



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão de Metais Duros
WC-NiMo, WC-NiCr e WC-Co

Autora: Nádia Alves Nery Balbino

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Itajubá

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão de Metais Duros
WC-NiMo, WC-NiCr e WC-Co

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências em Materiais para Engenharia.

Curso: Doutorado em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Metais

Autora: Nádia Alves Nery Balbino

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Itajubá

2021

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais pelo apoio incondicional durante toda minha trajetória acadêmica e profissional.

Agradecimentos

Aos meus pais, Vânia e Régis, pelo amor incondicional.

Ao meu querido companheiro, João Neto, pelo imprescindível apoio e companheirismo durante toda essa jornada.

À minha irmã, Vanessa, por toda cumplicidade e amizade

Às minhas avós, Tereza e Zoraida, por todo amor e dedicação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa pelos ensinamentos, paciência, e confiança.

Ao Prof. Dr. Danilo Roque Huanca pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas Lívio de Carvalho Valeriano e Flávio Matos, pela ajuda e motivação.

Aos servidores do Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI, por toda presteza.

À Unifei pelo ambiente colaborativo de trabalho e pela política de incentivo a qualificação.

“Educação não transforma o mundo.

Educação muda pessoas.

Pessoas transformam o mundo.”

Paulo Freire

RESUMO

Metal duro é um material compósito constituído por partículas de carbonetos duros embebidas em uma matriz metálica dúctil, chamada de fase ligante. Esses materiais apresentam uma excelente combinação de propriedades mecânicas e um amplo e potencial campo de aplicação. Atualmente os metais duros com ligante a base de cobalto (WC-Co) dominam o mercado devido as suas boas propriedades mecânicas. Entretanto, a substituição desse elemento tem sido motivada pela sua baixa resistência à corrosão, que inviabiliza a aplicação de metais duros WC-Co em ambientes agressivos. Além disso, o cobalto é um elemento escasso, de alto custo e tóxico. O níquel é o substituto mais promissor, porém, essa substituição resulta em um material com propriedades mecânicas e microestruturais inferiores. Assim, tem sido estudada a adição de elementos de liga, como molibdênio e cromo, com a finalidade de promover o endurecimento do níquel por solução sólida. O objetivo principal desse trabalho é o estudo comparativo da resistência a corrosão dos metais duros WC-NiMo e WC-NiCr em relação ao metal duro WC-Co, produzidos pela metalurgia do pó convencional. Os metais duros foram caracterizados, antes e após os ensaios corrosivos, por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). A microdureza foi medida pelo método de microdureza Vickers. O estudo de corrosão, em solução NaCl 3,5% em peso, se baseou nas técnicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e corrosão por imersão estática. Os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr apresentaram microestruturas semelhantes às dos metais duros WC-Co. Porém, foram observados poros e ilhas de ligante nas microestruturas, o que gera propriedades mecânicas inferiores, como a microdureza Vickers. Contudo, os ensaios de corrosão obtiveram resultados promissores, os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr apresentaram resistência a corrosão superior e maior capacidade de passivação do que o metal duro WC-Co. O metal duro WC-NiMo foi o material com o melhor desempenho, pois manteve boas propriedades mecânicas e apresentou o comportamento eletroquímico mais nobre entre os materiais estudados.

Palavras-chave: metal duro WC-Ni; resistência a corrosão; polarização potenciodinâmica linear; espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Cemented carbide is a composite material consisting of hard ceramic particles embedded in a ductile metal matrix, called the binder phase. These materials exhibit a unique combination of mechanical properties, having several engineering applications. Currently, cobalt is the binder that dominates the cemented carbide market due to better mechanical properties. However, due to the high cost, scarcity and the search for cemented carbides with greater corrosion resistance, an alternative binder phase has been researched. Nickel is an exciting and promising candidate but, the mechanical properties of WC-Ni cemented carbides are relatively inferior to those of WC-Co cemented carbides. Thus the addition of alloying elements, such as molybdenum and chromium, has been studied in order to promote the strengthening of the WC-Ni alloys by using solid solution techniques. The aim of this work is to evaluate the corrosion resistance of WC-NiMo, WC-NiCr and WC-Co cemented carbides, obtained by conventional powder metallurgy. The sintered sample was characterized, before and after corrosive tests, by the analysis in optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD). Microhardness was measured by the Vickers microhardness method. The corrosion resistance of the cemented carbides was investigated by open circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and static immersing corrosion test, in a 3.5 wt.% NaCl solution. The WC-Ni cemented carbides showed microstructures similar to those of conventional cemented carbides, WC-Co. However, pores and binder islands were observed in the microstructures, which leads to inferior mechanical properties, such as Vickers microhardness. The corrosion tests had promising results, the WC-NiMo e WC-NiCr cemented carbide showed superior corrosion resistance and higher passivation capacity than the WC-Co cemented carbide. The WC-NiMo cemented carbide was the material with the best performance, as it maintained good mechanical properties and presented the noblest corrosive behavior among the studied materials.

Keywords: *WC-Ni cemented carbides; corrosion resistance; potentiodynamic polarization; electrochemical impedance spectroscopy.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das etapas convencionais da fabricação pelo processo da metalurgia do pó.	8
Figura 2: Microestrutura característica dos metais duros.	10
Figura 3: Estrutura da dupla camada elétrica.	17
Figura 4: Esquema de medida de potencial padrão de um eletrodo Zn Zn ²⁺ (1M) com eletrodo de referência de hidrogênio.	19
Figura 5: Curvas de polarização anódica (<i>ia</i>) e catódica (<i>ic</i>) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos. <i>Ee</i> = potencial de equilíbrio, η_a = sobrepotencial anódico e η_c = sobrepotencial catódico.	22
Figura 6: Curvas de polarização anódica (<i>ia</i>) e catódica (<i>ic</i>) num diagrama monologarítmico. <i>Ee</i> = potencial de equilíbrio, <i>io</i> =densidade de corrente no equilíbrio, <i>ba</i> = inclinação de Tafel anódica e <i>bc</i> = inclinação de Tafel catódica.	23
Figura 7: Curva de polarização para um metal que sofre passivação.	24
Figura 8: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal/eletrólito. <i>Re</i> = Resistência elétrica do eletrólito, <i>Cdc</i> = Capacitância da dupla camada elétrica, <i>Rp</i> = Resistência a polarização.	27
Figura 9: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo genérico simples. “A” representa a região de altas frequências (100 a 70 kHz) e “B” representa a região de baixas frequências (10 – 3 a 10 – 4 Hz).	29
Figura 10: Diagramas de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo genérico simples. a) <i>log f x log Z</i> . “A” representa a região de altas frequências, “B” a região de frequências médias e “C” a região de baixas frequências. b) <i>log f x ϕ</i>	30
Figura 11: Formação de um esqueleto de WC após corrosão em meio ácido do metal duro WC-Co.	32
Figura 12: Ciclo de sinterização.	38
Figura 13: Célula eletroquímica inserida em uma Gaiola de Faraday com aterramento dos cabos.	41
Figura 14: Aparato experimental do teste de corrosão por imersão. (a) Frasco com uma amostra de metal duro imersa. (b) Ensaio de imersão.	44
Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-Co sem ataque químico. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.	45

Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-Co com ataque químico. (a) elétrons retro espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.....	46
Figura 17: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-NiMo sem ataque químico. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.	48
Figura 18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-NiMo com ataque químico. (a) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.....	48
Figura 19: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-NiCr sem ataque químico. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.	49
Figura 20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-NiCr com ataque químico. (a) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.....	50
Figura 21: Difrátogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr.	51
Figura 22: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-Co.	52
Figura 23: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiMo.....	53
Figura 24: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiCr.	53
Figura 25: Valor médio da microdureza Vickers, carga de 1 Kgf, obtidas para os metais duros WC-Co; WC NiMo; WC-NiCr e WC-10Ni.....	55
Figura 26: Variação do potencial em circuito aberto em função do tempo para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.	56
Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr. Solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.	58
Figura 28: Curva da polarização potenciodinâmica linear do metal duro WC-Co, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.....	60
Figura 29: Curva da polarização potenciodinâmica do metal duro WC-NiMo, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.	62
Figura 30: Curva da polarização potenciodinâmica do metal duro WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.	63

Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC NiCr em escala linear, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente	66
Figura 32: a) Diagrama de Nyquist para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. b) Zoom na região dos materiais WC-Co e WC-NiMo.	68
Figura 33: Diagrama de Bode para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. a) $\text{Log}(Z) \times \text{Log}(f)$. b) $\phi \times \text{Log}(f)$	68
Figura 34: a) Diagrama de Nyquist para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. b) Zoom na região dos materiais WC-Co e WC-NiMo. Ambos após remoção da capacitância parasita.	70
Figura 35: Diagrama de Bode para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. Após remoção da capacitância parasita. a) $\text{Log}(Z) \times \text{Log}(f)$ b) $\phi \times \text{Log}(f)$	73
Figura 36: Circuito equivalente utilizado na modelagem dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. a) WC-Co e WC-NiCr. b) WC-NiMo.	74
Figura 37: Perda de massa percentual (%) em função do tempo de imersão (dias), em solução NaCl 3,5%, para os metais duros WC-Co e WC NiMo.	79
Figura 38: Ganho de massa percentual (%) em função do tempo de imersão (dias), em solução NaCl 3,5%, para os metais duros WC-NiCr.	81
Figura 39: Aparato experimental do ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%, após 58 dias. (a) WC-Co, (b) WC-NiMo, (c) WC-NiCr.	82
Figura 40: Metais duros após 58 dias de ensaio de corrosão por imersão, em solução NaCl 3,5%.	83
Figura 41: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.	86
Figura 42: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.	86
Figura 43: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x. ...	88
Figura 44: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.	88

Figura 45: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.	90
Figura 46: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.	90
Figura 47: Difratoogramas de raios X dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%.	91
Figura 48: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.	93
Figura 49: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.	93
Figura 50: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico	27
Tabela 2: Composição em peso dos metais duros estudados	36
Tabela 3: Composições químicas dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em % em peso, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) antes dos ensaios de corrosão.....	54
Tabela 4: Valores do Potencial de circuito aberto (ECA), após estabilização por aproximadamente 4 horas para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.....	57
Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos, encontrados pelo método de extrapolação de Tafel: Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), densidade de corrente crítica (i_{crit}), densidade de corrente mínima na região passiva (i_{pass}), resistência a polarização(R_p) e as inclinações de Tafel (ba e bc)..	64
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, calculados pela simulação de circuitos equivalentes, dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em NaCl 3,5%.	77
Tabela 7: Composições químicas dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em % em peso, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ampere – Unidade de corrente elétrica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
atm	Atmosfera – unidade de pressão
Bar	Unidade de Pressão
b_a	Inclinação de Tafel anódica
b_c	Inclinação de Tafel catódica
C	Carbono
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cr_3C_2	Carboneto de cromo
Cu	Cobre
$CuSO_4$	Sulfato de cobre
DRX	Difração de Raios X
E	Potencial
e^-	Elétron
E_0	Potencial padrão
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
f	Frequência
Fe	Ferro
Fe_2O_3	hematita
$Fe_2O_3.nH_2O$	Ferrugem
g	Gramas
GPa	Gigapascal

H	Hidrogênio
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
Hg ₂ Cl ₂	Cloreto mercurioso
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ O	Água
HV	Unidade dureza Vickers
Hz	Hertz – Unidade de frequência
I	Corrente elétrica
i	Densidade de corrente elétrica
<i>i_{corr}</i>	Densidade de corrente de corrosão
<i>i_{crit}</i>	Densidade de corrente crítica
<i>i_{pass}</i>	Densidade de corrente passiva
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
j	Número complexo
K	Kelvin - Unidade de temperatura
KCl	Cloreto de potássio
Kgf	Quilograma – força
M	Molar
Me	Metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MO	Microscopia óptica
Mo	Molibdênio
Mo ₂ C	Carboneto de molibdênio
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
MPa	Megapascal
N	Newton – Unidade de força
NaCl	Cloreto de sódio
NbC	Carboneto de Nióbio
Ni	Níquel

Ni_2O_3	Trióxido de níquel
NiO	Óxido de níquel
NiSO_4	Sulfato de níquel
O	Oxigênio
PA	Para análise
Q_{EFC}	Elemento de fase constante
R_e	Resistência do eletrólito
R_{oxi}	Resistência da camada de óxido
R_p	Resistência a polarização
R_{poro}	Resistência dos poros
R_{tc}	Resistência a transferência de carga
Si	Silício
t	Tempo
TaC	Carboneto de tântalo
Ti	Titânio
TiC	Carboneto de titânio
Y_2O_3	Carboneto de ítrio
V	Volt
W	Impedância de Warburg
WC	Carboneto de tungstênio
WC-Co	Metal duro com a composição 90% WC-10%Co
WC-NiCr	Metal duro com a composição 90% WC-8%Ni-2% Cr_3C_2
WC-NiMo	Metal duro com a composição 90% WC-8%Ni-2% Mo_2C
WO_3	Trióxido de tungstênio
Z	Impedância
Zn	Zinco
%	Porcentagem
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
μ	Sobrepotencial
η	Fase frágil do metal duro, resultante de deficiência de carbono
ω	Velocidade angular
Ω	Ohm - Unidade de impedância

ϕ	Ângulo de fase
θ	Ângulo de contato
2θ	Ângulo de incidência (DRX)
λ	Comprimento de onda
μg	10^{-6} gramas
μm	Micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS	2
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1. <i>Objetivo geral</i>	3
1.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. BREVE HISTÓRICO	4
2.2. METAL DURO	4
2.2.1. <i>Cobalto</i>	5
2.2.2. <i>Níquel</i>	6
2.2.3. <i>Carboneto de molibdênio</i>	6
2.2.4. <i>Carboneto de cromo</i>	7
2.2.5. <i>Carboneto de tungstênio</i>	7
2.3. METALURGIA DO PÓ	8
2.3.1 <i>Sinterização</i>	10
2.4. CORROSÃO	12
2.4.1. <i>Tipos de corrosão</i>	14
2.4.2. <i>A importância do estudo da corrosão</i>	15
2.5. FUNDAMENTOS ELETROQUÍMICOS	15
2.5.1. <i>Dupla camada elétrica</i>	16
2.5.2. <i>Potencial de eletrodo</i>	18
2.5.3. <i>Pilhas eletroquímicas</i>	19
2.5.4. <i>Polarização</i>	21
2.5.5. <i>Passivação</i>	23
2.5.6. <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	25
2.6. CORROSÃO DE METAIS DUROS	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. SELEÇÃO DOS METAIS DUROS	36
3.2. MATERIAIS	36
3.3. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	37
3.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	38
3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	39
3.6. MICRODUREZA	39
3.7. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	40

3.7.1.	<i>Potencial de circuito aberto</i>	42
3.7.2.	<i>Polarização potenciodinâmica linear</i>	42
3.7.3.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	42
3.8.	ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO.....	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	45
4.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	50
4.3.	MICROANÁLISE POR EDS.....	51
4.4.	MICRODUREZA.....	54
4.5.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	56
4.5.1.	<i>Potencial de circuito aberto</i>	56
4.5.2.	<i>Polarização potenciodinâmica linear</i>	58
4.5.3.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	67
4.6.	ENSAIO DE IMERSÃO.....	79
4.7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O PROCESSO CORROSIVO NOS METAIS DUROS.....	83
4.8.	MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	85
4.9.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	91
4.10.	MICROANÁLISE POR EDS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	92
5.	CONCLUSÕES	96
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Metal duro é um material compósito constituído por partículas de cerâmicas duras, normalmente carboneto de tungstênio (WC), embebidas em uma matriz metálica que confere tenacidade ao material (FERNANDES; SENOS, 2011). Assim apresentam uma combinação de propriedades extraordinárias e um amplo e potencial campo de aplicação, sendo um dos materiais mais atraentes fabricados pela metalurgia do pó (PHUONG et al., 2016).

O WC pode ser combinado com outros materiais cerâmicos refratários, tais como carboneto de titânio (TiC), para aperfeiçoar suas propriedades mecânicas de acordo com a aplicação pretendida (WOOD; HERD; THAKARE, 2018). A matriz metálica, chamada de fase ligante, é geralmente formada pelo cobalto (Co), níquel (Ni), ferro (Fe) ou ainda uma associação destes elementos (LIU et al., 2006). Além disso, elementos de liga como cromo (Cr), Molibdênio (Mo), silício (Si) e alumínio (Al) são adicionados à fase ligante com o objetivo de aperfeiçoar propriedades do material, como resistência à corrosão, resistência à fratura, dureza, ou ainda para atuar como inibidor de crescimento de grãos durante o processo de sinterização (WOOD; HERD; THAKARE, 2018).

As propriedades únicas e excepcionais dos metais duros, como elevada dureza e boa resistência ao desgaste permitem que esses materiais sejam utilizados em muitas aplicações industriais, incluindo ferramentas de corte, matriz de compactação, brocas de perfuração de poços de óleo e gás e componentes resistentes ao desgaste (SHI et al., 2013). No entanto, além de uma combinação adequada de resistência e dureza, os metais duros utilizados nas indústrias químicas, de minério e de petróleo também devem apresentar boa resistência à corrosão (ALAR; ALAR; FABIJANIĆ, 2017; SHI et al., 2013).

Em diversos ramos industriais a corrosão é o principal responsável por danos e perdas em equipamentos. Estes danos aumentam consideravelmente o custo operacional de um equipamento provocando aumento na substituição e/ou recuperação de componentes. Em aplicações que exigem tempo de vida longo e com exposição a ambientes severos, as propriedades de corrosão dos metais têm uma grande influência nas propriedades e no desempenho geral do material (HUMAN; EXNER, 1997).

1.2. Motivações e Justificativas

Na produção de metais duros o Co é normalmente utilizado como a fase ligante, pois apresenta uma excelente molhabilidade em relação ao WC, o que gera um material com boas propriedades mecânicas (GUO et al., 2017). A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível. Porém, o Co é um elemento escasso, de elevado valor e possui baixa resistência à corrosão, o que restringe a utilização das ligas WC-Co em muitas aplicações (GUO et al., 2010).

Entre todas as fases ligantes já investigadas o Ni é o elemento mais promissor para substituir o Co, devido ao custo relativamente menor e ao melhor desempenho das ligas WC-Ni em aplicações que requerem resistência à corrosão em comparação com os metais duros convencionais, WC-Co (SHI et al., 2013). No entanto, as propriedades mecânicas das ligas WC-Ni são inferiores as das ligas WC-Co (CORREA; SANTOS; KLEIN, 2010; SANTOS, 1990). Para suprir essa deficiência, tem sido estudada a adição de elementos de liga, tais como Si, Al, Mo, Cr e Fe que, somados ao tungstênio e ao carbono, promovam o endurecimento do Ni por solução sólida e melhorem as propriedades mecânicas do metal duro resultante (CORREA; SANTOS; KLEIN, 2010).

De acordo com Sutthiruangwong e Mori (2003) a resistência à corrosão dos metais duros é fortemente dependente da composição do ligante. Segundo Alar, Alar e Fabijanic (2017), é bem conhecido que a utilização de Ni no lugar de Co pode melhorar a resistência à corrosão e que os carbonetos refratários, tais como os carbonetos de Mo e Cr, adicionados como inibidores de crescimento de grãos também podem influenciar positivamente na resistência à corrosão, porém a sua influência continua relativamente pouco pesquisada.

O Cr e o Mo são frequentemente adicionados à fase ligante dos metais duros, visando o aumento da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas. Porém, esses elementos são formadores de carbonetos, apresentando limitada solubilidade na fase ligante. Assim devem ser apenas um complemento e ter sua adição controlada (ALMOND; ROEBUCK, 1988; MEMARRASHIDI; PLUCKNETT, 2017).

Com base no que foi exposto foram escolhidas as ligas 90% WC-8% Ni-2% Mo₂C (WC-NiMo) e 90% WC-8% Ni-2% Cr₃C₂ (WC-NiCr), desenvolvidas no trabalho de Santos (1990), para o estudo do comportamento de corrosão. A liga 90% WC-10% Co (WC-Co) também será submetida a todos os ensaios para fins de comparação.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo geral

Avaliar a resistência a corrosão dos metais duros WC-NiMo e WC-NiCr, por meio de ensaios eletroquímicos e de imersão estática, e comparar com o metal duro convencional WC-Co.

1.3.2. Objetivos específicos

- Comparar todos os resultados obtidos para os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr com os resultados obtidos para o metal duro WC-Co;
- Avaliar a microestrutura e a microdureza;
- Compreender os possíveis mecanismos de passivação/pseudopassivação;
- Avaliar um circuito equivalente que represente o comportamento eletroquímico dos metais duros;
- Realizar a caracterização microestrutural, antes e após os ensaios corrosivos, a fim de compreender o mecanismo de corrosão;
- Avaliar um possível substituto para o Co na produção de metais duros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Breve Histórico

O WC foi descoberto na busca pela fabricação de diamantes sintéticos. Henri Moissan, em 1893, descobriu que a dureza do WC é comparável com a do diamante. Porém a fragilidade deste material limitou seu uso comercial (KIM, 2004).

A história do metal duro começa anos depois, após a Primeira Guerra Mundial, quando a busca por um material que pudesse substituir o diamante, com um custo menor, foi retomada. Karl Schröter, nos anos 1920, realizou pesquisas com o objetivo de reduzir a fragilidade do WC puro adicionando ferro ou Ni para aumentar a ductilidade do material sinterizado. Inicialmente, não funcionou. O trabalho quase foi abandonado, quando as adições de ferro e Ni foram substituídas pelo Co, desenvolvendo um material que atendeu as expectativas (ORTNER; ETTMAYER; KOLASKA, 2014).

Karl Schröter realizou contribuições significativas para o desenvolvimento de metais duros, desenvolvendo um processo de compactação e sinterização que é amplamente utilizado na produção da liga WC-Co. Muitos dos desenvolvimentos feitos posteriormente são modificações do processo de Schröter, envolvendo substituição de parte ou todo WC por outros carbonetos, como carboneto de titânio (TiC), carboneto de tântalo (TaC) e carboneto de nióbio (NbC) (KIM, 2004).

2.2. Metal Duro

Os metais duros pertencem a uma classe de materiais de elevada dureza e resistência ao desgaste, nos quais partículas de carbonetos duros são envolvidas por uma fase metálica, macia e dúctil denominada ligante (CHEN et al., 2015).

Ao variar a composição do metal duro, as propriedades do material final podem ser modificadas, permitindo a otimização dessas propriedades para uma aplicação específica, resultando em um material capaz de atender a muitas aplicações de engenharia (SANTOS; CORREA; KLEIN, 2010). Por exemplo, o aumento do teor da fase ligante levará a uma melhora da ductilidade do material e, conseqüentemente, da tenacidade à fratura, porém, em contrapartida a dureza é reduzida. Além das propriedades das fases e composição individuais, a microestrutura do material também desempenha um papel significativo na determinação das

propriedades finais do material. Por exemplo, a dureza diminui com o aumento do tamanho do grão e do livre caminho médio da fase ligante (WOOD; HERD; THAKARE, 2018).

A seleção de um ligante adequado para metais duros de WC, que apresente boa sinterabilidade, é um fator importante e tem sido estudado há décadas por muitos pesquisadores (GHASALI et al., 2018). As propriedades finais da fase ligante são obtidas pela formação de uma solução sólida, a partir do metal básico adicionado, dos carbonetos presentes, do teor de carbono e das condições de produção. Assim, não se pode esperar que o ligante se comporte como o metal inicialmente inserido na mistura, devendo-se estar atento para prever e avaliar a influência de cada elemento no estabelecimento das propriedades finais da fase ligante e, por consequência, do metal duro (SANTOS, 1990). Além disso, existem outros parâmetros que afetam as propriedades finais desses materiais, como condição de mistura, tamanho inicial das partículas, processo de sinterização etc (GHASALI et al., 2018).

Os metais duros são utilizados em uma gama de aplicações, como corte de metal, mineração, construção, perfuração de rochas, moldagem de metais, componentes estruturais e peças de desgaste. Esses materiais são frequentemente expostos a vários ambientes corrosivos, como ácido, sal e temperatura elevada, o que provoca a degradação de propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste, e por consequência a diminuição da vida útil do material. Sendo assim, a busca da compreensão dos mecanismos de corrosão e do aumento da resistência a corrosão são de extrema importância (CHEN et al., 2015).

2.2.1. Cobalto

O Co é o elemento mais empregado para constituir a fase ligante dos metais duros devido à boa molhabilidade do Co durante a sinterização via fase líquida. Essa molhabilidade garante uma excelente combinação de propriedades mecânicas ao material, superiores aos outros metais duros. Apesar disso, o Co é um elemento raro e de alto valor, além de apresentar baixa resistência à corrosão, o que inviabiliza aplicações em ambientes agressivos, assim a substituição parcial ou total do ligante Co tem sido motivo de interesse há décadas (SANDOVAL et al., 2019).

Essa busca pela substituição do Co foi impulsionada, recentemente, devido à sua classificação como matéria-prima crítica pela União Européia e como substância perigosa para a saúde humana (pó de Co e pó de WC-Co) (GRIES; PRAKASH, 2007; GRILLI et al., 2017).

2.2.2. Níquel

O Ni tem sido utilizado e validado como ligante alternativo ao Co, melhorando a resistência à corrosão (SANDOVAL et al., 2019). Esse elemento apresenta estrutura e propriedades mecânicas comparáveis às do Co, além de ser um elemento abundante e possuir um valor de mercado relativamente mais baixo (GUO et al., 2010). Além disso, o níquel é mais dúctil que o cobalto, o que leva a uma melhoria da tenacidade à fratura do metal duro (PHUONG et al., 2016).

Contudo, o Ni dissolve quantidades menores de tungstênio e carbono do que o Co durante a sinterização e a molhabilidade das partículas de WC pelo Ni não é tão eficaz quanto à do Co, assim a densificação fica comprometida e ocorre um sacrifício nas propriedades mecânicas do metal duro, como dureza e conseqüentemente, resistência ao desgaste. Com o objetivo de melhorar essas propriedades mecânicas, tem sido estudada a adição de elementos que apresentem solubilidade no Ni, e assim, promovam o endurecimento por formação de solução sólida (CORREA; SANTOS; KLEIN, 2010; GUO et al., 2010) .

2.2.3. Carboneto de molibdênio

O carboneto de Molibdênio (Mo_2C) apresenta grande aplicabilidade, proporcionando boa resistência à corrosão. A adição de Mo_2C ou Mo pode refinar a microestrutura e melhorar a molhabilidade entre WC e a fase ligante devido à formação de uma fase rica em Mo, o que pode influenciar positivamente nas propriedades mecânicas e no comportamento de corrosão dos metais duros. Em ambiente corrosivo, verificou-se que as adições de Mo podem suprimir a corrosão por pite e melhorar o comportamento de passivação de aço inoxidável e liga amorfa (ZHANG; LIN; HE, 2013).

Guo et al. (2008) estudou a adição de Mo_2C no metal duro WC-TiC-Ni verificando que essas adições foram capazes de melhorar a molhabilidade da fase ligante, refinar os grãos de WC e aumentar a dureza e a resistência a ruptura transversal do material, devido a formação da solução sólida W- Mo-C.

Lin et al. (2012) verificou que as adições de 1% em peso de Mo podem melhorar significativamente as propriedades dos metais duros WC-TiC-Ni, especialmente a resistência à abrasão, que é ainda melhor do que a das ligas de WC-Co comumente utilizadas.

Segundo Guo et al. (2017) a adição de Mo refinou os grãos de WC e aumentou a dureza da liga WC-Co que atingiu um valor ótimo com a adição de 1% de Mo. Além disso, com a

adição de Mo a resistência a corrosão aumentou significativamente em solução ácida (0,1 M de HCl) e básica (0,1M NaCl).

2.2.4. Carboneto de cromo

O carboneto de cromo (Cr_3C_2) é normalmente adicionado ao metal duro como inibidor de crescimento de grãos e, mais recentemente, começou a ser utilizado em peças sujeitas ao desgaste e com aplicações em ambientes severos com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão. Isso se deve a formação de uma camada passiva de óxido Cr_2O_3 , que sendo estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão, num mecanismo similar ao encontrado nos aços inoxidáveis. Além disso, a adição de Cr na fase ligante proporciona endurecimento por solução sólida e uma melhoria acentuada da resistência à abrasão (FERNANDES; SENOS, 2011; PENRICE, 1987).

Shi et al. (2013) analisou a adição de Cr_3C_2 e Cr em metais duros WC-9Ni-2Cr encontrando resultados promissores em testes de resistência a corrosão por imersão.

Wentzel e Allen (1995) estudaram a influência da adição de Cr na resistência à corrosão de metais duros com ligantes à base de Ni, em solução de ácido sulfúrico 1 molar, concluindo que a adição de Cr na fase ligante levou a um aumento na resistência a corrosão dos metais duros.

2.2.5. Carboneto de tungstênio

O WC é o carboneto mais utilizado na produção de metais duros, pois apresenta boas propriedades, tais como elevada temperatura de fusão (2800°C), elevado módulo de elasticidade (696 GPa), elevado tenacidade a fratura ($28 \text{ MPa m}^{1/2}$), baixo coeficiente de expansão térmica ($5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e elevada dureza (22 GPa) (LIN, 2005; SANTOS, 1990). A China é a maior produtora desse minério e representa aproximadamente 82% da produção global de tungstênio (GRIES; PRAKASH, 2007).

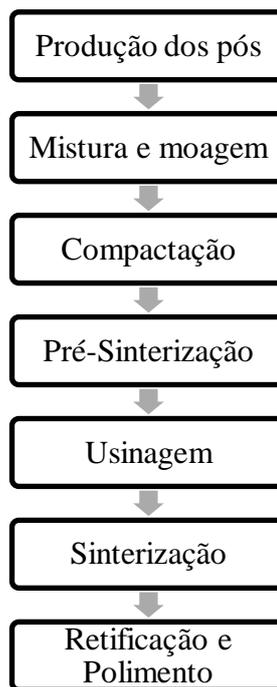
O tamanho de grão do WC é uma importante característica para a produção de metais duros. Segundo Lin (2005) novos estudos têm mostrado que os metais duros produzidos a partir de partículas finas de WC apresentam propriedades mecânicas superiores, pois ocorre um aumento na dureza ao mesmo tempo que mantém a ductilidade e a plasticidade do material. Além disso, os grãos de carbonetos de tungstênio que apresentam crescimento

excessivo permitem a concentração de tensão, tornando mais fácil o início de uma trinca (MARTINS, 2010).

2.3. Metalurgia do Pó

Os metais duros são produzidos pela metalurgia do pó, que consiste na mistura e moagem, compactação e sinterização dos pós de WC e da fase ligante (CHANG; CHEN, 2014). O resultado é um produto com a forma desejada, bom acabamento de superfície, composição química e propriedades mecânicas controladas (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007). O fluxograma apresentado na Figura 1 mostra a sequência de etapas convencionais da fabricação pelo processo da metalurgia do pó, podendo ser adaptado de acordo com as características das matérias-primas e do produto final.

Figura 1: Fluxograma das etapas convencionais da fabricação pelo processo da metalurgia do pó.



Fonte: Adaptado de (RAJA; RAJKUMAR, 2015)

A etapa de mistura e moagem tem como principais objetivos a redução da granulometria e homogeneização da mistura dos pós de partida. Além disso, criam-se novas superfícies ativas e defeitos estruturais nos carbonetos e no ligante, aumentando assim a reatividade dos pós (UPADHYAYA, 1998).

Durante a moagem as partículas sofrem forte deformação plástica, o que leva a soldagem a frio entre as partículas e, conseqüentemente, aglomeração destas. Para reduzir esse efeito um agente de controle de processo, também chamado de lubrificante, é adicionado ao meio de moagem e removido posteriormente por evaporação. Pela adsorção na superfície das partículas, os lubrificantes minimizam a soldagem a frio, inibem a aglomeração de partículas e diminuem a tensão superficial do material (SURYANARAYANA, 2001).

O tipo e a quantidade do pó de partida, assim como as condições finais desejadas irão determinar a tipo de moinho a ser utilizado. Existem diferentes tipos de moinho, como moinhos de bolas de baixa energia, moinhos de bolas de alta energia, moinhos vibratórios, atritores, planetários, entre outros. Normalmente o moinho de bolas é o mais utilizado. É aconselhável utilizar um revestimento para o vaso e para as esferas do moinho com o material a ser moído, a fim de evitar a contaminação dos pós de partida (SURYANARAYANA, 2001; UPADHYAYA, 1998).

A compactação consiste na prensagem dos pós utilizando uma pressão externa resultando em um produto denominado compactado verde (UPADHYAYA, 1998). Essa etapa tem como principais objetivos conformar o pó, conferir adequada densidade a verde ao compactado, e proporcionar o necessário contato entre as partículas, para que a operação de sinterização seja eficiente (CHIAVERINI, 1992). É desejável que o compactado verde atinja uma alta densificação, de aproximadamente 60% da densidade teórica, pois para compactados com densidade a verde inferior, a retração é alta dificultando o controle dimensional (UPADHYAYA, 1998).

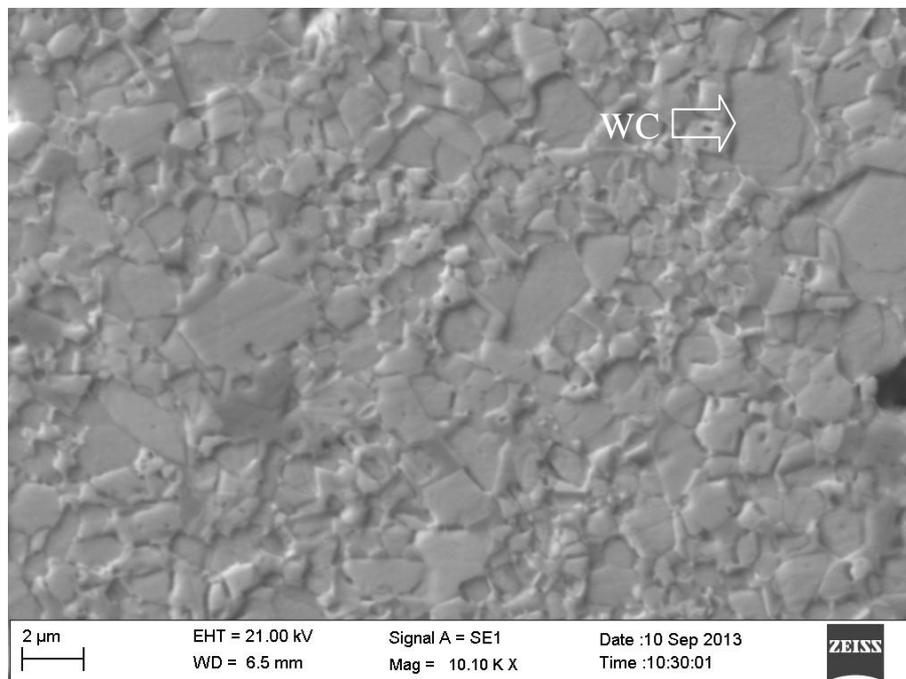
A compactação dos pós é realizada em matrizes de formas simples e, ocasionalmente, para alcançar a geometria final desejada, as peças devem ser usinadas. Essa usinagem deve levar em consideração as retrações que ocorrem na sinterização final, que pode variar de 20% a 25% (UPADHYAYA, 1998).

Como os compactados verdes são frágeis e podem ser danificados nas operações de usinagem realiza-se a etapa de pré-sinterização para aumentar a resistência mecânica dos compactados. Para os metais duros a pré-sinterização consiste basicamente em manter os compactados verdes entre 750° C e 1100 °C, por um período pré-estabelecido, podendo ser realizada em atmosfera de hidrogênio ou a vácuo (UPADHYAYA, 1998).

2.3.1 Sinterização

Durante o processo de sinterização, a fase líquida (ligante) provoca a dissolução de algumas das partículas de carboneto. À medida que a mistura esfria, a baixa solubilidade do WC faz com que ele precipite, criando um material heterogêneo com clara separação de fase, como pode ser observado na Figura 2. É necessário um controle rigoroso das variáveis do processo de fabricação, como tamanho de partícula, temperatura, pressão e tempo, para obter uma estrutura com baixa porosidade e distribuição homogênea das fases (WOOD; HERD; THAKARE, 2018).

Figura 2: Microestrutura característica dos metais duros.



Fonte: Autor

Existem basicamente dois tipos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A sinterização por fase sólida ocorre em temperaturas abaixo do ponto eutético do sistema, que é o ponto onde ocorre a decomposição isotérmica de uma fase líquida em duas fases sólidas. O material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas, sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Nessa etapa, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e pelo melhor empacotamento de matéria (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998). A difusão superficial

do ligante e a aglomeração entre o ligante e as partículas de WC são resultantes da força de tensão superficial (UPADHYAYA, 1998).

A sinterização por fase líquida transiente é aplicada às ligas e compósitos que fundem ao longo de um intervalo de temperaturas. Tipicamente, os grãos sólidos apresentam solubilidade no líquido, fazendo com que o líquido difunda pelas partículas sólidas, gerando força capilar que une os grãos. Ao mesmo tempo, a elevada temperatura amolece as partículas sólidas gerando uma densificação adicional (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

Durante a sinterização os metais duros são aquecidos a altas temperaturas, que podem variar entre 1350°C e 1650°C dependendo da composição do material, o que possibilita interações químicas entre os compactados e a atmosfera do forno. Além disso, a área superficial dos compactados é extremamente elevada devido à pequena granulometria dos pós precursores, que também apresentam natureza altamente reativa tornando os compactados susceptíveis a reações com a atmosfera de sinterização. Na maioria dos casos essas reações provocam a variação do teor de carbono do material que é um fator crítico na produção de metais duros. Teores insuficientes de carbono provocam a formação da fase η e teores elevados de carbono provocam a precipitação de grafita livre, ambas indesejáveis, pois comprometem as propriedades mecânicas do material. Devido a esses fatores o controle da atmosfera do forno é de grande importância (UPADHYAYA, 1998).

O controle do tempo e da temperatura de sinterização também são parâmetros importantes para alcançar uma sinterização satisfatória. A temperatura de sinterização é primeiramente determinada de acordo com a composição do metal duro, sendo acima da temperatura eutética do sistema (UPADHYAYA, 1998). A temperatura de fusão do Ni, 1453°C, é mais baixa do que a temperatura de fusão do Co, 1493°C, porém o sistema de metal duro com Ni como ligante apresenta temperatura eutética maior, 1342°C, do que o sistema contendo Co como ligante, 1275°C. Consequentemente é necessário uma temperatura de sinterização mais alta para metais duros WC-Ni. Sendo assim, a quantidade de carbono em excesso adicionado aos pós deve ser maior nesse sistema do que para os metais duros WC-Co (TRACEY, 1993).

O tempo de sinterização diminui com o aumento de temperatura devido à difusão mais rápida da fase líquida. Porém, pode ocorrer o crescimento exagerado de grão e distorção dos compactos. Assim, deve-se estabelecer um controle entre o tempo e a temperatura de sinterização, a fim de maximizar a densificação, e evitar o crescimento exagerado de grão e a distorção dos compactados (UPADHYAYA, 1998).

A sinterização via fase líquida é comumente dividida em três estágios (UPADHYAYA, 1998):

1. Rearranjo das partículas: Logo após a formação da fase líquida ocorre uma rápida densificação inicial, devido à força capilar exercida nas partículas sólidas pela difusão do líquido. Simultaneamente ocorre a eliminação de poros devido à minimização da energia de superfície.
2. Mecanismo de dissolução - reprecipitação (Ostwald ripening): Durante esse estágio a densificação é associada à acomodação das partículas de WC, dissolução das partículas mais finas com reprecipitação de partículas maiores e coalescência envolvendo a migração do contorno de grão. O fenômeno de dissolução - reprecipitação é conhecido como "Ostwald ripening".
3. Coalescência do esqueleto definido pelas partículas sólidas: Extensão do estágio de solução/reprecipitação, na maioria dos casos para metais duros, a densificação completa é alcançada antes do início desse estágio e a manutenção do material na temperatura de sinterização não levará a uma maior densificação. Alterações microestruturais de grande importância podem ocorrer durante esse estágio, como tamanho e forma dos grãos, distribuição granulométrica e distribuição da fase ligante (UPADHYAYA, 1998).

2.4. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Essa transformação nem sempre é um fenômeno indesejável, como no caso dos aços inoxidáveis, que oxidam em contato com a atmosfera formando uma película protetora de óxido de Cr e, também, da proteção catódica, na qual a interação do metal menos nobre com o meio é utilizada propositalmente para proteger estruturas feitas com outros metais mais nobres, sendo o fato desse metal corroer preferencialmente que o torna adequado para uso (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza na forma de óxidos, que são mais estáveis que os metais (ERNEST; LYONS, 1967). Assim, quase todos os metais encontram-se num estado instável e tendem, espontaneamente, a reagir com o meio ambiente para formar novamente os compostos de menor conteúdo de energia interna, e, conseqüentemente, mais estáveis. Nestas interações não há perda de energia. Ocorrem, única e exclusivamente, mudanças de forma de energia em obediência ao "Primeiro Princípio da

Termodinâmica”. O abaixamento do nível de energia não é nada mais do que a tendência para o equilíbrio. Nesses casos, pode-se admitir que a corrosão é o inverso do processo siderúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios, enquanto a corrosão tende a oxidar o metal (RIBBE, 1971).

A corrosão é um processo natural, irreversível e espontâneo, que, na maioria das vezes ocorre em condições não controláveis. É uma reação heterogênea, pois reagem entre si uma fase sólida, e, ao menos, uma fase líquida ou gasosa (meio agressivo). Estas fases constituem um sistema aberto, pois também se manifestam interações com o exterior, por exemplo, na forma de troca de calor. E, ainda, no curso da corrosão de qualquer material ele cede energia livre ao meio ambiente (RIBBE, 1971).

Uma reação de corrosão ocorre pela transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio, isto é, por reações de oxi-redução. Essa transferência de elétrons pode ocorrer por um mecanismo químico, chamado corrosão química, ou por um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica (GEMELLI, 2001).

No primeiro caso, a transferência de elétrons se faz diretamente entre as duas espécies químicas envolvidas. O doador e o receptor de elétrons situam-se no mesmo ponto da superfície do metal e, nesse caso, não há condução elétrica, ou seja, ausência de um eletrólito não permitindo a transferência de cargas elétricas. São exemplos de corrosão química a corrosão por um gás na ausência de camada protetora, a corrosão em soluções não aquosas (alguns solventes orgânicos) e a corrosão de materiais não metálicos (GEMELLI, 2001; PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são transferidos indiretamente, ou seja difundem-se pela superfície do sólido (metal ou filme) até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio (oxidante). Nesse caso, o doador e o receptor encontram-se em lugares diferentes, não importante a distância entre estes locais, podendo ser muito próximas (angstrons) ou muito afastadas (metros). Assim, as reações de redução e de oxidação ocorrem em regiões distintas da superfície de um condutor em contato com um eletrólito. Os elétrons perdidos pela espécie que se oxida são cedidos ao condutor e caminham por ele até uma outra região onde está ocorrendo a reação de redução. Nesta região, a espécie que vai se reduzir recebe os elétrons pelo condutor, ocorrendo uma condução eletrônica no condutor, tal condução só será possível se houver o fechamento do circuito elétrico no eletrólito, o que é feito pelos íons presentes no eletrólito, ou seja, por condução iônica. A região onde ocorre oxidação é chamada de ânodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se cátodo (GEMELLI, 2001; PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

A grande maioria dos casos de corrosão ocorre via reação de oxi-redução do tipo eletroquímico, podendo ser citada a corrosão dos metais em soluções aquosas, oxidação a altas temperaturas com formação de filmes de óxidos e alguns casos de corrosão em solventes orgânicos (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

2.4.1. Tipos de corrosão

Segundo Fontana (1987) é conveniente classificar a corrosão pela forma que ela se manifesta no material, ou seja, pela aparência da superfície corroída. Assim, a identificação do tipo de corrosão pode ser feita pela observação visual, podendo ou não ser necessária à utilização de técnicas de microscopia. Informações valiosas para solucionar problemas de corrosão podem ser obtidas pela observação cuidadosa de materiais corroídos. Fontana (1987), classifica a corrosão em oito formas que podem ser inter-relacionadas: Ataque uniforme, corrosão galvânica, corrosão em fresta, corrosão por pite, corrosão intergranular, corrosão seletiva, corrosão por erosão e corrosão sob tensão. Os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos: Corrosão uniforme e corrosão localizada.

A corrosão uniforme é o tipo mais comum de corrosão. É normalmente caracterizada por reações químicas ou eletroquímicas que ocorrem uniformemente em toda, ou grande área, da superfície exposta ao meio corrosivo. À medida que a corrosão progride o metal diminui sua espessura até a sua falha. Apesar de ser responsável pela destruição de grande parte dos metais, em termos de tonelada de metal corroído, a corrosão uniforme é a menos problemática já que é um tipo de corrosão que pode ser previsível e fácil de ser identificada, por esta razão, a sua prevenção é mais simples. Como exemplo de corrosão uniforme pode-se citar a corrosão atmosférica do cobre e do aço carbono, a corrosão do zinco e do ferro em soluções ácidas e a corrosão do alumínio em soluções alcalinas (FONTANA, 1987).

Já a corrosão localizada é aquela em que uma pequena área ou áreas restritas da superfície do metal sofrem corrosão. A detecção da corrosão localizada é, normalmente, mais difícil do que a uniforme, muitas vezes sendo feita somente após a falha inesperada do material em serviço podendo levar a consequências graves e até fatais. Alguns dos tipos de corrosão são sempre localizadas, como a corrosão por pite, enquanto outros tipos podem resultar num tipo uniforme ou localizado, como é o caso da corrosão galvânica (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

2.4.2. A importância do estudo da corrosão

O estudo da corrosão tem importância fundamental, seja para o aprimoramento dos processos que utilizam os benefícios da corrosão, seja para minimizar seus efeitos prejudiciais (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

A deterioração causada pela corrosão indesejada representa alterações prejudiciais no material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, afetando a durabilidade, desempenho e tornando inadequado para o uso. Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como nas indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário, nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia, medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

As consequências da corrosão podem ser apenas de ordem econômica, como a corrosão de tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos etc., acarretando prejuízos devido à manutenção ou substituição dos materiais corrodos. Como também poderá ocasionar graves acidentes com consequências sérias, tanto para a preservação da natureza, quanto da vida humana, como, por exemplo, perfuração de tubulação de condução de gases combustíveis podendo causar incêndios ou contaminações, queda de pontes e viadutos entre outros. Pode-se verificar, portanto, que o estudo da corrosão e da sua prevenção é importante tanto do ponto de vista tecnológico e econômico quanto do ponto de vista social (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

2.5. Fundamentos Eletroquímicos

As reações químicas de oxirredução são as que envolvem a transferência de elétrons (ze) existindo, uma ou mais espécies, que perdem elétrons (A) e outras que ganham elétrons (C), podendo ser representadas pelas equações químicas 1 e 2:



A equação química 1, de perda de elétrons, é denominada reação de oxidação e a equação química 2, de ganho de elétrons, é denominada reação de redução. Todos os elétrons

gerados na oxidação devem ser consumidos pela redução, ou seja, a taxa total de oxidação deve ser igual à taxa total de redução. A reação global é representada pela equação química 3:



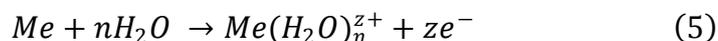
Sendo, portanto, uma reação de oxirredução. A espécie *A*, que se oxida, é denominada redutora porque provoca a redução de outra espécie. A espécie *C*, que se reduz, é denominada oxidante, pois provoca a oxidação da outra espécie. Como nas reações eletroquímicas, as reações de oxidação e redução ocorrem em regiões distintas. Convencionou-se denominar de ânodo a região em que ocorre a oxidação e de cátodo a região em que ocorre a redução. Além disso, neste tipo de reação é comum referir-se à oxidação como reação anódica e à redução como reação catódica (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

2.5.1. Dupla camada elétrica

A dissolução de um metal é normalmente representada pela equação química 4:



Contudo, a forma mais correta seria a equação química 5:



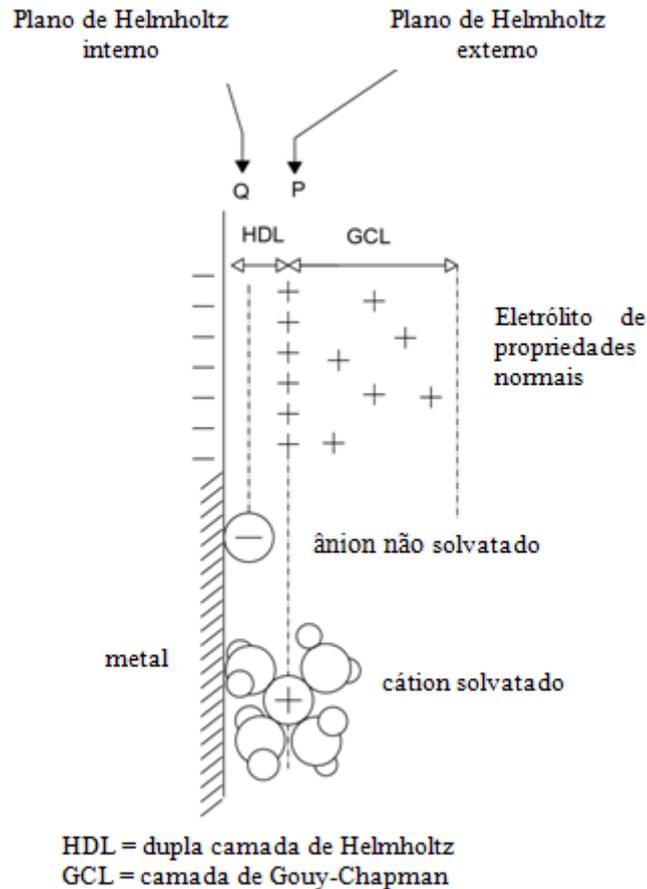
Onde *Me* representa o metal e ze^{-} o número de elétrons envolvidos na reação.

A razão para esta última representação é o fato das moléculas de água serem polares, isto é, apresentam uma diferença de eletronegatividade entre os átomos, apresentando um polo positivo e outro polo negativo. Dessa forma, as moléculas de água acabam sendo agregadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele criado quando se passa do metal para a solução, isto é, ocorre a solvatação do íon metálico. Um íon, portanto, é um agregado do metal, despojado dos seus elétrons de valência, e de certo número de moléculas de água (WOLYNEC, 2003).

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação representada pela equação química 5, com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, fazendo que os íons, que são carregados positivamente tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada dupla camada elétrica. A

estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica é a indicada na Figura 3 (WOLYNEC, 2003).

Figura 3: Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptado Wolyneec (2003).

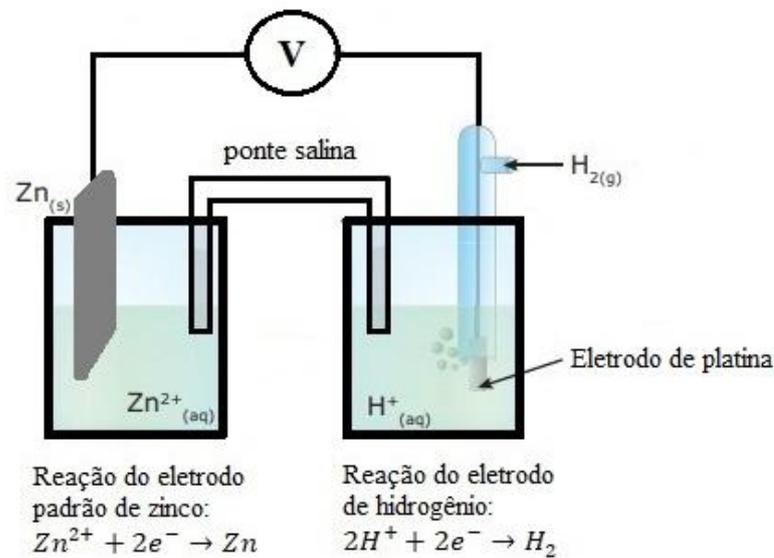
Nota-se nesta configuração a presença da dupla camada de Helmholtz, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrão ($1\ \mu\text{m}$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constituindo o plano de Helmholtz interno. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, quais outros íons além de Me^{z+} estão presentes e em qual quantidade, entre outros. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

2.5.2. Potencial de eletrodo

Eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha ao metal. Um eletrodo constituído por um metal puro, imerso numa solução que contém os íons desse metal num estado de oxidação bem definido, é classificado como eletrodo de primeira espécie e é representado por $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$. A barra vertical simboliza a interface entre o metal Me e a solução contendo íons Me^{n+} . O potencial de eletrodo mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo, sendo um importante parâmetro do processo de corrosão. Evidentemente, a medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Assim, os valores relativos de potenciais são determinados experimentalmente usando-se o eletrodo padrão ou normal de hidrogênio que foi escolhido como referência e, arbitrariamente, fixado como tendo potencial zero (GENTIL, 2011).

O potencial, medido em volt (V), desenvolvido em um metal imerso em uma solução (geralmente sulfato) 1 mol de seus íons, a temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera (atm) é chamado de potencial padrão ou potencial normal. Para a medição constrói-se uma pilha constituída de duas meias pilhas: de um lado, o material a estudar e, de outro, um eletrodo de referência, como mostrado na Figura 4. Mede-se então a diferença de potencial da pilha formada, que será o potencial de eletrodo padrão do material estudado. A medida deve ser feita com circuito aberto para que o material atinja o potencial de equilíbrio (potencial reversível). Utiliza-se geralmente, um milivoltímetro eletrônico de altíssima impedância de entrada, próxima de $10^{12}\Omega$. A corrente que pode então circular pelo milivoltímetro é desprezível (GEMELLI, 2001).

Figura 4: Esquema de medida de potencial padrão de um eletrodo Zn | Zn²⁺ (1M) com eletrodo de referência de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Gemelli 2001

O eletrodo de hidrogênio é difícil de preparar e de utilização delicada. Por isso, são usados outros eletrodos de referência como, por exemplo, calomelano, prata/cloreto de prata e cobre/sulfato de cobre. Esses eletrodos são considerados de segunda espécie, isto é, constituído por um metal em contato com um sal pouco solúvel desse metal, estando o conjunto imerso numa solução contendo os ânions do sal (GEMELLI, 2001).

2.5.3. Pilhas eletroquímicas

Quando um metal é imerso em uma solução há a geração de uma diferença de potencial químico entre o metal e a solução, que faz com que íons metálicos se dissolvam ou íons da solução penetrem no metal. Isso gera, em consequência, uma diferença de potencial elétrico entre a fase sólida e a fase líquida. Assim tem-se, ao mesmo tempo, uma diferença de potencial de natureza química e elétrica, chamada de diferença de potencial eletroquímico (GEMELLI, 2001).

O sistema constituído pelo metal e pela solução tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio em que ocorre o estabelecimento da igualdade do potencial eletroquímico entre o metal e a solução à custa do estabelecimento de uma diferença de potencial elétrico entre uma fase e a outra. Portanto, se duas lâminas de metais diferentes estiverem imersas numa mesma solução, é possível que seus potenciais elétricos sejam

diferentes, se elas forem ligadas por um condutor metálico, haverá a passagem espontânea de elétrons pelo condutor, no sentido da lâmina em que a densidade de elétrons for maior para aquela em que a densidade de elétrons for menor. Forma-se, assim, uma fonte geradora de corrente, uma pilha eletroquímica. Basicamente a pilha de corrosão eletroquímica apresenta os seguintes componentes (GENTIL, 2011):

- Ânodo: Eletrodo em que há oxidação (corrosão);
- Cátodo: Eletrodo onde ocorrem as reações de redução, ou seja, não há corrosão.
- Eletrólito: Condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- Circuito metálico: Ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo - cátodo.

Como visto a pilha é caracterizada por uma diferença de potencial entre seus eletrodos, em circuito aberto, que é a sua força eletromotriz (E_{pilha}), representada pela equação 6 (ERNEST; LYONS, 1967):

$$E_{pilha} = E_{cátodo} - E_{ânodo} \quad (6)$$

Onde $E_{cátodo}$ e $E_{ânodo}$ são os potenciais de redução dos eletrodos.

A equação 7 representa a reação química que ocorre em uma pilha:



A sua força eletromotriz (E) é dada pela equação de Nernst (8a ou 8b):

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (8a)$$

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \quad (8b)$$

Onde E^0 é o potencial padrão, n é o número de elétrons envolvidos na reação, a_A e a_B são as atividades das substâncias A e B, que estão no estado oxidado, e a_C e a_D são atividades das substâncias C e D, que estão no estado reduzido.

Pela equação de Nernst (8a ou 8b) observa-se que aparece uma diferença de potencial entre dois eletrodos quando:

- a) Os eletrodos são constituídos de diferentes substâncias e possuem, portanto, diferentes potenciais;
- b) Os eletrodos são da mesma substância, mas as soluções contêm atividades diferentes;

- c) Os eletrodos são da mesma substância e as soluções contêm atividades iguais, mas os eletrodos estão submetidos a diferentes pressões parciais de substâncias gasosas;
- d) Os eletrodos estão a temperaturas diferentes: a diferença de temperatura altera o fator 0,0591 (das equações 8a e 8b), que só é válido para a temperatura de 298K.

2.5.4. Polarização

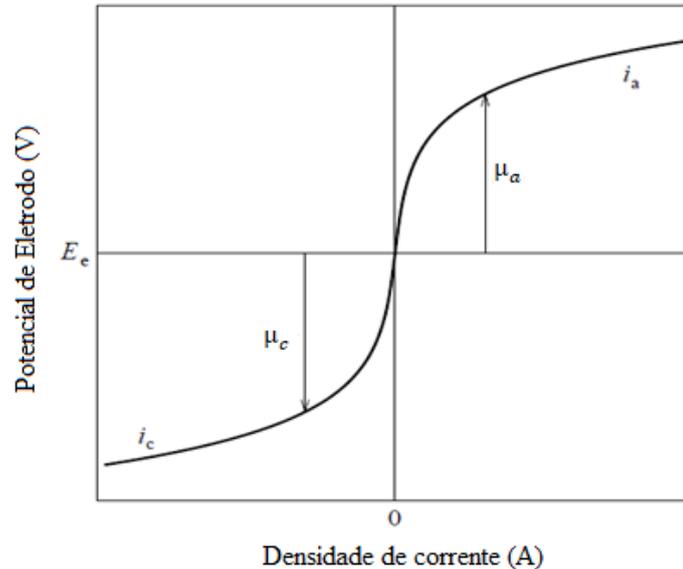
Em condições de equilíbrio se estabelece no eletrodo um potencial em qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Se, no entanto, por um processo qualquer, como uma imposição de potencial externo esse potencial for alterado o sistema não estará mais em equilíbrio. O deslocamento do potencial de eletrodo do seu valor em condições de equilíbrio é chamado de polarização, e a magnitude desse deslocamento é conhecida como sobrepotencial ou sobretensão, designado por μ . Assim, se o potencial resultante de polarização for E' e o potencial de equilíbrio E , o sobrepotencial será dado pela equação 9 (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

$$\mu = E' - E \quad (9)$$

Se μ for positivo tem-se polarização anódica e se μ for negativo polarização catódica. Os correspondentes sobrepotenciais são designados por sobrepotencial anódico (μ_a) e sobrepotencial catódico (μ_c), respectivamente. Se a polarização for anódica o potencial do metal será mais positivo e, portanto, mais nobre, se a polarização for catódica o potencial do metal será mais negativo e, portanto, mais reativo (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

A polarização pode ser representada graficamente em diagramas de potencial de eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i). As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização. A Figura 5 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos, e i_c valores negativos. Observa-se que no potencial de Equilíbrio E_e a densidade de corrente i assume valor nulo (WOLYNEC, 2003).

Figura 5: Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos. E_e = potencial de equilíbrio, η_a = sobrepotencial anódico e η_c = sobrepotencial catódico.

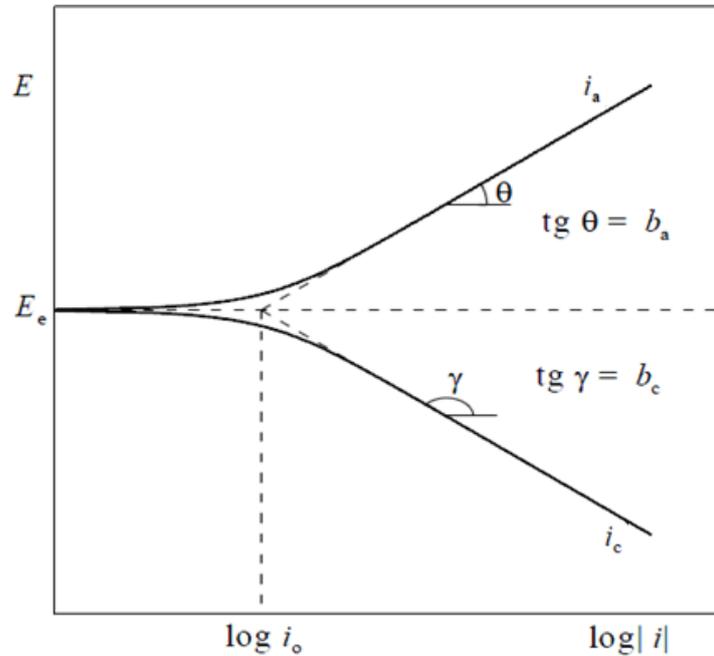


Fonte: Wolyneq (2003)

A técnica de extrapolação de Tafel determina o comportamento anódico / catódico dos materiais pelas curvas de polarização. Esse método baseia-se na extrapolação da região mais linear possível da curva catódica. A partir do conhecimento das inclinações de Tafel (anódica e catódica) obtidos pela curva de polarização é possível calcular a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e valor de resistência à polarização (R_p). Este método tem como objetivo verificar a agressividade das soluções e seu efeito sobre os metais de acordo com as densidades de correntes resultantes e a faixa de passivação, assim como possibilita a determinação da taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A forma mais conveniente de apresentar as curvas de polarização é em um diagrama $E \times \log |i|$ e, nesse caso, têm-se as curvas de polarização mostradas na Figura 6. A vantagem desse diagrama é a linearidade da parte das curvas em que a equação de Tafel é válida. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: as inclinações de Tafel anódica e catódica (b_a e b_c , respectivamente) são as inclinações das retas enquanto a densidade de corrente no equilíbrio i_o é o intercepto das retas com o eixo $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_o$) (WOLYNEC, 2003).

Figura 6: Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio, i_o =densidade de corrente no equilíbrio, b_a = inclinação de Tafel anódica e b_c = inclinação de Tafel catódica.



Fonte: Wolyneć (2003)

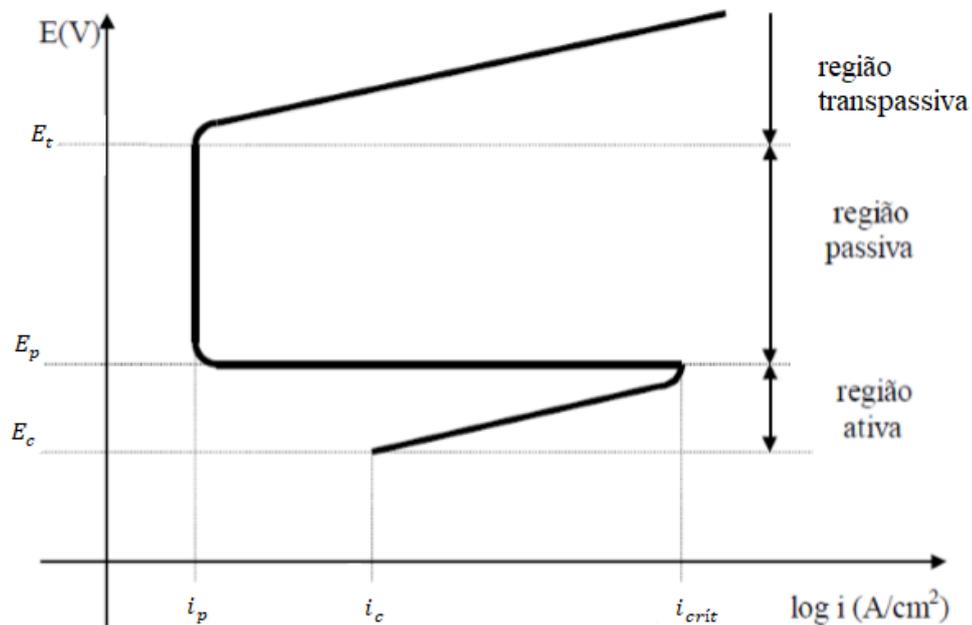
Se o potencial inicial de um eletrodo for diferente do potencial de equilíbrio, será o caso mais comum de corrosão, sendo esse valor o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de equilíbrio será a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo. Nos dois casos, equilíbrio ou corrosão, a circulação de corrente associada a variações de potencial é definida como polarização. Quando um eletrodo é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas, ou seja, a densidade de corrente da reação catódica não é mais igual à densidade de corrente da reação anódica (GENTIL, 2011).

2.5.5. Passivação

Observa-se, experimentalmente, que os materiais podem apresentar comportamento diferente do esperado pelo seu potencial padrão. Alguns metais e ligas que normalmente são ativos, sob condições ambientais específicas, perdem a sua reatividade química e se tornam inertes. Esse fenômeno é conhecido como passivação. Admite-se que a passivação seja causada por um filme muito fino de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo (ERNEST; LYONS, 1967).

A passivação pode ser explicada pelas curvas de polarização ($E \times \log |i|$), que tem o formato geral mostrado na Figura 7. Em valores de potenciais relativamente baixos (potencial de corrosão: E_{corr}), dentro da região "ativa", o comportamento é linear, como acontece para os metais normais. Com o aumento do potencial até o potencial de passivação (E_{pass}), a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, conhecida como corrente de passivação (i_{pass}), que permanece independente do potencial, isso é chamado de região "passiva", a corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação é chamada de corrente crítica (i_{crit}), quanto menor mais facilmente o metal se passiva (GENTIL, 2011). Em alguns casos a película passiva não é estável, podendo sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, assim o metal volta a corroer. O potencial em que isso ocorre é conhecido como potencial de transpassivação (E_t) e a região acima deste potencial recebe o nome de região transpassiva (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993).

Figura 7: Curva de polarização para um metal que sofre passivação.



Fonte: Adaptado de Gentil (2011).

2.5.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência no lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potencioestático como no galvanostático. No primeiro caso, o computador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário (WOLYNEC, 2003).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico E varia com o tempo (t) de acordo com a Equação 10:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (10)$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz ($Hz = s^{-1}$). O " ω " é a velocidade angular e é expresso em radianos por segundo. "A" é a amplitude máxima do potencial.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a equação 11:

$$I(t) = B \text{sen} (\omega t + \phi) \quad (11)$$

Onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase. "B" é a amplitude máxima da corrente.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa pela equação 12, semelhante à da lei de Ohm:

$$E(t) = ZI(t) \quad (12)$$

Onde Z é chamado de impedância.

Utilizando a identidade matemática representada pela equação 13:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \text{sen} \phi \quad (13)$$

Onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio das equações 14 e 15:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (14)$$

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (15)$$

Nas quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginário do número complexo Z . Assim, se verifica as equações 16 a 19 (WOLYNEC, 2003):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = \frac{A^2}{B} \quad (16)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (17)$$

$$Z_i = |Z| \sen \phi \quad (18)$$

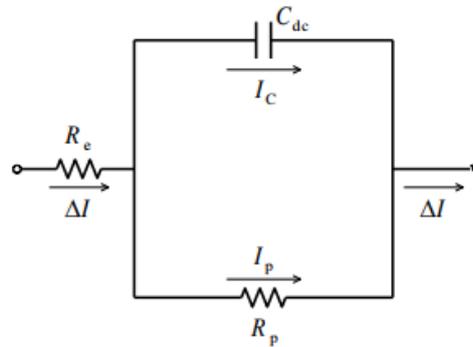
$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (19)$$

A espectrometria de impedância eletroquímica fornece informações sobre o mecanismo das reações de corrosão, filmes de superfície, intermediários adsorvidos etc. Além disso, apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, tais como (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003; WOLYNEC, 2003):

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

De maneira simples, a impedância pode ser considerada como a resistência que um circuito impõe a um sinal elétrico (potencial ou corrente) (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003). A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação e por meio de gráficos (RIBEIRO, 2015). É mostrado na Figura 8 um circuito elétrico equivalente que representa a interface metal-eletrólito considerando que apenas reações de natureza simples estão envolvidas.

Figura 8: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal/eletrólito. R_e = Resistência elétrica do eletrólito, C_{dc} = Capacitância da dupla camada elétrica, R_p = Resistência a polarização.



Fonte: Wolyneec (2003)

A resistência de polarização, R_p , é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também designada por resistência a transferência de carga, resistência faradaica ou resistência de reação. Um dos maiores problemas em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito equivalente específico, entre tantas possibilidades, deverá ser utilizado. Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Além disso, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar a forma com que os mesmos são interconectados. Na Tabela 1 é mostrada a correlação entre processos físicos e elementos de circuito elétrico usados na EIE (RIBEIRO, 2015).

Tabela 1. Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico

Processo Físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores
Dupla camada elétrica e camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitores
Adsorção	Pseudocapacitor e resistor
Transporte de massa	Pseudocapacitor e pseudoresistor

Fonte: Ribeiro (2015)

Resistores e capacitores são elementos comuns usados na composição dos circuitos elétricos equivalentes durante a modelagem da EIE. Contudo, algumas vezes a dupla camada elétrica não se comporta como um capacitor puro, em função da dispersão de frequência causada por uma distribuição não uniforme de carga na interface metal/solução devido às heterogeneidades da superfície (AHMED et al., 2018; RIBEIRO, 2020). Assim, o capacitor

precisa ser substituído por um elemento elétrico distribuído, denominado por elemento de fase constante (Q_{EFC}). O valor da impedância de um Q_{EFC} é representado pela equação 20 (JORCIN et al., 2006):

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q_{EFC}(j\omega)^n} \quad (20)$$

Onde " ω " é a frequência angular e " n " e " Q_{EFC} " são parâmetros independentes da frequência, sendo que " n " é o valor de exponencial do " Q_{EFC} " e pode variar de $0 < n < 1,0$. Este parâmetro está diretamente relacionado com o caráter capacitivo ou não do sistema. Por exemplo, se $n = 1,0$, tem-se um capacitor puro; se $n = 0$, um resistor puro é obtido; e finalmente, caso $n = 0,5$, tem-se um comportamento característico da impedância de Warburg, muito utilizada na interpretação dos dados de impedância na região de baixa frequência e pode ser associada à difusão de íons da solução e do eletrodo para a interface eletrodo/solução. A unidade de Q_{EFC} é geralmente expressa em " $\Omega^{-1}s^n$ " (AHMED et al., 2018; RIBEIRO, 2020).

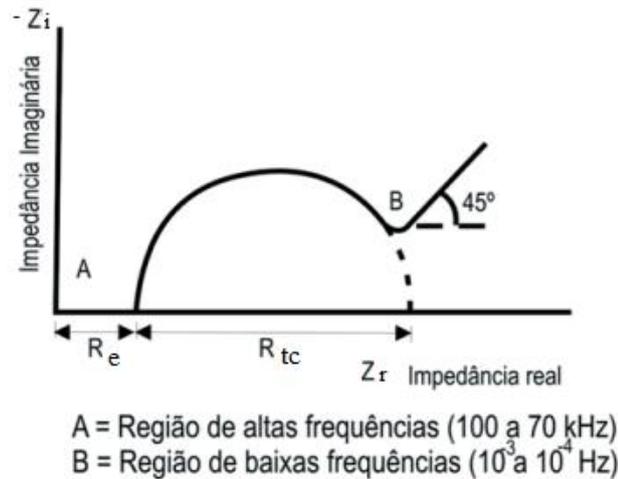
As representações gráficas dos resultados experimentais da EIE mais comuns são os diagramas de Nyquist e Bode. No diagrama de Nyquist, também conhecido como diagrama de Argand, Cole-Cole ou espectro eletroquímico, os valores experimentais de $Zr(\omega)$ e $Zi(\omega)$ são representados diretamente num gráfico de $-Zi$ versus Zr . Esse diagrama consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 KHz a 10 mHz) gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante (RIBEIRO, 2015).

Um diagrama de Nyquist para um processo corrosivo genérico simples é ilustrado na Figura 9. Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga, R_{tc} , equivalente à resistência de polarização, R_p . Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão. R_e representa a resistência elétrica do eletrólito (RIBEIRO, 2015).

Uma das dificuldades encontradas no diagrama de Nyquist diz respeito à caracterização de uma camada passiva. Nesse estado, a transferência de carga ao longo da camada passiva, que denota um processo de corrosão, é muito pequena. Sendo assim, os semicírculos ou arcos

capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados (RIBEIRO, 2015).

Figura 9: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo genérico simples. “A” representa a região de altas frequências (100 a 70 kHz) e “B” representa a região de baixas frequências (10^{-3} a 10^{-4} Hz).



Fonte: Ribeiro (2015)

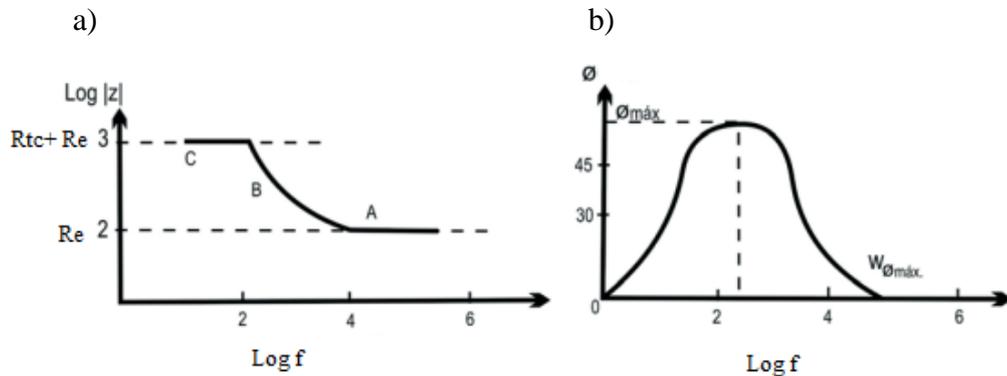
O diagrama de Bode consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância, $\log|Z|$ (Ω), e o ângulo de fase, ϕ ($^\circ$), e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular, $\log \omega$ (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Um diagrama de Bode para um processo corrosivo genérico simples é ilustrado na Figura 10. Com a configuração $\log \omega$ versus $\log|Z|$ pode-se determinar R_e e R_{tc} . E com a configuração $\log \omega$ versus ϕ , é possível a determinar da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}), com o auxílio das equações 21 e 22 (RIBEIRO, 2015):

$$R_{tc} = 2|Z| \operatorname{tg} \omega_{\phi_{m\acute{a}x}} \quad (21)$$

$$\omega_{\phi_{m\acute{a}x}} = \frac{1}{C_{dc} R_{tc} \left(1 + \frac{R_{tc}}{R_e}\right)^{1/2}} \quad (22)$$

Onde $\phi_{m\acute{a}x}$ é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema, $\omega_{\phi_{m\acute{a}x}}$ é a frequência angular correspondente ao $\phi_{m\acute{a}x}$ e $|Z|$ é o módulo da impedância correspondente ao $\phi_{m\acute{a}x}$ (RIBEIRO, 2015).

Figura 10: Diagramas de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo genérico simples. a) $\log f \times \log |Z|$. “A” representa a região de altas frequências, “B” a região de frequências médias e “C” a região de baixas frequências. b) $\log f \times \phi$



Fonte: Ribeiro (2015)

2.6. Corrosão de Metais Duros

Os metais duros são suscetíveis à oxidação, a corrosão eletroquímica e a corrosão úmida os quais podem causar graves problemas (ALAR; ALAR; FABIJANIĆ, 2017). A importância da resistência à corrosão de metal duro é enfatizada por ferramentas aplicadas em ambientes agressivamente corrosivos, como indústria química, corte de madeira e mineração na água do mar. A corrosão pode desempenhar um papel importante na degradação da superfície e pode acelerar significativamente o desgaste (HUMAN; EXNER, 1996; PUGSLEY et al., 2001).

O mecanismo de corrosão que ocorre nos metais duros depende da influência de vários fatores que podem ser classificados em dois grupos básicos: um referente ao ambiente em que o material é exposto e o outro referente às características microestruturais do material (ALAR; ALAR; FABIJANIĆ, 2017).

Muitos autores mostraram que a taxa de corrosão depende da composição, concentração, temperatura e pH do fluido corrosivo, além do tempo de exposição. Consequentemente é muito importante o controle dos parâmetros do meio operacional (ALAR; ALAR; FABIJANIĆ, 2017). Segundo Sutthiruangwong e Mori (2003), à temperatura ambiente os metais duros apresentam uma resistência à corrosão relativamente boa, em soluções aquosas básicas. Porém soluções neutras e ácidas levam a dissolução da fase ligante. Soluções de ácido clorídrico (HCl) e de ácido sulfúrico (H₂SO₄) podem causar corrosão severa e degradação do material, sendo o ácido clorídrico mais agressivo.

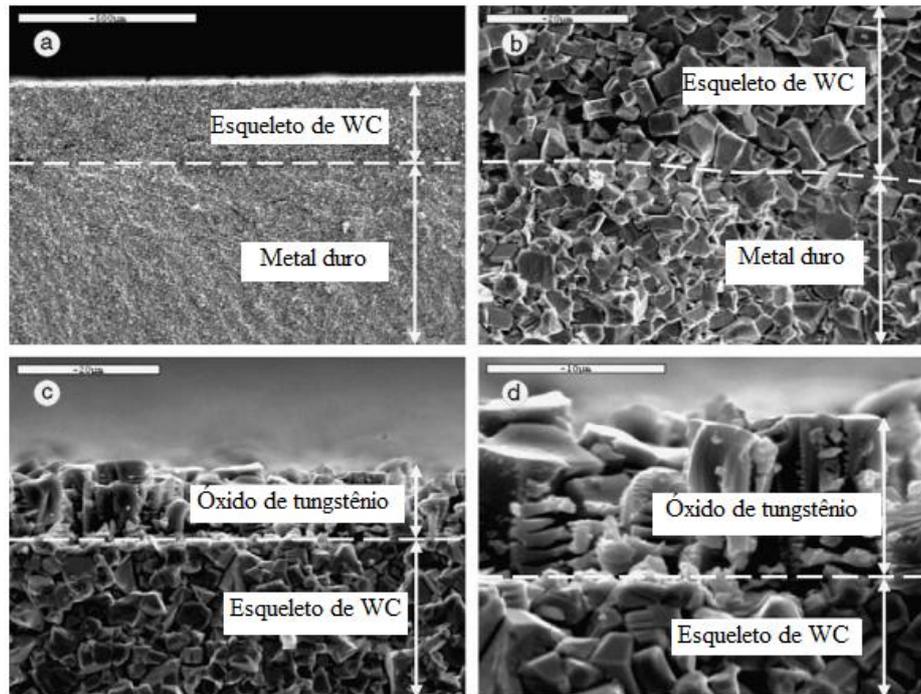
Além da influência do ambiente em que o material é submetido, o comportamento de corrosão dos metais duros é influenciado por características microestruturais, como tamanho

de grão e a quantidade e composição da fase ligante. Segundo Alar, Alar e Fabijanic (2017) as conclusões encontradas na literatura são contraditórias. Human e Exner (1996) relataram que o tamanho dos grãos de WC não tem efeito sobre o comportamento de corrosão do metal duro WC-10Co. Já a pesquisa de Zhang et al. (2016) mostrou que a resistência à corrosão diminuiu com o aumento do tamanho de grãos de WC em meio neutro e alcalino, enquanto que para meio ácido a resistência à corrosão aumentou com o aumento do tamanho de grãos de WC.

O comportamento eletroquímico dos metais duros é muito complexo, devido à presença de materiais multifásicos, que apresentam diferentes características corrosivas. A corrosão microgalvânica na interface metal/cerâmica tem sido relatada como uma forma típica de corrosão para esses materiais (MEMARRASHIDI; PLUCKNETT, 2017).

Para os metais duros convencionais, WC-Co, a dissolução preferencial do ligante de Co e a formação de óxido de tungstênio (WO_3) têm sido amplamente relatadas na literatura (WOOD; HERD; THAKARE, 2018). Isso ocorre devido ao acoplamento galvânico entre o WC e a fase ligante, como o WC apresenta um maior potencial de redução quando comparado a fase ligante ele atua como cátodo e a fase ligante como ânodo, levando a dissolução do ligante e podendo causar uma corrosão acentuada e reduzir consideravelmente a vida útil dos materiais. Após a dissolução do ligante, o material não está mais presente na sua forma compacta, restando apenas um frágil esqueleto de WC na superfície (HOCHSTRASSER(-KURZ) et al., 2007; SUTTHIRUANGWONG; MORI, 2003). Sutthiruangwong e Mori (2003) constataram a formação do esqueleto de WC, em metais duros WC-Co após corrosão em meio ácido, por micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra, apresentado na Figura 11.

Figura 11: Formação de um esqueleto de WC após corrosão em meio ácido do metal duro WC-Co.



Fonte: Sutthiruangwong e Mori (2003).

De acordo com Human e Exner (1996), para os metais duros WC-Co, ocorre uma região de menor densidade de corrente em testes de polarização potenciodinâmica, semelhante ao comportamento de passivação, porém com densidade de corrente muito maior. Esse comportamento foi denominado de "pseudopassividade" e a queda na densidade de corrente foi atribuída à formação de uma camada de óxido de tungstênio. Contudo, essa teoria foi contestada por Sutthiruangwong e Mori (2003) que ofereceram uma explicação diferente após medições cronoamperométricas em potenciais ativos e pseudopassivos. De acordo os autores, o principal motivo para a inibição da corrosão é o esqueleto de WC que permanece após a oxidação do ligante, pois ele aumenta o percurso de difusão limitando a difusão do íon de Co. Porém, ainda segundo Sutthiruangwong e Mori (2003), pode ocorrer a formação de precipitados de óxido de tungstênio para metais duros com alto teor de tungstênio na fase de ligante diminuindo a taxa de dissolução. Contudo, esses óxidos de tungstênio não são densos e não fixam na superfície como um verdadeiro filme passivo. Após sua formação, esses precipitados de óxidos podem ser fisicamente removidos da superfície do material por uma corrosão mais lenta do Co, levando a um aumento da densidade de corrente após a queda.

De um modo geral os metais duros convencionais, WC-Co, são caracterizados por uma fraca resistência à corrosão em soluções aquosas ácidas ou neutras, ou seja, para $\text{pH} \leq 7$, devido à susceptibilidade do Co à corrosão úmida. Nesses meios, a dissolução seletiva do Co

ocorre enquanto as partículas de WC não são afetadas pelo ataque de corrosão. Já em ambientes alcalinos, ocorre a passivação da matriz de Co e o WC é dissolvido (ALAR; ALAR; FABIJANIĆ, 2017).

Como a fase ligante desempenha um papel significativo na definição da resistência à corrosão do metal duro, outros metais foram testados quanto à sua resistência à corrosão, pois a melhoria da resistência à corrosão do ligante terá uma grande influência sobre a resistência à corrosão global do material (HUMAN; EXNER, 1997; WOOD; HERD; THAKARE, 2018).

O Ni apresenta efeito positivo na resistência à corrosão de metais duros. Isso se deve ao fato do Ni ser mais nobre do que o Co, os potenciais padrão para oxidação do Ni e do Co são -491 mV e -518 mV, respectivamente. Além disso, em metais duros a base de Ni pode ocorrer a passivação, ou seja, o Ni apresenta a capacidade de formar um filme passivo que protege a superfície de um ataque corrosivo adicional. A passivação pode ser reforçada por adições de elementos de liga como Mo, Cr e ferro (WOOD; HERD; THAKARE, 2018).

Nos trabalhos de Human e Exner (1997) o comportamento dos metais duros com ligantes a base de Ni (adições de Mo e Cr) depois de atingir a densidade de corrente crítica, foi fundamentalmente diferente dos compósitos WC-Co. A densidade de corrente caiu acentuadamente, sendo que a densidade de corrente passiva do metal duro a base de Ni foi mais de 1000 vezes menor do que a densidade de corrente pseudopassiva do metal duro WC-Co. Neste ponto, a densidade de corrente devido à oxidação da fase ligante à base de Ni foi tão baixa que a densidade de corrente devido à oxidação do WC tornou-se proporcionalmente alta. Assim, a densidade de corrente se tornou igual à densidade de corrente do WC puro e foi considerado que a densidade de corrente devido à corrosão da fase ligante caiu para um valor insignificante. Então, conclui-se que, ao contrário do ligante de Co, o ligante à base de Ni forma um filme verdadeiramente passivo que dificulta a oxidação adicional. Ainda nos trabalhos de Human e Exner (1997) foi concluído que, em comparação com os metais duros WC-Co, o compósito tendo à fase ligante a base de Ni tem uma taxa de corrosão ativa reduzida e a capacidade de passivar. Assim, em ambientes industriais típicos, os metais duros WC-Ni terão taxas de corrosão muito menores, enquanto os metais duros de Co se corroerão no estado ativo.

Zhang et al., (2019b) estudaram o efeito de diferentes adições de Ni no comportamento eletroquímico e nas propriedades mecânicas de metais duros WC-10Co. Os resultados indicaram que uma adição de 2% em peso de Ni leva a um aumento na resistência a flexão e na tenacidade a fratura do material, sem sacrificar a dureza. Além disso, a adição de Ni foi

capaz de diminuir a densidade de corrente de corrosão dos metais duros, em soluções 0,1M de HCl e de NaOH.

Zhang, Lin e He (2013) pesquisaram o comportamento de corrosão dos metais duros WC-TiC-Ni com adições de Mo em soluções de 1 mol de H₂SO₄ e de HCl usando polarização potenciodinâmica, testes de imersão a longo prazo e técnicas analíticas de superfície. Os resultados mostraram que as adições de Mo podem aumentar a resistência à corrosão dos metais duros WC-TiC-Ni. Um comportamento pseudopassivo foi observado nas curvas de polarização de WC-Ni e WC-TiC-Ni em HCl e as adições de Mo tornaram os metais duros WC-TiC-Ni passivados e aumentaram a resistência à corrosão por pite devido à formação de um filme MoO₃. Além disso, todas as ligas à base de Ni tiveram o comportamento típico de passivação em H₂SO₄ causado pela formação de filmes NiSO₄, NiWO₄ e outros óxidos metálicos.

Farahmand e Kovacevic (2015) analisaram a adição 0,5% e 1% de Mo em metais duros WC-Ni. A resistência a corrosão em solução 3,5% NaCl foi investigada utilizando polarização potenciodinâmica, testes de imersão a longo prazo e técnicas analíticas de superfície. As análises MEV e EDS provaram que as partículas de Mo foram incorporadas na matriz de Ni e atuaram como inibidores de crescimento de grãos, reforçando o ligante e aumentando consideravelmente a dureza do material. Os testes de potencial de circuito aberto mostraram que os materiais se tornaram mais nobres e com maior capacidade de formar filmes passivos com a adição de Mo, resultando em uma densidade de corrente de corrosão mais baixa nos testes de polarização potenciodinâmica. Além disso, os resultados também mostraram que os materiais não eram susceptíveis à corrosão por pites. Análises realizadas após os ensaios de corrosão detectaram fases de óxido, como WO₃, NiWO₄, Ni₂O₃ e MoO₃, que comprovaram o comportamento de passivação.

Guo, *et al.* (2017) estudou a o efeito da adição de Mo e Y₂O₃ nas propriedades mecânicas e no comportamento eletroquímico de metais duros WC-6Co. Segundo o autor não houve diferenças significativas na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos metais duros com adição de Y₂O₃, já a adição de Mo refinou os grãos de WC, aumentando a dureza. A resistência a corrosão foi testada em soluções ácida (HCl 0,1M) e alcalina (NaOH 0,1M) e tanto as adições de Mo como as adições de Y₂O₃ aumentaram significativamente a resistência a corrosão dos metais duros, sendo observada a formação de filmes de passivação. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos Guo, *et al.* (2020) para adições de Mo₂C, Mo e Y₂O₃, Cu em metais duros WC-6Co. Todas adições aumentaram a resistência a corrosão e levaram a um comportamento mais nobre dos metais duros WC-6Co, sendo a adição de Mo a

mais promissora. Segundo o autor a oxidação do Mo pode levar a formação de MoO_3 que adere na superfície durante o processo de corrosão e aumenta resistência a corrosão do material.

Sutthiruangwong; Mori e Kusters (2005) estudaram a influência do Cr na resistência a corrosão, em soluções de 1 mol de ácido sulfúrico, dos metais duros tradicionais WC-Co e constataram que o Cr reduziu significativamente a densidade de corrente de corrosão, a densidade de corrente crítica e a densidade de corrente pseudopassiva. O Cr também alterou o potencial de corrosão do metal duro para valores mais nobres. O potencial crítico também foi transferido para a região anódica, o que significa que o Cr aumentou a resistência à polarização do ligante à base de Co. Aproximadamente 5,6% de Cr no ligante reduziu a densidade de corrente de corrosão em torno de uma ordem de grandeza. Assim, Sutthiruangwong, Mori e Kusters (2005) concluíram que o Cr atua como um elemento de liga para a matriz metálica e desenvolve uma camada de óxido protetora que inibe a dissolução da fase ligante. A camada mista de óxido de Co-Cr foi considerada uma verdadeira camada passiva capaz de diminuir a taxa de dissolução do ligante, aumentando a resistência à corrosão de metais duros.

Alar, Alar e Fabijanic (2017) investigaram os efeitos da adição de inibidores de crescimento de grão, Cr_3C_2 e VC, em metais duros WC-Co, concluindo que a adição desses elementos melhoraram a resistência a corrosão do material em solução 3,5% de cloreto de sódio (NaCl).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Seleção dos Metais Duros

As composições em peso dos metais duros estudados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2. Essas composições foram definidas de acordo com o trabalho Santos (1990), que testou diferentes ligantes a base de Ni e encontrou resultados promissores em relação à resistência à ruptura por flexão, dureza e microestrutura para essas composições.

Tabela 2: Composição em peso dos metais duros estudados

Metal duro	WC (%)	Ligante (%)	Composição do ligante (%)			
			Ni	Co	Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂
WC-Co	90	10	-	100	-	-
WC-NiMo	90	10	80	-	20	-
WC-NiCr	90	10	80	-	-	20

Fonte: Autor

O metal duro WC-Co também foi submetido aos mesmos ensaios a fim de estabelecer uma comparação da resistência à corrosão dos metais duros a base de Ni e do metal duro convencional (WC-Co). Para garantir exatidão nessa comparação trabalhou-se com 10% em massa de fase ligante em todos os materiais estudados.

3.2. Materiais

O pó de WC foi adquirido da empresa SECO TOOLS DO BRASIL, com tamanho médio das partículas de 2,5 µm.

O óxido de níquel (NiO) sólido, com teor de Ni de aproximadamente 50%, foi produzido por calcinação a partir de carbonato de Ni, adquirido da empresa Ni-Tocantins. Inicialmente foi utilizado Ni sólido “*Carbonyl*” com granulometria de 5,0 µm produzido pela empresa alemã H. S. STARK BERLIN. Contudo, a redução do tamanho das partículas desse pó foi insuficiente, e então, se optou por introduzir o Ni na forma de óxido, que reduz o tamanho de partículas facilmente durante a moagem da mistura WC-NiO.

O pó de carbono (C) foi importado da empresa alemã H. C. STARK BERLIN com granulometria máxima de 2 μm .

O Mo_2C e o Cr_3C_2 foram adquiridos da empresa Hoganas, ambos com tamanho de partícula de 2 μm a 3 μm .

3.3. Produção das Amostras

A primeira etapa do processo foi a mistura e a moagem das matérias primas. Um sistema de 300g dos sólidos, nas frações mássicas desejadas para cada constituinte (Tabela 2), foi introduzido em um moinho de bola revestido de metal duro. Adicionou-se 600 g de esferas feitas de metal duro e 150 ml de heptano (agente controlador do processo). Cada sistema foi misturado durante 80 horas. Em seguida, essa mistura foi submetida a um tratamento de redução em atmosfera de hidrogênio a 750°C por 1 hora, devido à presença de óxido de Ni.

Após a redução, adicionou-se 1,75% em peso de parafina pura analítica (P.A.) dissolvida em heptano para aglomeração das partículas por meio da agitação da mistura, enquanto secas. Logo depois, os grânulos formados foram separados por peneiramento. Foram utilizados os grânulos que apresentaram granulometria entre 200 e 300 μm . Os grânulos com granulometria maior que 300 μm foram diminuídos por esmagamento, enquanto aqueles menores de 200 μm foram reaglomerados após novas adições de heptano, permitindo a dissolução da parafina. Então, foi realizada a compactação das misturas em matriz de aço, do tipo flutuante, com pressão de 130 MPa.

Após a compactação foi necessário remover a parafina dos compactados a verde. Essa remoção foi realizada por um aquecimento lento. Foi utilizada uma taxa de velocidade de aquecimento de 10°C/min, até aproximadamente 500°C. Por meio dessa técnica a parafina foi removida lentamente, sem causar danos (trincas e poros) ao material. Essa etapa foi feita em um forno com câmara tubular de alumina sob fluxo de hidrogênio. A temperatura foi mantida em 500°C por uma hora, para permitir a evaporação total da parafina. Os vapores de parafina foram arrastados pelo fluxo de hidrogênio.

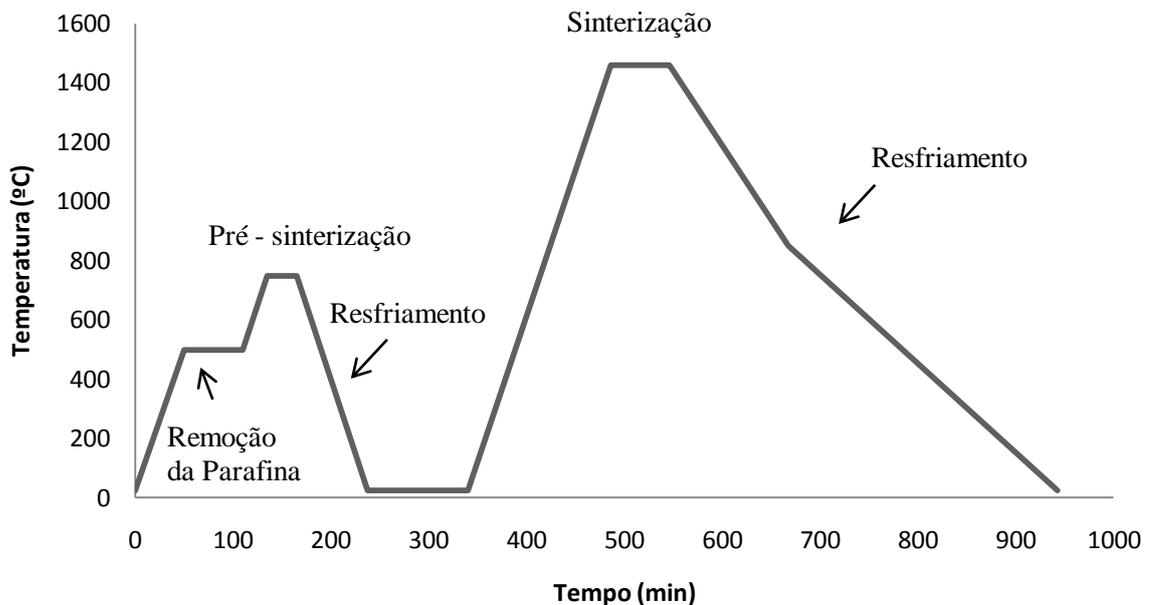
Após esse período aumentou-se a temperatura para 750°C, que foi mantida por 30 minutos para que ocorresse a pré-sinterização, também em atmosfera de hidrogênio. Em seguida foi realizado o resfriamento das amostras com variação lenta de temperatura, igualmente ao aquecimento (10°C/min) e então, as amostras foram seccionadas ao meio e usinadas para a obtenção de geometria retangular. As etapas de usinagem após a pré-

sinterização levaram em consideração o acentuado encolhimento das amostras, 45 a 55% em volume, que ocorre durante a sinterização.

Finalmente a sinterização foi realizada em um forno a vácuo (2 a 6×10^{-5} bar). A temperatura de sinterização foi de 1.460°C por um período de 1 hora. Após a sinterização resfriou-se as amostras lentamente, aproximadamente $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 850°C , sendo ainda mais lento ($\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em temperaturas inferiores a 850°C devido à inércia térmica do forno e da carga.

Na Figura 12 é esquematizado todo o ciclo de sinterização, desde a remoção de ligante até a sinterização.

Figura 12: Ciclo de sinterização.



Fonte: Autor

3.4. Preparação dos Corpos de Prova

As amostras foram retificadas com rebolo diamantado da marca WINTER tipo K-PLUS 888 (para retífica a seco), em passes sucessivos. A preparação das amostras consistiu no lixamento com lixas MD-Alegro da Struers com granas 80/120/220/320/400/600/1200 em uma politriz Tegra force-5, modelo pd-35 da marca Struers e polimento com pasta de diamante 0,1 micra, em pano MD mol da Struers.

Para revelar a microestrutura foi realizado o ataque químico nas amostras que foram polidas e embebidas em reagente de Murakami (1 g de potássio ferricianeto, 2 g hidróxido de potássio, e 30 g de água) por 1 a 2 minutos à temperatura ambiente.

3.5. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica linear e corrosão por imersão, com o objetivo de avaliar as mudanças na superfície dos materiais, o impacto da corrosão na microestrutura e a formação de novas fases. Foram realizadas análises de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX).

As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX41M-LED e em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA 15, marca ZEISS. Acoplado ao MEV, foi utilizado o EDS modelo xFlash 360, marca Bruker.

A difração de raios X foi realizada com o auxílio de um difratômetro modelo X'Pert PRO da marca PANalytical, com radiação de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados para análise do material foram: tensão de 40 kV, corrente de 40mA, 2θ variando de 10° a 100° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,5 segundo. A identificação de fases foi realizada com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e das fichas cristalográficas 43380(WC), 64989 (Ni) e 76942 (Co) da base de dados de estruturas cristalinas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.6. Microdureza

A determinação da microdureza ao longo da seção transversal das amostras foi realizada por ensaios de microdureza Vickers, que consistem em aplicar um indentador piramidal (pirâmide de diamante) em uma superfície plana retificada e polida, sob um ângulo de 90° . Suas medidas relacionam a carga aplicada com a área superficial de impressão.

Esses ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM B294 – 10 e com o auxílio de um Microdurômetro HV-1000 da marca Digimess, com carga de 1,0 kgf (9,867 N) e tempo de impressão de 10 segundos. O perfil de microdureza foi representado em um

gráfico e os valores da microdureza atribuídos a cada amostra foi calculado pela média de dez resultados, obtidos das indentações realizadas.

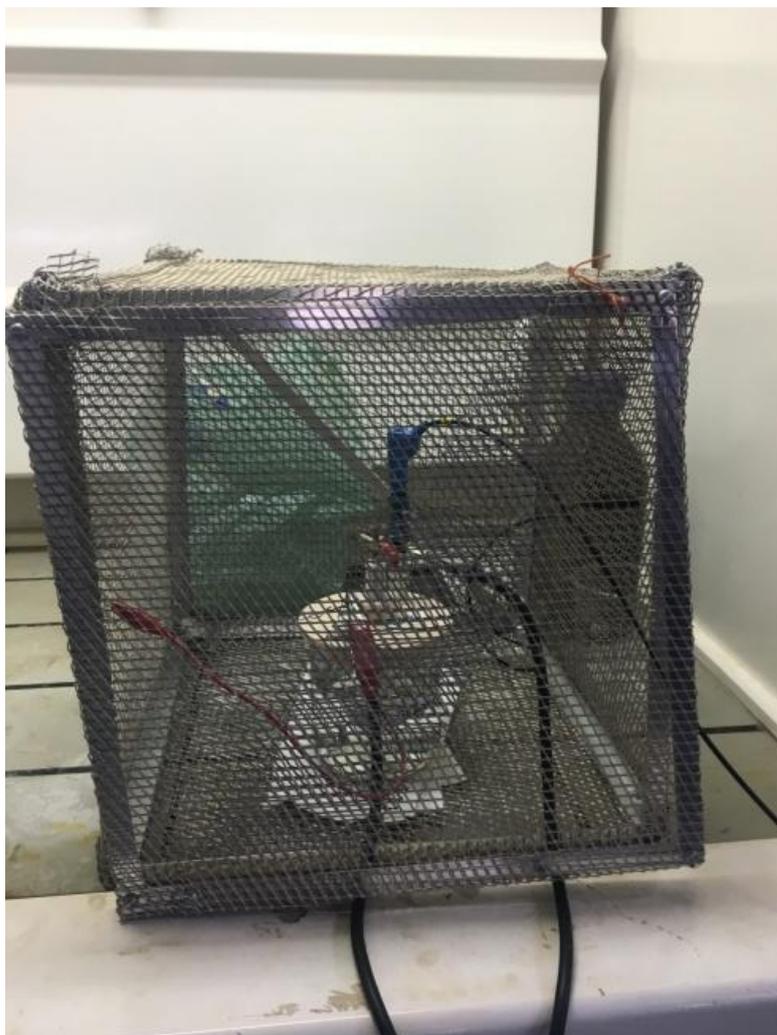
3.7. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados de acordo com a norma ASTM G5. A resistência a corrosão dos metais duros foi investigada com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N e a aquisição dos dados foi feita pelo software NOVA 2.1.4.

Utilizou-se uma célula eletroquímica típica de três eletrodos: O eletrodo de trabalho (amostra de metal duro) foi introduzido em um suporte inerte chamado de cachimbo, sendo a área de exposição do eletrodo ao meio corrosivo de $28,3 \text{ mm}^2$. O eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata $[\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq.})]$. E um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo. O contra-eletrodo é ionicamente inerte e serve como fonte ou escoadouro de elétrons para suprir a corrente que flui pelo eletrodo de trabalho.

Os ensaios foram realizados utilizando soluções salinas de 3,5% em peso de cloreto de sódio (NaCl) a temperatura ambiente, pois ambientes contendo íons cloreto são comuns nas áreas de aplicação do metal duro, como por exemplo indústria de petróleo (ZHANG et al., 2015). O sistema eletroquímico foi montado dentro de uma Gaiola de Faraday e os cabos foram aterrados para proteção contra eventuais interferências externas. A Figura 13 mostra o aparato experimental para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Figura 13: Célula eletroquímica inserida em uma Gaiola de Faraday com aterramento dos cabos.



Fonte: Autor

Antes de cada experimento os eletrodos de trabalho foram preparados de acordo com o procedimento descrito no primeiro parágrafo do item 3.4., e então foram limpos com etanol absoluto (99,8%) PA, enxaguados com água destilada e secos com jato de ar.

Foram realizadas pelo menos três réplicas precisas de cada ensaio, para cada material, a fim de garantir a repetibilidade dos ensaios. Garantida a repetibilidade foi utilizado um grupo de resultados para tratamento de dados. Todas as soluções foram preparadas com reagentes padrões analíticos (PA) e água destilada e deionizada, e eram descartadas ao final de cada ensaio, para evitar contaminações.

3.7.1. Potencial de circuito aberto

O ensaio do potencial de circuito aberto (E_{CA}) consiste no monitoramento desse potencial em função do tempo (t) sem aplicação de cargas, até que o potencial estabilize. Esse potencial é utilizado como ponto de partida para as curvas de polarização linear e para a técnica de impedância eletroquímica.

Para a medição do potencial de circuito aberto o sistema eletroquímico foi montado e após a imersão do eletrodo de trabalho o potencial foi monitorado por aproximadamente 4 horas com o objetivo de obter o potencial de estabilização em uma faixa de $\pm 0,01V$ e o comportamento da curva de potencial de circuito aberto em função do tempo.

3.7.2. Polarização potenciodinâmica linear

A polarização potenciodinâmica linear foi realizada entre -500 mV até 1200 mV em relação ao potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 1 mV/s. A varredura foi iniciada após estabilização do potencial de circuito aberto por 1 hora. Nos ensaios de potencial de circuito aberto foi verificado que 1 hora foi suficiente para estabilização do potencial em uma faixa de $\pm 0,01V$. Posteriormente aos testes as amostras foram limpas com etanol absoluto (99,8%) PA e secas com jato de ar para posterior caracterização. O pH da solução inicial e final foram aferidos com um medidor de pH da marca Even, modelo PHS-3E.

A partir das curvas de polarização foi determinada a densidade de corrente crítica (i_{crit}) e a densidade de corrente mínima na região passiva (i_{pass}). E com o auxílio do software NOVA 2.1.4 utilizou-se o método de extrapolação de Tafel para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), as inclinações de Tafel anódica e catódica (b_a e b_c), e a resistência a polarização (R_p).

3.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As amostras foram imersas 1 hora antes do ensaio a fim de estabilizar o potencial de circuito aberto. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) também foram realizadas em relação ao potencial de circuito aberto, com uma variação da frequência

de 10 mHz a 100 kHz com amplitude de onda sinusoidal de 10 mV registrando 10 pontos por década.

Com base em um circuito equivalente elétrico apropriado, os gráficos de Nyquist e Bode obtidos das medições do EIE foram ajustados pelo software NOVA 2.1.4 para calcular os parâmetros correspondentes.

3.8. Ensaio de Corrosão por Imersão

Os ensaios de imersão foram realizados de acordo com a norma ASTM G31, com o objetivo de mensurar a perda de massa das amostras.

Antes dos ensaios de imersão os corpos de prova das amostras WC-Co com dimensões aproximadas de 20,0 x 7,3 x 4,6 mm e das amostras WC-NiMo e WC-NiCr com dimensões aproximadas de 10,0 x 8,5 x 5,5 mm, foram submetidos a preparação metalográfica em todas as faces, como descrito no primeiro parágrafo item 3.4. Então, os corpos de prova foram desengordurados com etanol absoluto (99,8%) PA em um banho ultrassônico, marca Alt sonic Clean, durante 20 minutos e secos com ar quente.

Para a realização dos ensaios foram utilizados frascos de vidro com tampas de plástico com 0,5L de solução NaCl a 3,5% em peso onde as amostras foram completamente imersas, suspensas por fio de nylon. Os frascos foram então colocados em um banho ultratermostático da marca Novatecnica mantido a 25°C (temperatura ambiente) por aproximadamente 2 meses. Os ensaios foram realizados em duplicatas. Posteriormente aos testes as amostras foram limpas com etanol absoluto (99,8%) PA e secas com jato de ar para posterior caracterização.

A Figura 14 mostra o aparato experimental dos testes de imersão.

Figura 14: Aparato experimental do teste de corrosão por imersão. (a) Frasco com uma amostra de metal duro imersa. (b) Ensaio de imersão.

a)



b)



Fonte: Autor

Para determinar a perda de massa as amostras foram pesadas antes da imersão e após 1, 2, 9, 16, 23, 30, 37, 44, 51 e 58 dias utilizando uma balança Shimadzu AUW 220D. Em cada pesagem as amostras foram lavadas com água destilada e Etanol absoluto (99,8%) PA e secas com ar quente. O pH da solução inicial e final foram aferidos com um medidor de pH da marca Even, modelo PHS-3E.

O cálculo para verificar a perda de massa percentual foi realizado utilizando a equação 23:

$$Perda\ de\ Massa = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100\ (\%mm^{-2}) \quad (23)$$

Sendo “A” a área geométrica exposta do corpo de prova, m_i a massa inicial e m_f a massa final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

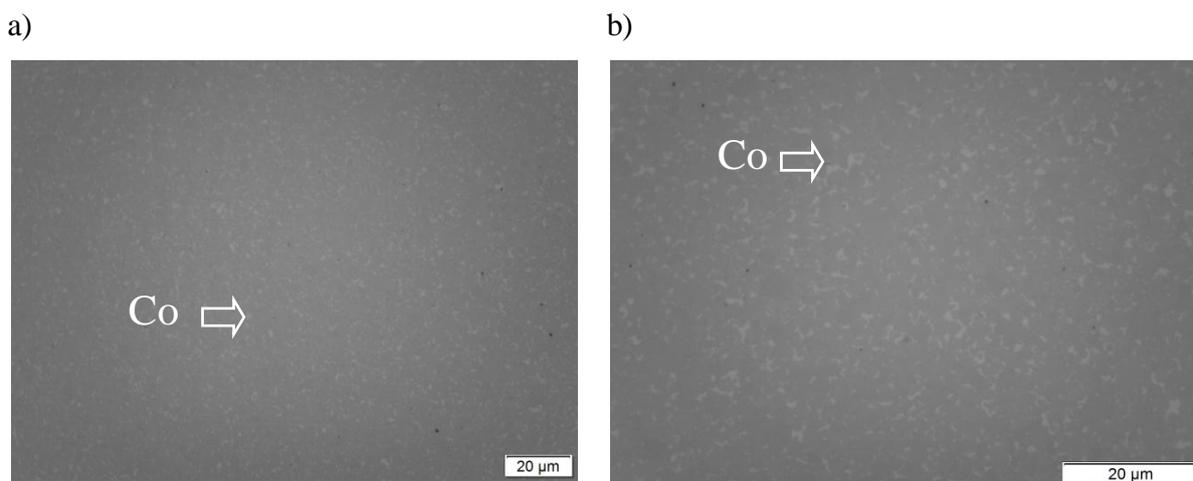
4.1. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 15 e 16 mostram as micrografias ópticas e as micrografias eletrônicas de varredura do metal duro WC-Co. Nessas figuras observam-se os grãos de WC embebidos na matriz metálica, microestrutura característica da sinterização por fase líquida.

Nas Figuras 15 (a) e (b) não se observa qualquer diferença significativa entre as ampliações, evidenciando uma distribuição homogênea da fase ligante (pontos mais claros). A distribuição uniforme do ligante ocorre devido à boa molhabilidade do Co, isto é, capacidade do Co de se difundir pelos grãos de WC durante a sinterização por fase líquida. Também não foi observada a presença de poros, ilhas de ligante, grafita ou fase η na microestrutura, o que indica que os materiais estudados tiveram boa sinterização apresentando alta densidade e microestruturas similares aos metais duros comerciais. Contudo, é importante ressaltar que certa porosidade residual, mesmo que pequena, é inerente a materiais produzidos por metalurgia do pó convencional (UPADHYAYA, 1998).

Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-Co sem ataque químico.

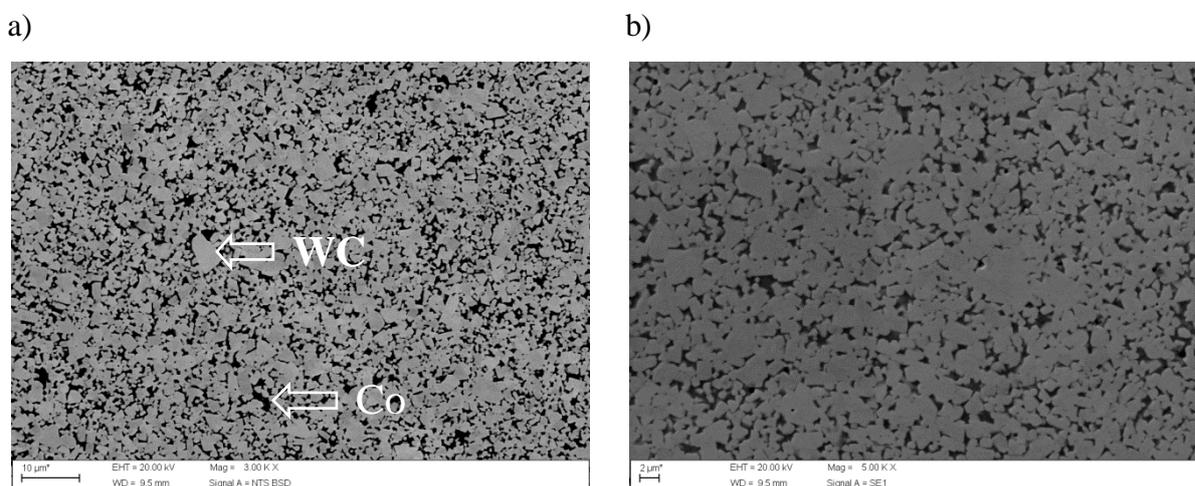
(a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.



Fonte: Autor

Pela microscopia eletrônica de varredura, Figuras 16a e 16b, foi possível notar facilmente os grãos de WC, com coloração mais clara, e a matriz metálica de Co, que aparece como pequenas regiões escuras que une os grãos da fase dura. O material apresenta uma microestrutura heterogênea, com a distribuição dos grãos de WC em arranjos irregulares. Os resultados obtidos tanto na microscopia óptica como na microscopia eletrônica de varredura estão dentro do esperado para o metal duro convencional WC-Co, e concordam com os estudos de Guo, *et al.* (2017); Chang; Chen (2014); Konadu *et al.* (2010) e Hochstrasser(-Kurz) *et al.* (2007).

Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-Co com ataque químico. (a) elétrons retro espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.



Fonte: Autor

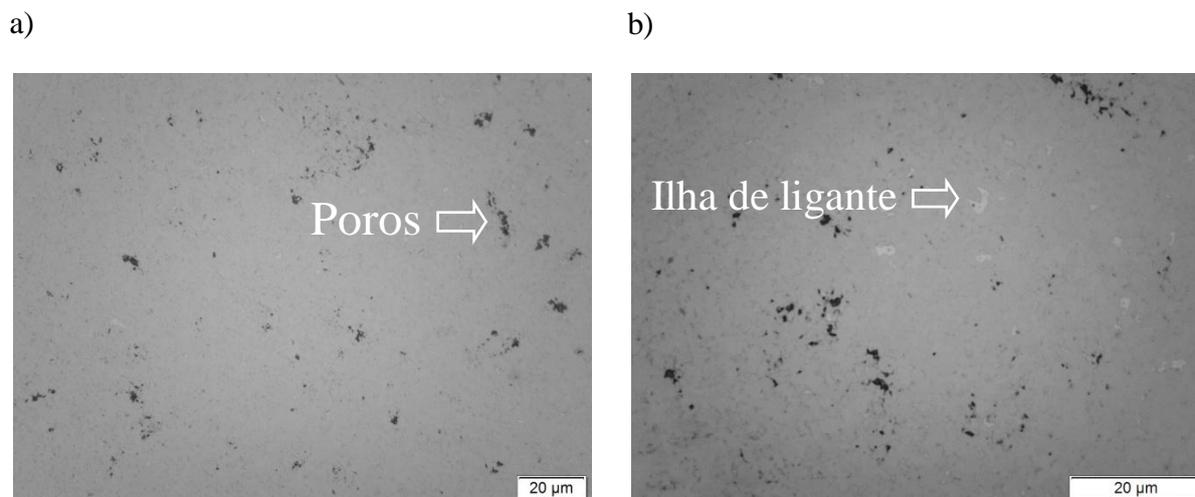
As Figuras 17 a 20 apresentam as micrografias dos metais duros WC-NiMo e WC-NiCr, respectivamente. As microestruturas observadas para esses metais duros foram semelhantes a estruturas observadas nos trabalhos de Shi *et al.* (2013) e Zhao *et al.* (2015) que também estudaram a adição de Mo e Cr em metais duros contendo Ni como ligante.

Esses materiais apresentam microestruturas semelhantes a do metal duro convencional WC-Co. Assim como discutido anteriormente para o metal duro WC-Co, não foi possível notar a formação indesejável de grafita ou da fase η . Além disso, não foi detectada a presença de partículas de Mo_2C e Cr_3C_2 não dissolvidas. Essas observações mostram que os parâmetros de sinterização e os teores de Ni, Mo, Cr e C utilizados foram adequados.

Contudo, em ambos os materiais nota-se a presença de poros e de ilhas de ligante na microestrutura, sendo claramente mais acentuada no metal duro WC-NiCr. De acordo com Correa, Santos e Klein (2010) a presença de ilhas de ligantes mostra um acúmulo da fase ligante em algumas regiões, indicando uma baixa uniformidade de distribuição do ligante na microestrutura, quando comparado com a observada no metal duro correspondente com ligante de Co. Isso pode ser atribuído à menor molhabilidade do Ni e a uma dissolução mais baixa de WC na fase ligante, o que leva a uma dispersão deficiente da fase líquida entre os grãos de WC. Além disso, condições insuficientes de mistura podem levar a uma menor homogeneidade química nos compactados a verde, o que também pode contribuir significativamente para a distribuição desigual de ligante (ZHAO et al., 2015).

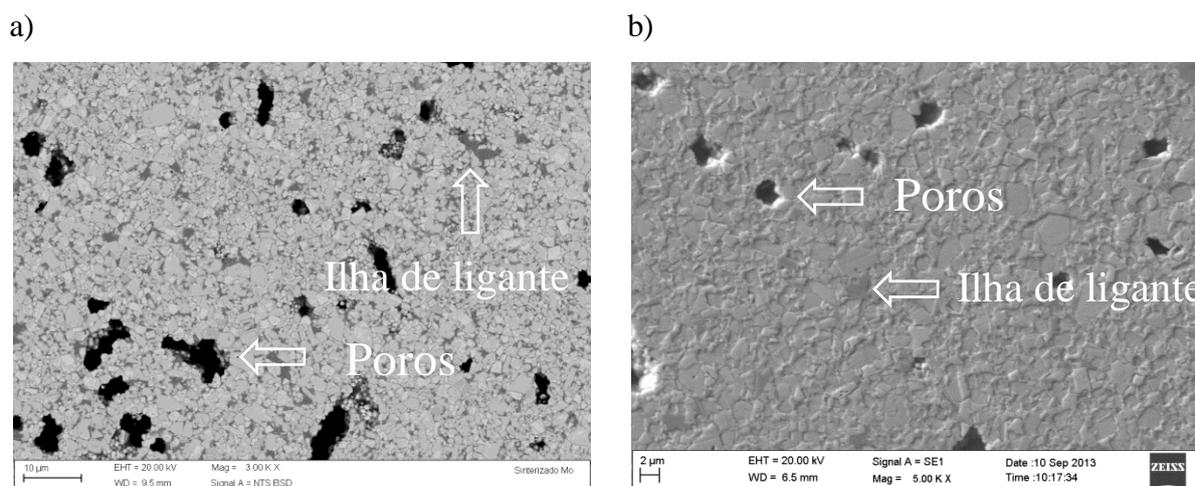
A presença de poros, em geral, é prejudicial para as propriedades mecânicas dos materiais. Contudo, eles estão distribuídos com certa uniformidade nas microestruturas, o que é conveniente, uma vez que a concentração de poros em uma região pode ser um ponto de início de fratura do material. Durante o processo de sinterização, o fluxo viscoso da fase ligante desempenha um papel importante no comportamento de densificação da liga, pois promove o preenchimento dos poros. Como o Co apresenta molhabilidade em relação ao WC superior o do Ni, as ligas contendo Co apresentam maior densificação, ou seja, menor volume de poros. Além disso, os carbonetos adicionados (Mo_2C e Cr_3C_2) se dissolvem preferencialmente na fase ligante durante o processo de sinterização, podendo causar uma influência negativa na capacidade de fluxo da fase líquida. Portanto, ocorre uma deficiência no preenchimento dos poros pela fase líquida durante o processo de sinterização, o que leva a um declínio na densidade relativa (GUO et al., 2017).

Figura 17: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-NiMo sem ataque químico. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.



Fonte: Autor

Figura 18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-NiMo com ataque químico. (a) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.



Fonte: Autor

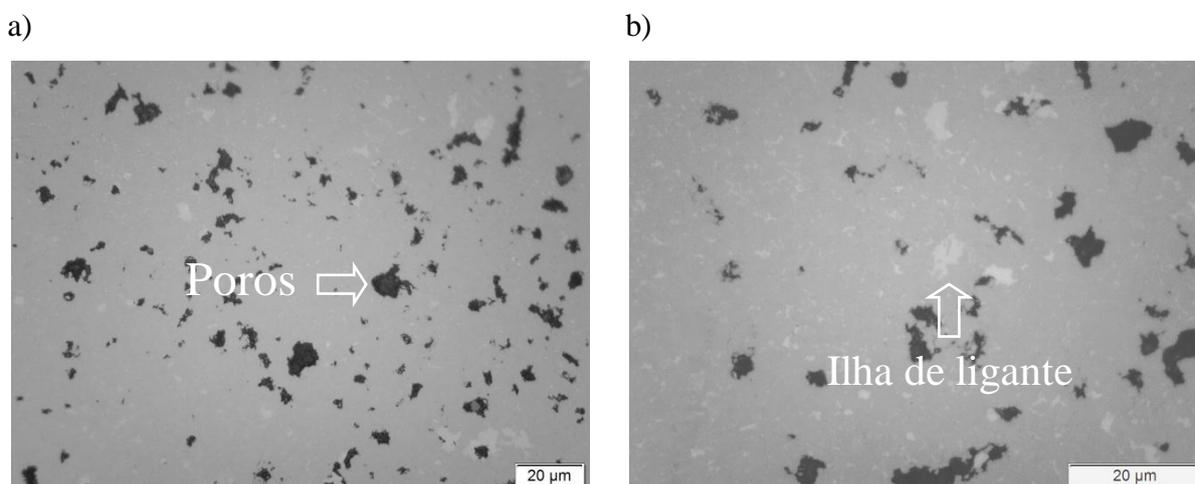
Nas figuras 19 e 20, para as amostras WC-NiCr, observa-se a presença de poros alongados na microestrutura. Em comparação ao trabalho de Shi *et al.* (2013), sobre o metal duro WC-9Ni-2Cr com composição química e método de processamento semelhante, a pressão de compactação e tempo de sinterização menores adotados no presente trabalho podem ter colaborado para a formação desses poros, além da diferença no método de adição de Cr_3C_2 adotado. No trabalho de Shi *et al.* (2013) o

Cr_3C_2 foi depositado por pulverização (dopado) nas partículas de WC, o que melhorou a sinterabilidade e a densificação do metal duro.

No entanto, é importante ressaltar que em geral a adição de Cr_3C_2 nos metais duros WC-Co e WC-Ni aumenta a porosidade. O ponto de fusão do Cr_3C_2 (1895°C) é superior ao ponto de fusão do Ni (1455°C) e do Co (1495°), resultando na necessidade de uma temperatura mais alta para densificação satisfatória (WANG et al., 2018). Além disso, a presença de grandes poros alongados se deve à maior viscosidade da fase líquida contendo Cr_3C_2 e, conseqüentemente, à menor capacidade de preencher os poros (SIWAK; GARBIEC, 2016).

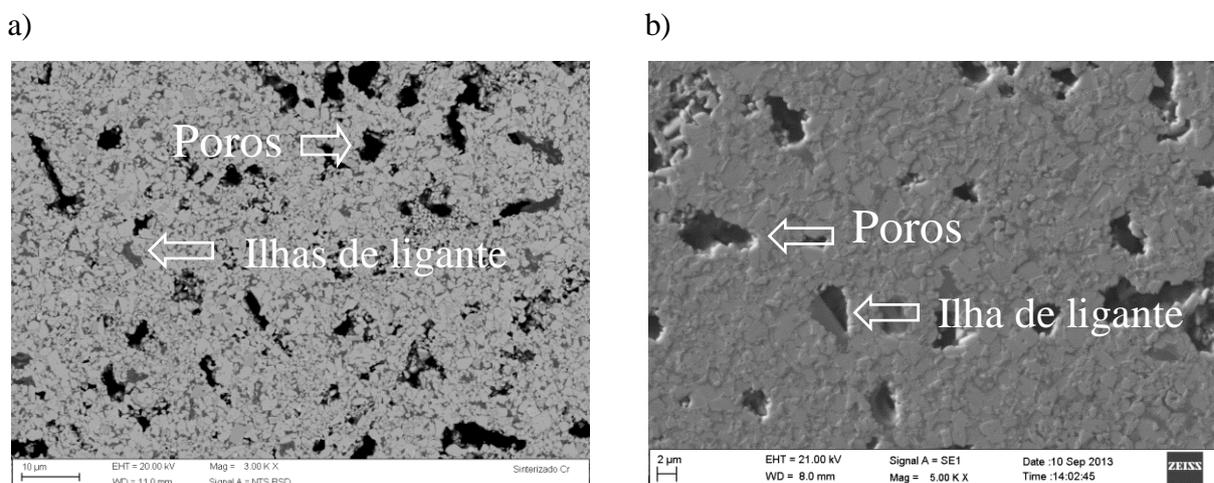
Ainda na Figura 20(b), foi possível notar a presença de ilhas de ligante dentro de alguns poros, sugerindo a ocorrência da segregação de Cr/ Cr_3C_2 . Uma possível explicação para isso é o mecanismo proposto por Poetschke; Richter e Holke (2012) em que o Cr_3C_2 ao formar fase líquida atua como um ligante muito fino. Então, cobre as partículas de WC, as une e se dissolve formando uma solução sólida de WC-Cr. Assim, o Ni líquido, menos viscoso, é empurrado para os poros.

Figura 19: Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do metal duro WC-NiCr sem ataque químico. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1000x.



Fonte: Autor

Figura 20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-NiCr com ataque químico. (a) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x. (b) elétrons secundários, aumento de 5000x.

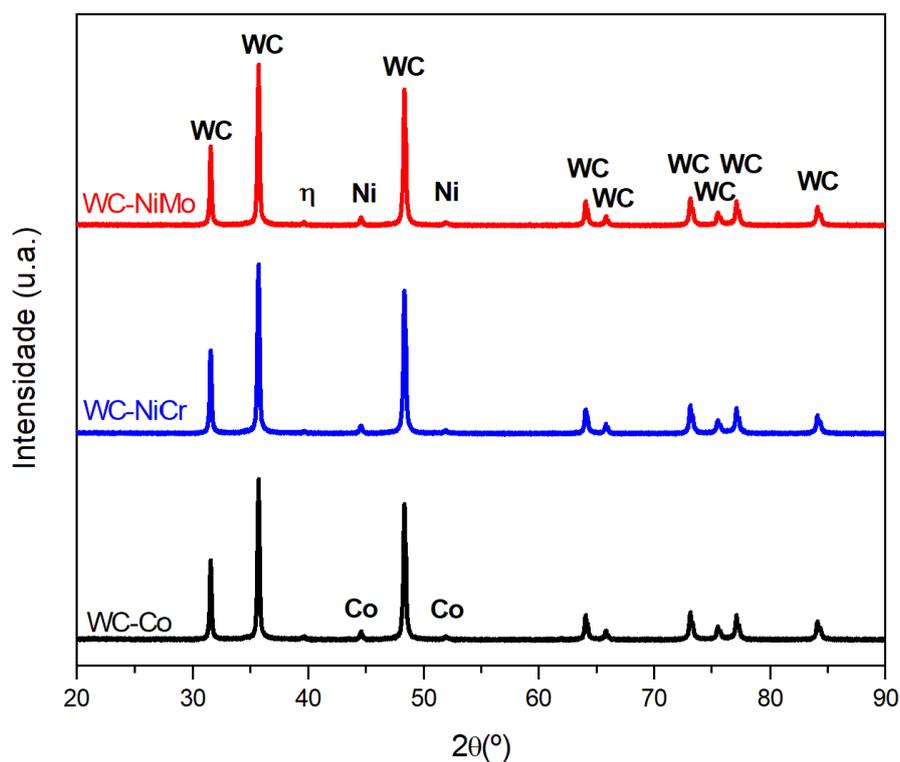


Fonte: Autor

4.2. Difratomia de Raios X

É mostrado na Figura 21 os difratogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr. Nos difratogramas foram identificadas a fase dura, WC, que apresenta os picos com maiores intensidades e as fases ligantes, Co e Ni, para os materiais correspondentes. Esses resultados eram esperados, pois essas são as fases majoritárias dos metais duros estudados. O Mo_2C e o Cr_3C_2 não foram identificados nas análises de DRX devido à pequena adição desses componentes, apenas 2% em massa. Também não foram identificados picos que indicassem a formação de grafita livre no material, indicando que os parâmetros de sinterização foram adequados. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Guo et al, (2017); Ren et al. (2013) e Shi et al. (2013).

Figura 21: Difratogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr.



Fonte: Autor

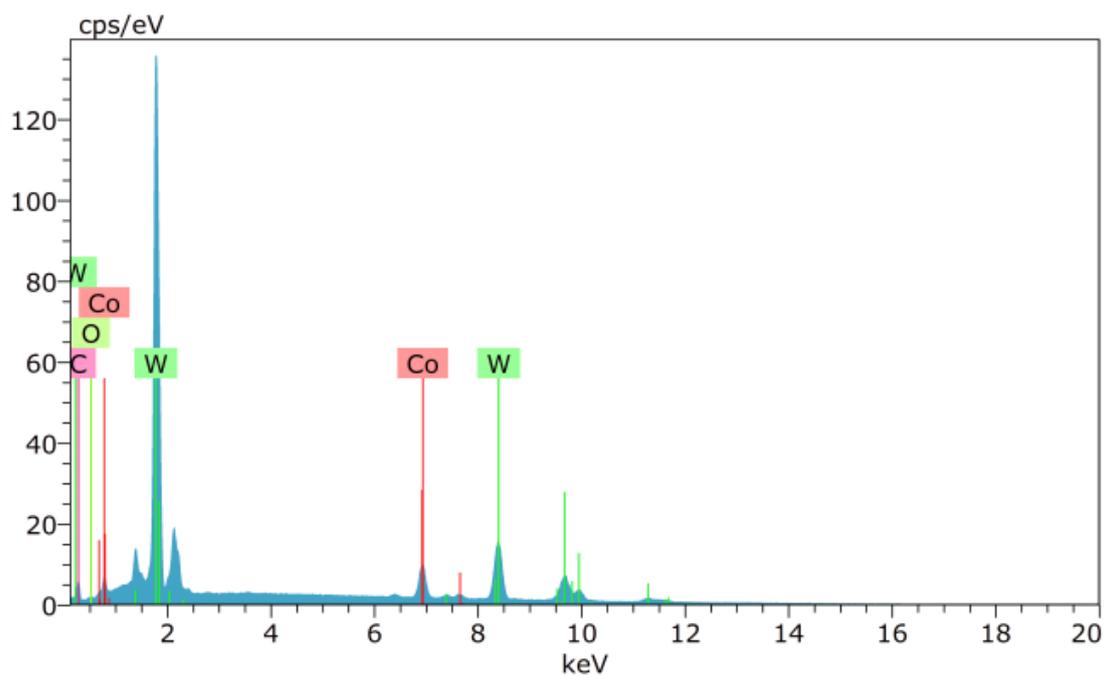
Foram detectados picos com baixa intensidade de uma nova fase nos materiais, esses picos podem indicar uma pequena formação da fase η , porém os novos picos de difração são muito pequenos e não foi possível confirmar pela comparação dos picos característicos. Além disso, não foi possível identificar essa nova fase nas micrografias mostradas nas Figuras 15 a 20. Resultado semelhante para a nova fase foi relatado no trabalho de Shi *et al.* (2013). A fase η é uma fase deficiente em carbono, podendo ser evitada com a adição de um pequeno excesso de carbono (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Contudo, essa adição extra de carbono deve ser controlada para evitar a formação de grafita livre (UPADHYAYA, 1998).

4.3. Microanálise por EDS

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os espectrômetros de raios X por dispersão de energia dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, respectivamente. Apenas os picos dos elementos químicos presentes nas matérias primas foram identificados,

indicando que não houve contaminação dos materiais. Assim, fica comprovada a eficiência da utilização do moinho revestido de metal duro e das esferas de metal duro visto que a contaminação das amostras normalmente ocorre na etapa de mistura e moagem.

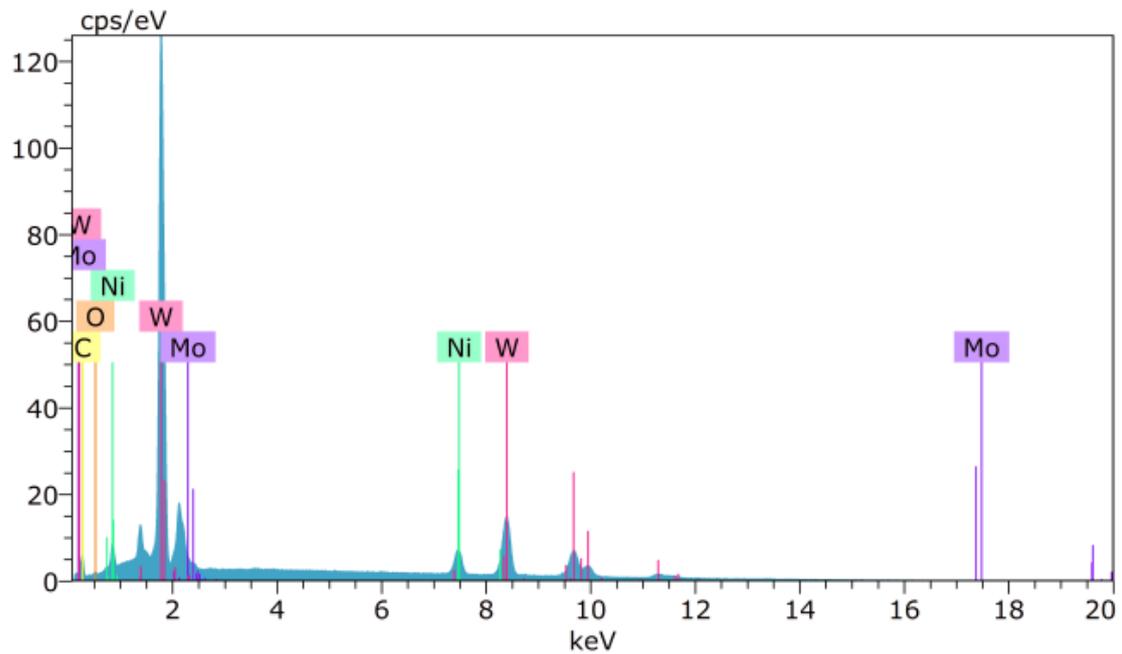
Figura 22: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-Co.



Fonte: Autor.

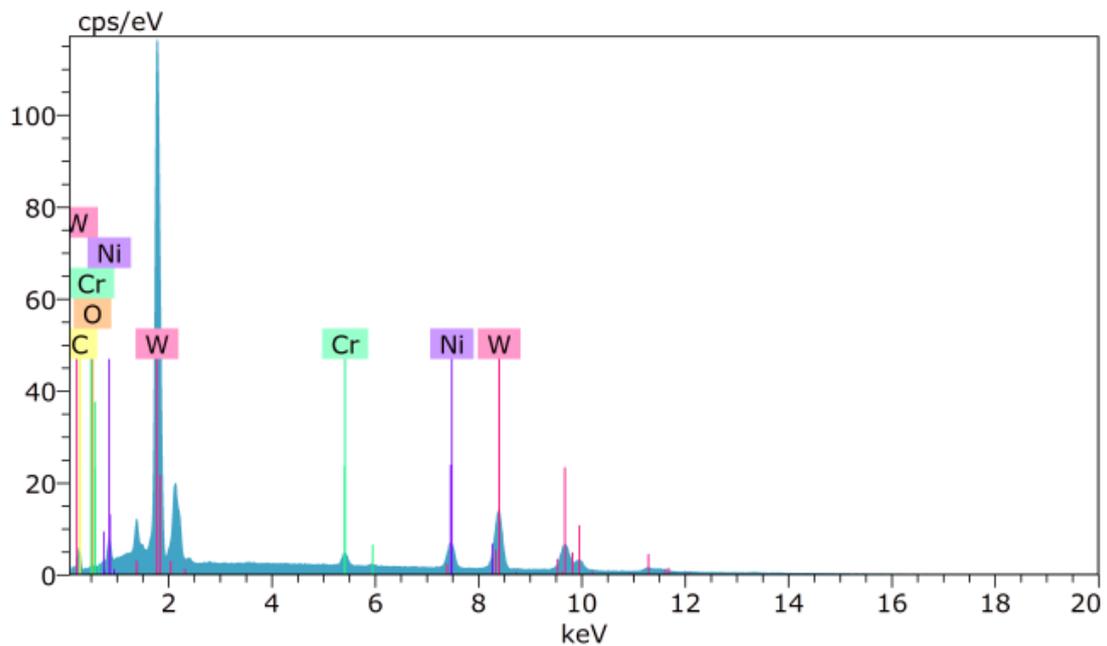
Nos espectrômetros apresentados nas Figuras 23 e 24 foram identificados os picos de Mo e de Cr, respectivamente. Esses resultados evidenciam que não houve perda desses materiais durante o processo de produção, já que esses picos não foram identificados na difratometria de raios X. Os espectrômetros estudados são semelhantes aos apresentados nos trabalhos de Farahmand e Kovacevic, (2015) e Shi et al. (2013).

Figura 23: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiMo.



Fonte: Autor.

Figura 24: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiCr.



Fonte: Autor.

As composições químicas, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), das superfícies dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr estão apresentadas na Tabela 3. Essas estão dentro do esperado dados os teores e

composições das matérias-primas, concordando que não houve perdas consideráveis no processo de produção dos metais duros.

Tabela 3: Composições químicas dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em % em peso, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) antes dos ensaios de corrosão.

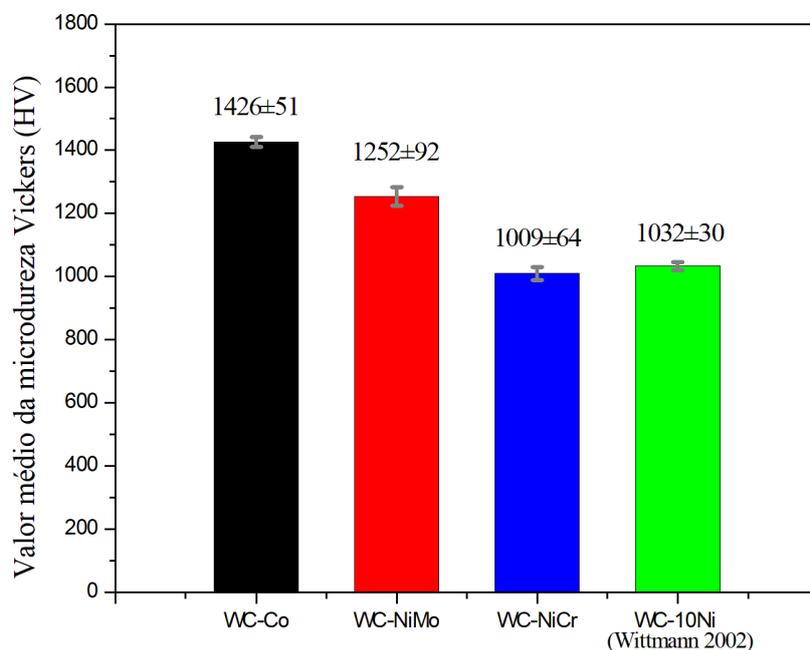
Metal duro	Composição química (%)						
	W	C	O	Co	Ni	Mo	Cr
WC-Co	80,69	9,28	1,17	8,86	-	-	-
WC-NiMo	80,64	9,34	1,07	-	7,03	1,93	-
WC-NiCr	81,20	9,35	0,68	-	7,04	-	1,73

Fonte: Autor.

4.4. Microdureza

Os valores das microdurezas dos metais duros, juntamente com o valor de microdureza do metal duro WC-10Ni retirado da literatura (WITTMANN; SCHUBERT; LUX, 2002) para fins de comparação, são apresentados na Figura 25. Como esperado as microdurezas dos metais duros tendo Ni como ligante são inferiores a microdureza do metal duro convencional WC-Co. Essa queda na microdureza dos materiais ocorre devido à menor molhabilidade do Ni em relação ao Co, que gera uma deficiência na distribuição de ligante no material (GENGA; CORNISH; AKDOGAN, 2013). Além disso, o Ni é mais dúctil do que o Co, assim é propenso a absorver maior quantidade de microdeformações plásticas durante o resfriamento. Como resultado, ocorre um alívio do estresse residual (originado dos diferentes valores dos coeficientes de expansão da fase dura e do ligante) da liga, juntamente com a diminuição da microdureza do material final (EXNER; GURLAND, 1970). Mesmo assim, os valores obtidos são adequados para diversas aplicações, onde é necessário um bom equilíbrio entre propriedades mecânicas e resistência a corrosão.

Figura 25: Valor médio da microdureza Vickers, carga de 1 Kgf, obtidas para os metais duros WC-Co; WC NiMo; WC-NiCr e WC-10Ni.



Fonte: Autor.

A microdureza do metal duro WC-NiMo é superior a do metal duro WC-10Ni. Esse resultado confirma que a adição do Mo_2C leva ao endurecimento por solução sólida. Além disso, o Mo_2C melhora a molhabilidade entre as partículas de WC e a fase ligante a base de Ni e atua como inibidor de crescimento de grão, o que contribui para um melhor desempenho mecânico do material final (GUO et al., 2008; ZHAO et al., 2015). Foram obtidos resultados semelhantes para microdureza de metais duros WC-Ni com adição de Mo nos trabalhos de Chen, et al. (2016); Genga; Cornish e Akdogan (2013); Guo et al. (2008) e Lin, et al. (2012).

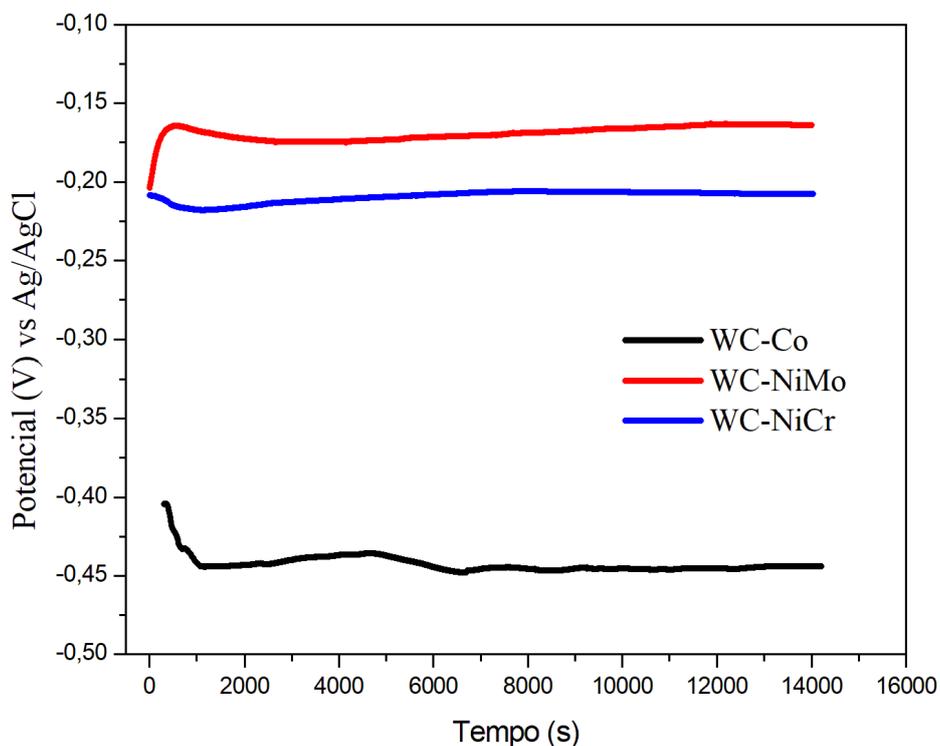
Já para o metal duro WC-NiCr não foi observado aumento na microdureza em comparação com o metal duro WC-10Ni. Diferentemente ao Mo_2C a adição de Cr_3C_2 não levou ao endurecimento por solução sólida, uma vez que a dissolução do Cr_3C_2 na fase ligante foi consideravelmente menor, como discutido anteriormente, levando à diminuição da sinterabilidade e aumento da porosidade do metal duro final. Resultados semelhantes sobre o efeito da adição de Cr na dureza de metais duros WC-Ni foram encontrados nos trabalhos de Zackrisson et al. (1998) e Shi *et al.* (2013).

4.5. Ensaio Eletroquímicos

4.5.1. Potencial de circuito aberto

A variação do potencial de circuito aberto, E_{CA} , em função do tempo dos metais duros em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente é apresentado na Figura 26. O potencial de circuito aberto foi monitorado por aproximadamente 4 horas (14.400 segundos) para que houvesse a estabilização do potencial em uma faixa de $\pm 0,01V$ e para avaliação do comportamento desse potencial ao longo do tempo.

Figura 26: Variação do potencial em circuito aberto em função do tempo para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Para o metal duro WC-Co observou-se queda acentuada do potencial no início do ensaio, variação lenta, um segundo decréscimo de potencial e então, tendência a estabilização. A queda do potencial inicial é um comportamento típico de materiais com baixa resistência à corrosão, indicando a ocorrência de ataque corrosivo (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015). A segunda queda de potencial pode indicar a

dissolução de produtos de corrosão depositados na superfície do material. Esse resultado está de acordo com trabalhos previamente descritos na literatura para metais duros WC-Co (OLIVEIRA et al., 2015; QIU et al., 2017; ROCHA et al., 2019; ZHANG; LIN; HE, 2013).

Para o metal duro WC-NiMo ocorreu o oposto. O potencial aumentou rapidamente no começo do ensaio, sofreu uma leve queda e voltou a subir lentamente com tendência a estabilização. Esse aumento do potencial inicial é típico de materiais com maior resistência a corrosão e pode indicar a formação de filme passivo. Além disso, o potencial tende a valores mais positivos ao longo do tempo o que também sugere comportamento de passivação. Resultados semelhantes para metais duros com ligante a base de Ni e adições de Mo foram encontrados por Farahmand e Kovacevic (2015) e Zhang; Lin e He (2013).

Já o metal duro WC-NiCr não apresentou grandes variações de potencial, sendo observada uma leve queda do potencial inicial, seguida de aumento lento tendendo à estabilização. Esse resultado sugere que o material é quimicamente estável no meio corrosivo estudado (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015).

Os valores do potencial de circuito aberto, após estabilização por aproximadamente 4 horas para cada metal duro, é apresentado na Tabela 4. Como esperado, os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr apresentaram valores de potencial de circuito aberto consideravelmente mais altos, ou seja, mais nobres que o metal duro WC-Co. Esses resultados estão de acordo com trabalhos encontrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2015; ZHANG; LIN; HE, 2013).

Tabela 4: Valores do Potencial de circuito aberto (E_{CA}), após estabilização por aproximadamente 4 horas para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.

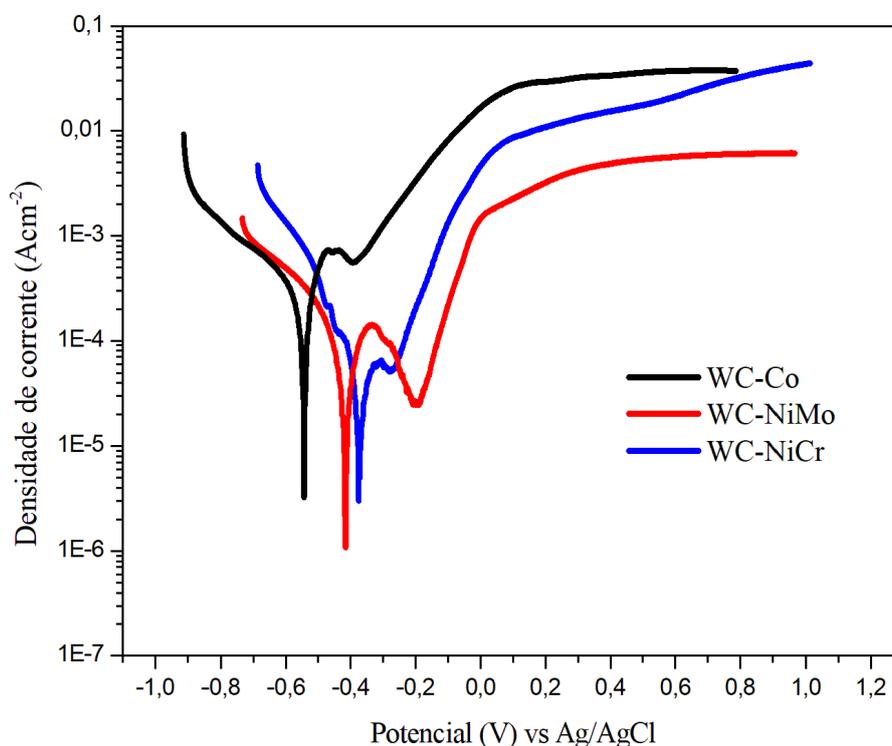
Metal duro	E_{CA} (V vs Ag/AgCl)
WC-Co	-0,44
WC-NiMo	-0,16
WC-NiCr	-0,20

Fonte: Autor.

4.5.2. Polarização potenciodinâmica linear

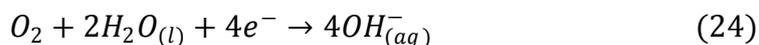
As curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr são apresentadas na Figura 27. As curvas apresentam perfil semelhante. O potencial de corrosão (E_{corr}) é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com curva a de polarização catódica.

Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr. Solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Na região catódica das curvas de polarização, isto é, potenciais mais negativos do que potencial de corrosão, foi possível notar para todos os materiais um aumento exponencial da densidade de corrente a partir do valor de E_{corr} e então um platô que indica domínio da reação de redução de oxigênio no mecanismo de corrosão. Esse platô é mais acentuado para o metal duro WC-Co e menos acentuado para o WC-NiCr. A reação de redução do oxigênio dissolvido é a reação catódica predominante e é representada pela equação química 24 (DA SILVA et al., 2018; ROCHA et al., 2019):



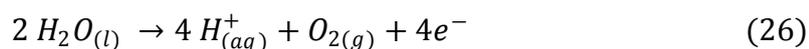
Para potenciais mais negativos a densidade de corrente aumenta acentuadamente sugerindo que a evolução de hidrogênio passa a ser relevante para o mecanismo de corrosão. A evolução de hidrogênio é uma reação química onde há a formação de H_2 e pode ser representada pela equação química 25 (DA SILVA et al., 2018; ROCHA et al., 2019):



Na região anódica das curvas de polarização, isto é, potenciais mais positivos do que o potencial de corrosão, as densidades de corrente aumentam exponencialmente no estágio inicial (a partir de E_{corr}). Segundo Qiu *et al.* (2017) esse comportamento indica um mecanismo de corrosão por dissolução ativa controlada pela fase ligante. Os potenciais de corrosão observados para os materiais são próximos aos potenciais padrões de oxidação do Co ($E_o = -518$ mV) e do Ni ($E_o = -491$ mV) evidenciando que as densidades de corrente originam-se da oxidação da fase ligante na superfície (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015; ZHANG; LIN; HE, 2013).

Com o aumento da polarização a densidade de corrente crítica foi atingida e as densidades de corrente diminuem e permanecem quase independentes do potencial aplicado, assim as regiões pseudopassivas dos materiais são obtidas. Aumentando ainda mais a polarização se obtém a região transpassiva onde a densidade de corrente volta a subir rapidamente e então passa a apresentar um aumento gradual. De acordo Guo *et al.* (2015) e Human e Exner (1996) o aumento da densidade de corrente na região transpassiva pode estar relacionado à reação de evolução de oxigênio e, em potenciais mais elevados, a oxidação do WC.

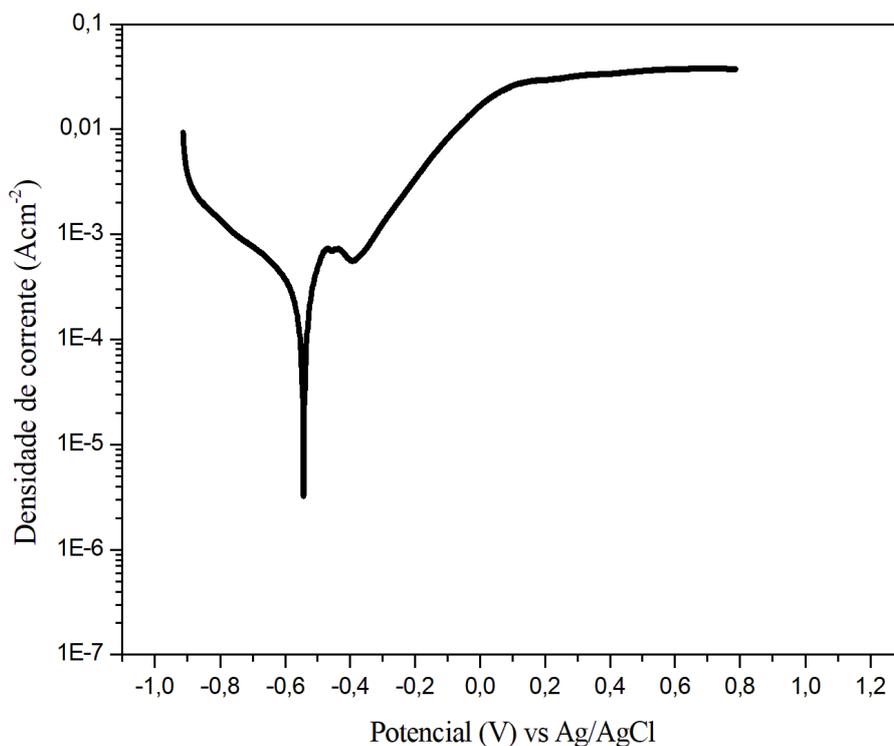
A evolução de oxigênio é uma reação química onde ocorre a formação de oxigênio molecular (O_2) que é produzido por meio de várias etapas envolvendo prótons e elétrons. Em condições ácidas e neutras, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas gerando quatro prótons (H^+) e moléculas de oxigênio (O_2). Essa reação química é representada pela equação 26 (SILVA, 2019):



É apresentada na Figura 28 a curva de polarização potenciodinâmica linear para o metal dura WC-Co separadamente. Para esse material ocorreu uma estabilização seguida de queda na densidade de corrente após o valor crítico ser atingido. Embora esse comportamento seja semelhante ao comportamento de passivação, a densidade de

corrente é mais alta do que a densidade de corrente de passivação típica. Portanto, é chamado de comportamento pseudopassivo. (CHO; HWANG; KIM, 2006; HUMAN; EXNER, 1997; TARRAGÓ et al., 2016). Nos trabalhos de Human e Exner (1997) foi definido que uma densidade de corrente pseudopassiva varia em torno de $100 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, enquanto uma densidade de corrente considerada passiva apresenta valores menores que $10 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$. A densidade de corrente na região pseudopassiva variou em torno $550 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, muito superior ao valor de uma corrente verdadeiramente passiva. Já densidade de corrente crítica encontrada foi $725,74 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, evidenciando que a queda na densidade de corrente foi pequena.

Figura 28: Curva da polarização potenciodinâmica linear do metal duro WC-Co, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

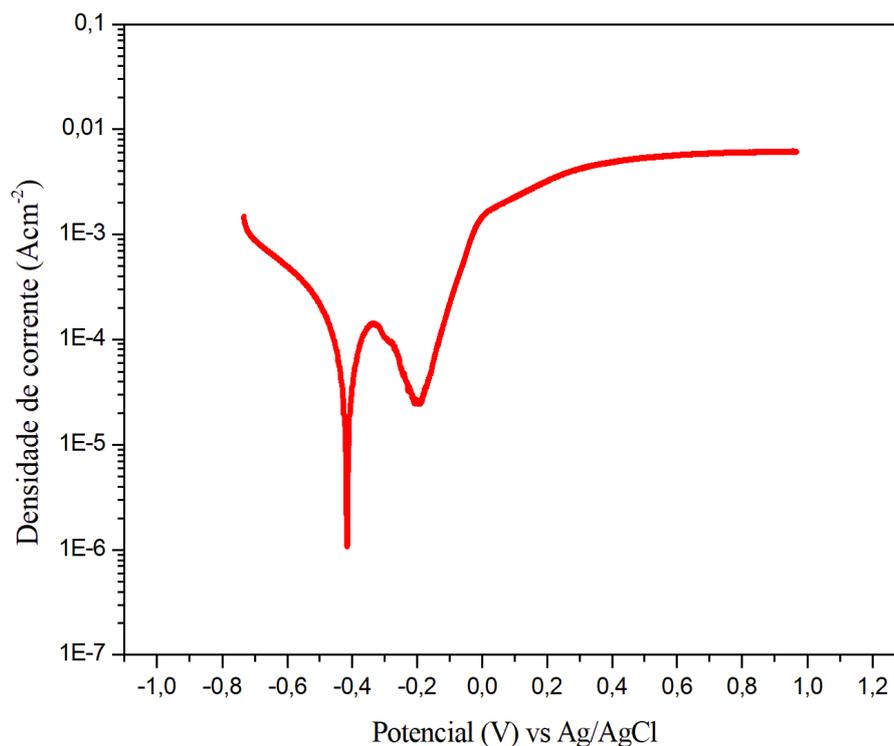
De acordo com a literatura, inicialmente o comportamento pseudopassivo foi atribuído à formação de uma camada de óxido de tungstênio por Human e Exner (1996). Contudo, essa teoria foi contestada nos trabalhos de Sutthiruangwong e Mori (2003) que chegaram à conclusão de que a diminuição do fluxo de corrente é consequência de uma

limitação da difusão do íon de Co devido à formação de um esqueleto de WC poroso que aumenta e limita o percurso de difusão desse íon.

Ainda segundo Sutthiruangwong e Mori (2003), pode ocorrer a formação de precipitados de óxido de tungstênio para metais duros com alto teor de tungstênio na fase ligante diminuindo a taxa de dissolução. Contudo, esses óxidos de tungstênio não são densos e não fixam na superfície como um filme passivo. Após sua formação, esses precipitados de óxidos podem ser fisicamente removidos da superfície do material por uma corrosão mais lenta do Co, levando a um aumento da densidade de corrente após a queda.

A curva de polarização potenciodinâmica linear para o metal duro WC-NiMo é apresentada na Figura 29. Para esse metal duro foi possível observar valores inferiores para a densidade de corrente em toda a faixa de potencial, evidenciando um comportamento mais nobre do material em relação ao WC-Co. A densidade de corrente crítica encontrada foi $142,34 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, valor consideravelmente inferior mesmo ao valor da corrente pseudopassiva para o metal duro WC-Co ($550 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$). Após o valor crítico ser atingido foi observado uma queda considerável da densidade de corrente atingindo seu mínimo em torno de $25 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, muito próximo ao valor de uma densidade de corrente considerada passiva ($10 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$) (HUMAN; EXNER, 1997). Também foi possível observar que a região pseudopassiva é expandida para esse material ($-0,33 \text{ V}$ a $-0,18 \text{ V}$), tanto em comparação ao WC-Co ($-0,47 \text{ V}$ a $-0,38 \text{ V}$) como em comparação WC-NiCr ($-0,30 \text{ V}$ a $-0,26 \text{ V}$). Ainda é importante ressaltar, que na região transpassiva o WC-NiMo apresenta os menores valores de densidade de corrente entre os três materiais estudados, ou seja, comportamento mais nobre.

Figura 29: Curva da polarização potenciodinâmica do metal duro WC-NiMo, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

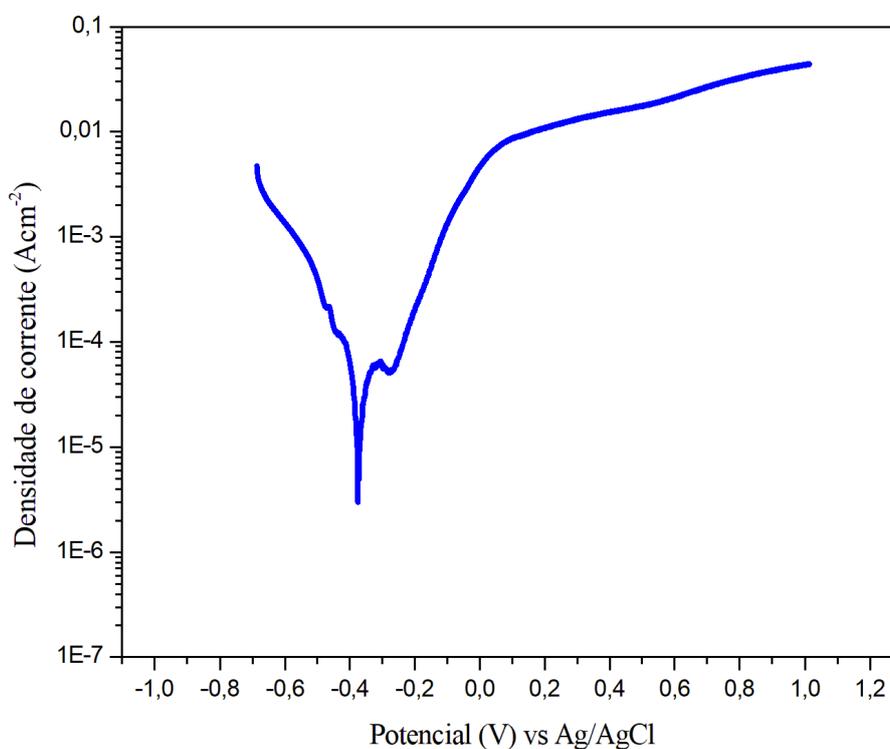
Segundo Guo, *et al.* (2020) a oxidação do Mo pode levar a formação de MoO_3 que adere na superfície durante o processo de corrosão, reduzindo a área de contato entre o metal duro e o meio corrosivo, o que aumenta resistência a corrosão do material. Zhang; Lin e He (2013) também relataram que o Mo existente na superfície pode ser convertido em óxido e ter um grande impacto no comportamento eletroquímico dos metais duros. Assim, apesar da densidade de corrente pseudopassiva ainda ser maior que 10 Acm^{-2} , a queda da densidade de corrente foi causada por um filme de óxido protetor, ou seja, mesmo mecanismo que ocorre na passivação e diferente do que acontece para o metal duro WC-Co.

Resultados promissores para adições de Mo foram encontrados nos trabalhos de Lin, *et al.* (2012); Zhang; Lin e He (2013); Farahmand e Kovacevic (2015); Guo, *et al.* (2020). Segundo esses autores a dissolução parcial do Mo em Ni pode melhorar a molhabilidade entre a fase dura e a fase ligante e aumentar a resistência à corrosão da fase ligante resultando na contenção da corrosão local, expansão das regiões

passivas/pseudopassivas e diminuição do valor da densidade de corrente passiva/pseudopassiva.

A curva de polarização potenciodinâmica linear para metal duro WC-NiCr é apresentada na Figura 30, que também indica maior resistência a corrosão em comparação ao WC-Co, apresentando valores inferiores para a densidade de corrente em toda faixa de potencial. A densidade de corrente crítica foi a menor dos três materiais, $62,54 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$ e a densidade de corrente na região passiva variou em torno de $50 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, valor muito próximo de uma corrente considerada passiva (HUMAN; EXNER, 1997).

Figura 30: Curva da polarização potenciodinâmica do metal duro WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Vários autores relataram aumento da resistência a corrosão e comportamento passivo para metais duros com adições de Cr (CHO; HWANG; KIM, 2006; MORI et al., 2001; SHI et al., 2013; SUTTHIRUANGWONG; MORI; KÖSTERS, 2005; TARRAGÓ et al., 2016; TOMA; BRANDL; MARGINEAN, 2001). Contudo, no presente trabalho, a região pseudopassiva não foi tão expressiva quanto a região

correspondente do material WC-NiMo, a queda na densidade de corrente foi pequena e a região foi consideravelmente menor ($-0,30 V$ a $-0,26 V$). Além disso, na região transpassiva a densidade de corrente apresentou aumento consideravelmente maior para o metal duro WC-NiCr em comparação ao metal duro WC-NiMo.

Os parâmetros eletroquímicos dos metais duros, encontrados pelo método de extrapolação de Tafel, são apresentados na Tabela 5. O potencial de corrosão (E_{corr}) indica a estabilidade termodinâmica dos materiais no sistema eletroquímico testado. Por definição, quanto mais positivo é o valor de E_{corr} , mais nobre é o material (OP'T HOOG; BIRBILIS; ESTRIN, 2008). De acordo com Tabela 5 os metais duros com ligante a base Ni apresentam valores de E_{corr} mais positivos, isso significa que esses materiais são mais nobres que o metal duro WC-Co, apresentando maior resistência à corrosão. Segundo Farahmand e Kovacevic (2015) esse deslocamento positivo de potenciais pode ser devido à formação espontânea de um filme de óxido que diminui a dissolução das amostras.

Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos, encontrados pelo método de extrapolação de Tafel: Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), densidade de corrente crítica (i_{crit}), densidade de corrente mínima na região passiva (i_{pass}), resistência a polarização (R_p) e as inclinações de Tafel (b_a e b_c).

Metal duro	E_{corr} (V)	i_{corr} (μAcm^{-2})	i_{crit} (μAcm^{-2})	i_{pass} (μAcm^{-2})	R_p (Ω)	b_a (Vdec $^{-1}$)	b_c (Vdec $^{-1}$)
WC-Co	-0,543	1190,40	725,74	556,43	180,64	0,205	0,443
WC-NiMo	-0,416	129,68	142,34	24,80	589,03	0,105	0,095
WC-NiCr	-0,373	92,22	62,54	50,68	733,92	0,12	0,068

Fonte: Autor.

Os valores de E_{corr} obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica linear são mais negativos do que os valores encontrados nas medições de potencial de circuito aberto (E_{CA}), apresentados na Tabela 4. Este comportamento pode ser atribuído ao fato que a polarização foi conduzida a partir da região catódica, ou seja, em potenciais bem mais negativos do que o potencial de corrosão. Como discutido anteriormente, nessa região da curva de polarização ocorre a reação de redução do oxigênio dissolvido, podendo gerar um aumento do pH local, o que favorece a dissolução das camadas de óxidos formadas. Assim, a química local na superfície da amostra provavelmente foi

diferente durante os experimentos de polarização e as medições de potencial de circuito aberto, o que justifica os valores diferentes para E_{corr} e E_{CA} (AHMED et al., 2018).

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) representa a cinética de um processo de corrosão, podendo refletir com precisão a taxa de corrosão que, normalmente, é proporcional aos valores de i_{corr} (QIU et al., 2017; ZHANG et al., 2015). Novamente esses resultados sugerem maior resistência à corrosão para os metais duros com Ni como ligante, uma vez que as densidades de corrente de corrosão para esses materiais são consideravelmente menor do que para o metal duro WC-Co.

O comportamento observado para os valores de E_{corr} e i_{corr} mostram que a substituição do Co pelo Ni teve um efeito duplo na redução da corrosão de metais duros. O aumento dos valores de E_{corr} indica melhoria da eficiência de evolução do hidrogênio que afeta a parte catódica da reação corrosiva e a diminuição dos valores de i_{corr} mostram a ocorrência de inibição anódica, isto é, diminuição das taxas das reações de oxidação. Além disso, a inibição anódica também pode sugerir a formação de uma camada de óxido (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015).

Os valores encontrados para a densidade de corrente crítica também caíram significativamente, o que significa que os metais duros tendo Ni como ligante passivam mais facilmente do que o metal duro WC-Co. A densidade de corrente pseudopassiva mínima e a resistência a polarização também concordam com esses resultados, evidenciando melhoria significativa no comportamento eletroquímico dos metais duros WC-NiMo e WCNiCr em relação ao metal duro WC-Co.

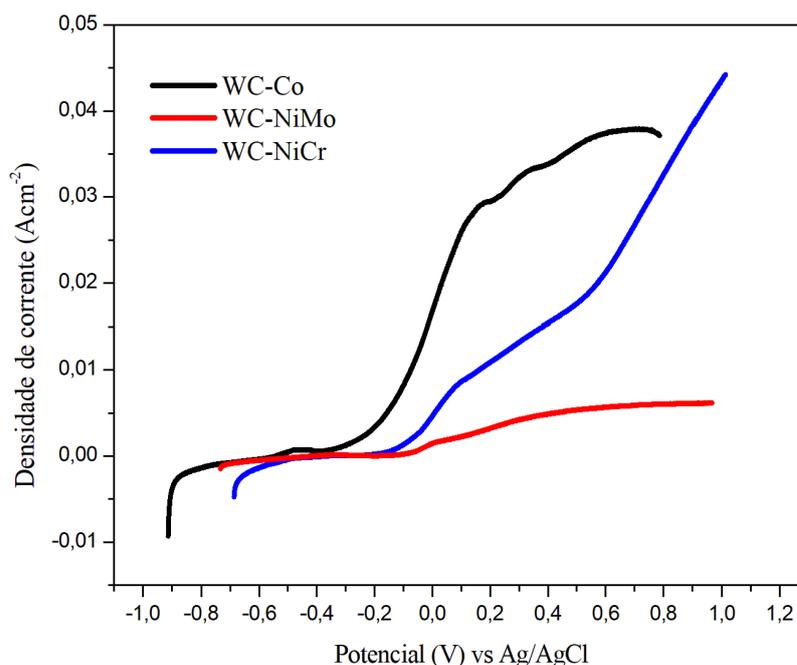
O metal duro WC-NiCr apresenta o maior valor para o potencial de corrosão, assim como a maior resistência a polarização e menores valores para densidade de corrente de corrosão e densidade de corrente crítica, o que sugere que esse é o material mais nobre entre os três materiais estudados. Porém como discutido anteriormente, após atingir a região passiva o metal duro WC-NiMo passa apresentar um comportamento mais nobre, inclusive apresenta menor densidade de corrente pseudopassiva. Segundo Cho; Hwang e Kim (2006) a queda dos valores de densidade de corrente iniciais pode indicar uma melhor resistência à corrosão apenas em curto prazo. Uma possível explicação para esse comportamento é que o filme pseudopassivo formado por esse material não adere fortemente a superfície, sendo facilmente removido e o material volta a corroer ativamente. Outros fatores, como porosidade, não dissolução do Cr, não uniformidade da fase ligante e maior nível de carbonetos precipitados, também podem

atuar negativamente na resistência a corrosão (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015; MORI et al., 2001).

Os resultados encontrados para a polarização potenciodinâmica linear estão de acordo com trabalhos previamente apresentados na literatura (CHO; HWANG; KIM, 2006; FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015; HOCHSTRASSER(-KURZ) et al., 2007; HUMAN; EXNER, 1997; MORI et al., 2001; ROCHA et al., 2019; SUTTHIRUANGWONG; MORI; KÖSTERS, 2005; TARRAGÓ et al., 2016; ZHANG; LIN; HE, 2013).

São apresentadas na Figura 31 as curvas de polarização dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em escala linear. Essa apresentação é interessante, pois proporciona melhor percepção da diferença na taxa de aumento das densidades de corrente entre os materiais, ficando claro que para o metal duro WC-NiMo o incremento da densidade de corrente é consideravelmente menor e mais lento do que para os outros materiais, evidenciando o comportamento mais nobre desse material. Como discutido anteriormente, o metal duro WC-NiCr apresenta um comportamento mais nobre a princípio, porém após a região passiva ser atingida o material experimenta aumento acentuado na densidade de corrente.

Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC NiCr em escala linear, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente



Fonte: Autor.

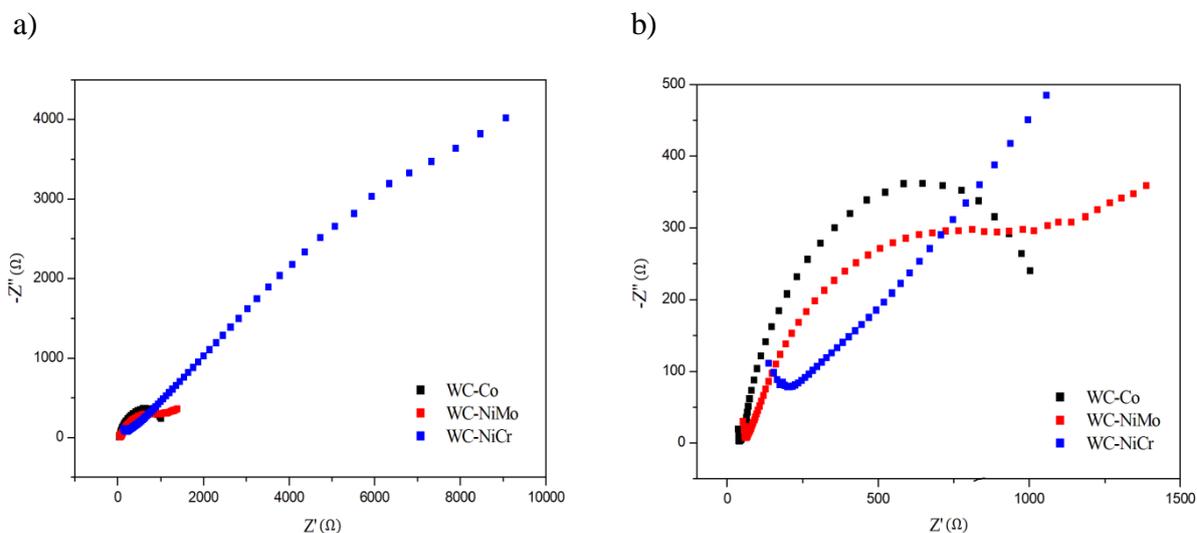
4.5.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Com os dados obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica Nyquist e Bode, que são apresentados nas Figuras 32 e 33 respectivamente.

Resumidamente, a impedância de um sistema é a relação entre potencial e corrente que demonstra a capacidade de um circuito (que representa o sistema eletroquímico) resistir ao fluxo de corrente elétrica e também, a capacidade desse circuito armazenar cargas elétricas (caráter capacitivo). A região de altas frequências representa a impedância gerada pelo eletrólito, enquanto a região de baixas frequências representa a impedância gerada devido aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrólito-eletrólito (LVOVICH, 2012).

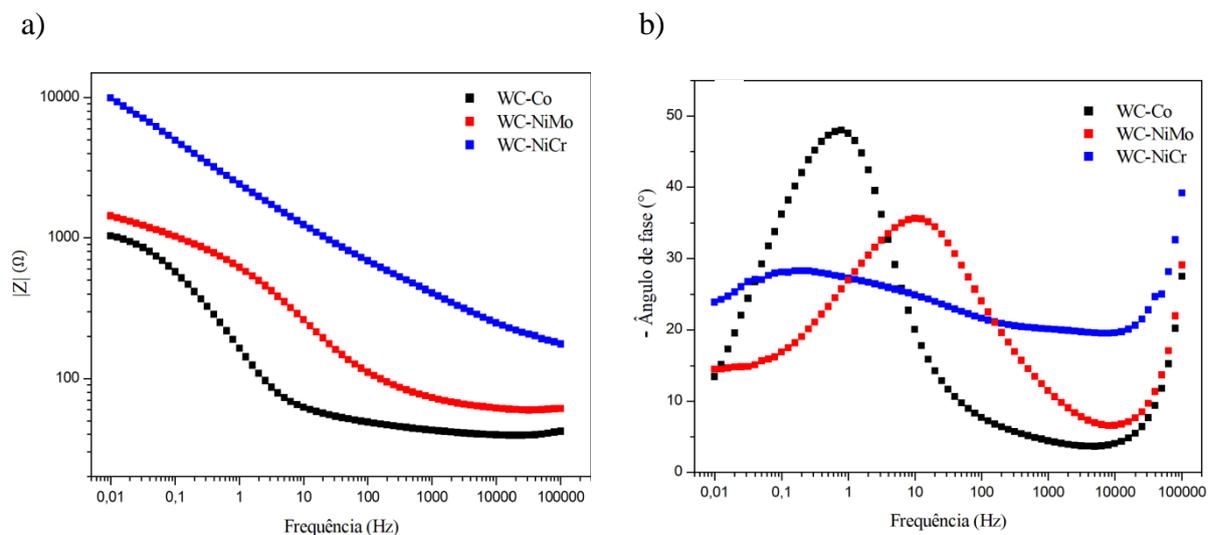
Pelo diagrama de ângulo de fase de Bode, Figura 33(b), à medida que o ângulo de fase se aproxima de zero o sistema apresenta caráter cada vez mais resistivo e quando os valores máximos são atingidos o caráter capacitivo domina o sistema (LVOVICH, 2012). Assim, observa-se caráter resistivo para os metais duros WC-Co e WC-NiMo na região de baixas frequências. À medida que a frequência aumenta, o caráter capacitivo vai se tornando predominante (aumento do ângulo de fase) e atinge seu máximo em médias frequências, apresentando um pico bem formado. O metal duro WC-NiCr apresenta as mesmas tendências, porém as variações do ângulo de fase são menores. Na região de altas frequências todos os materiais apresentam caráter resistivo, e então, um aumento acentuado do ângulo de fase em frequências superiores a 10 kHz, sugerindo um comportamento capacitivo nas frequências mais altas.

Figura 32: a) Diagrama de Nyquist para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. b) Zoom na região dos materiais WC-Co e WC-NiMo.



Fonte: Autor.

Figura 33: Diagrama de Bode para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. a) $\text{Log}(|Z|) \times \text{Log}(f)$. b) $\phi \times \text{Log}(f)$.



Fonte: Autor.

De acordo com Lvovich (2012) ao analisar os dados de impedância, é essencial iniciar a análise na frequência mais alta disponível e determinar todos os componentes sequencialmente conforme a frequência diminui. Assim, um primeiro ponto importante a ser discutido é a presença inesperada de caráter capacitivo em altas frequências, semelhante em todos os materiais. O eletrólito do sistema estudado consiste em uma solução iônica (NaCl 3,5%), ou seja, altamente condutora. Nesse caso, a impedância do

eletrólito é baixa e deve ser representada adequadamente por um elemento puramente resistivo (R_e). Normalmente, caráter capacitivo só é observado em eletrólitos livre de íons, como por exemplo, óleo isolante (LVOVICH, 2012).

Segundo Lvovich (2012) inconsistências em alta frequência são atribuídas a artefatos instrumentais, que podem gerar mudança de fase de alta frequência devido à capacitância parasita e/ou indutância de cabos e eletrodos. Assim, uma extremidade de frequência muito alta não é útil para análises quantitativas podendo gerar dados duvidosos. A seleção da frequência mais alta depende do tipo de equipamento de impedância utilizado. Em analisadores EIE modernos, a faixa de alta frequência normalmente é de 100 kHz, porém, é necessário cuidados adicionais à estrutura geral do arranjo experimental (como o uso de blindagens ativas e cabos coaxiais curtos) devido ao vazamento indutivo ou capacitivo e às cargas de cabo. Ainda, segundo Lvovich (2012), a remoção dos valores tendenciosos resulta em um conjunto de dados melhor condicionado que permite a identificação confiável de mais parâmetros, aumentando a quantidade de informações que podem ser extraídas.

Levando em consideração todos os pontos discutidos foi considerado que o comportamento capacitivo em frequências muito altas foi gerado devido à capacitância parasita, ocasionada por artefatos instrumentais como longos cabos conectores e instabilidade da rede elétrica.

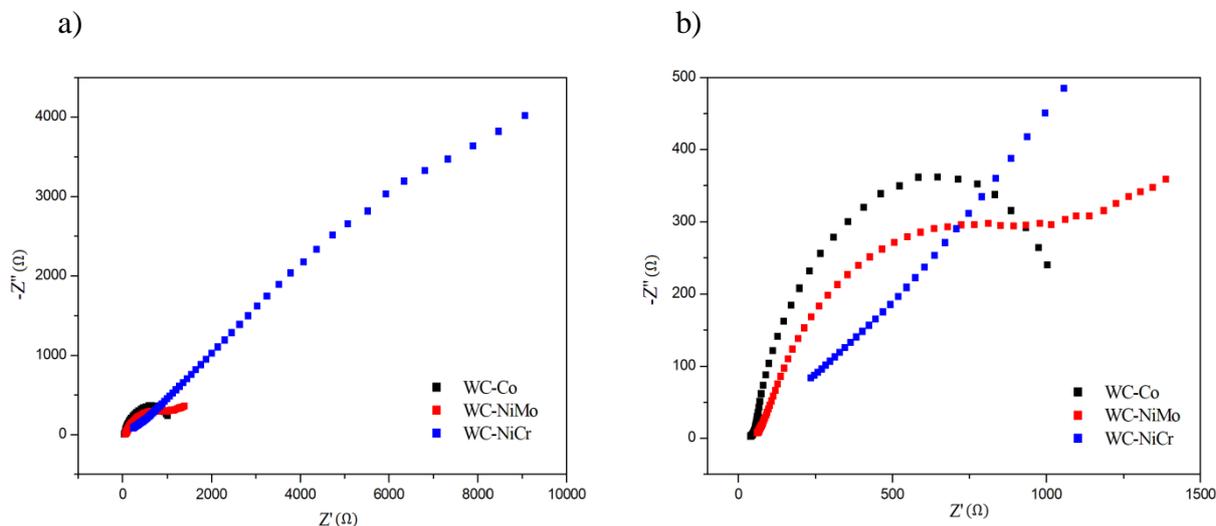
Para confirmar a hipótese de capacitância parasita foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, em condições idênticas aos ensaios que os metais duros foram submetidos, para amostras de aço inoxidável superduplex UNS S32520. De forma análoga, a capacitância em altas frequências foi observada, confirmando que foi causada por fatores externos. Além disso, uma sequência de ensaios foi repetida na nova faixa de frequência a fim de confirmar que os dados de baixa frequências não tinham sido afetados pela capacitância parasita. Assim, os pontos em frequências superiores a 10kHz foram removidos a fim de gerar um conjunto de dados mais confiável e os novos diagramas de Nyquist e Bode são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

Como abordado anteriormente, o diagrama de Nyquist apresentado nas Figuras 34(a) e 34(b), é um plano complexo ($-Z_i$ versus Z_r) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos). Na região de altas frequências a interseção com o eixo “x” é uma

estimativa inicial do valor de R_e (resistência do eletrólito), enquanto a interseção com o eixo “x” em baixas frequências é uma estimativa inicial do valor de R_{tc} (resistência a transferência de carga) somada ao valor de R_e . Assim, quanto maior o diâmetro do semicírculo maior a resistência a transferência de carga do material, e logo maior a resistência a corrosão (DERAKHSHANDEH et al., 2020).

Na Figura 34(b) foi possível observar, pela extrapolação das curvas, que o semicírculo apresentado pelo metal duro WC-Co possui o menor diâmetro, confirmando a menor resistência a corrosão desse material, enquanto o metal duro WC-NiCr apresentou o semicírculo com o maior diâmetro, indicando maior resistência à corrosão. Já para o metal duro WC-NiMo foi possível observar um comportamento linear na região de baixa frequência, o que pode indicar o comportamento de impedância de Warburg (W), relacionada à dificuldade de transporte de massa, ou seja, resistência a difusão das espécies químicas do seio do eletrólito e/ou eletrodo até a interface eletrólito/eletrodo (ZHANG et al., 2015)

Figura 34: a) Diagrama de Nyquist para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. b) Zoom na região dos materiais WC-Co e WC-NiMo. Ambos após remoção da capacitância parasita.



Fonte: Autor.

Segundo Zhang et al., (2019a), os semicírculos na região de alta frequência indicam reações controladas por transferência de carga, enquanto formas lineares na região de baixa frequência sugerem reações controladas por difusão iônica. Assim a Figura 34b indica que para o metal duro WC-Co as reações são controladas por

transferência de carga em toda faixa de frequência, enquanto para o metal duro WC-NiMo, em baixas frequências, as reações passam a ser controladas por difusão iônica. Ainda, de acordo com Ahmed et al., (2018), um semicírculo imperfeito para toda a faixa de frequência é característico de reações onde a difusão de íons é relativamente limitada, que é o caso do metal duro WC-NiCr.

Ainda pelas Figuras 34(a) e 34(b) foi possível notar que os diagramas de Nyquist apresentam semicírculos deprimidos ou incompletos, para todos os materiais. Segundo Lvovich (2012) esse comportamento é uma indicação de que houve a sobreposição de processos e/ou a existência de "processos distribuídos", ocasionados por uma distribuição não uniforme de carga na interface eletrólito/eletrodo, assim, a capacitância no circuito não é ideal. Esse desvio da idealidade é atribuído a heterogeneidades na superfície do material, tais como rugosidade, porosidade, adsorção de espécies na superfície, geometria do eletrodo etc. Nesse caso, os capacitores ideais são substituídos por elementos de fase contantes (AHMED et al., 2018; RIBEIRO, 2020). Como discutido anteriormente, um elemento de fase constante, Q_{EFC} , é representado pela equação 20 (JORCIN et al., 2006):

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q_{EFC} (j\omega)^n} \quad (20)$$

Onde ω é a frequência angular e n e Q_{EFC} são parâmetros independentes da frequência, sendo que " n " é o valor de exponencial do Q_{EFC} e pode variar de $0 < n < 1,0$. Este parâmetro está diretamente relacionado com o caráter capacitivo ou não do sistema. Por exemplo, se $n = 1,0$, tem-se um capacitor puro; se $n = 0$, um resistor puro é obtido; e finalmente, caso $n = 0,5$, tem-se um comportamento característico da impedância de Warburg (DERAKHSHANDEH et al., 2020; RIBEIRO, 2020).

De acordo com Zhang, *et al.*, (2015) e Ribeiro (2020) a impedância de Warburg, muito utilizada na interpretação dos dados de impedância na região de baixa frequência, está relacionada com dificuldade de transporte de massa e pode ser associada ao processo de difusão dos íons da solução por uma camada de óxido ou no interior de poros. A impedância de Warburg, além de ser caracterizada por $n = 0,5$, exibe uma reta com inclinação igual a 45° (isto é, ângulo de fase igual a " -45° ") com o eixo das abscissas no diagrama de Nyquist, (LVOVICH, 2012; RIBEIRO, 2020).

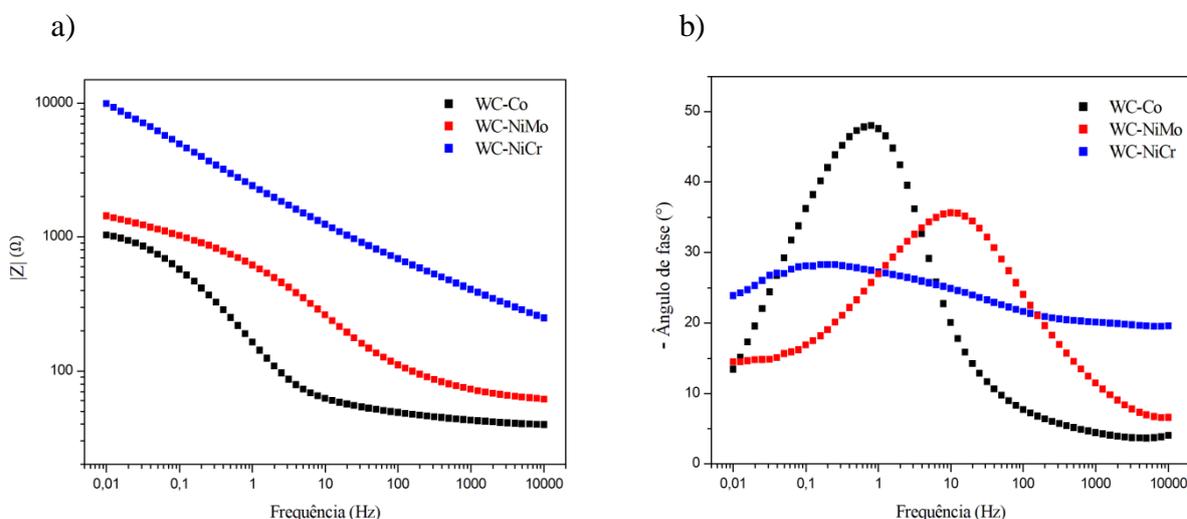
Segundo Lvovich (2012), esses parâmetros da impedância de Warburg são afetados quando os eletrodos estudados são porosos, como os metais duros WC-NiMo e

WC-NiCr. Nesse caso, o valor de " n " desvia de 0,5 e o diagrama de Nyquist apresenta uma reta com inclinação inferior a 45° . Isso ocorre porque meios porosos levam a heterogeneidades. A área de superfície "real" disponível para as reações eletroquímicas é maior que a área geométrica (área visível) de um eletrodo plano devido à área de superfície expandida nos poros o que muda totalmente as reações eletroquímicas de interface eletrólito/eletrodo.

A análise do diagrama de Bode, apresentado nas Figura 35a e 35b, confirma os resultados que indicam que os metais duros com ligante a base de Ni apresentam maior resistência a corrosão do que os metais duros tradicionais WC-Co. A Figura 35 (a) sugere que a resistência a corrosão dos materiais aumenta na seguinte ordem: WC-Co < WC-NiMo < WC-NiCr, pois quanto maior a magnitude da impedância maior a resistência à corrosão do material (DERAKHSHANDEH et al., 2020). Além disso, na Figura 35 (b) fica evidente o alargamento dos picos dos metais duros WC-NiMo e WC-NiCr em comparação com o metal duro WC-Co, o que também é relatado como indicação de aumento da resistência a corrosão (KELLNER; HILDEBRAND; VIRTANEN, 2009).

Como já discutido, de acordo com a Figura 35(b), a variação do ângulo de fase para o metal duro WC-NiCr é bem menor do que para os outros materiais o que pode ser atribuído a porosidade mais alta desse material, que foi observada na caracterização microestrutural. Segundo Lvovich (2012), eletrodos porosos apresentam valores de ângulo de fase menor.

Figura 35: Diagrama de Bode para os metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em solução NaCl 3,5% e temperatura ambiente. Após remoção da capacitância parasita. a) $\text{Log}(|Z|) \times \text{Log}(f)$
b) $\phi \times \text{Log}(f)$.



Fonte: Autor.

A interpretação de dados é o aspecto mais desafiador da análise de impedância e requer o uso de um modelo apropriado. A modelagem com circuito equivalente deve ser realizada aplicando todo o conhecimento dos processos físicos e químicos envolvidos, comparando modelos com dados experimentais e tentando simplificar a representação tanto quanto possível. É possível obter um ajuste excelente dos dados adicionando muitos elementos de circuito a um modelo, mas produzir o melhor ajuste entre o modelo e os dados experimentais não significa necessariamente que o modelo de circuito equivalente desenvolvido tenha significado físico. Os modelos empíricos devem, portanto, inicialmente usar o menor número possível de elementos. O objetivo final não é fornecer o melhor ajuste, mas obter um modelo valioso para aprender sobre a física e a química do sistema (LVOVICH, 2012).

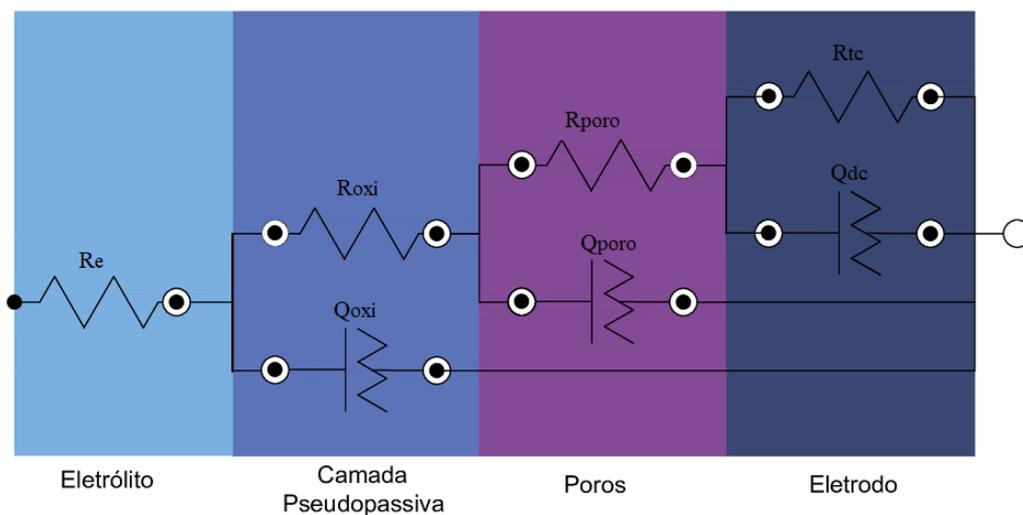
Levando em consideração toda a discussão levantada até aqui, a complexidade das microestruturas dos materiais estudados, a comparação com estudos disponíveis na literatura e após analisar inúmeras configurações possíveis, o circuito equivalente apresentado na Figura 36(a), foi proposta como um primeiro modelo para o ajuste dos dados. Embora existam circuitos equivalentes diversificados esse tipo de configuração é amplamente utilizado e se ajusta bem aos resultados obtidos (AHMED et al., 2018; FAN et al., 2021; ZHANG et al., 2019a, 2019b). Para o metal duro WC-NiMo, foi

confirmado o comportamento de impedância de Warburg nas simulações e o circuito equivalente para esses material é apresentados na Figura 36(b).

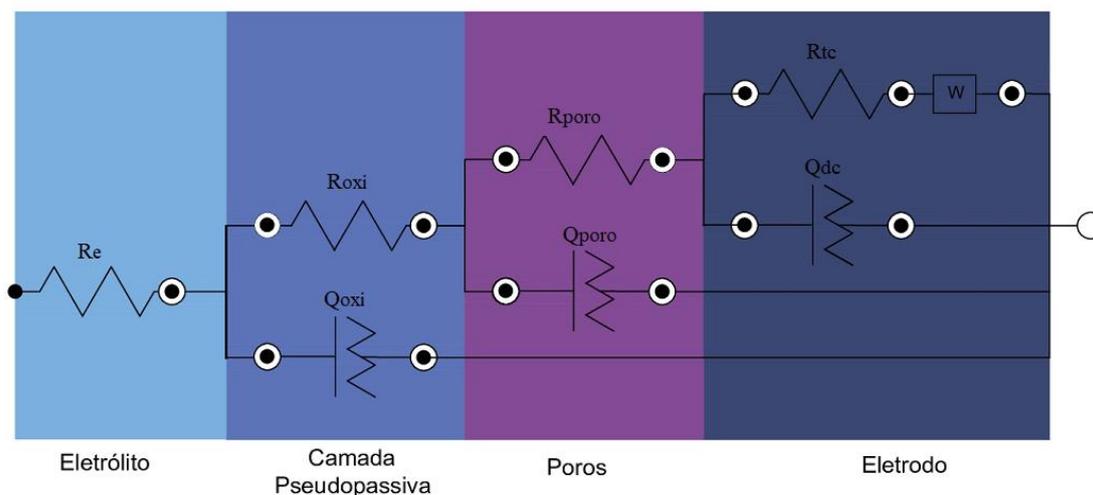
Embora os mesmos elementos microestruturais estejam presentes em todos os materiais, a porosidade nos metais duros com ligante a base de Ni é consideravelmente maior. A presença de poros aumenta a heterogeneidade da superfície, gerando maior complexidade no comportamento eletroquímico. De acordo com Lvovich (2012), a impedância efetiva nos poros de um eletrodo pode ser considerada uma combinação de dois processos: uma resistência ao transporte de carga dentro dos poros e impedância de reações eletroquímicas interfaciais dentro dos poros, similar aos processos que ocorrem na dupla camada elétrica.

Figura 36: Circuito equivalente utilizado na modelagem dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. a) WC-Co e WC-NiCr. b) WC-NiMo.

a)



b)



Fonte: Autor.

Os circuitos equivalentes propostos permitiram uma interpretação física e química coerente do sistema eletroquímico, levando em consideração todo o prévio conhecimento físico, químico, microestrutural, mecânico e corrosivo dos materiais. Cada elemento possui um significado físico importante:

- R_e : Resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência;
- R_{oxi} : Resistência associada ao filme pseudopassivo e produtos de corrosão acumulados na superfície do material;
- Q_{oxi} : Elemento de fase constante, que representa a resposta capacitiva associada ao filme pseudopassivo e produtos de corrosão acumulados na superfície do material;
- R_{poro} : Resistência associada aos poros. Descreve essencialmente a resistência ao transporte de carga no interior de um poro;
- Q_{poro} : Elemento de fase constante associado aos poros, que representa a resposta capacitiva relacionada aos processos eletroquímicos que ocorrem no interior dos poros;
- R_{tc} : Resistência a transferência de carga associada a interface eletrólito/eletrodo (dupla camada elétrica);

- Q_{dc} : Elemento de fase constante da dupla camada elétrica, que representa a resposta capacitiva relacionada aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrólito/eletrodo;
- W : Impedância de Warburg.

Como já mencionado o elemento de fase constante é utilizado no lugar de capacitores que não apresentam comportamento ideal, devido as heterogeneidades da superfície dos materiais, tais como rugosidade, porosidade, adsorção de espécies na superfície do material, geometria do eletrodo etc.

Geralmente os dados de impedância podem ser representados por vários modelos de circuito. Deve-se selecionar o circuito que produz a melhor descrição do processo de passagem da corrente entre os eletrodos pelo meio analisado. A representação em forma hierárquica foi escolhida, pois, garante que os processos relacionados ao eletrólito sejam representados nas frequências mais altas, seguidos pelos processos de impedância interfacial (representando os processos de transferência de carga, dupla camada elétrica, difusão e adsorção) conforme a frequência diminui. Além disso, essa representação é mais adequada para diagramas de Nyquist com formas deprimidas (LVOVICH, 2012).

A partir das simulações com circuitos equivalentes, foi calculado os parâmetros eletroquímicos relacionados à espectroscopia de impedância eletroquímica dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em NaCl 3,5%. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, calculados pela simulação de circuitos equivalentes, dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr em NaCl 3,5%.

	WC-Co	WC-NiMo	WC-NiCr
$R_e (\Omega)$	35,75	56,02	50,37
$R_{oxi} (\Omega)$	13,10	53,03	1154,60
$Q_{oxi} (\Omega^{-1} s^n)$	766,18	155,76	134,22
n_{oxi}	0,50	0,61	0,310
$R_{poro} (\Omega)$	41,93	295,49	14470
$Q_{poro} (\Omega^{-1} s^n)$	842,17	97,60	75,39
n_{poro}	0,75	0,72	0,45
$R_{tc} (\Omega)$	1222,40	1970,70	21997,00
$Q_{dc} (\Omega^{-1} s^n)$	294,44	942,37	53,93
n_{dc}	0,90	0,21	0,74
$W (\Omega^{-1} s^{0,5})$	-	3973,30	-

Fonte: Autor.

A resistência a transferência de carga, $R_{tc} (\Omega)$, é um importante parâmetro dessa técnica pois é uma medida da taxa de corrosão. Quanto maior o valor de R_{tc} menor a taxa de corrosão e, logo, maior a resistência à corrosão (ROCHA et al., 2019). Como esperado os valores de R_{tc} indicam que a resistência a corrosão dos materiais cresce na seguinte ordem WC-Co < WC-NiMo < WC-NiCr, sendo observada uma diferença significativamente maior para o metal duro WC-NiCr. Bons resultados relacionados a adição de Cr para a resistência a corrosão são amplamente relatados na literatura, como nos trabalhos de Rocha et al., (2019) e Wang et al., (2018)

A resistência a transferência de carga, R_{tc} , e a resistência a polarização, R_p , (técnica de polarização potenciodinâmica linear) mostram as mesmas tendências de variação entre os metais duros, o que indica coerência entre os resultados obtidos nessas análises. Como abordado na revisão bibliográfica, a resistência a transferência de carga na dupla camada elétrica está diretamente relacionada a resistência a polarização em processos descritos por circuitos simples, onde a interface eletrólito/eletrodo é descrita por uma combinação paralela de capacitor e resistência, que representam a dupla camada elétrica. Essa relação direta não foi adotada nesse trabalho por se tratar de um sistema mais complexo, em que o comportamento da interface eletrólito/eletrodo é

influenciada por diversas heterogeneidades, sendo que o valor de R_{tc} pode não expressar exatamente o valor de R_p . Além disso, como discutido, há indicações que para os metais duros com ligante a base de Ni as reações em baixas frequências são controlados por difusão iônica, o que também impossibilita a relação direta entre R_{tc} e R_p (FAZILI et al., 2020).

A presença da impedância de Warburg somente no metal duro WC-NiMo sugere que a camada pseudopassiva é mais estável nesse material. Como discutido anteriormente, a impedância de Warburg indica dificuldade de transporte de massa, ou seja, resistência a difusão que, segundo Zhang et al., (2019b) pode ocorrer devido a formação de filmes de produtos de corrosão estáveis. A atribuição da impedância de Warburg a formação de uma camada pseudopassiva estável, e não apenas a presença de poros, é reforçada pelo fato do metal duro WC-NiCr não apresentar esse comportamento, pois esse material apresenta porosidade consideravelmente maior que o metal duro WC-NiMo. Essas observações são coerentes com os resultados encontrados na técnica de polarização potenciodinâmica linear.

A resistência do eletrólito, R_e , pode ser influenciada pelos filmes de produtos de corrosão formados (HAN et al., 2021). Na tabela 6, nota-se que os valores de R_e variam na seguinte ordem: WC-Co < WC-NiCr < WC-NiMo, o que concorda com a discussão que a camada de óxido formada pelo metal duro WC-NiMo é mais estável.

Resultados promissores para a adição de Mo, nas formas de Mo e Mo₂C, em metais duros também foram relatados por Guo, *et al.* (2020). Segundo o autor as adições de Mo podem aumentar o valor de impedância dos materiais (gráfico de bode), reduzir a taxa de corrosão e aumentar a resistência à corrosão do metal duro, assim como indica os resultados apresentados nesse trabalho.

Os circuitos equivalentes permitem um melhor entendimento do mecanismo de corrosão. No entanto, devido à complexa microestrutura dos metais duros e a presença de poros, não é trivial analisar os dados e extrair informações úteis. A análise dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica usando circuitos equivalentes deve ser complementada por informações microestruturais. A compreensão do comportamento eletroquímico só é possível quando as informações de diferentes técnicas são recolhidas e analisadas (AHMED et al., 2018).

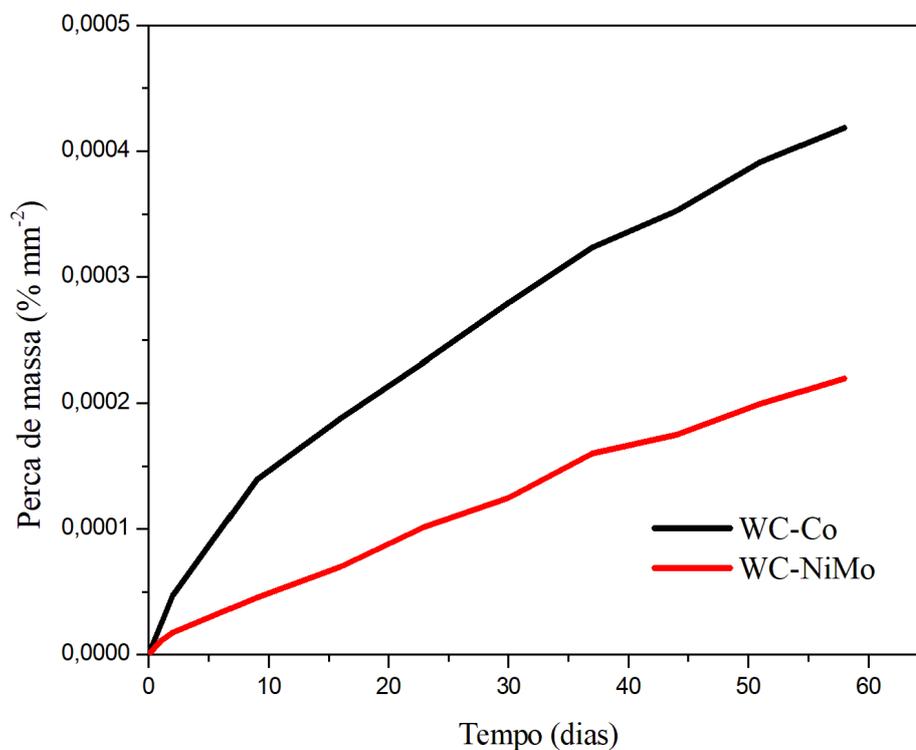
Deve-se enfatizar ainda que a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito sensível, mas não fornece uma medida direta dos fenômenos físicos. As

interpretações devem levar em consideração uma boa compreensão física, química, elétrica e mecânica do sistema, como conhecimento dos meios analisados, composição da superfície do eletrodo de trabalho, espessura, porosidade, presença de várias camadas etc (LVOVICH, 2012).

4.6. Ensaio de Imersão

Os ensaios de corrosão por imersão foram realizados com o objetivo de determinar a perda de massa percentual dos metais duros em condições de imersão estática e sem aplicação de potencial. A variação da perda de massa percentual dos metais duros WC-Co e WC-NiMo, imersos em uma solução de NaCl a 3,5% em peso, por um período de aproximadamente 2 meses está apresentada na Figura 37. As medições de massa das amostras foram realizadas nos dia 0, 1, 2, 9,16, 23, 30, 37, 44, 51 e 58 do ensaio.

Figura 37: Perda de massa percentual (%) em função do tempo de imersão (dias), em solução NaCl 3,5%, para os metais duros WC-Co e WC NiMo.



Fonte: Autor.

Pela observação da Figura 37 fica claro que para o metal duro convencional WC-Co a perda de massa foi maior e mais rápida. Ao final do ensaio a perda de massa percentual total para o metal duro WC-Co foi de aproximadamente o dobro da perda de massa percentual total para o metal duro WC-NiMo. O metal duro WC-Co apresentou uma perda de massa percentual de $4,2 \times 10^{-4}\%$, enquanto que para o metal duro WC-NiMo essa perda foi de apenas $2,2 \times 10^{-4}\%$. Esses resultados concordam com os resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas, mostrando que o metal duro WC-NiMo apresenta resistência a corrosão consideravelmente superior ao metal duro WC-Co. Resultados de perda de massa semelhantes foram encontrados por Zhang; Lin e He (2013) que estudou o efeito da adição de Mo no comportamento de corrosão de metais duros com ligante a base de Ni.

Ainda na Figura 37, entre os intervalos de medições de massa, é possível notar que para o metal duro WC-Co a taxa de perda de massa foi maior nos primeiros 10 dias, nas medições posteriores essa taxa caiu e se manteve relativamente estável até o final do ensaio. Esse comportamento pode ser atribuído a pseudopassividade apresentada por esse metal duro, que também foi constatada nos ensaios de polarização potenciodinâmica linear. Essa observação pode indicar que houve grande dissolução do ligante nos 10 primeiros dias, pois, como discutido, o mecanismo da pseudopassivação em metais duros com ligante a base de Co está relacionado à limitação da difusão do íon Co pelo esqueleto de WC, resultante da dissolução do ligante (SUTTHIRUANGWONG; MORI, 2003). Nos trabalhos de Sutthiruangwong e Mori (2003) também foi relatado comportamento pseudopassivo para metais duros WC-Co em ensaio de corrosão por imersão.

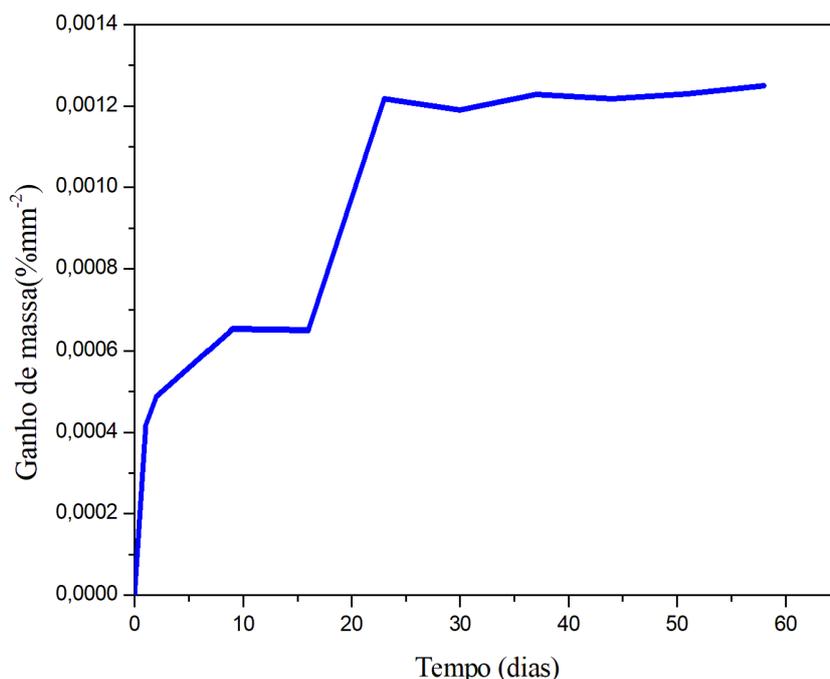
Já para o metal duro WC-NiMo a taxa de perda de massa foi pequena desde o início e não apresentou variações consideráveis. Como também foi observada uma região pseudopassiva, com mecanismo típico de passivação, nos ensaios de polarização potenciodinâmica linear, a análise conjunta das técnicas sugere que essa proteção ocorreu logo no início do ensaio de imersão, uma vez que foi notada estabilidade na taxa de perda de massa.

Segundo Wood; Herd e Thakare (2018) é esperado uma maior resistência a corrosão dos metais duros WC-Ni em comparação ao metal duro convencional WC-Co, pois o Ni é capaz de formar um filme passivo, além de ser um metal mais nobre que o

Co. Ainda segundo Wood; Herd e Thakare (2018), a passivação pode ser reforçada por adições de Mo.

Para metal duro WC-NiCr, durante os ensaios de corrosão por imersão, ocorreu ganho de massa que está representado da Figura 38.

Figura 38: Ganho de massa percentual (%) em função do tempo de imersão (dias), em solução NaCl 3,5%, para os metais duros WC-NiCr.



Fonte: Autor.

Nos dois primeiros dias do ensaio ocorreu um acentuado ganho de massa, que posteriormente diminuiu e então se observa um patamar estável, após o dia 15 outro ganho acentuado de massa foi notado, seguido de uma pequena oscilação entre ganho e perda de massa sugerindo certa estabilização até o final do ensaio. O ganho de massa percentual total no final do ensaio foi de aproximadamente $12,5 \times 10^{-4}\%$, o que equivale a 29,53 mg. Esse resultado pode ser atribuído a formação de uma camada passiva/pseudopassiva no material, devido a adição de Cr. Costa, (2012) estudou o comportamento de corrosão do aço inox AISI 304 encontrando resultados semelhantes de ganho de massa nos testes de corrosão por imersão e esse ganho foi atribuído a capacidade de passivação do Cr. Contudo, a ocorrência de oscilação entre ganho e perda de massa sugere que a camada pseudopassiva formada não adere fortemente à superfície

do material, o que concorda com os resultados dos ensaios de polarização ponteciodinâmica linear para esse material.

Os trabalhos de Toma; Brandl; Marginean (2001) e Cho; Hwang e Kim (2006) também relataram a formação de camada passiva em metais duros WC-Co e WC-Ni com adições de Cr, que oferece proteção contra a corrosão por um determinado tempo. Ainda nos trabalhos de Cho; Hwang e Kim (2006) foi quantificado os íons metálicos (W, Co e Ni) dissolvidos nas soluções após o teste de imersão e foi encontrado uma dissolução 4 vezes menor desses íons para os materiais com adição de Cr.

As Figuras 39 e 40 mostram as diferenças entre as soluções com os produtos de corrosão e os metais duros após o período de 58 dias do ensaio de corrosão por imersão, respectivamente. Analisando as Figuras 39 e 40 verificou-se que o metal duro WC-Co corroeu mais ativamente e apresentou maior quantidade de produtos de corrosão que os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr.

Figura 39: Aparato experimental do ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%, após 58 dias.

(a) WC-Co, (b) WC-NiMo, (c) WC-NiCr.

a)



b)

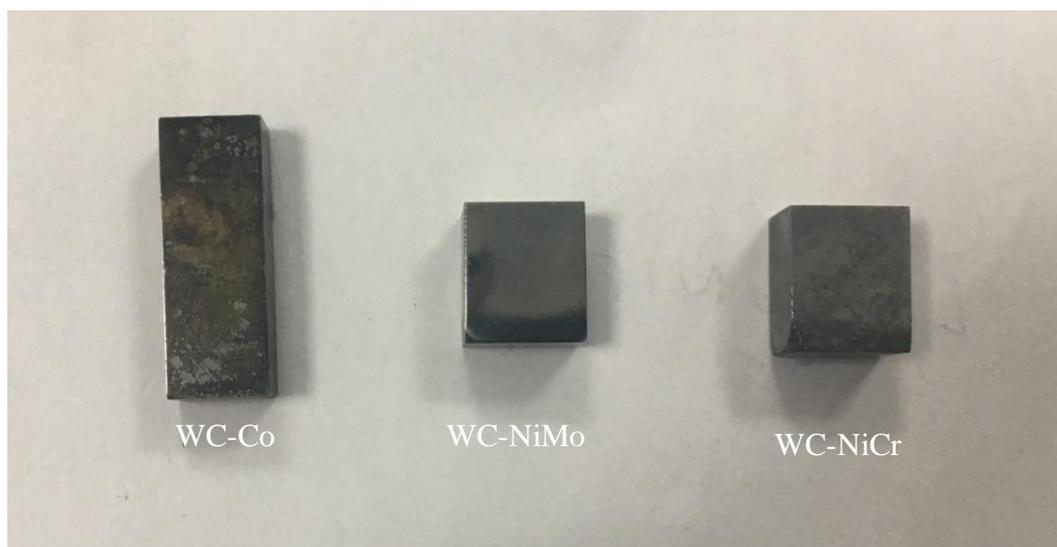


c)



Fonte: Autor.

Figura 40: Metais duros após 58 dias de ensaio de corrosão por imersão, em solução NaCl 3,5%.



Fonte: Autor.

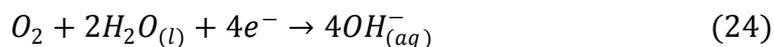
4.7. Considerações Finais Sobre o Processo Corrosivo nos Metais Duros

De acordo com os trabalhos de Hochstrasser(-Kurz) et al. (2007) e Zhang, Lin e He (2013) a dissolução preferencial da fase ligante é responsável pela corrosão dos metais duros, sendo a corrosão microgalvânica entre a fase dura e a fase ligante o principal mecanismo de corrosão. Como as partículas de WC são mais nobres elas atuam como cátodo e a fase ligante como ânodo, levando a dissolução do ligante. Além disso, as partículas de WC constituem 90% em peso do material o que aumenta o efeito do acoplamento galvânico e acelera a corrosão microgalvânica devido à grande área do cátodo em relação ao ânodo.

A oxidação da fase ligante ocorre de acordo com a equação química 4, apresentada anteriormente:



Onde Me representa o metal que compões a fase ligante e ze^{-} o número de elétrons. A reação catódica predominante é a redução do O_2 dissolvido, também representada anteriormente pela equação química 24 (ROCHA et al., 2019):



O pH das soluções foram aferidos, antes e após os ensaios de corrosão, e foi observado um aumento do pH, de 6 para 7 aproximadamente, em todas as soluções. Esse aumento deve-se ao acoplamento galvânico entre as fases, que leva a redução catódica de oxigênio (equação química 26) na fase dura resultando na liberação de íons OH^- para o meio, o que desloca o pH da solução para um valor mais alto. Essa reação catódica leva a um aumento local do pH que pode provocar a dissolução de partículas de WC, uma vez que essa fase se torna instável em pH alcalino, e formação de óxido de tungstênio (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015; FAZILI et al., 2020; HOCHSTRASSER(-KURZ) et al., 2007).

Ainda, à medida que a corrosão evolui e o ligante é gradualmente dissolvido pode ocorrer a formação de alguns poros nos metais duros que evoluem e causam o desprendimento de partículas de WC (GUO et al., 2020). Esses poros podem representar o início de corrosão localizada ou por pite, pois o eletrólito pode infiltrar nos poros e a corrosão continuar dentro dessas cavidades (FAZILI et al., 2020). Segundo Da Silva et al., (2018) também pode ocorrer corrosão localizada devido a uma rápida dissolução do ligante em locais específicos, como em defeitos da fase ligante ou próximo aos contornos de grãos do WC, onde o efeito galvânico pode acelerar a dissolução do ligante.

O estudo eletroquímico dos metais duros WC-Co, WC-NiMo, WC-NiCr evidenciou a superioridade dos metais duros com ligante a base de Ni para a aplicação em ambientes severos, onde melhores propriedades corrosivas são requeridas. As análises das técnicas indicam, a princípio, que o metal duro WC-NiCr apresenta o comportamento eletroquímico mais nobre entre todos os materiais. Isso porque esse material apresentou melhores valores para parâmetros como potencial de corrosão, corrente de corrosão, densidade de corrente crítica, resistência a polarização e resistência a transferência de carga. Porém, uma análise mais profunda e conjunta revela que o metal duro WC-NiMo apresenta um filme pseudopassivo mais estável, o que garante maior proteção contra o ataque corrosivo e comportamento mais nobre após atingir a corrente de corrosão crítica. Essas observações evidenciam a importância de estudar o comportamento eletroquímico dos materiais por diferentes técnicas para ter um entendimento amplo e completo.

Como discutido nos ensaios de polarização potenciodinâmica linear, após atingir a corrente crítica o metal duro WC-NiCr passa a corroer mais ativamente que o metal

duro WC-NiMo. Isso pode ser atribuído ao fato da camada pseudopassiva do metal duro WC-NiCr não aderir fortemente a superfície, sendo facilmente removida e a corrosão reestabelecida. A instabilidade da camada de óxido formada por esse material também foi verificada nos ensaios de corrosão por imersão. Problemas microestruturais como porosidade, não dissolução do Cr, não uniformidade da fase ligante, maior nível de carbonetos precipitados, também podem atuar negativamente no comportamento eletroquímico e contribuir para a instabilidade da camada de óxido (FARAHMAND; KOVACEVIC, 2015; MORI et al., 2001).

Contudo, o metal duro WC-NiCr apresentou bons resultados, especialmente na técnica de impedância eletroquímica. Assim, a adição de Cr como elemento de liga em metais duros se mostrou promissora para aplicações onde seja requerida elevada resistência a corrosão. Ainda, as deficiências microestruturais apontadas podem ser aprimoradas no processo de produção do metal duro, adotando a adição de Cr_3C_2 via deposição por pulverização e maior pressão de compactação e tempo de sinterização, como no trabalho de Shi et al., (2013). Técnicas como moagem de alta energia e prensagem isostática a quente também podem aumentar a densificação e, assim, melhorar as propriedades microestruturais e mecânicas, o que provavelmente impactará positivamente no comportamento eletroquímico (CHANG; CHANG, 2014; FANG et al., 2009).

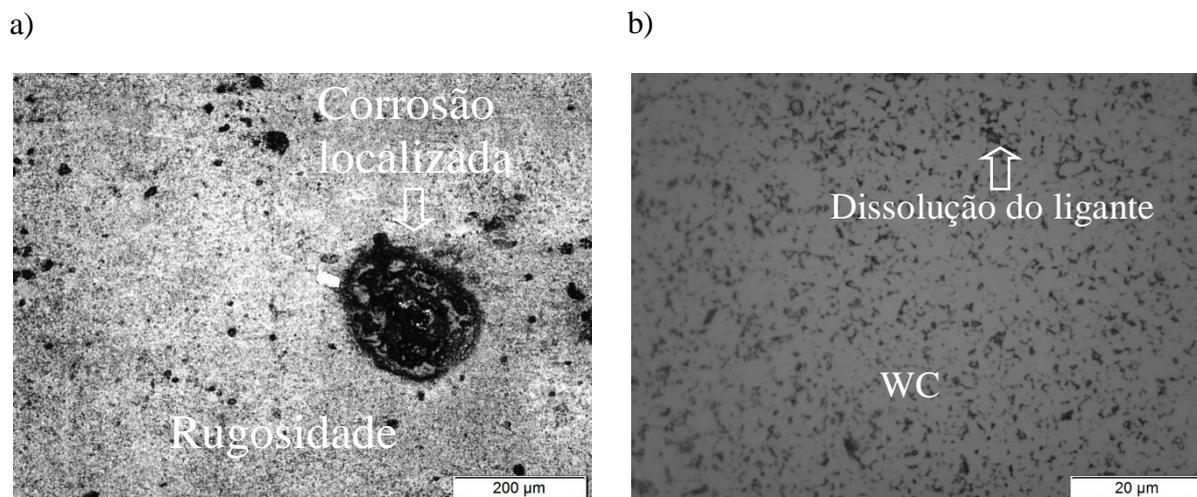
4.8. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura Após Ensaio de Corrosão

A caracterização microestrutural dos metais duros foi realizada após os ensaios eletroquímicos e após o ensaio de imersão. Os resultados gerados após o ensaio de imersão proporcionaram melhor visualização do ataque corrosivo, provavelmente pelo elevado tempo de ensaio, e por isso foram escolhidos para a discussão.

As micrografias ópticas e micrografias eletrônicas de varredura das superfícies corroídas após o ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr são apresentadas nas Figuras 41 a 46.

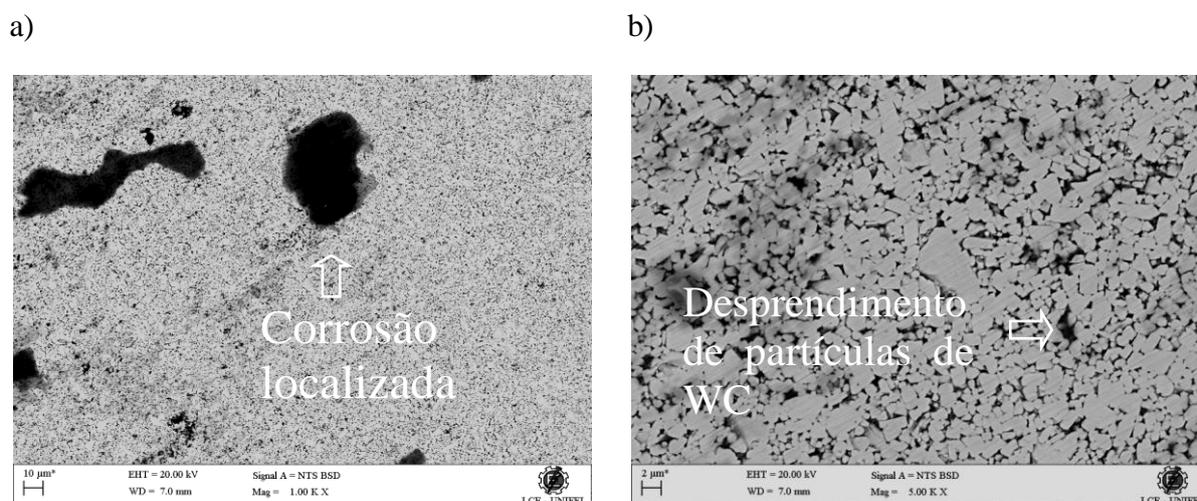
Pelas Figuras 41 e 42, referentes ao metal duro WC-Co, observa-se que ocorreu a corrosão preferencial do Co em relação ao WC e corrosão localizada

Figura 41: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.



Fonte: Autor.

Figura 42: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.



Fonte: Autor.

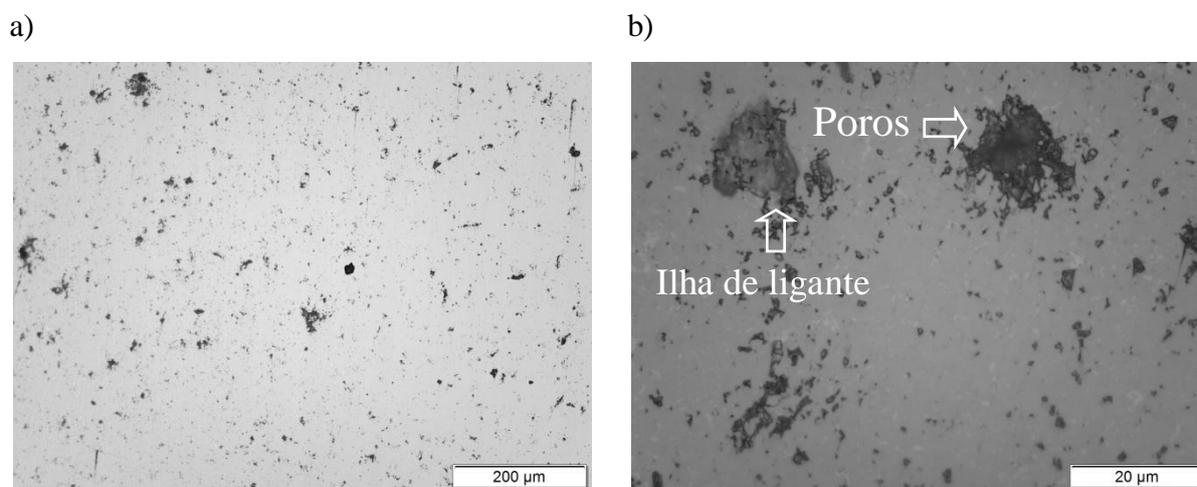
Na Figura 41(a) e 42(a) nota-se o acúmulo de produtos de corrosão (pontos escuros), indicando a ocorrência de corrosão localizada. O início da corrosão localizada pode ser resultado da evolução da dissolução do ligante que leva a formação de alguns poros na superfície do metal duro, onde pode ocorrer a infiltração do eletrólito e continuação do processo corrosivo (FAZILI et al., 2020; GUO et al., 2020). Além disso, uma dissolução mais rápida do ligante em locais específicos, como em defeitos da fase

ligante ou próximo aos contornos de grãos do WC, onde o efeito do acoplamento microgalvânico é maior, podem gerar um ataque mais profundo (DA SILVA *et al.*, 2018). Nos trabalhos de Oliveira *et al.* (2015) foi relatado que a oxidação do metal é a principal reação dentro dos poros, uma vez que a redução de oxigênio dissolvido não é provável devido ao seu acesso limitado a essas regiões. Ainda, a hidrólise dos cátions metálicos pode acidificar a solução interna criando condições para acelerar a corrosão do Co. Segundo Tarragó *et al.* (2016) a corrosão localizada gera pontos críticos para o início de trincas e fratura do material, podendo reduzir sua vida útil.

Na Figura 41(b) foi possível observar a dissolução do ligante de forma generalizada, deixando os grãos de WC expostos. Comparando a Figura 41(b) com a Figura 14(b) (antes do ensaio de imersão) nota-se a ausência dos pontos claros (fase ligante) na microestrutura após o ensaio de corrosão, evidenciando o frágil esqueleto de WC remanescente. Segundo Da Silva *et al.* (2018) a dissolução preferencial do Co pode causar o desprendimento de partículas de WC gerando um aspecto rugoso na superfície da amostra, como indicado nas Figuras 41(a) e 42(b). Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Cho, Hwang e Kim (2006); Guo *et al.* (2017); Oliveira *et al.* (2015); Qiu *et al.* (2017); Rocha *et al.* (2019); Da Silva *et al.* (2018) e Zhang *et al.*, (2019b).

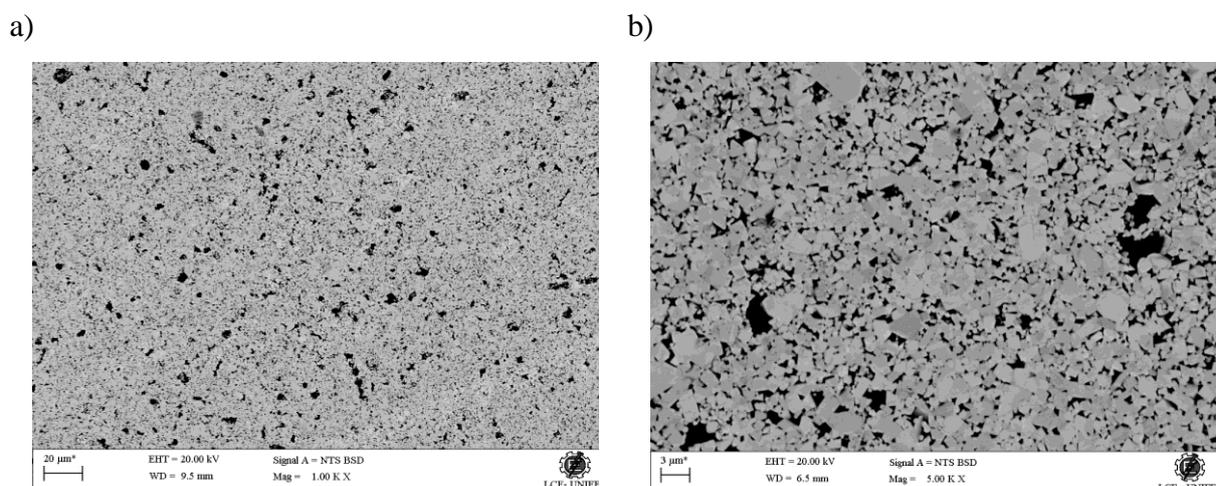
As Figuras 43 e 44 apresentam as micrografias óptica e eletrônica de varredura para o metal duro WC-NiMo, respectivamente. Foi possível observar que não ocorreu à dissolução do ligante a base de Ni para esse material. Diferente do que ocorreu para o metal duro WC-Co.

Figura 43: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.



Fonte: Autor.

Figura 44: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.



Fonte: Autor.

Pela Figura 43(a) foi possível observar que a corrosão localizada foi minimizada ocorrendo apenas pequenas áreas com acúmulo de produto de corrosão. Esse comportamento foi relatado previamente na literatura por Farahmand e Kovacevic (2015) que estudaram a adição de Mo em metais duros com ligante a base de Ni e relacionaram essa observação a um aumento na resistência a corrosão localizada devido a adição de Mo, o que é promissor pois conforme discutido anteriormente a corrosão

localizada pode levar a fratura do material. Nos trabalhos de Zhang, Lin e He (2013) também é relatado que a adição de Mo aumenta a resistência à corrosão localizada

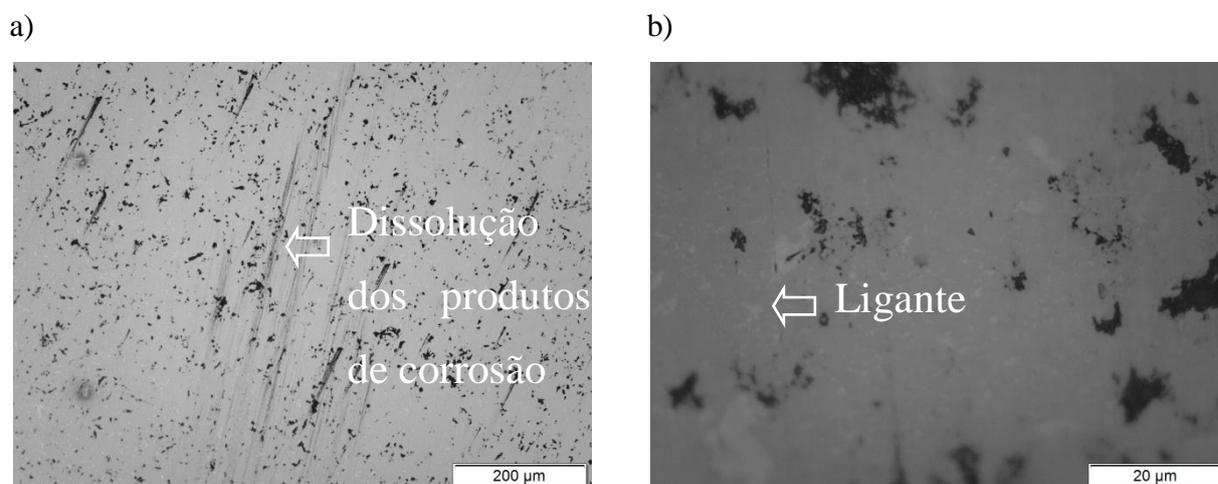
Na Figura 43(b) verifica-se os pontos claros (ligante) distribuído na microestrutura do material. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos nas análises de corrosão, que indicaram resistência à corrosão superior do metal duro WC-NiMo em relação ao metal duro WC-Co. Resultados semelhantes foram encontrado no trabalhos de Guo, Bao, *et al.*,(2017), Lin, *et al.* (2012) e Zhang, Lin e He (2013) que estudaram a adição de Mo em metais duros de diferentes composições, concluindo que Mo evitou a dissolução de ligante e aumentou a resistência à corrosão desses materiais.

A análise da Figura 43(b) ainda sugere que os pequenos acúmulos de produto corrosão ocorreram preferencialmente nas ilhas de ligante e nos poros da microestrutura. De acordo com a literatura as ilhas de ligante atuam como um ponto de início de corrosão por ser a fase mais exposta e a porosidade leva a uma penetração do eletrólito mais rápida na microestrutura, favorecendo a corrosão (ESPALLARGAS *et al.*, 2008; TARRAGÓ *et al.*, 2016).

As micrografias eletrônicas de varredura, Figura 44, não apresentaram grandes mudanças em relação às imagens anteriores ao ensaio de corrosão (Figura 18), sendo possível observar apenas alguns pequenos e leves acúmulos de produto de corrosão e a ausência das ilhas de ligante no material, reforçando a teoria que essas áreas foram preferencialmente atacadas.

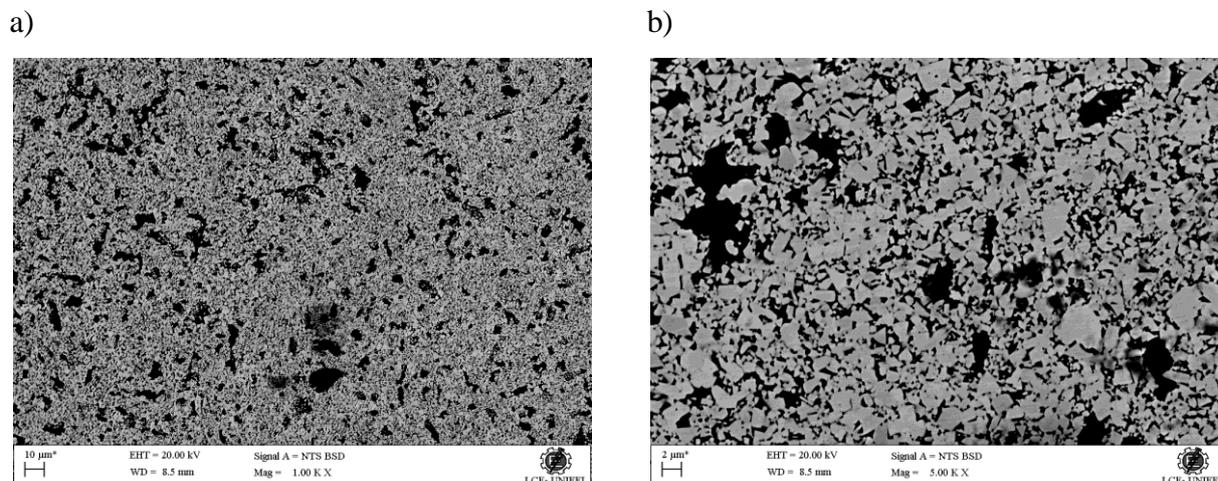
Os resultados obtidos para o metal duro WC-NiCr, Figuras 45 e 46, são semelhantes aos obtidos para o metal duro WC-NiMo, e também se observa que não houve a dissolução de ligante e nem a ocorrência de grandes acúmulos de produto de corrosão.

Figura 45: Micrografias ópticas (MO) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.



Fonte: Autor.

Figura 46: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%. (a) elétrons retro espalhados, aumento de 1000x. (b) Elétrons retro espalhados, aumento de 5000x.



Fonte: Autor.

Uma observação interessante na Figura 45(a) é a dissolução dos produtos de corrosão, não observada para o metal duro WC-NiMo, o que concorda com os resultados dos ensaios de corrosão que sugerem que a camada de óxido formada para o metal duro WC-NiCr não é estável.

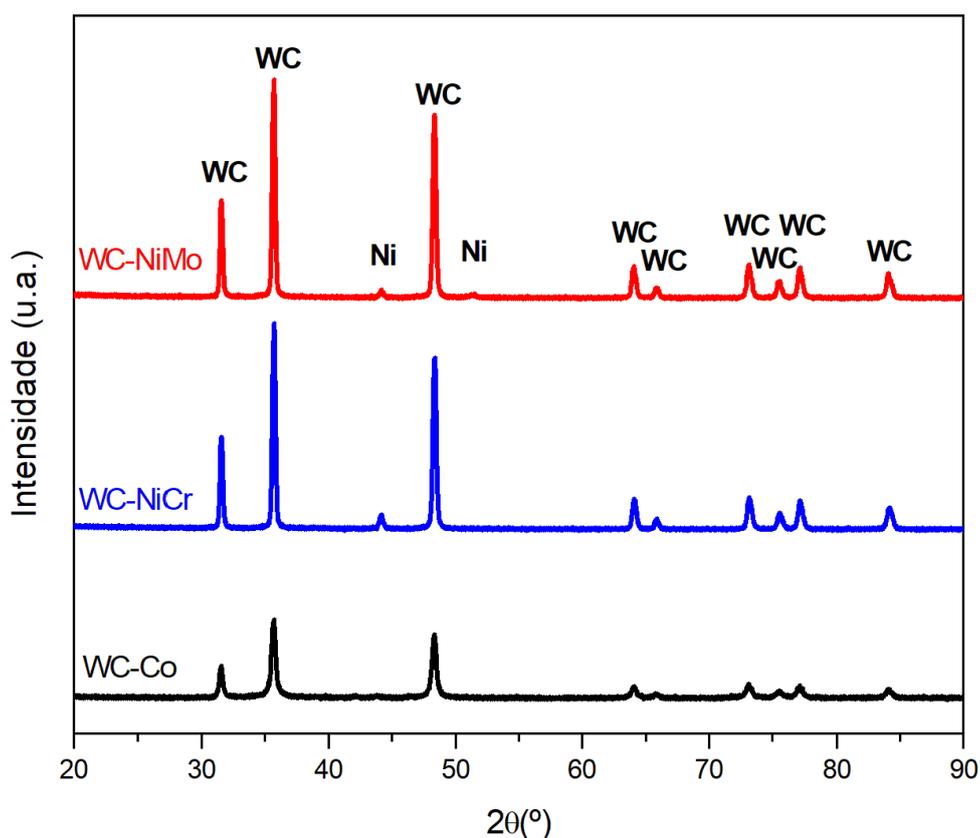
Nas micrografias eletrônicas de varredura, Figuras 46 (a) e (b), também é possível observar apenas pequenos acúmulos de produto de corrosão e a dissolução das ilhas de

ligante, inclusive aquelas que eram observadas dentro dos poros presentes na microestrutura, constatadas na Figura 20, sugerindo que essas fases foram dissolvidas preferencialmente. Resultados semelhantes de melhora da resistência a corrosão devido à adição de Cr foram obtidos nos trabalhos de Banerjee e Upadhyaya (1995), Zhang, *et al.*, (2015).

4.9. Difratomia de Raios X Após Ensaio de Corrosão

Os difratogramas de raios X (DRX) dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% estão apresentados na Figura 47.

Figura 47: Difratomas de raios X dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5%.



Fonte: Autor.

Foi possível a identificação da fase dura, WC, em todos os materiais. Como discutido anteriormente, na corrosão do metal duro ocorre a dissolução preferencial da

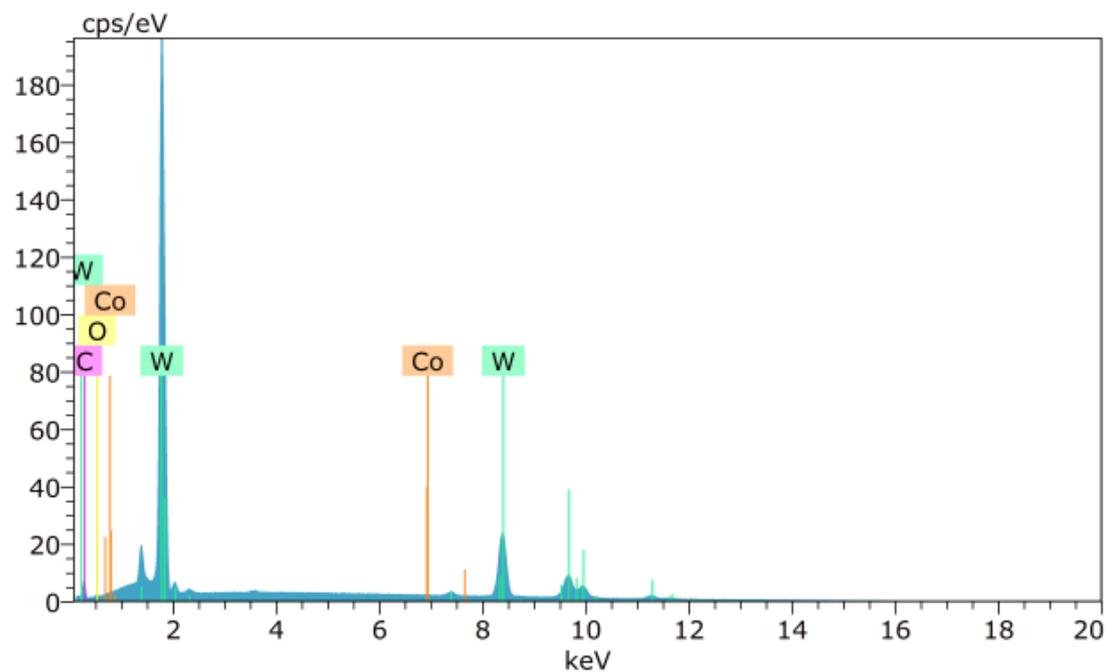
fase ligante em relação ao WC. Além disso, essa é a fase majoritária dos metais duros, logo apresenta os picos mais intensos. Após a corrosão, para o metal duro WC-Co não se observa mais os picos referentes ao Co, enquanto para os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr os picos referentes ao Ni continuam sendo identificados. Esse resultado indica à dissolução mais severa da fase ligante a base de Co e concorda com os resultados previamente apresentados nesse trabalho e na literatura (BOZZINI et al., 2002; KONADU et al., 2010; ZHENG et al., 2019, 2020). Ainda, observa-se que os picos referentes ao WC para o metal duro WC-Co apresentam menor intensidade que para os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr, sugerindo que, mesmo para a fase dura, a corrosão foi mais intensa nesse material.

Novamente os carbonetos de Mo e de Cr não foram identificados nas análises de DRX devido à pequena adição desses componentes, apenas 2% em massa. O pequeno pico que pode estar relacionado à fase η , notado previamente na Figura 21, não é mais observado indicando a dissolução dessa fase.

4.10. Microanálise por EDS Após Ensaios de Corrosão

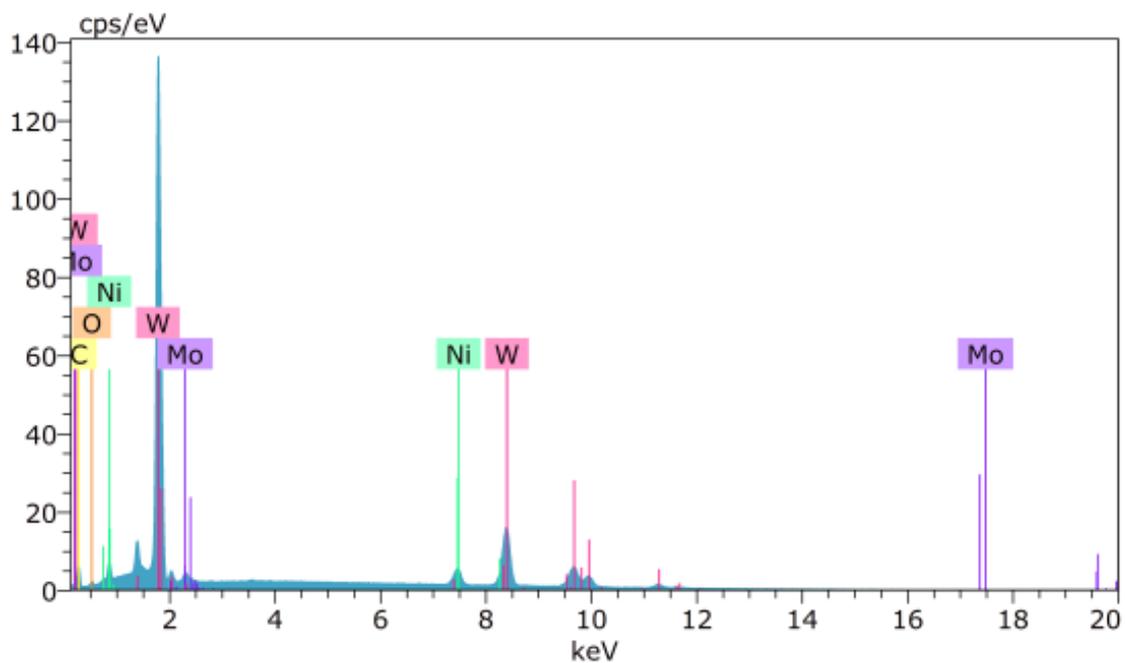
As Figuras 48, 49 e 50 mostram os espectrômetros de raios X por dispersão de energia (EDS), após o ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso, dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, respectivamente. Foram observadas apenas pequenas diferenças entre os espectrômetros das superfícies antes e após os ensaios de corrosão, contudo uma observação importante é diminuição considerável da intensidade do pico de Co, indicando a dissolução dessa fase. Esses resultados estão de acordo com os trabalhos de Derakhshandeh et al., (2020), Farahmand e Kovacevic (2015) e Guo et al. (2017).

Figura 48: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-Co após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.



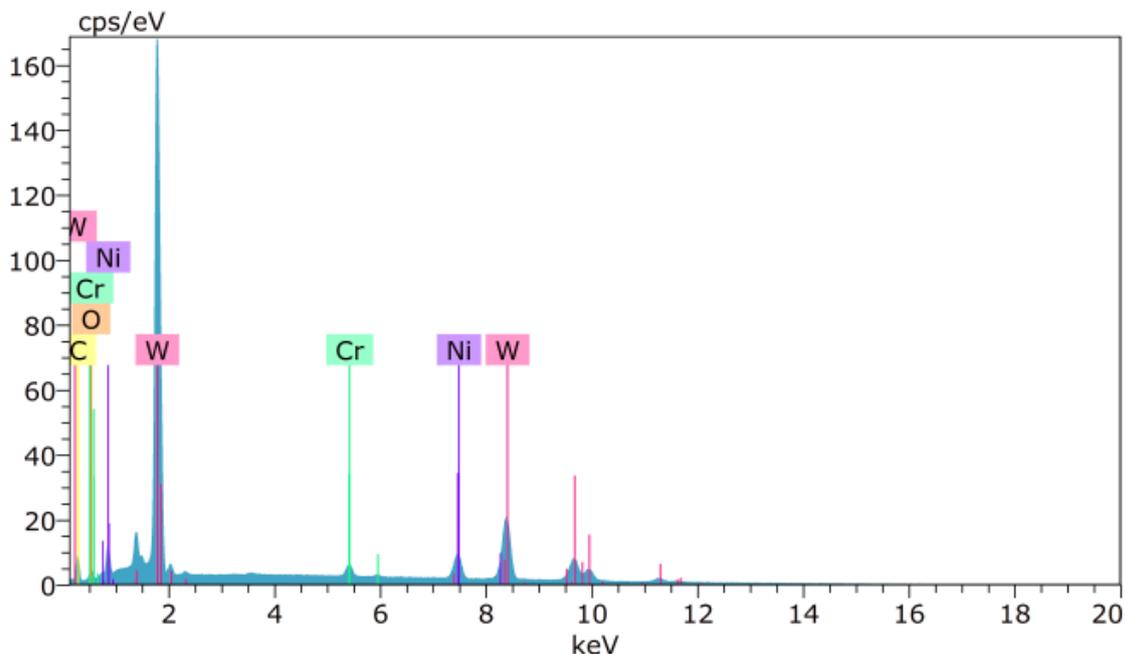
Fonte: Autor.

Figura 49: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiMo após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.



Fonte: Autor.

Figura 50: Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-NiCr após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.



Fonte: Autor.

A Tabela 7 apresenta as composições químicas, em % em peso, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), das superfícies dos metais duros após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.

Tabela 7: Composições químicas dos metais duros WC-Co, WC-NiMo e WC-NiCr, em % em peso, obtidas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), após ensaio de corrosão por imersão em solução NaCl 3,5% em peso.

Metal duro	Composição química após corrosão (%)						
	W	C	O	Co	Ni	Mo	Cr
WC-Co	90,34	8,39	1,04	0,23	-	-	-
WC-NiMo	81,65	9,40	1,18	-	7,78	0,00	-
WC-NiCr	78,64	9,18	2,54	-	7,81	-	1,83

Fonte: Autor.

Esses resultados concordam com todos os resultados previamente apresentados, confirmando a dissolução mais severa do ligante a base de Co, que apresentou concentração de apenas 0,23%, e a superioridade da resistência a corrosão dos metais

duros WC-NiMo e WC-NiCr, que apresentaram concentração de 7,78% e 7,81% de Ni, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados nos trabalhos de Derakhshandeh et al., (2020) e Guo et al. (2017, 2020) que relataram a dissolução do ligante a base de Co. Segundo Fan et al., (2021) e Guo et al. (2020) o ligante de Co oxida para formar CoO , como camada pseudopassiva primária. Posteriormente, CoO reage com H_2O para formar Co_3O_4 e $Co(OH)_2$, que são facilmente dissolvidos no eletrólito. Após a dissolução do Co, ocorre o desprendimento das partículas de WC que vão reagir lentamente para formar WO_3 .

Para o metal duro com adição de Mo, WC-NiMo, a técnica utilizada não identificou concentrações de Mo na superfície do material após a corrosão sugerindo a oxidação desse elemento. Segundo Guo et al. (2017, 2020) a oxidação do Mo pode formar MoO_3 gerando um comportamento passivo ou pseudopassivo, que leva a proteção do ligante. Esses resultados são coerentes com os ensaios corrosivos realizados, que sugerem a formação de uma camada pseudopassiva mais estável para o metal duro WC-NiMo, e com a literatura. Guo et al. (2017) relatou que a adição de Mo em metais duros WC-Co foi capaz de amenizar a dissolução do ligante. Farahmand e Kovacevic (2015) estudaram a adição de Mo em metais duros WC-Ni e concluíram que o Mo reduziu a dissolução da fase ligante

Para o metal duro WC-NiCr a presença de oxigênio (O) é mais acentuada, sugerindo maior quantidade de produtos de corrosão na superfície do material, que também foi observado nos ensaios de corrosão por imersão. Segundo Cho; Hwang e Kim (2006) durante o processo corrosivo de metais duros WC-NiCr ocorre a formação de Cr_2O_3 , que protege a superfície do material.

5. CONCLUSÕES

Os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr apresentaram microestruturas semelhantes a do metal duro convencional WC-Co. Pela caracterização microestrutural não foi possível notar a formação indesejada de grafita e não foi detectada a presença de partículas de Mo_2C e Cr_3C_2 não dissolvidas. Nas análises de DRX foram detectados picos com baixas intensidades que podem indicar uma pequena formação da fase η , porém os novos picos de difração são muito pequenos e não foi possível confirmar pela comparação dos picos característicos. Além disso, também não foi possível identificar essa nova fase nas micrografias. Essas observações mostram que os parâmetros de sinterização e os teores de Ni, Mo, Cr e C utilizados foram adequados.

Os metais duros WC-NiMo e WC-NiCr apresentaram poros e ilhas de ligante nas microestruturas, sendo mais acentuado no metal duro contendo Cr. Esses defeitos levam a propriedades mecânicas inferiores às dos metais duros WC-Co, o que foi confirmado pelos resultados de microdureza Vickers. Entretanto, o metal duro WC-NiMo apresentou microdureza superior ao WC-10Ni, confirmando que a adição do Mo_2C leva ao endurecimento por solução sólida. Já o Cr_3C_2 não foi capaz de produzir o mesmo efeito no metal duro WC-NiCr, uma vez que a dissolução do Cr_3C_2 na fase ligante foi menor, levando à diminuição da sinterabilidade e aumento da porosidade do metal duro final. Esses resultados eram esperados para os metais duros a base de Ni, pois esse elemento apresenta menor capacidade de se difundir entre as partículas de WC durante a sinterização do que o Co.

O estudo eletroquímico mostrou a superioridade dos metais duros com ligante a base de Ni em relação aos metais duros convencionais WC-Co, para aplicações em ambientes severos, onde boas propriedades corrosivas são requeridas. Os resultados obtidos nas diferentes técnicas abordadas foram coerentes e evidenciaram a necessidade da realização de diferentes técnicas, da caracterização microestrutural após os ensaios corrosivos e da interpretação conjunta dos resultados para um bom entendimento do comportamento eletroquímico dos materiais.

Os ensaios eletroquímicos indicaram que os metais duros WC-Ni possuem resistência a corrosão superior e maior capacidade de passivação do que os metais duros WC-Co. Os ensaios de polarização potenciodinâmica linear mostraram comportamento mais nobre em toda faixa de frequência analisada, além de regiões pseudopassivas

expandidas e densidades de corrente consideravelmente menores, com valores mínimos muito próximo aos considerados passivos, principalmente para os metal duro WC-NiMo.

Os ensaios de impedância eletroquímica também indicaram maior resistência a corrosão e maior capacidade de passivação para os metais duros com ligante a base de Ni. Além disso, essa técnica evidencia o comportamento eletroquímico complexo dos metais duros devido as grandes heterogeneidades da microestrutura.

Os ensaios de corrosão por imersão mostraram que a perda de massa do metal duro WC-NiMo foi inferior ao metal duro convencional WC-Co, enquanto que para o metal duro WC-NiCr foi constatado ganho de massa, indicando a formação de uma camada passiva no material.

Apesar do metal duro WC-NiCr apresentar, a princípio, o comportamento mais promissor, a análise conjunta dos resultados revela que o metal duro WC-NiMo apresenta um filme pseudopassivo mais estável, o que garante maior proteção contra o ataque corrosivo e comportamento mais nobre após atingir a corrente de corrosão crítica.

Levando em consideração todos os resultados do trabalho foi possível concluir que o metal duro WC-NiMo é o material com o melhor conjunto de propriedades, uma vez que manteve boas propriedades microestruturais, mecânicas e apresentou o comportamento eletroquímico mais nobre, sendo o material estudado mais estável e com maior capacidade de passivação.

Contudo, o metal duro WC-NiCr também apresentou bons resultados e a adição de Cr como elemento de liga em metais duros se mostrou promissora para aplicações onde seja requerida elevada resistência a corrosão. As deficiências microestruturais apontadas podem ser aprimoradas no processo de produção, o que provavelmente impactará positivamente no comportamento eletroquímico e mecânico.

A caracterização microestrutural após os ensaios corrosivos confirmaram a dissolução mais severa do ligante a base de Co, a superioridade da resistência a corrosão e maior capacidade de passivação dos metais duros WC-Ni.

Apesar dos defeitos microestruturais e menor dureza, o conjunto de propriedades obtidas para os metais duros desenvolvidos são adequadas para diversas aplicações, especialmente onde é necessário um bom equilíbrio entre propriedades mecânicas e resistência a corrosão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propor nova rota de produção, incluindo a moagem de alta energia e o processo de prensagem isostática a quente (HIP) para avaliar as propriedades mecânicas alcançadas;
- Realizar o estudo de corrosão por erosão;
- Realizar ensaios de resistência à oxidação;
- Desenvolver metais duros à base de Ni, com diferentes teores de Mo e de Cr, inclusive composições WC-NiMoCr, a fim de ter maior conhecimento das influências destes elementos nas propriedades mecânicas dos metais duros
- Realizar um estudo aprofundado da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, acompanhando a evolução do comportamento dos materiais em longos tempos de imersão.
- Realizar estudo eletroquímico sobre a influência da variação da temperatura na resistência a corrosão dos metais duros;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, R. et al. Comparative Study of Corrosion Performance of HVOF-Sprayed Coatings Produced Using Conventional and Suspension WC-Co Feedstock. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 27, n. 8, p. 1579–1593, 2018.

ALAR, Ž.; ALAR, V.; FABIJANIĆ, T. A. Electrochemical corrosion behavior of near-nano and nanostructured WC-Co cemented carbides. **Metals**, v. 7, n. 3, 2017.

ALMOND, E. A.; ROEBUCK, B. Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard metals. **Materials Science and Engineering**, v. 105–106, n. PART 1, p. 237–248, 1988.

BANERJEE, D.; LAI, G. K.; UPADHYAYA, G. S. Effect of binder-phase modification and Cr₃C₂ addition on properties of WC-IOC₀ cemented carbide. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 4, n. 5, p. 563–572, 1995.

BOZZINI, B. et al. Corrosion behaviour of WC-Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media. **Materials and Corrosion**, v. 53, n. 5, p. 328–334, 2002.

BRITO, F. I. G. DE; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um Estudo Teórico Sobre a Sinterização Na Metalurgia Do Pó. **Holos**, v. 3, p. 204–211, 2007.

CHANG, S. H.; CHANG, P. Y. Study on the mechanical properties, microstructure and corrosion behaviors of nano-WC-Co-Ni-Fe hard materials through HIP and hot-press sintering processes. **Materials Science and Engineering A**, v. 618, p. 56–62, 2014.

CHANG, S. H.; CHEN, S. L. Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 407–413, 2014.

CHEN, J. et al. Effects of Mo and VC on the microstructure and properties of nano-cemented carbides. **Science of Sintering**, v. 48, n. 1, p. 41–50, 2016.

CHEN, L. et al. The selective oxidation behaviour of WC-Co cemented carbides during the early oxidation stage. **Corrosion Science**, v. 94, p. 1–5, 2015.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó - Técnica e Produtos**. 3. ed. São Paulo: [s.n.].

CHO, J. E.; HWANG, S. Y.; KIM, K. Y. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 8, p. 2653–2662, 2006.

CORREA, E. O.; SANTOS, J. N.; KLEIN, A. N. Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides developed by powder metallurgy. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 5, p. 572–575, 2010.

COSTA, R. S. Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível. p. 101, 2012.

DA SILVA, F. S. et al. Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6. **Corrosion Science**, v. 136, n. March, p. 231–243, 2018.

DERAKHSHANDEH, M. R. et al. Comparative studies on corrosion and tribological performance of multilayer hard coatings grown on WC-Co hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 92, n. July, p. 105339, 2020.

ERNEST, H.; LYONS, J. **Introducyion to Electrochemistry**. Boston: D. C. HEATH AND COMPANY, 1967.

ESPALLARGAS, N. et al. Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 8, p. 1405–1417, 2008.

EXNER, H. E.; GURLAND, J. The effect of small plastic deformation on the strength and hardness of a WC-Co alloy. **J. Mater**, p. 75–85, 1970.

FAN, B. et al. Comparative study on corrosion behavior of WC-MgO composite and WC-6Co cemented carbide in NaCl solution. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 7106–7116, 2021.

FANG, Z. Z. et al. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 288–299, 2009.

FARAHMAND, P.; KOVACEVIC, R. Corrosion and wear behavior of laser cladded Ni-WC coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 121–135, 2015.

FAZILI, A. et al. Improved electrochemical and mechanical performance of WC-Co cemented carbide by replacing a part of Co with Al₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 823, p. 153857, 2020.

FERNANDES; SENOS. Cemented carbide phase diagrams: A review. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, p. 405–418, 2011.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. [s.l: s.n.].

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

GENGA, R. M.; CORNISH, L. A.; AKDOGAN, G. Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC-TiC-Ni cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 41, p. 12–21, 2013.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

GHASALI, E. et al. Mechanical and microstructural properties of WC-based cermets: A comparative study on the effect of Ni and Mo binder phases. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2283–2291, 2018.

GRIES, B.; PRAKASH, L. J. Acute inhalation toxicity by contact corrosion-the case of WC-CO. **Proceedings of the Euro Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2007**, v. 1, p. 189–196, 2007.

GRILLI, M. L. et al. Solutions for critical raw materials under extreme conditions: A review. **Materials**, v. 10, n. 3, p. 1–23, 2017.

GUO, F. et al. Tribological behaviors of graphite sliding against cemented carbide in CaCl₂ solution. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 3, n. 4, 2015.

GUO, S. et al. Effect of Mo and Y₂O₃ additions on the microstructure and properties of fine WC-Co cemented carbides fabricated by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 69, n. April, p. 1–10, 2017.

GUO, S. et al. The role of Y₂O₃, Cu, Mo and Mo₂C additives on optimizing the corrosion resistance of WC-6Co cemented carbide in HCl and NaOH solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, p. 154269, 2020.

GUO, W. et al. Microstructure and composition of segregation layers at WC/Co interfaces in ultrafine-grained cemented carbides co-doped with Cr and V. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 58, p. 68–73, 2016.

GUO, Z. et al. Effect of Mo₂C on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbide. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 26, n. 6, p. 601–605, 2008.

GUO, Z. et al. Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 2, p. 238–242, 2010.

HAN, B. et al. Electrochemical corrosion behavior of hot-pressing sintered WC-Al₂O₃ composite in alkaline and acidic solutions. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 6, p. 4120–4134, 2021.

HOCHSTRASSER(-KURZ), S. et al. Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 2002–2020, 2007.

HUMAN, A. M.; EXNER, H. E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals. v. 209, p. 180–191, 1996.

HUMAN, A. M.; EXNER, H. E. The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 15, n. 1–3, p. 65–71, 1997.

JORCIN, J. B. et al. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1473–1479, 2006.

KELLNER, F. J. J.; HILDEBRAND, H.; VIRTANEN, S. Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC-Co based hardmetals in alkaline solutions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 4, p. 806–812, jul. 2009.

KIM, C.-S. Microstructural - Mechanical Property Relationships in WC-Co composites. **Ph.D. Thesis**, p. 214, 2004.

KONADU, D. S. et al. The corrosion behaviour of WC-VC-Co hardmetals in acidic media. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 3118–3125, 2010.

LIN, M. H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining. **Ceramics International**, v. 31, n. 8, p. 1109–1115, 2005.

LIN, N. et al. Effect of Mo and Co additions on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 30, n. 1, p. 107–113, 2012.

LIU, N. et al. Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modification. **Ceramics International**, v. 29, n. 8, p. 919–925, 2003.

LIU, Y. et al. Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides. **Materials Science and Engineering A**, v. 426, n. 1–2, p. 346–354, 2006.

LVOVICH, V. F. **Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**. [s.l.: s.n.].

MARTINS, V. **Estudo das propriedades mecânicas dos compósitos WC-6Co, WC-10Co, WC-6Co-6Ni, WC-6Co-12Ni obtidos por metalurgia do pó convencional para aplicação em anéis de selos mecânicos**. [s.l.] UFRGS, 2010.

MEMARRASHIDI, Z.; PLUCKNETT, K. P. The influence of Ni₃Al binder content on the aqueous corrosion response of TiC and Ti(C,N) cermets. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 64, p. 113–121, 2017.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4- 5 SPEC, p. 491–502, 2003.

MORI, G. et al. Influencing the Corrosion Resistance of Cemented Carbides by addition of Cr₂ C₃, TiC and TaC. **15th International Plansee Seminar**, v. 15, n. 2, p. 222–236, 2001.

OLIVEIRA, A. B. et al. Corrosion behaviour of WC-10% AISI 304 cemented carbides. **Corrosion Science**, v. 100, p. 322–331, 2015.

OP'T HOOG, C.; BIRBILIS, N.; ESTRIN, Y. Corrosion of pure Mg as a function of grain size and processing route. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 6, p. 579–582, 2008.

ORTNER, H. M.; ETTMAYER, P.; KOLASKA, H. The history of the technological progress of hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 44, p. 148–159, 2014.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L. DE; OHBA, M. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: IPT, 1993.

PENRICE, T. W. Alternative Binders for Hard Metals. **J. Materials Shaping Technology**, v. 5, p. 35–39, 1987.

PHUONG, D. D. et al. Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of WC-8Ni cemented carbide produced by vacuum sintering. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14937–14943, 2016.

POETSCHKE, J.; RICHTER, V.; HOLKE, R. Influence and effectivity of VC and Cr₃C₂ grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 31, p. 218–223, 2012.

PUGSLEY, V. A. et al. The influence of a corrosive wood-cutting environment on the mechanical properties of hardmetal tools. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 19, n. 4–6, p. 311–318, 2001.

QIU, W. et al. Effects of (Ti,Ta,Nb,W)(C,N) on the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of WC-Co cemented carbides. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 2918–2926, 2017.

RAJA, R.; RAJKUMAR, M. A short note on manufacturing processo of metal powders. **International Journal of Research in Computer Applications and Robotics**, v. 3, n. 7, p. 120–128, 2015.

REN, X. et al. Effect of SiC nano-whisker addition on WC-Ni based cemented carbides fabricated by hot-press sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 36, p. 294–299, 2013.

RIBBE, A. P. **Corrosão e tratamentos superficiais dos metais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais - ABM, 1971.

RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1626–1641, 2020.

RIBEIRO, D. V. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 8, n. 4, 2015.

ROCHA, A. M. F. et al. Corrosion behaviour of WC hardmetals with nickel-based binders. **Corrosion Science**, v. 147, n. November 2018, p. 384–393, 2019.

SANDOVAL, D. A. et al. WC-base cemented carbides with partial and total substitution of Co as binder: Evaluation of mechanical response by means of uniaxial compression of micropillars. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 84, n. July, p. 105027, 2019.

SANTOS, J. N. **Desenvolvimento de metais duros sem cobalto**Tese de doutorado. [s.l: s.n.].

SANTOS, J. N.; CORREA, E. O.; KLEIN, A. N. DESENVOLVIMENTO DE METAIS DUROS WC-Ni-Si PARA APLICAÇÕES DE ENGENHARIA. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 6, n. 3, p. 162–166, 2010.

SHI, K. H. et al. Effect of adding method of Cr on microstructure and properties of WC-9Ni-2Cr cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 38, p. 1–6, 2013.

SILVA, A. G. P. DA; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 225–232, 1998.

SILVA, V. D. **Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio**. [s.l: s.n.].

SIWAK, P.; GARBIEC, D. Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), v. 26, n. 10, p. 2641–2646, 2016.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.

SUTTHIRUANGWONG, S.; MORI, G. Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 21, n. 3–4, p. 135–145, 2003.

SUTTHIRUANGWONG, S.; MORI, G.; KÖSTERS, R. Passivity and pseudopassivity of cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 23, n. 2, p. 129–136, 2005.

TARRAGÓ, J. M. et al. Microstructural influence on tolerance to corrosion-induced damage in hardmetals. **Materials and Design**, v. 111, p. 36–43, 2016.

TOMA, D.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 138, n. 2–3, p. 149–158, 2001.

TRACEY, V. A. Nickel in Hardmetals. **Refractory Metals & Hard Materials**, p. 137–149, 1993.

UPADHYAYA, G. S. Corrosion and Oxidation of Cemented Carbides. **Cemented Tungsten Carbides**, p. 254–261, 1998.

VICENTE GENTIL. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

WANG, X. Z. et al. Microstructure and performance of WC–Co–Cr coating with ultrafine/nanocrystalline structures. **Rare Metals**, v. 37, n. 11, p. 968–975, 2018.

WENTZEL, E. J.; ALLEN, C. Erosion-corrosion resistance of tungsten carbide hard metals with different binder compositions. **Wear**, v. 181–183, n. PART 1, p. 63–69, 1995.

WITTMANN, B.; SCHUBERT, W. D.; LUX, B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 20, n. 1, p. 51–60, 2002.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WOOD, R. J. K.; HERD, S.; THAKARE, M. R. A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide. **Tribology International**, v. 119, n. October 2017, p. 491–509, 2018.

ZACKRISSON, J. et al. WC-Co based cemented carbides with large Cr₃C₂ additions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 16, n. 4–6, p. 417–422, 1998.

ZHANG, L. et al. Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 53, p. 68–73, 2015.

ZHANG, L. et al. Electrochemical corrosion behaviors of straight WC-Co alloys: Exclusive variation in grain sizes and aggressive media. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 57, p. 70–77, 2016.

ZHANG, Q. et al. Electrochemical dissolution of cemented carbide scrap and electrochemical preparation of tungsten and cobalt metals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 79, n. December 2018, p. 145–153, 2019a.

ZHANG, Q.; LIN, N.; HE, Y. Effects of Mo additions on the corrosion behavior of WC-TiC-Ni hardmetals in acidic solutions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 38, p. 15–25, 2013.

ZHANG, X. et al. Effects of Ni addition on mechanical properties and corrosion behaviors of coarse-grained WC-10(Co, Ni) cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 80, n. November 2018, p. 123–129, 2019b.

ZHAO, Z. et al. Effect of Mo addition on the microstructure and properties of WC-Ni-Fe hard alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 155–160, 2015.

ZHENG, Y. F. et al. Assessment of corrosion-induced changes on the mechanical integrity of cemented carbides at small length scales. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 84, n. July, p. 105033, 2019.

ZHENG, Y. F. et al. Indentation and scratch testing of a WC-6%wtCo cemented carbide: Corrosion effects on load-bearing capability and induced damage. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 17591–17598, 2020.