.

GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. **Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel**, Electrochimica Acta, v. 51, p. 315-323, 2005.

GRABKE, H. J.; LOBNIG, R.; PAPAIACOVOU, P. **Selected Topics in High Temperature Chemistry: Defect Chemistry of Solids**, Johannesen and A.G. Andersen (Eds.), Elsevier, New York, p. 263-289 1989.

GRABKE, H. J. In: **Metallische und Nichtmetallische Werkstoffe und Ihre Verarbeitungsverfahren im Vergleich – Teil IV, Hochtemperaturverhalten**, VDI, Düsseldorf, p. 17, 1987.

HABAZAKI, H.; HON-YASHIKI, K.; ITO, K.; MITSUI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. **Sulfidation- and oxidation-resistant alloys prepared by sputter deposition**, Materials Science and Engineering: A, 267 (2), p.267-276. 1999.

HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; VINGSBO, O. **Abrasive wear.** in: Asm international handbook committee. ASM Handbook, USA, p. 176–183, 1992.

HOLMBERG, K.; HONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. **Tribology of thin coatings.** Ceramics International, v. 26, n. 1, p. 787–795, 2000.

HOU, P.; MACADAM, S.; NIU, Y.; STRINGER, J. **High temperature degradation by erosion-corrosion in bubbling fluidized bed combustors**, Materials Research, v. 7, n. 1, p. 71–80, Sep 2004.

HUSAIN, Z. **Protection of Pure Iron Against High-Temperature Oxidation Using Metaborate and Metasilicate Coatings**, Corrosion, abril, p. 290-293, 1993.

JOHN, R. C.; PELTON, A. D.; YOUNG, A. L.; THOMPSON, W. T.; WRIGHT, I. G.; BESMANN, T. M. **Assessing corrosion in oil refining and petrochemical processing**. Materials Research, v. 7, n. 1, p. 163–173, 2004.

KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**. Elsevier Applied Science. London, 1988.

KRAFT, T.; CHANG, Y. **Discussion of effect of dendrite arm coarsening on microsegregation**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 29, n. 9, p. 2447–2450, 1998.

KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B. **Metallurgical Chemistry**, Pergamon Press, Oxford, 1979.

LANG, F.; YU, Z.; GEDEVANISHVILI, S.; DEEVI, S. C.; HAYASHI, S.; NARITA, T. **Sulfidation behavior of Fe–40Al sheet in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S mixtures at high temperatures**, Intermetallics, Dezembro, p. 469–475, 2004.

LARSEN-BASSE, J. **Introduction to friction**. in: Asm international handbook committee. ASM Handbook, USA, p. 25–26, 1992.

LATONA, N.; FETHERSTON, P.; CHEN, A.; SRIDHARAN, K.; DODD R. A. **Wear-Corrosion Comparisons of Passivating vs Nonpassivating Alloys in Aerated 3.5% Aqueous Solutions of Sodium Chloride**, Corrosion Science, junho 2001, p. 884-888.

LEPIENSKI, C.; KURUMOTO, N.; ODO, G. **Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies** (Apostila). Curitiba, 1998.

LEPIENSKI, C.; PHARR, G.; BROTZEN, F. **Curso de Propriedades Nanomecânicas** (Apostila). Curitiba, 1998.

LIN, X.; HUANG, W.; FENG, J.; LI, T.; ZHOU, Y. **History-dependent selection of primary dendritic spacing during unidirectional solidification of al–4, 5%cu**

**alloy.** in: Proceedings of 4th decennial international conference on solidification processing. Sheffield, p. 413–416, 1997.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletronica de Varredura e Micro Análise (Apostila).** Laboratório de Caracterização Microestrutura e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, 97 p. 2006.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction,** ASM Handbook, 4<sup>a</sup> ed.: Corrosion, v. 13, 1992.

MELO, M. L. N. M.; PEREIRA, N.H.A.; PENHALBER, C.A.L.; LIMA C.R.P. **Análise dos modelos utilizados para a previsão dos parâmetros microestruturais obtidos durante a solidificação direcional do aço inoxidável austenítico AISI 304.** Rev. Esc. Minas, v. 60, n. 1, p. 135–140, 2007.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials.** New Jersey: Prentice Hall, 1999.

MILLER, R. F. *et al.* **Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units,** Corrosion, (Houston, TX: NACE), paper n. 525, 1994.

NASCIMENTO, F. C. **Nanoindentação em Superfícies de Ferro e Aço Endurecidas por Implantação de Nitrogênio e Pós Bombardeadas com Argônio** (Dissertação de Mestrado). Curitiba: UFPR, 1998.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. **Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminium, tin, and zinc base binary alloys.** Crystal Growth, v. 29, p. 137–143, 1975.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,** Materials Research, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, Jun 1992.

PERSSON, B. **Sliding Friction: Physical Principles and Applications,** New York: Springer, 2000.

PILLIS, M. F.; RAMANATHAN, L. V. **Microstructural characterization of reaction products on iron based alloys exposed to H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S atmospheres at high temperatures,** Materials Research, v. 5, n. 3, p. 349–355, 2002.

PRATES, M.; DAVIES, G. **Solidificação de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

RAMOS, M. A. **Metalurgia** (Apostila). 1a. ed. Curitiba: SEDES, 1994.

ROY, M. **Topical review: Elevated temperature erosive wear of metallic materials**, Journal of Physics D: Applied Physics, v. 39, n. 9, p. 714–723, Sep 2006.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook – Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. Gulf Publishing Company: Houston, 2000. p.369.

SCHÜTZE, M. **Protective Oxide Scales and Their Breakdown**. D. R. Holmes. Germany, 2001.

SHADLEY, J. R.; SHIRAZI, S. A.; DAYALAN, E.; ISMAIL, M.; RYBICKI E. F. **Erosion-corrosion of a carbon steel elbow in a carbon dioxide environment**, Corrosion, v. 52, n. 9, p. 714–723, Sep 1996.

SHAW, M. C. **The fundamental basis of the hardness test**. in: Westbrook, j. h.; conrad, h. (the science of hardness testing and its research applications), Metals Park, p. 1–15, 1973.

SHOESMITH, D.W.; TAYLOR, P.; BAILEY, M.G.; IKEDA, B. **The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C**. J. Electrochem. Soc , v. 127, n. 5, p. 1007- 1015. 1980.

SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A. **Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals**: a review. British Corrosion Journal, v. 10, n. 3, p. 136-143. 1975.

SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3a. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

STACK, M. M.; LEKATOS, S.; STOTT, F.H. **Erosion-corrosion regimes: number, nomenclature and justification?**, Tribology international, 1995, vol. 28, nº 7, p. 445-451.

STOTT, F.H., **High-temperature sliding wear of metals**, Tribology International, v. 35, p. 489-495, 2002.

SUNDARARAJAN, G. **The solid particle erosion of metallic at elevated temperatures, proceedings - corrosion-erosion-wear of materials at elevated temperatures**. Lawrence Berkeley Laboratory, Califórnia, p. 11–33, Sep 1990.

SWALES, G. L. **Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments**, (Eds), KIRMAN, I. et al., Metals Society, London, p. 45.

TULIO, P.C. **Crescimentos galvanostáticos transientes nos filmes de passivação: análise quantitativa e interpretação**. São Carlos, 2001. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

TYLCZAK, J.; OREGON, A. In: ASM International Handbook Committee – **Friction, lubrication and wear technology**. USA: ASM Handbook, 1992.

WEILER, W. **Are hardness values quantities or characteristics?** in: Westbrook, j. h.; conrad, h. (the science of hardness testing and its research applications. Metals Park, USA, p. 16–20, 1973.

WIKJORD, A. G.; RUMMERY, T. E.; DOERN, F. E.; OWEN, D.G.. **Corrosion and Depositon During the Exposure of Carbon Steel to Hydrogen Sulphide- Water Solutions**, Corrosion Science, v. 20 , p. 651-671, 1979.

WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D., **Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments**, Corrosion, v.50, n. 2 , p. 152-159. 1994.

WOULF, I. GRABKE, H. J. SCHMIDT, P., **Oxid. Metal.**, 29: 289, 1988.

YUREK, G. J. **Mechanisms of diffusion-controlled high-temperature oxidation of metals**. Marcel Dekker, p. 397–446, 1987.