

RUBENS YUKIO TANIGUCHI

EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE
SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L SINTERIZADO

Trabalho de formatura

apresentado à Escola Politécnica

da Universidade de São Paulo

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004074

São Paulo 1993

Sumário

1.Objetivo.....	1
2.Revisão da literatura.....	2
2.1. Uso do aço AISI 304L sinterizado.....	2
2.2.Problemas da porosidade.....	2
2.3.Variáveis que influem na corrosão.....	3
2.4.Uso do elemento de liga.....	5
2.5.O comportamento do cobre na resistência à corrosão.....	7
3.Material e método.....	12
3.1.Ligas.....	12
3.2.Soluções.....	13
3.3.Equipamentos.....	13
3.4.Métodos experimentais.....	14
3.5.Ensaio de perda de massa.....	15
3.6.Exames de caracterização da microestrutura.....	15
4.Resultados e discussão.....	16
4.1.Microestrutura.....	16
4.2.Curvas de ensaio de perda de massa.....	17
4.3.Curvas de polarização em meio de H ₂ SO ₄ 1N.....	18
4.4.Curvas de polarização em meio de NaCl 3,5% (peso).....	20
4.5.Determinação da porosidade pelo Quantimet.....	20
5.Conclusões.....	21
Bibliografia	

**"Efeito da adição de cobre sobre a resistência à corrosão do
aço inoxidável AISI 304L sinterizado"**

1. Objetivo:

Aços inoxidáveis sinterizados são usados extensivamente em meios corrosivos nas indústrias automobilísticas, químicas, petroquímica e nucleares, bem como para construções marítimas, trocadores de calor, etc.... Os aços sinterizados possuem propriedades vantajosas, porém a combinação de uma grande área superficial de exposição a um meio corrosivo com um ciclo de sinterização realizado inadequadamente ou incorretamente, podem afetar seriamente a resistência à corrosão destes materiais. O comportamento da corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados tem sido investigado em vários meios, como demonstrado na tabela 1.1.(1)

Neste presente trabalho, foi estudada a influência da adição de cobre na corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304L sinterizados em soluções de ácido sulfúrico (1N) e cloreto de sódio (3,5% em peso).

A literatura indica que adições de cobre de até cerca de 5% em peso para aços inoxidáveis austeníticos sinterizados resulta em uma melhoria significativa na resistência à corrosão do material.

O objetivo deste trabalho foi portanto investigar o efeito da adição de cobre sobre a resistência à corrosão deste aço nas soluções acima indicadas.

Amostras de aço inoxidável AISI 304L sem e com adições de cobre correspondentes a 2%, 4%, 8%, 15% e 20% foram preparadas para a realização desta pesquisa.

As características de corrosão das várias composições do aço foram investigadas nas soluções indicadas através da medida do potencial de circuito aberto, bem como através da polarização potenciodinâmica, ensaios de perda de massa e análise de microsonda.

Year	AISI grade	Process variables					Sintered density % theoretical	Test solution	Test method	Remarks
		Particle size μm	Compaction pressure, MPa	Sintering		Environment*				
				Temperature, °C						
1955	302H	< 150	900	1210		DA, H ₂	81.90	Sea water	• Weight loss	Sintering atmosphere influences the corrosion behaviour appreciably
1966	316L	< 150	700	1100-1300		DA, H ₂ , V		H ₂ O	• Weight loss	Porosity decreases. C.R. Sintering in vacuum increases C.R.
1967	316L		620-825	1120-1230		DA, H ₂		H ₂ SO ₄	• Anodic polarisation	Corrosion rate is controlled by optimum porosity
1968	304, 316	< 150	200-600	1100-1300		H ₂	70-94	H ₂ SO ₄ , HCl	• Weight loss	Porosity is detrimental to C.R.
1974	316L		420-980	1120-1260		VDA, H ₂	80-94	CAAST	• Weight loss	Porosity is not a factor for the decrease in C.R.
1978	316L	< 150	482-690 [‡]	100		V, H ₂	80-90	H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ , CASS, NaCl	• Weight loss and anodic polarisation	Corrosion rate decreases with porosity due to formation of concentration cells by the porous structure
1980	304, 316L	< 150	276-827	1170-1310		VDA, H ₂	78	NaCl salt spray	• Weight loss	Porosity decreases C.R. Surface characterisation plays an important role in the corrosion behaviour
1981	316L	< 44	172	1180		H ₂ , DA, 25H ₂ , 75N ₂ , N ₂	65-70	HNO ₃	• Weight loss and immersion test	Sintering atmosphere, sintering rate and dew point influence C.R.
1982-1984	316L	< 44	210	1150-1350		H ₂ , DA, 25H ₂ , 75N ₂	65-85	HNO ₃	• Weight loss and anodic polarisation	Porosity decreases C.R.
1983	304, 316L	41-150	552	1150-1315		H ₂ , DA	60-85	NaCl, H ₂ SO ₄	• Weight loss	Porosity increases C.R. in NaCl solutions
1983-1984	316L		200-500 [‡]	1150		Ar	70-90	H ₂ SO ₄	• Anodic and cathodic polarisation	C.R. decreases with porosity due to the entrapment of electrolyte in pores
1985	304, 304L	53-150		1200 °C		V		5% NaCl	• Salt spray and immersion test	C.R. increases with addition of copper and tin
1985	304L, 316L	53 and 150		1180 °C		DA		3% NaCl	• Salt spray and immersion test	Porosity decreases C.R. Addition of copper and tin reduces corrosion by stabilising the surface film
1985	316L	< 44	200	1100-1300		H ₂ , DA	70-85	NaCl	• Anodic polarisation	C.R. can be improved by addition of copper and tin
1985	316L	44-120	59	1050-1150		H ₂	40-85	NaCl	• Weight loss and anodic polarisation	Porosity decreases C.R. Surface characteristics determine C.R.
1985	316L	44-120	59	1050-1150		H ₂	40-70	H ₂ SO ₄	• Anodic and cathodic polarisation	C.R. decreases with increasing porosity. Entrapment of electrolyte leads to formation of concentration cells. C.R. decreases due to penetration of sulphur
1985-1986	304L	152	590	1100-1300		H ₂ , V	80-90	10% FeCl ₃	• Weight loss	C.R. increases with density
1985-1986	316	...	...	...		...	...	H ₂ SO ₄	• Immersion and polarisation studies	Chromium diffusion coatings enhance C.R.
1985	434L	...	...	1350		H ₂	90-95	NaCl, H ₂ SO ₄	• Anodic polarisation	Porosity decreases C.R.

* Ar = argon, V = vacuum, DA = dissociated ammonia, H₂ = hydrogen.

† C.R. = corrosion resistance.

‡ Hot pressed and sintered

|| With added tin and copper.

§ Copper accelerated acetic acid spray test

Tabela 1.1

2. Revisão da Literatura

2.1 Uso do aço AISI 304L sinterizado

A utilização de componentes fabricados por técnicas de metalurgia do pó vem sendo ampliado nos últimos anos. As crescentes necessidades de desempenho e qualidade de dispositivos para a filtração e de componentes de média densidade estimularam o desenvolvimento de rotas alternativas de processamento. Se obtivermos sinterizações destes aços com alta resistência à corrosão pode-se fabricar filtros para rádio isótopos, componentes estruturais como por exemplo peças de automóveis (já usados alguns tipos de aços, inclusive no Brasil), dentre outros. Materiais sinterizados podem ter alta produtividade e obter precisão dimensional nas peças feitas com estes materiais.(2)

2.2 Problemas da porosidade

O aço inoxidável é um material que associa boas propriedades mecânicas e de corrosão. Entretanto as peças fabricadas pela metalurgia do pó tem essas propriedades diminuídas. Os fatores principais para a diminuição de resistência à corrosão são: crescimento do grão durante a sinterização, precipitação de Cr_2N e a porosidade(2). Neste trabalho, a prioridade é a caracterização da resistência à corrosão. Logo, pode se complementar que é unânime entre todos autores que os aços inoxidáveis sinterizados tem baixa resistência à corrosão em relação aos aços inoxidáveis

trabalhados devido, principalmente, pelos poros abertos nas interligações (1-18).

Agora, como a quantidade e a morfologia da porosidade afeta a resistência à corrosão, há alguma divergência. Quase todos os autores afirmam que quanto maior a porosidade em forma e número, menor a resistência à corrosão. Mas segundo Pao e Klar¹, suas conclusões foram de que quanto maior a porosidade maior a resistência a corrosão. Este artigo foi publicado por estes dois autores ano de 1982. Como foi dito, nenhum outro pesquisador verificou este fato, pela bibliografia levantada. Os autores dos artigos mais recentes já admitem como um fato sabido que a maior porosidade piora a resistência à corrosão.

2.3 Variáveis que influem na corrosão

Lei e German (3) estudaram em amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizados as influências das variáveis metalúrgicas sobre o efeito da resistência à corrosão (além de outras sobre as propriedades mecânicas). Para este estudo variou-se a temperatura de sinterização (1350, 1250 e 1150°C); o tempo de sinterização (90 min e 45 min); atmosfera de sinterização (100% H₂, 75% H₂ e 25% H₂ balanceados com N₂); três velocidades de resfriamentos por sinterização. Para o estudo sobre a resistência à corrosão utilizou-se uma solução de 10% HNO₃ a 25°C:

¹Pao e Klar apud Molinari (14)

O autor constatou que altas temperaturas de sinterização aumenta a resistência à corrosão do AISI 316L sinterizado. Isto está mostrado claramente na figura 2.1.

O processo que envolve a sinterização é tão importante que procuram-se meios alternativos de processos. Peled e Itzhak (4) empregaram uma dupla prensagem e dupla sinterização. Neste caso utilizaram:

(1) prensagem à quente a 650°C com pressão de 12×10^3 psi;

(2) sinterização por 48 h e temperatura de 1150°C em vácuo menor que 1 mbar e resfriado ao ar;

(3) prensagem a temperatura ambiente a pressão de 328×10^4 psi;

(4) aquecimento a 1150°C por 2h em vácuo com pressão menor que 1 mbar e resfriado ao ar.

Este método resultou em poros mais fechados e arredondados, conforme figura 2.2.

Neste método conseguiu-se um comportamento passivo evidente e estável em meio de solução de H_2SO_4 . Este comportamento foi comparável aos aços AISI 316L trabalhados, conforme 2.3.(A). Para efeito de comparação, os gráficos das figuras 2.3B e 2.3C levantadas também por Peled e Itzhak(5) mostra curvas de polarização potenciodinâmica.

Entre as curva dos ensaios eletroquímicos das fig.2.3B e 2.3C podemos ter uma idéia da diminuição da resistência a corrosão dos sinterizados em relação ao aço inoxidável trabalhado.

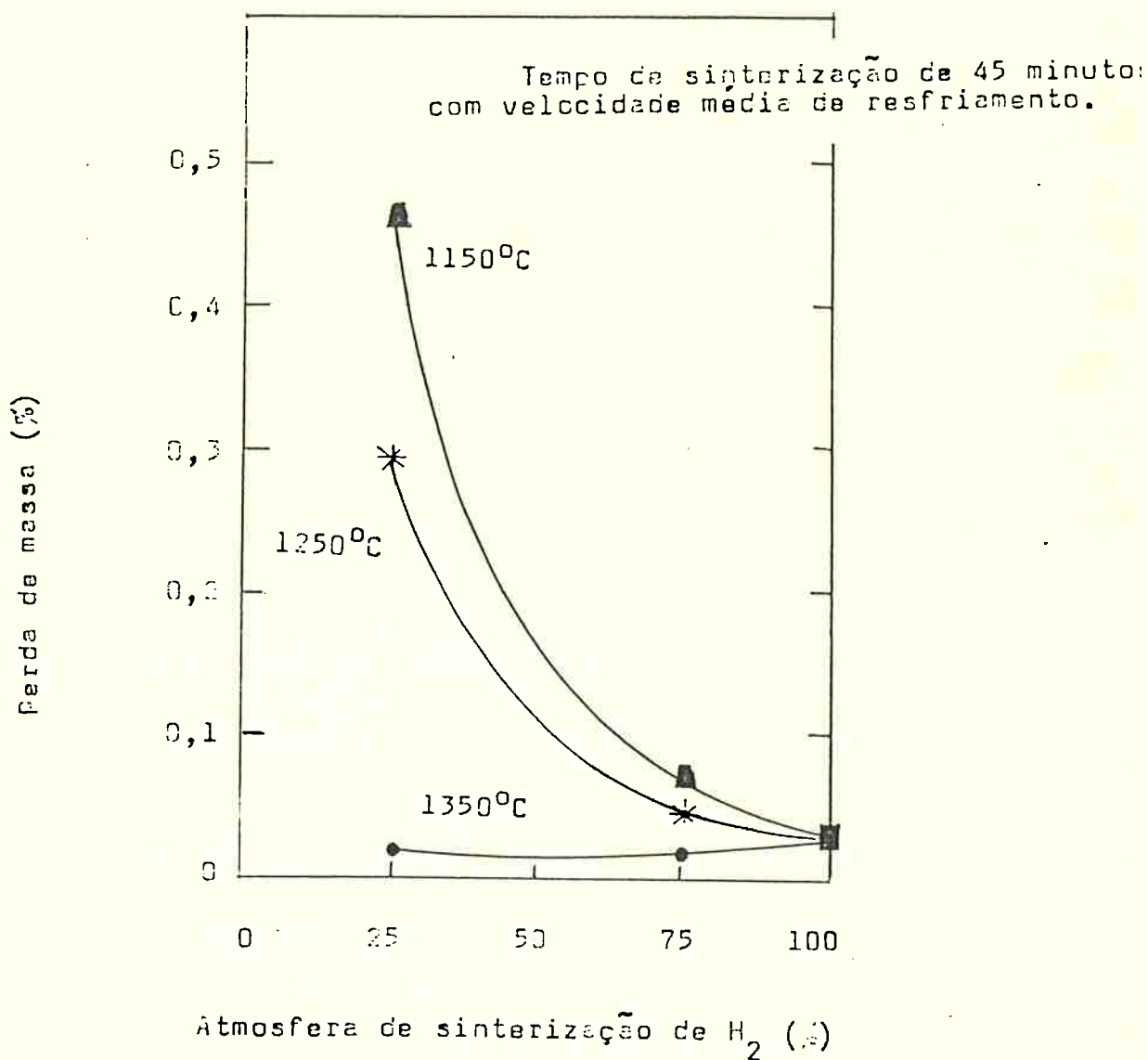


Figura 2.1

Ensaio de perda de massa em solução de HNO_3 10% apresentado como função de atmosfera de sinterização para 3 (tres) temperaturas diferentes de sinterização.

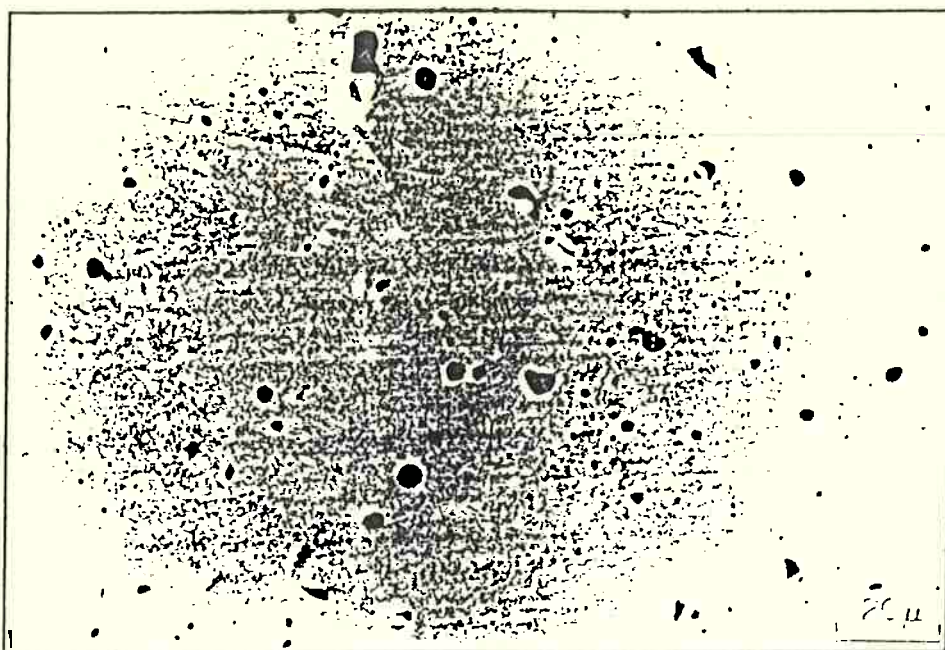


Figura 2.2 - Micrografia SEM de uma secção de um aço inoxidável AISI 316 L duplamente prensado e duplamente sinterizado.

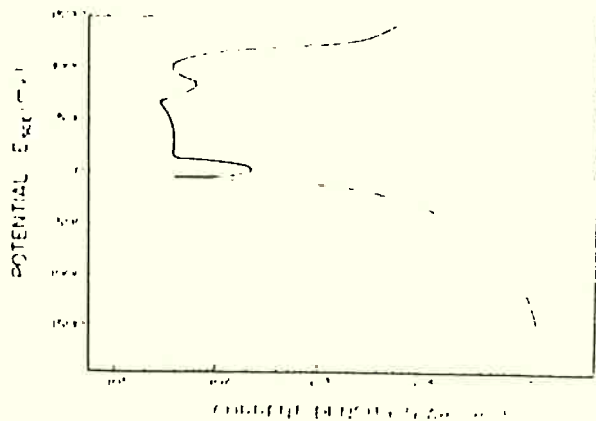


Figure 2.3 A

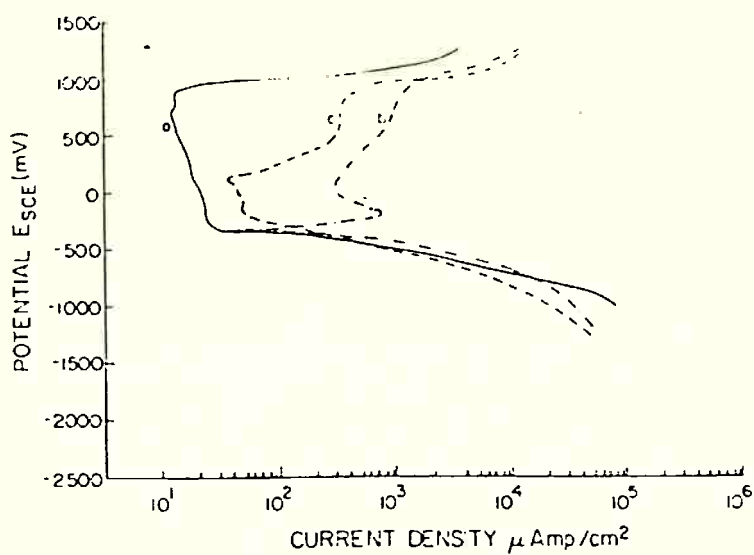


Figure 2.3 B

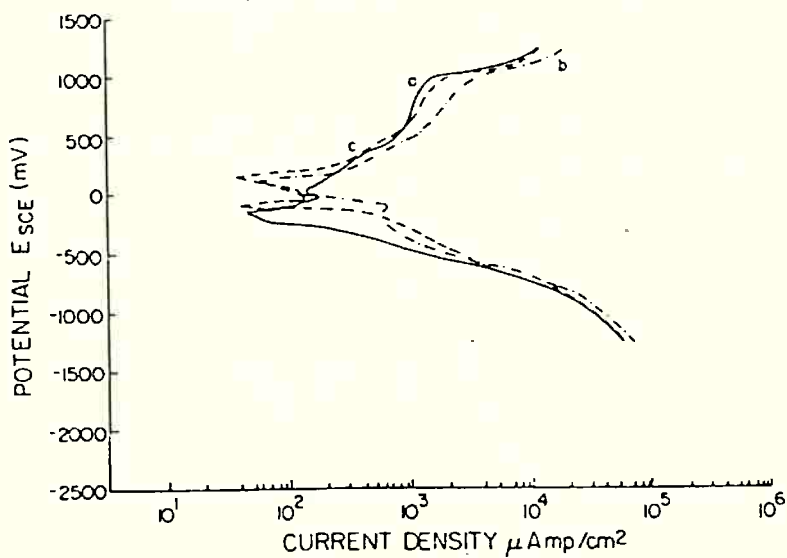


Figure 2.3 C

Na fig. 2.3B e 2.3C, testadas em solução de H_2SO_4 1N, com velocidade de varredura de $1mV/s$. As curvas são das seguintes amostras de aço inoxidável AISI 316L do tipo:

- (a) trabalhado
- (b) prensado à quente
- (c) prensado à quente com 0,25% Cu(peso)

Na figura 2.3C as curvas são do mesmo aço prensados à quente com:

- (a) 1% Cu(peso)
- (b) 3% Cu(peso)
- (c) 5% Cu(peso)

Pode-se notar , pelas curvas da figura 2.3A e 2.3B(curva a)uma semelhança no comportamento de passivação das duas amostras (uma resultado do ensaio de amostra de aço trabalhado e outra de aço sinterizado).

Este resultado enfatizou que o efeito morfológico tem um papel importante no comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados. Nos trabalhos mais recentes, este fato é comprovado experimentalmente (4~9). Contudo, estas condições especiais para a obtenção destes tipos de sinterizados não são interessantes do ponto de vista econômico, tendo por isso, por enquanto, um interesse acadêmico, desviando de um objetivo de obtenção econômica que estas ligas podem propiciar.

2.4 Uso do elemento de liga

Com o objetivo de facilitar a sinterização e minimizar os efeitos do ciclo térmico, uma das técnicas consiste em

adicionar ao pó do metal de base pós de outros metais com menor ponto de fusão, cujos objetivos são: aumentar a eficiência da sinterização, melhorar as propriedades e diminuir os custos do processo de sinterização (2,3,5,9,10). A adição cria condições para um rápido e efetivo transporte de massa, e portanto, maior velocidade de sinterização.(2)

O emprego do aditivo, dependendo da temperatura de sinterização, pode formar fases sólidas ou líquidas. Se a temperatura de sinterização for superior a temperatura de fusão do aditivo, formar-se-á uma fase líquida. Dependendo do limite de solubilidade no metal base da quantidade de fase líquida, esta pode se transiente ou permanente² Como dito anteriormente, peças de aço inoxidável fabricados por metalurgia do pó tem sua resistência à corrosão diminuída. Itzhak e Eghion(11,12)concluiu que a diminuição de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados quando comparado aos aços inoxidáveis trabalhados é causado principalmente pelos poros abertos da interconecções das partículas do pó. Este fenômeno ocorre pois o eletrólito estagnado entre os poros da interconecção formam células de concentração de hidrogênio ao redor da superfície interna dos poros. Raghu et al (13), completa que a concentração do ácido sulfúrico usados nos ensaios eletroquímicos não tem efeito no comportamento do fenômeno.

Nestes mesmos trabalhos(11,12), o empobrecimento em Cr do processo devido a formação de carbonetos, ou a

²German apud Ambrósio et al (2)

precipitação de outras fases, tais como Cr_2N σ ou χ , age sinergeticamente com o fator morfológico (poros) reduzindo a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados.

Molinari et al (14) e Lei et al (3) publicaram que a diminuição de resistência à corrosão é consequência da precipitação de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6), que é facilitada pela baixa velocidade de resfriamento. Algumas sinterizações realizadas em atmosferas que continham nitrogênio, também facilitam a formação de nitretos de cromo (Cr_2N), retirando Cr na película passiva tornando também responsável pela diminuição da resistência à corrosão. Neste estudo adicionou-se, ao sinterizado do aço inoxidável, pó de cobre, relembrando que esta adição facilita a sinterização e minimiza os efeitos do ciclo térmico. Esta adição aos aços inoxidáveis austeníticos, segundo alguns estudos (4,5,9,14), houve melhora da resistência à corrosão.

Este efeito da melhora da resistência à corrosão pela adição cobre, pode ser conseguida também com a adição de elementos nobres tais como: Au (4,7,9); Pd (4,7); Pt (4,7,9); Ni (4,6), Ag (4,7).

O mecanismo que a adição de cobre afeta no comportamento da corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados não é completamente compreendido.

2.5 O comportamento do cobre a resistência à corrosão

Itzhak e Peled (5) em seus ensaios, indicaram como resultado que adições de cobre aumenta o potencial de corrosão e que a densidade de corrente crítica anódica e a

sobretensão catódica para a evolução de hidrogênio diminui, conforme figura 2.4.

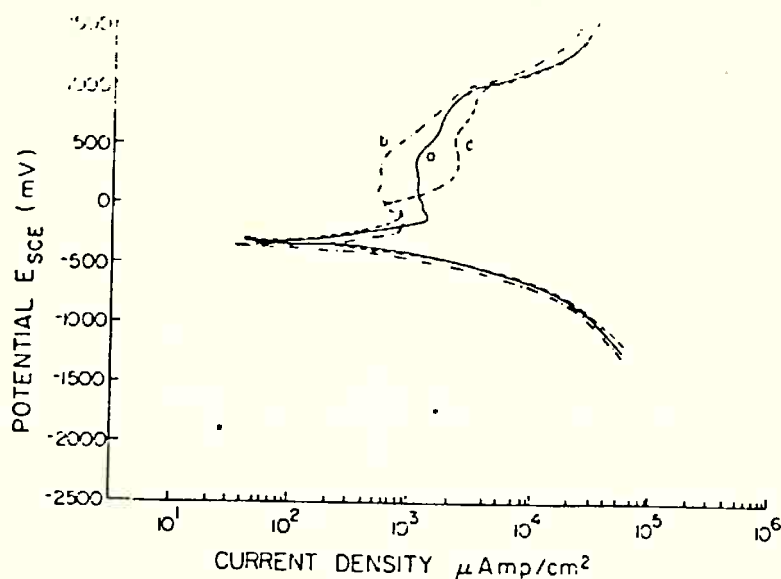


Figura 2.4

Esta curva foi levantada em aço inoxidável AISI 316L prensado à quente e sinterizado em meio de solução de H_2SO_4 1N com velocidade de varredura de 1mV/s. As curvas são : (a) com adição de 1% Cu (peso); (b) 2% Cu (peso) e (c) 5% Cu (peso).

A melhora da corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados na região de transição ativa-passiva se consegue utilizando ligas de metais nobres (como o cobre), que tem baixa sobretensão catódica. A liga resultante tende a se comportar-se como um par galvânico durante a exposição a um meio eletrolítico. O elemento de liga nobre tem que possuir uma

alta densidade de troca para as duas reações catódicas: (i) evolução de hidrogênio e (ii) redução de oxigênio. Adiciona-se a esta explicação que elemento de liga nobre deve ser inerte ao meio a qual é exposta (5~7,15).

Molinari et al (14) diz que o cobre tem uma ação de reduzir a precipitação do nitreto de cromo durante o resfriamento após a sinterização das peças. Segundo estes autores, o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis sinterizados é principalmente determinado pela porosidade e precipitação de nitretos.

Nesta revisão bibliográfica, chama-se a atenção que os aços AISI 304L sinterizados estão sendo pouco pesquisados. O maior volume de informações se refere ao AISI 316L sinterizado uma vez que este já é produzido em escala comercial. Sabe-se que o AISI 316L sinterizado tem uma densidade final maior que o AISI 304L sinterizado, pois o primeiro durante o processo de sinterização há uma maior molhabilidade da fase líquida (no caso, cobre líquido) com os óxidos presentes nas partículas devido a ação do molibdênio, permitindo uma melhor difusão do cobre entre os pós do aço durante a sinterização. Consequentemente, é o responsável pela diminuição de poros abertos da interligação. (14)

O efeito da adição de cobre sobre as várias propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos foram investigadas a partir da década de 80. Lei e German³ relataram que adições de cobre ou estanho é ineficiente no aumento da resistência à

³Lei e German apud Peled e Itzhak (5)

corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados a menos que ambos os elementos estejam presentes simultaneamente. Katoh et al⁴ relatam que adições de cobre acima de 6% em peso aumenta a compressibilidade do pó, resistência à tração e a resistência à corrosão. White⁵ sugeriu que adições de cobre aumenta a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados devido a um aumento na densidade pela formação da fase líquida.

Peled e Itzhak (5,12) relataram que o comportamento passivo de uma peça sinterizada de aço inoxidável AISI 316L que foi, respectivamente, prensados a quente e depois sinterizados, não foi observado. As amostras contendo cobre tem comportamento passivo se forem sinterizados por mais de 2h. Este comportamento está relacionado principalmente pelo enriquecimento superficial de elemento nobre de liga (Cu). (5)

Como enfatizado em parágrafos anteriores, a adição de cobre tem sido usada também para viabilizar economicamente o processo de obtenção do sinterizado. Enquanto que aços inoxidáveis sinterizados são obtidos em temperatura ao redor de 1200°C a 1300°C, com o uso de cobre como elemento formador de fase líquida, estes mesmos aços podem ser sinterizados em fornos de esteira contínua com temperaturas ao redor de 1150°C.

⁴Katoh et al apud Peled e Itzhak (5)

⁵White apud Ambrósio et al (2)

Pelo diagrama de equilíbrio Fe-Cu, na figura , a temperatura de sinterização de 1150°C, a quantidade de Cu em equilíbrio é de 8%, conforme figura 2.5.

Uma propriedade importante em sinterização é grau de densificação. Ela é obtida por:

$$\phi = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_t - \rho_v}$$

onde:

ϕ : grau de densificação

ρ_s : densidade do sinterizado

ρ_v : densidade da peça à verde

ρ_t : densidade teórica (média geométrica dos pesos)

A densificação mede a variação do quanto uma peça inicialmente prensada, irá contrair ou expandir com a sinterização. Logo para obter precisão dimensional, o interessante é obtenção de misturas de ligas que deem densificação igual a zero. Para estas ligas usadas nas experiências, de acordo com o processo de sinterização a densificação igual a zero é resultado de adições de 4% de cobre⁶.

⁶ Neves, Maurício M. David(palestrante). Seminário sobre "Sinterização dos aços austeníticos com fase líquida" 10/08/93 IPEN-MMM

Cu-Fe Copper-Iron

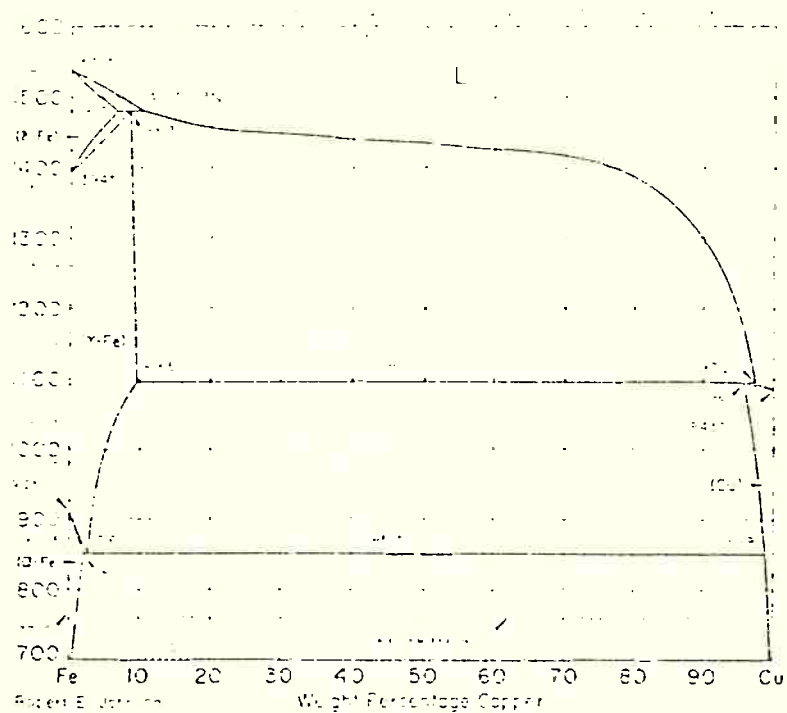


Figura 2.5

3. Material e método:

3.1 Ligas:

Este estudo consistiu em caracterizar a resistência à corrosão nas ligas preparados por Ambrósio Et.Al.(13). Estas ligas foram preparados por processo de sinterização da seguinte forma: o pó de aço AISI 304L foi fornecido pela Hoganas com tamanho menor do que 150um. O pó de cobre de procedência da Norddeutsche Affinerie, no intervalo granulométrico de 2 a 3 um que foi misturado mecanicamente ao pó do inoxidável. Compactou-se as amostras utilizando uma matriz uniaxial (700MPa). A sinterização foi realizada a 1150 C em atmosfera redutora N_2-10H_2 durante 3600s, resfriado lentamente. Deste modo obtiveram as seguintes ligas:

- a) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado sem adição de cobre
- b) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado com 2 % de cobre
- c) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado com 4 % de cobre
- d) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado com 8 % de cobre
- e) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado com 15 % de cobre
- f) Aço inoxidável AISI 304L sinterizado com 20 % de cobre

Ambrósio (13) caracterizaram estes materiais obtendo os valores apresentados na tabela 3.1

Tabela 3.1 - Resultados da caracterização das ligas

%Cu	%V	%S	%N (ppm)	Dureza(HRa)
0	81.4	82.0	6800	44.0
8	82.5	82.6	-	32.5
15	84.3	85.0	4700	31.5
20	84.9	85.6	4100	29.0

Obs.: %V - grau de compactação a verde

%S - grau de compactação do sinterizado

Para os ensaios de corrosão, para cada amostra do metal sinterizado, foram feitos eletrodos de trabalho da seguinte maneira:

- 1) para cada tipo de liga, a amostra do metal foi unida a um fio de cobre;
- 2) embutida em resina de cura a frio;
- 3) polida mecanicamente até lixa #1000;

3.2 Soluções:

Foram usadas soluções de ácido sulfúrico de 1N e de cloreto de sódio 3,5% em peso. Para cada experiência foi usada uma nova solução, a temperatura ambiente, com prévia aeração de pelo menos 30 minutos das soluções.

3.3 Equipamentos:

Foi usado para a realização de cada experiência o laboratório de corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP.

Os ensaios eletroquímicos foram feitos com o auxílio do potenciostato fabricado pela Princeton Applied Research modelo 273.

O arranjo experimental consistiu de uma célula de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (calomelano saturado- SCE), eletrodo auxiliar de platina), tubo de aeração de ponta porosa.

Foram ainda usados o Quantimet (porosidade superficial) e o microscópio eletrônico da CCPESP.

3.4 Métodos Experimentais:

Os ensaios eletroquímicos foram realizados segundo o seguinte roteiro:

I) Checa-se o potenciostato e o computador associado a ele;

II) Limpa-se toda a vidraria a ser usada (vide equipamentos) com posterior enxague com água destilada e deionizada, para assegurar que não haja contaminação de elementos químicos estranhos;

III) Preenche-se com a solução (solução nova) a ser usada na célula de reação e inicia-se a aeração (tubo de aeração) por pelo menos 30 min;

IV) Prepara-se a superfície do corpo de prova com sucessivos lixamentos, inicialmente com lixa #400, depois #600 e acabamento com lixa #1000. Limpa-se a superfície em água destilada e deionizada e seca-se com um secador após a aplicação de álcool destilado;

V) Para a solução de ácido sulfúrico, determina-se a curva potencial de circuito aberto x tempo por 4 horas. Sem alterar o sistema, ao término da experiência, levanta-se a curva potenciodinâmica com velocidade de varredura de potencial de 2mV/s. Para tal, usa-se a seguinte varredura: aplica-se um potencial aproximadamente -300mV

abaixo do potencial de corrosão (determinado pela curva $E_{corr} \times \text{tempo}$) por 10 a 15 minutos. Após esse período, inicia-se a varredura deste potencial até 1200mV.

VI)Concomitantemente, verifica-se a temperatura do sistema (exposto a temperatura ambiente), para que a temperatura não seja muito diferente de 25°C, que poderia afetar a experiência.

VII)Elimina-se a solução ao término da experiência e limpa-se o corpo-de-prova tomando o cuidado para secá-lo propriamente.

VIII)Examina-se todos os corpos de prova em microscópio ótico para exame da morfologia de corrosão após o término do ensaio.

Com esses procedimentos podem-se determinar as curvas de Tafel, a resistência a polarização, o E_{corr} , I_{corr} e resistência à corrosão por pite.

3.5 Ensaio de perda de massa

Para o ensaio de perda de massa, inicialmente os corpos-de-prova foram polidos até lixa 600#. Em cada retomada dos ensaios, as amostras eram lavadas e limpas ultrasonicamente em acetona e secos em secantes a vácuo.

3.6 Exames de caracterização da microestrutura

As sete fotos apresentadas nas páginas seguintes foram feitas por microscopia eletrônica. Foram fotografadas de três modos diferentes. Utilizou-se EDS, SEM e ambos (EDS e SEM) superpostos.

4. Resultados e discussão

As microestruturas das amostras estão mostradas na fig 4.1 a 4.7. A figura 4.1 (SEM) é uma microestrutura de uma amostra sem adição de cobre (A1). Na figura 4.2 é a mesma área, mas com a superposição de um EDS, onde podemos considerar que não há cobre.

As figuras 4.3(SEM), 4.4(EDS) e 4.5(EDS+SEM) são micrografias de uma mesma área de uma amostra de 4% de cobre (S2). Pela figura 4.4 sabemos que há bastante cobre em forma de solução sólida e que não há precipitação na superfície, podendo-se considerar a distribuição homogênea.

Nas figuras 4.6(EDS) e 4.7 (EDS+SEM) mostram uma quantidade muito grande de cobre na superfície, formando uma fase precipitada nas interconecções desta amostra com 15% de cobre. Este acúmulo nas interconecções diminui a porosidade com relação as amostras de menor teor de cobre.

Também podemos observar que a morfologia dos poros mudaram com o teor de cobre. Ligas sem cobre (Fig.4.1), os poros são maiores e irregulares geometricamente. A medida que o teor de cobre aumenta (fig.4.3 e fig 4.7), os poros diminuem e adquirem uma forma. com menos cantos vivos.

Como visto pela revisão, este dado sobre a porosidade fornece importantes informações sobre a resistência à corrosão.

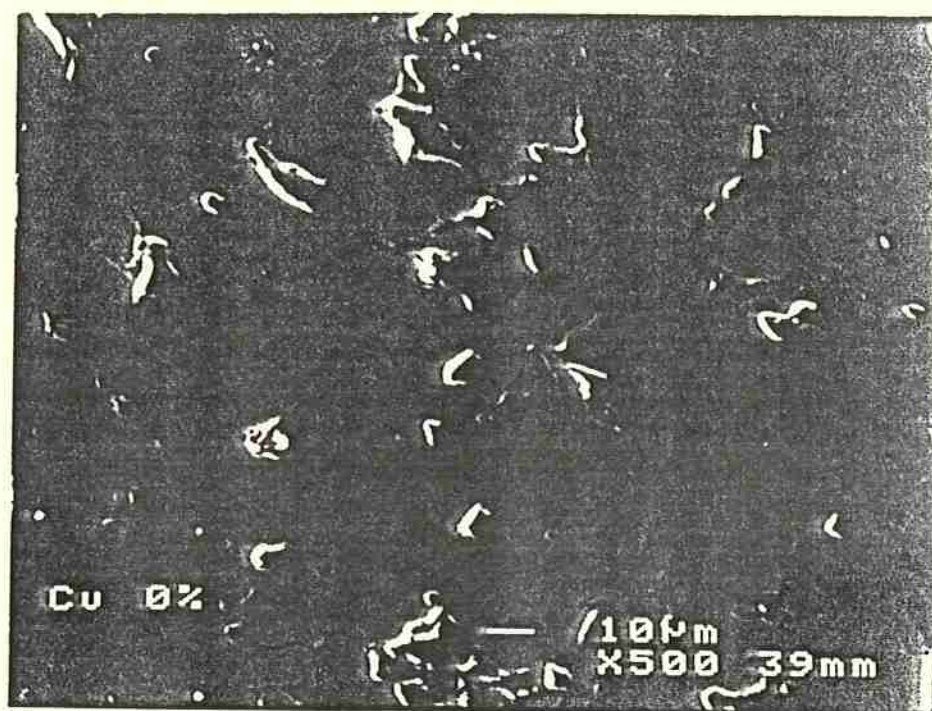


Figure 4.1

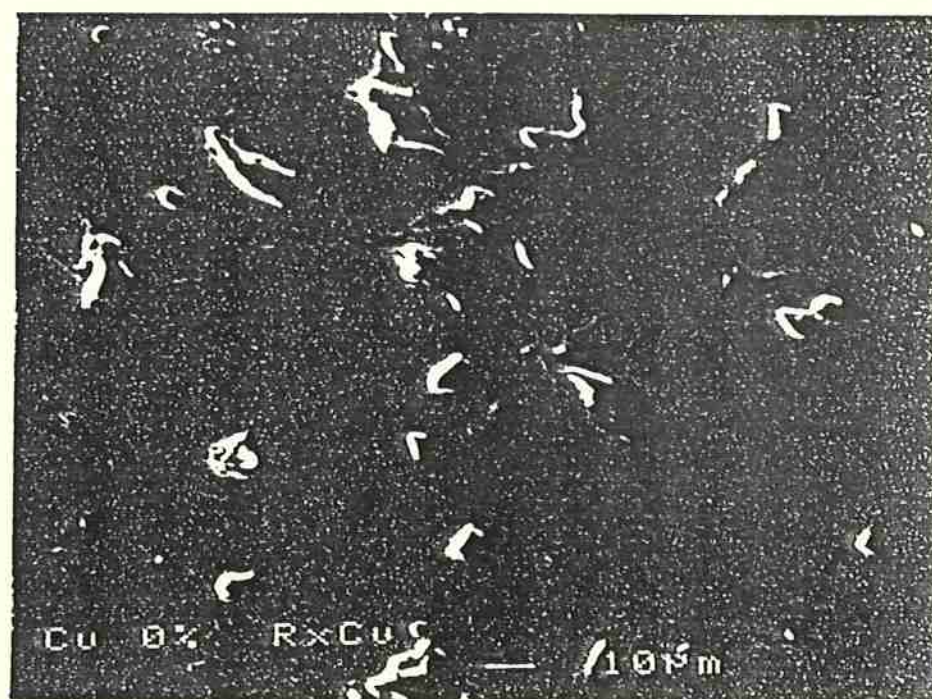


Figure 4.2

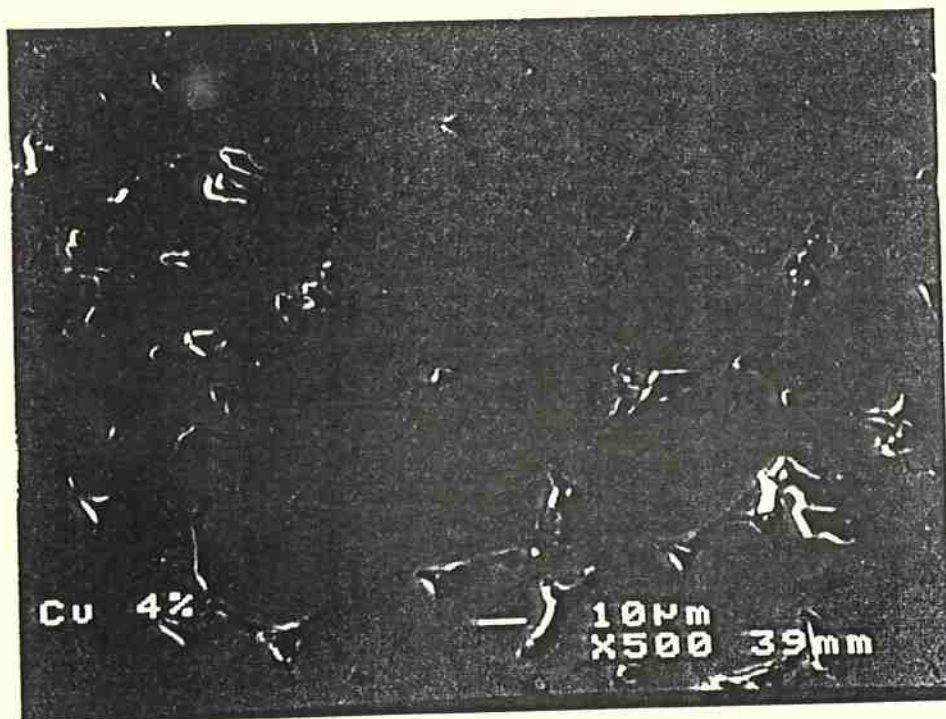


Figure 4.3

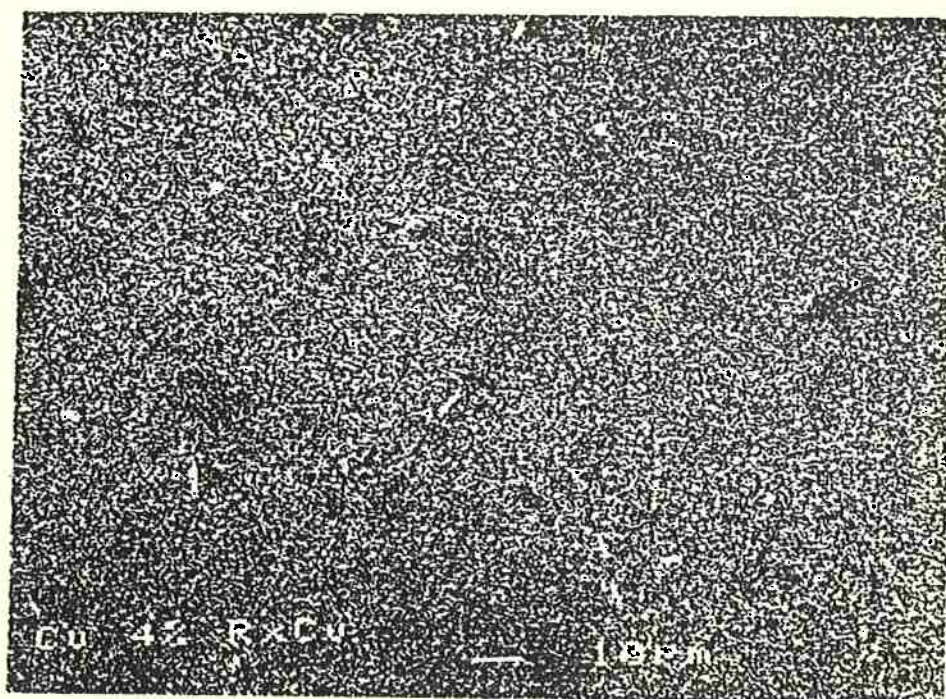


Figure 4.4

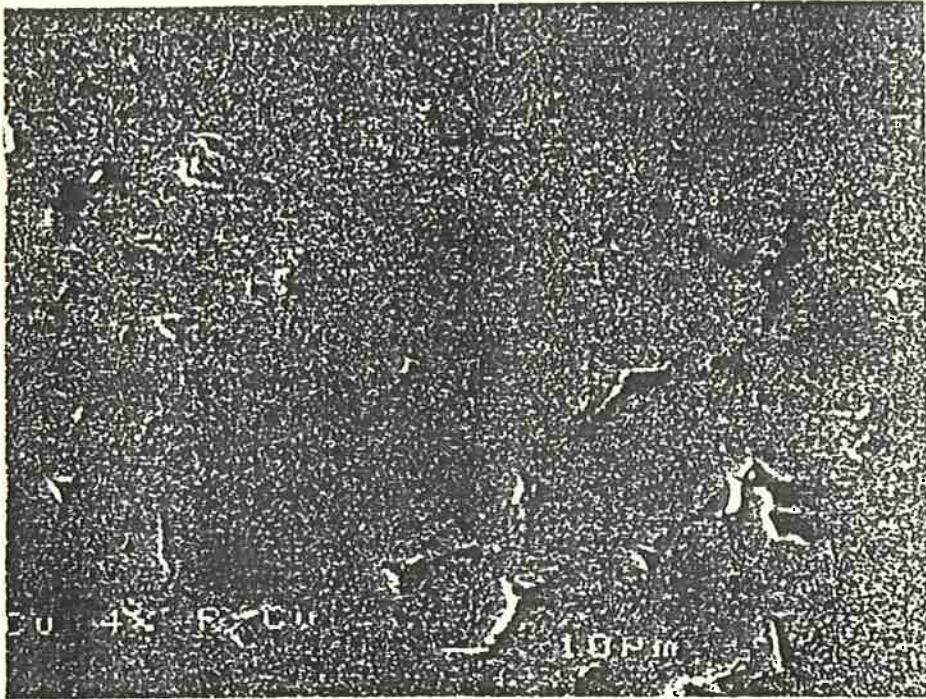


Figure 4.5

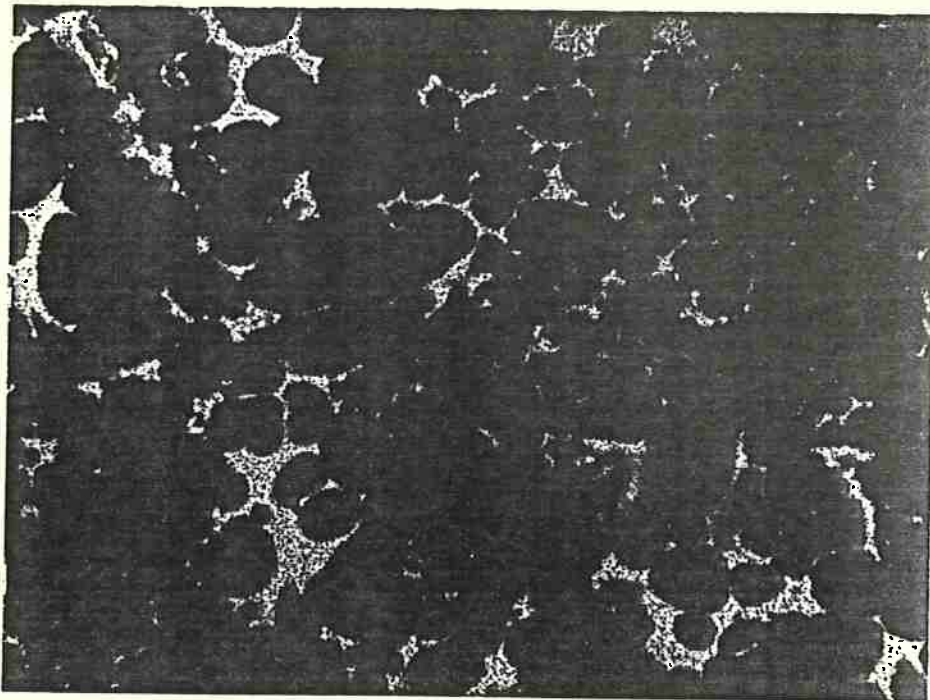


Figure 4.6

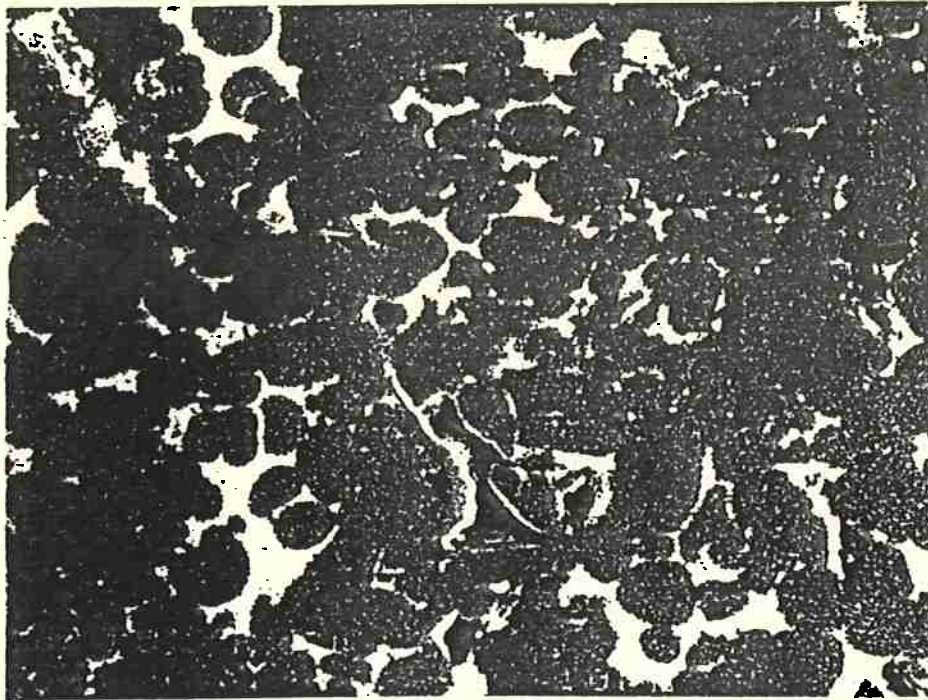


Figura 4.7

4.2 Curvas de ensaio perda de massa

O ensaio de perda de massa em materiais sinterizados não é normalizado por nenhum órgão ou associação. Além do que são criticados os ensaios de perda de massa nestes materiais pois a sua medida superficial não apresenta a parcela da superfície interna dos poros. Logo ao fazer a relação massa/área, despreza-se esta parcela de área localizada no interior dos poros, grande responsável pela queda da resistência à corrosão. Mas pode-se fazer este ensaio como método comparativo entre ligas semelhantes, como no caso deste trabalho, onde a principal variável estudada é a adição de cobre.

As figuras 4.8 a 4.10 são as curvas do ensaio de perda de massa

Na figura 4.9, a corrosão do AISI 304L sem cobre é muito intensa. Durante o ensaio deste corpo-de-prova, haviam fragmentos na solução, produto de corrosão, tornando a solução fortemente esverdeada (íons de compostos de cromo), em menos de 24h.

Os outros corpos-de-prova não apresentaram esta corrosão tão intensa. Aliás, pouco corroem em relação ao corpos-de-prova sem adição de cobre.

Para melhor ilustrar os dados obtidos, utilizamos na figura 4.9 o logaritmo do eixo da relação massa/área.

Ensaio de perda de massa

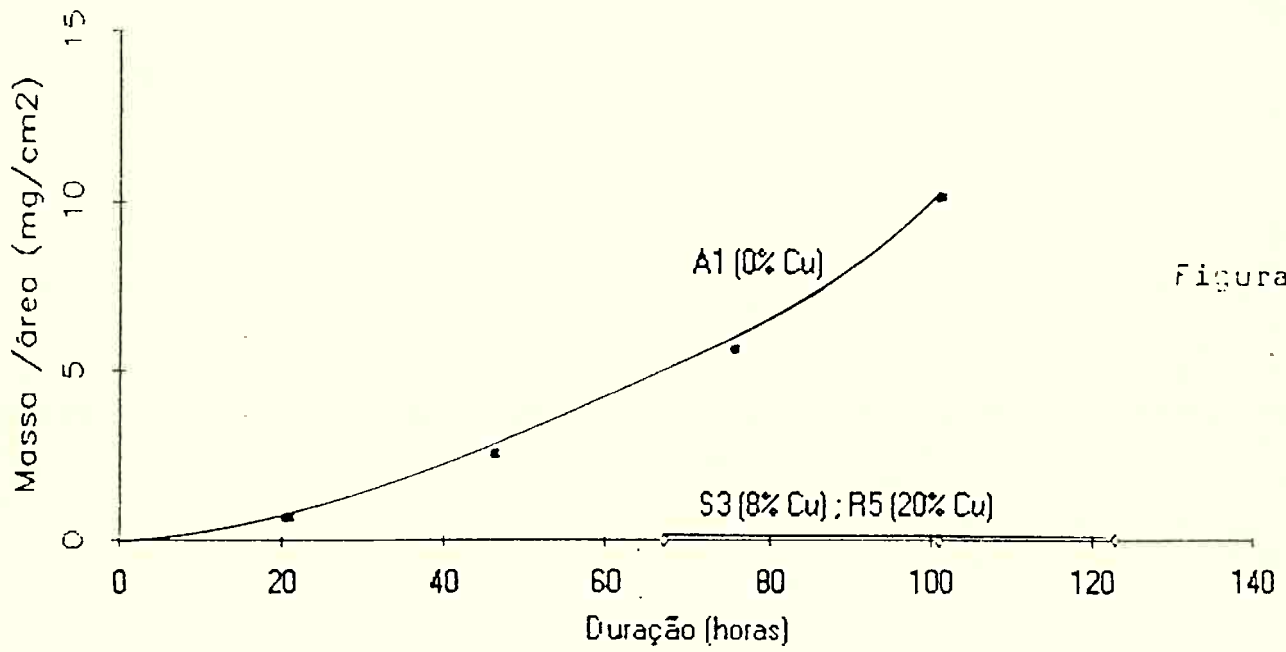


Figura 4.8

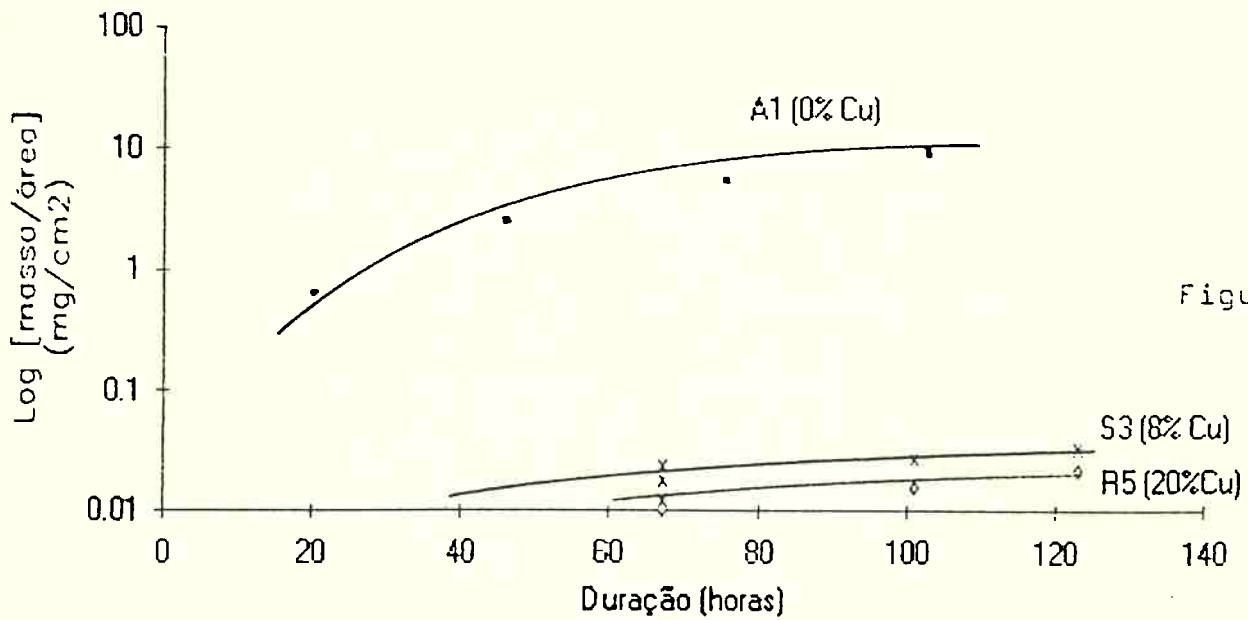


Figura 4.9

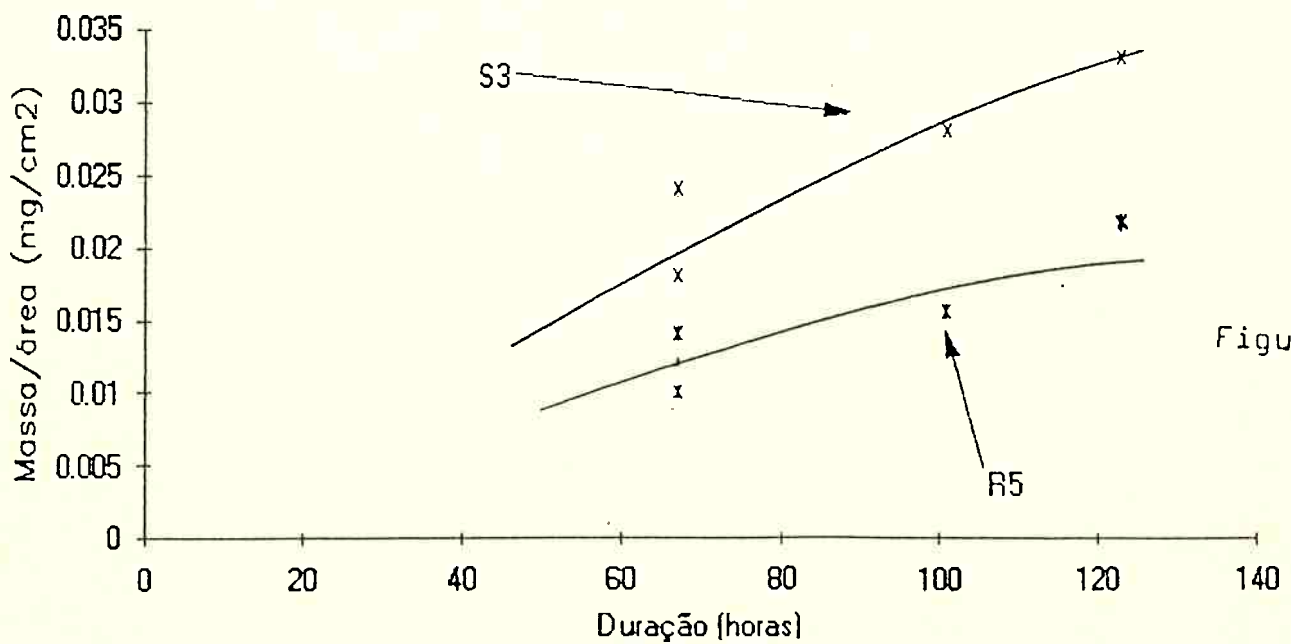


Figura 4.

Na figura 4.10, apresentamos somente os pontos obtidos pelos ensaios dos corpos-de-prova das ligas com adição de 8% e 20% de cobre.

4.3 Curvas de polarização em meio de H_2SO_4 1N

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras testados em solução de H_2SO_4 1N mostrados na figura 4.11 a 4.17.

O ensaio das amostras sinterizadas são de difícil reprodutividade, uma vez que a condição inicial da superfície não são sempre as mesmas, principalmente devido a porosidade e da presença de fases de cobre (em amostras acima de 8% de cobre). A porosidade expõem uma área maior do que a superficial, como explicado no item anterior sobre o ensaio de perda de massa. Além disso, as fases precipitadas expostas superficialmente, ocorre a corrosão galvânica, conforme dito na revisão de literatura.

Na figura 4.14, a curva de liga com 8% de cobre apresenta uma boa reprodutividade. Esta liga tem em sua composição o teor máximo de cobre em solução sólida na temperatura de sinterização ($1150^{\circ}C$)

A figura 4.17 é sobreposição de curvas de polarização de cada liga. Ela é de difícil compreensão. Para tirarmos proveito dos ensaios realizados, montamos gráficos, mostrados nas figuras 4.19 a 4.22. Nestes gráficos são mostrados as variações das propriedade medidas em função do teor de cobre. Estes valores medidos são:

-Potencial de corrosão - E_{corr} (mV) figura 4.19

-Densidade de corrente de passivação - i_{pass} ($\mu A/cm^2$) figura 4.20

-Resistência à polarização - (KOHM/ cm^2) figura 4.21

-Pontencial crítico - E_{crit} (mV) figura 4.22

Por estes gráficos temos a indicação de duas tendências dos valores obtidos com a variação de cobre. Entre 0% a 8% de cobre, em geral, temos uma certa expectativa de melhora das propriedades de resistência à corrosão. Com valores de 15% e 20% de cobre temos uma significativa redução das propriedades, como no potencial de corrosão (fig.4.19) e no potencial crítico (4.22), até uma piora brusca deste valores como, na densidade de corrente de passivação(4.20) e na resistência a polarização(4.21)

Tudo indica que pelos ensaios eletroquímicos, as ligas com adição de 8% de cobre apresentam uma melhor resistência à corrosão.

Este resultado não tem uma boa correspondência com o ensaio de perda de massa. No ensaio de perda de massa, a liga que melhor resultado apresentou foi a com adição de 20% de cobre, mas somente ligeiramente superior ao de 8% e ambos com grande discrepância com a liga sem cobre.

Já nos ensaios eletroquímicos, apesar da liga ter um desempenho melhor, nada indica ou faz prever um resultado como o obtido pelo ensaio de perda de massa.

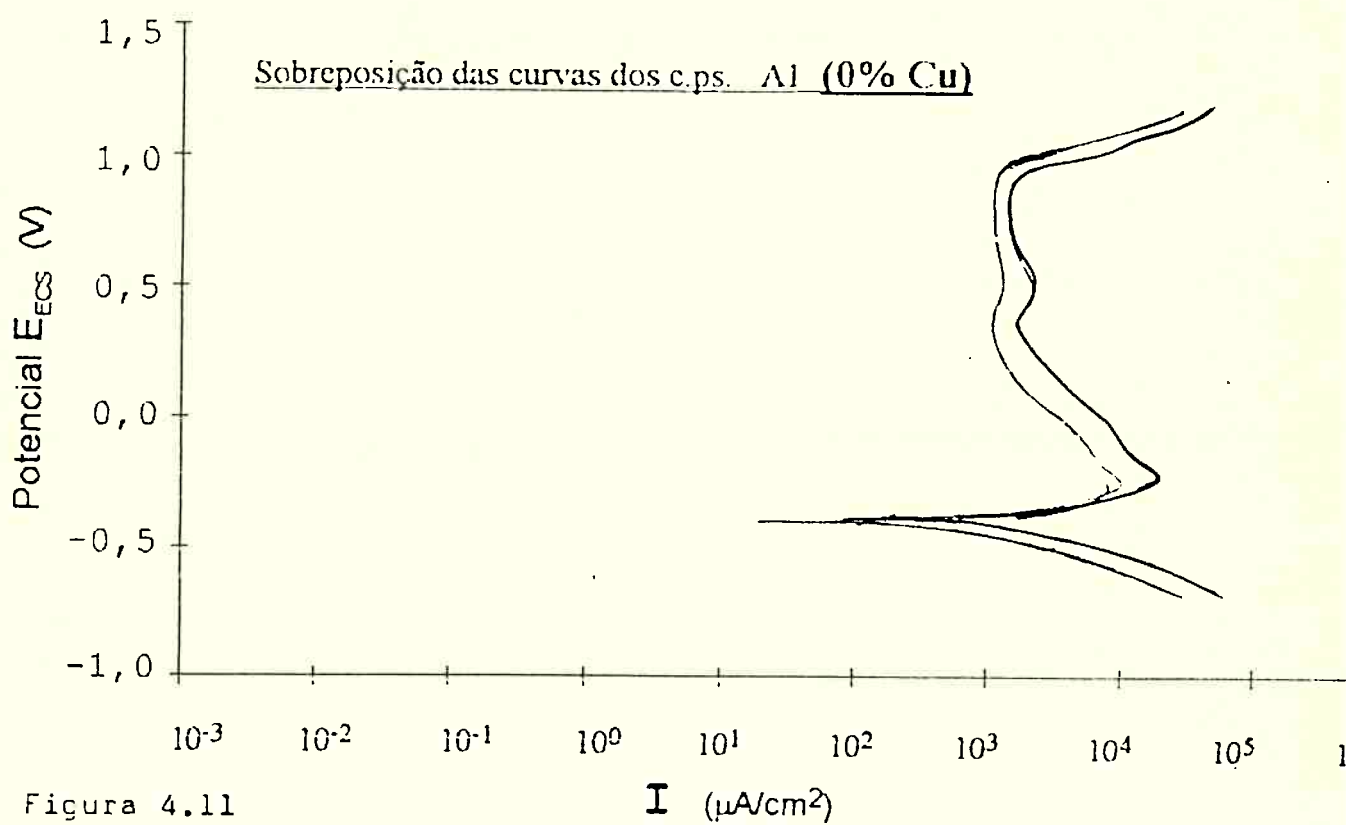


Figura 4.11

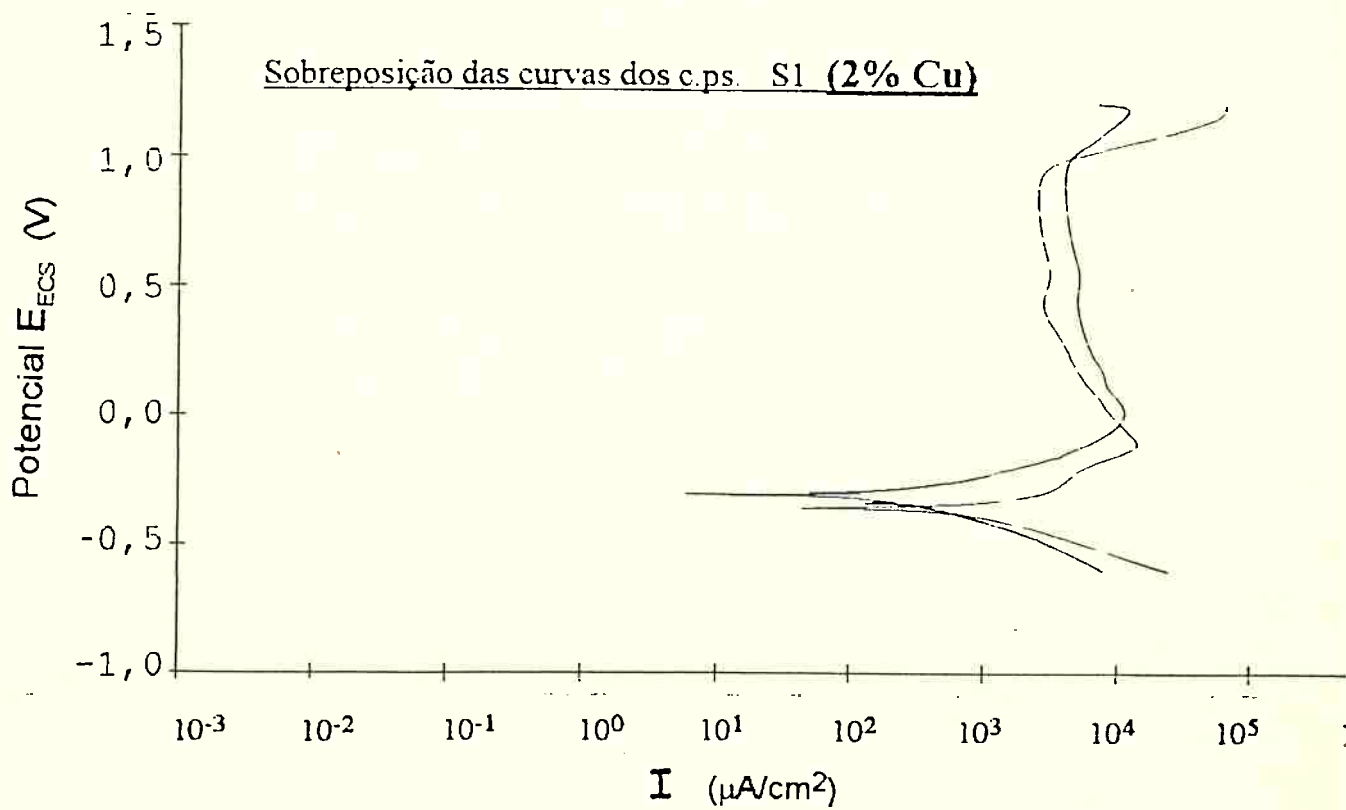


Figura 4.12

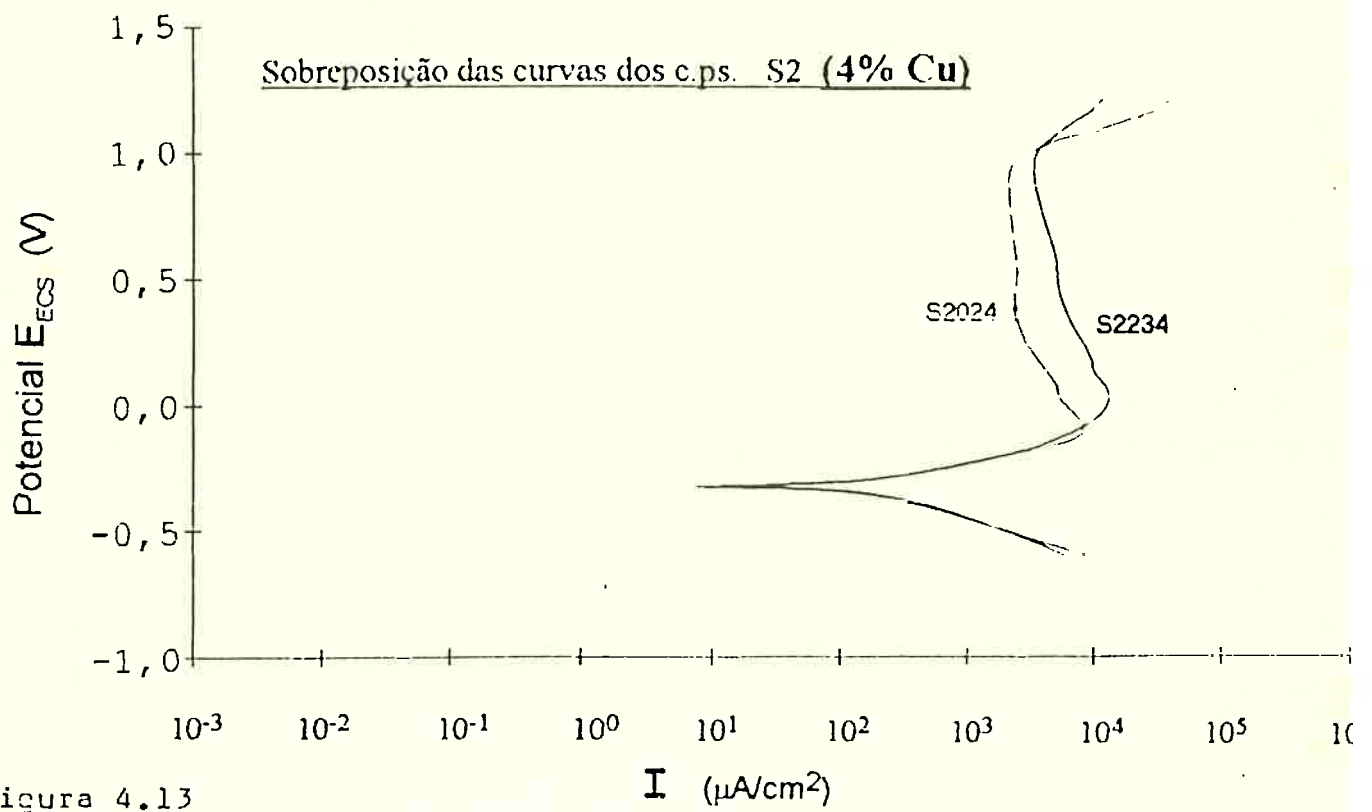


Figura 4.13

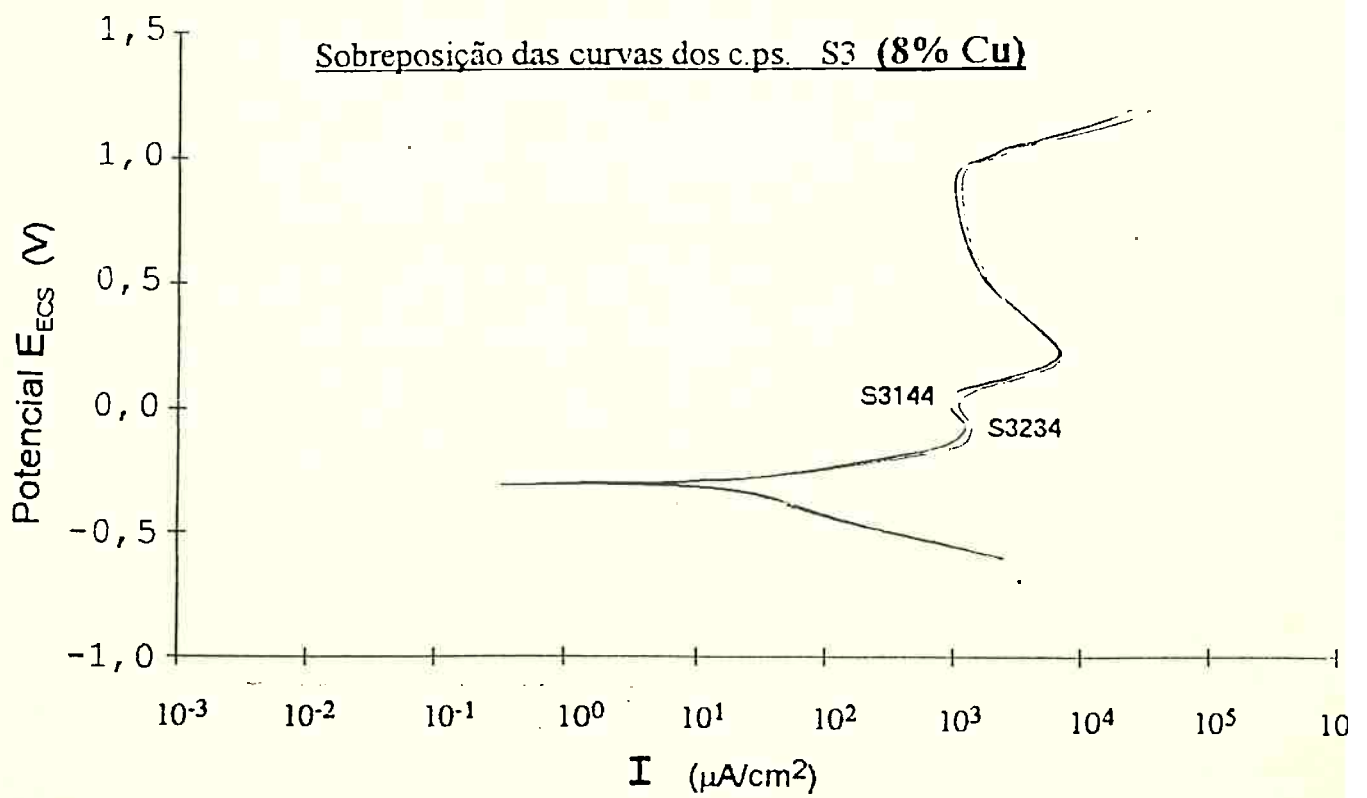


Figura 4.14

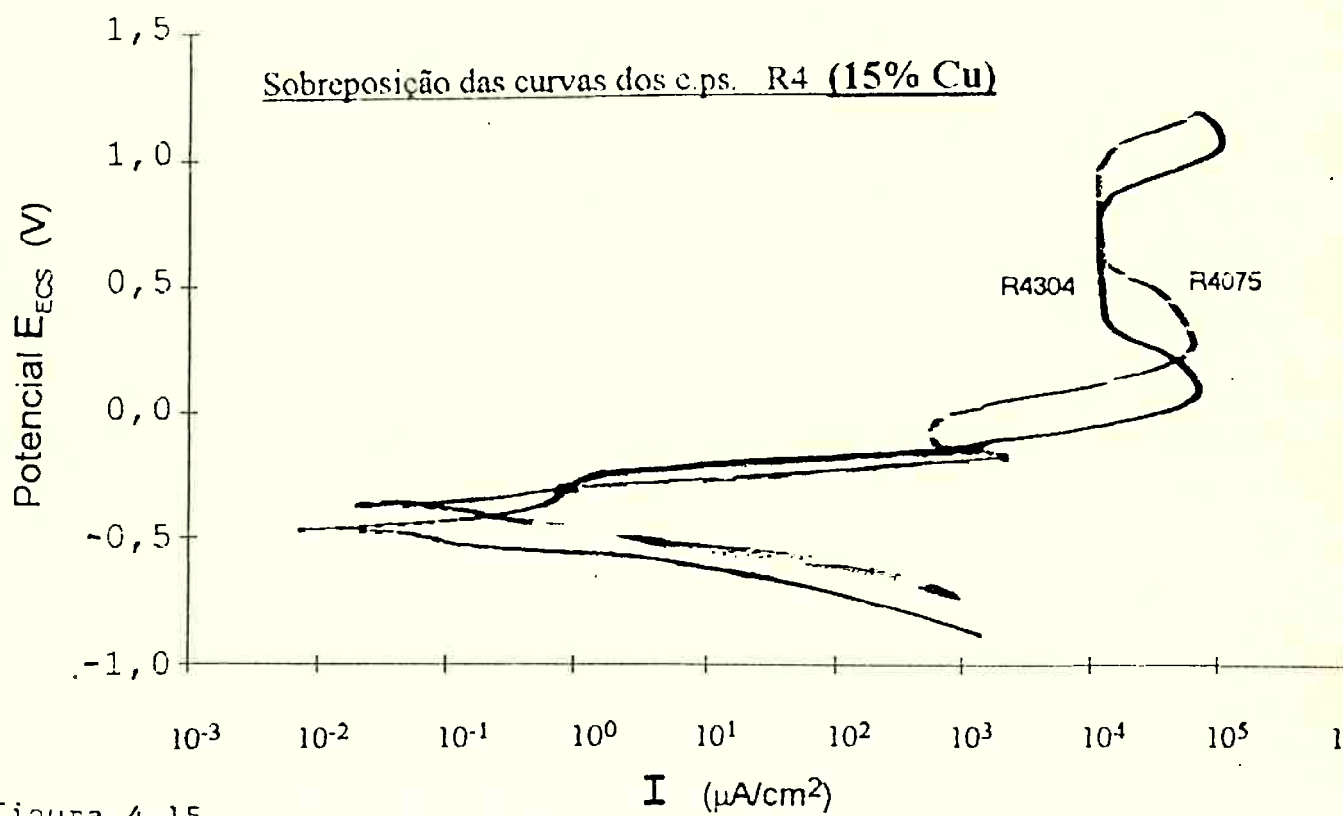


Figura 4.15

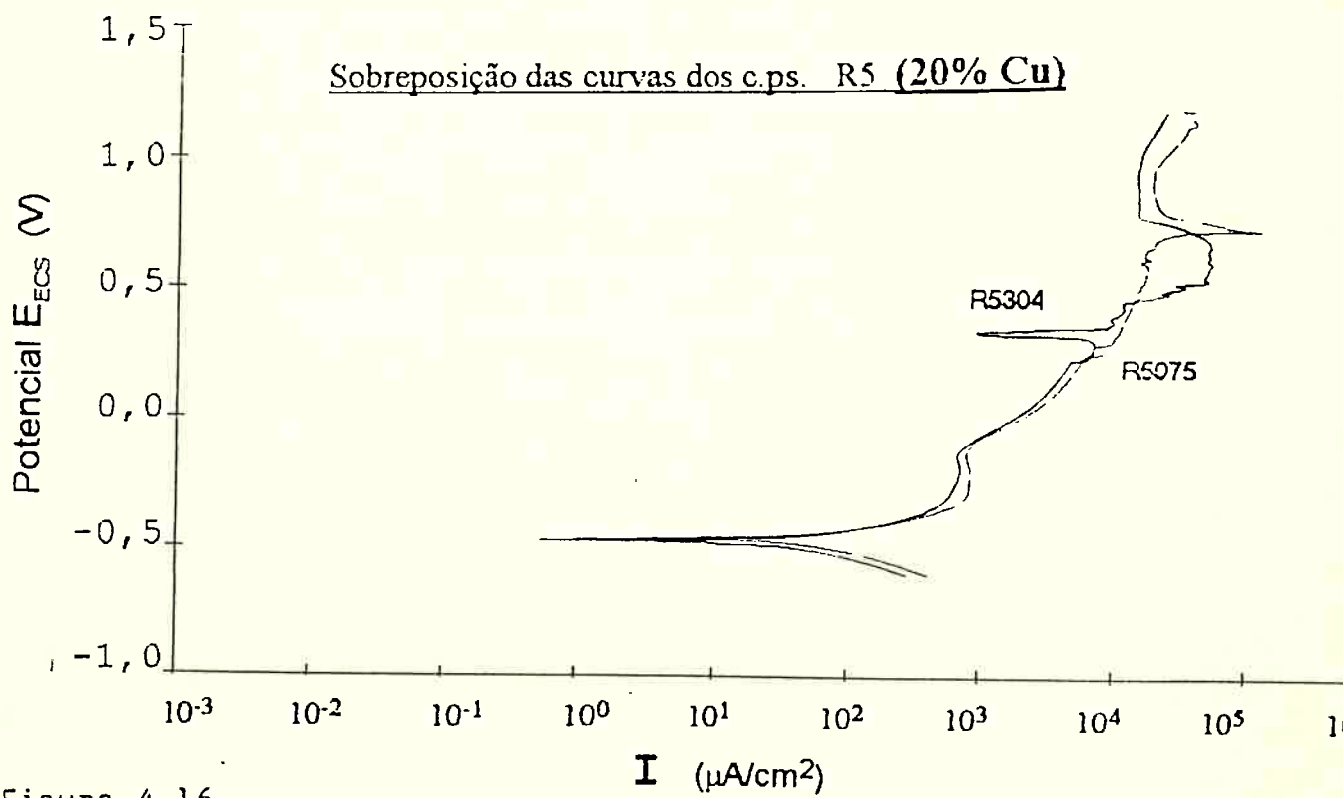


Figura 4.16

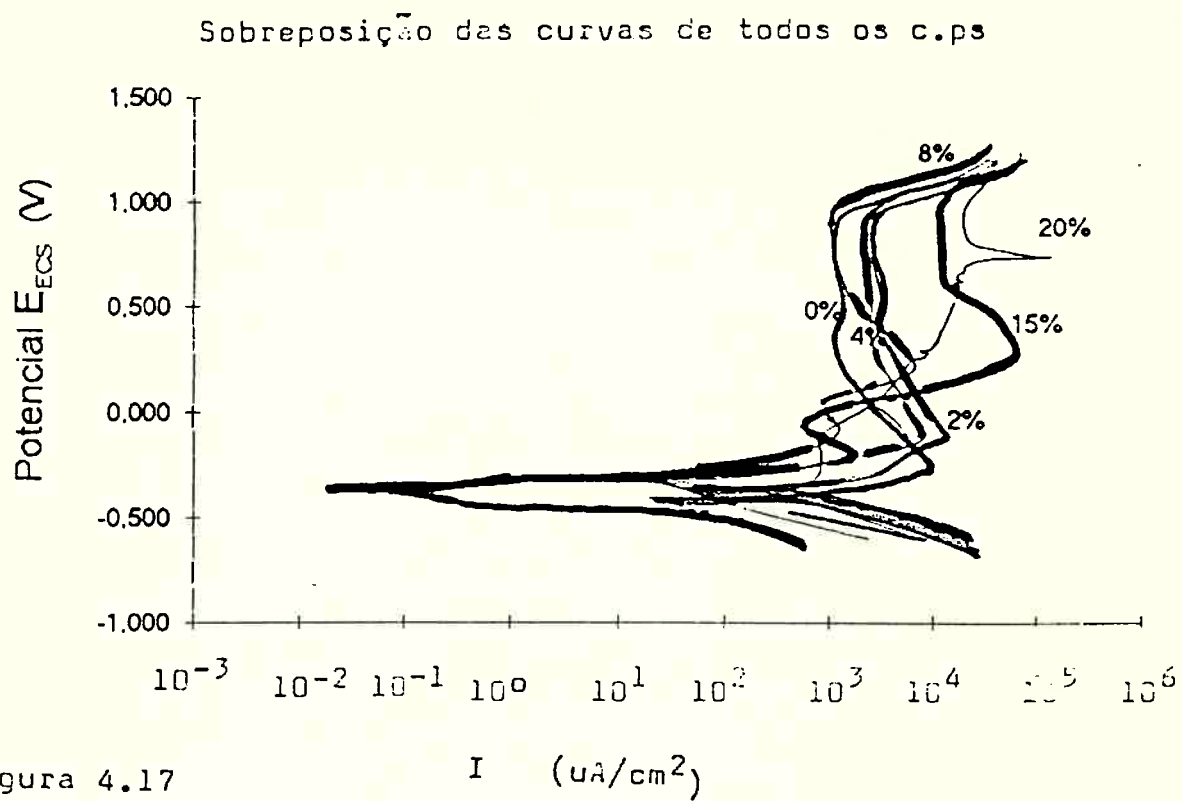


Figura 4.17

$E_{corr}(mV) \times 10^3$ Cu

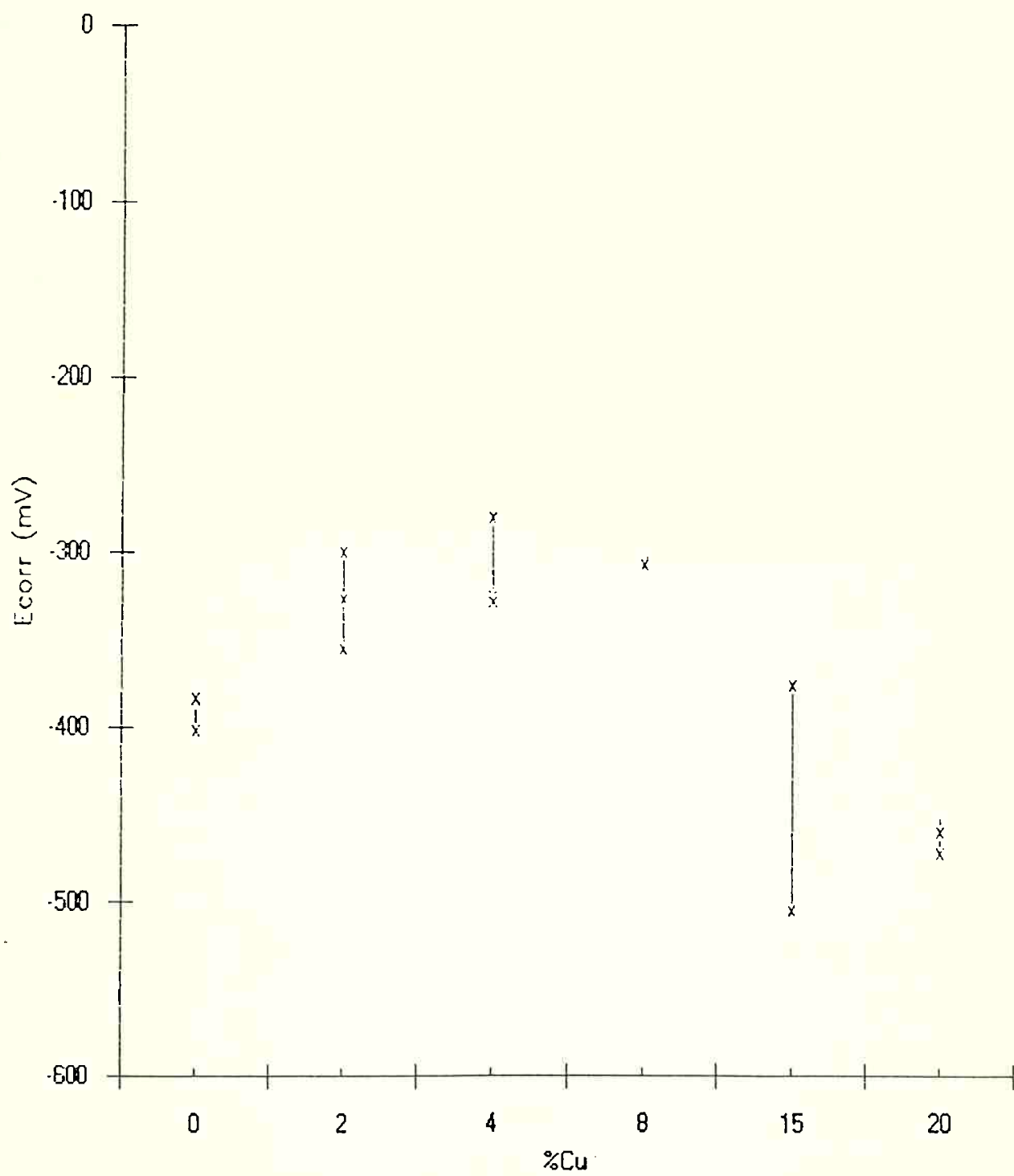


Figura 4.19

$i_{pass}(\mu A/cm^2) \times \%Cu$

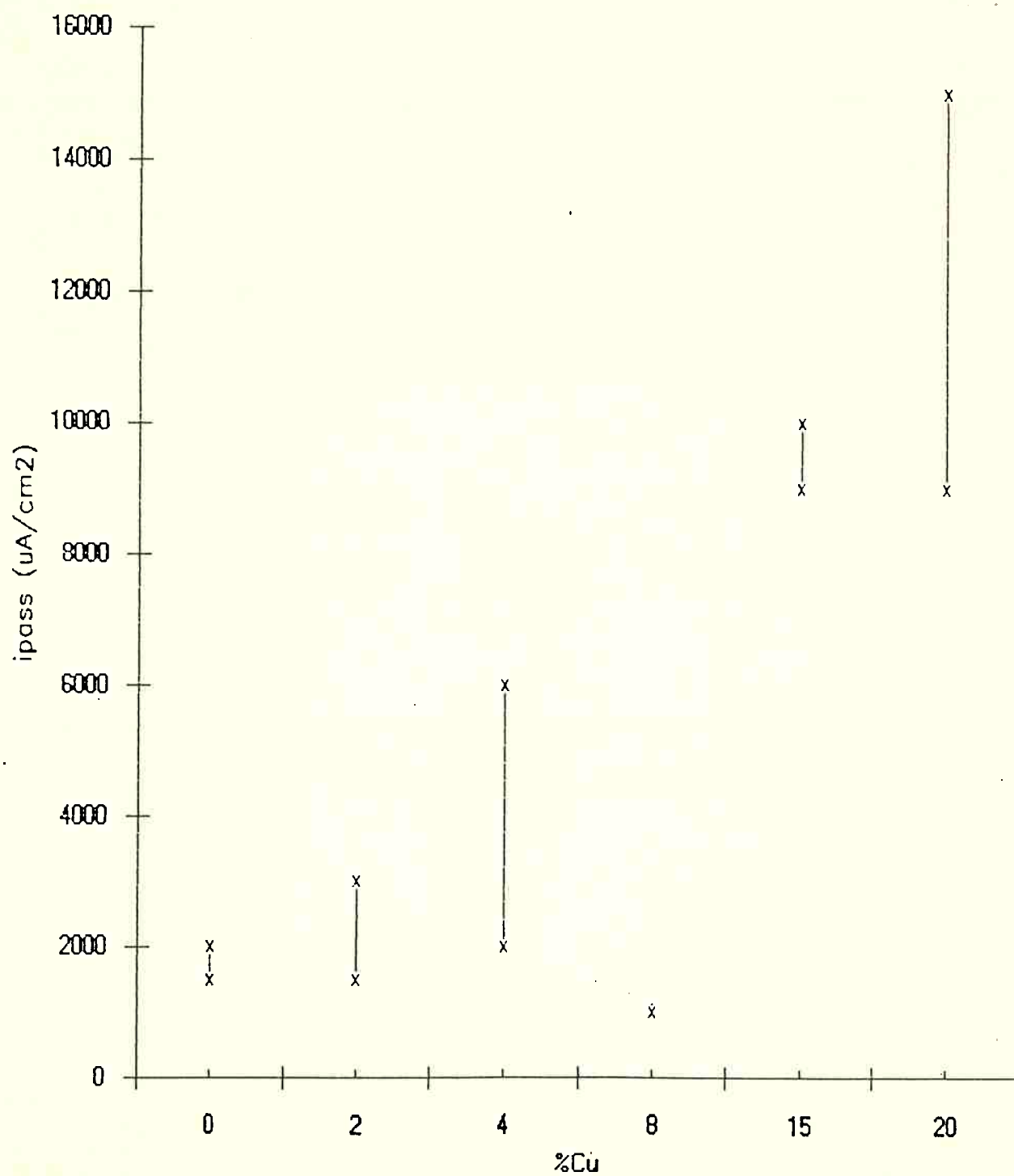


Figura 4.20

$R_p \text{ (KOHM /CM}^2\text{)} \times \%Cu$

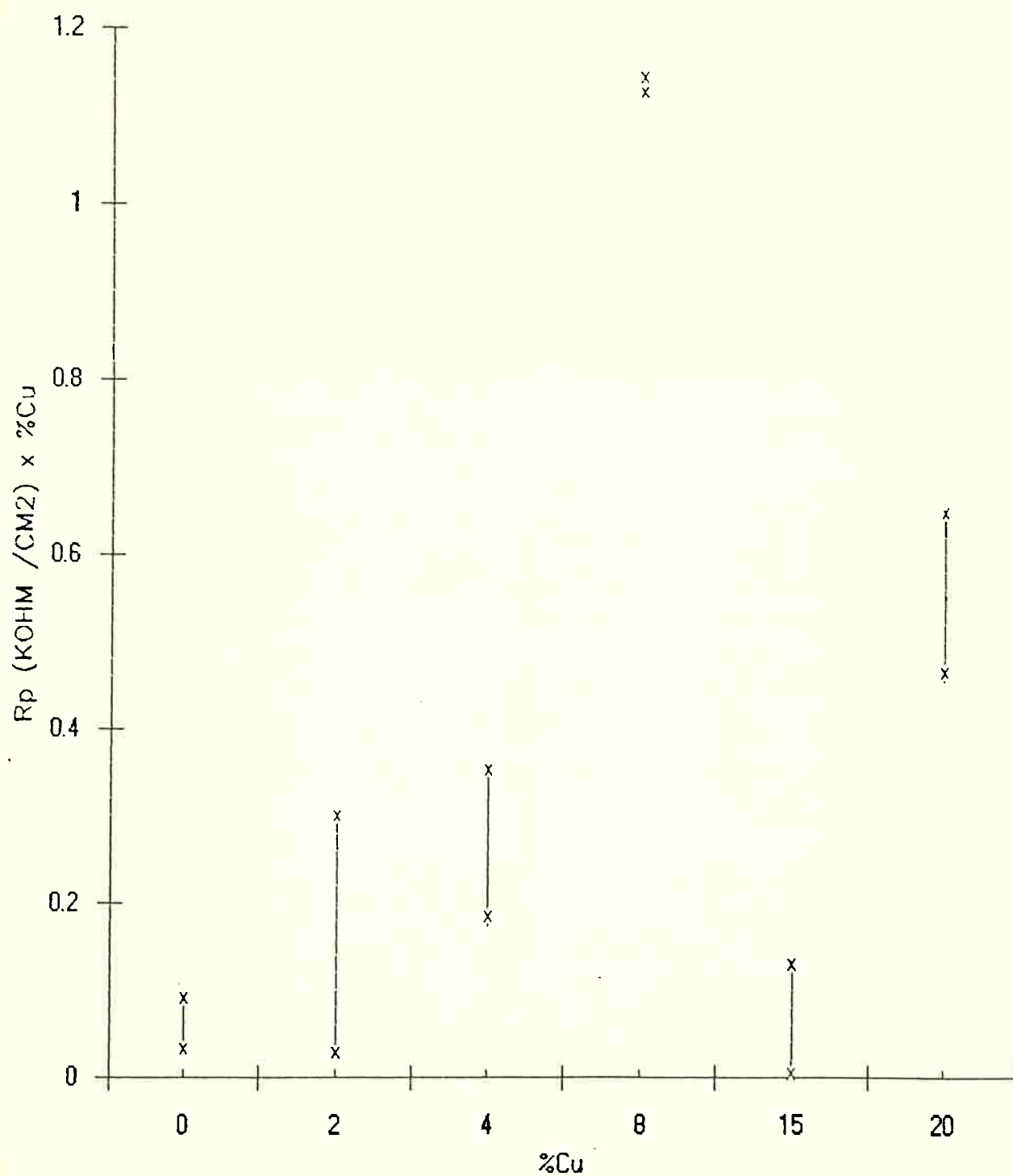


Figura 4.21

$E_{crit}(mV) \times \%Cu$

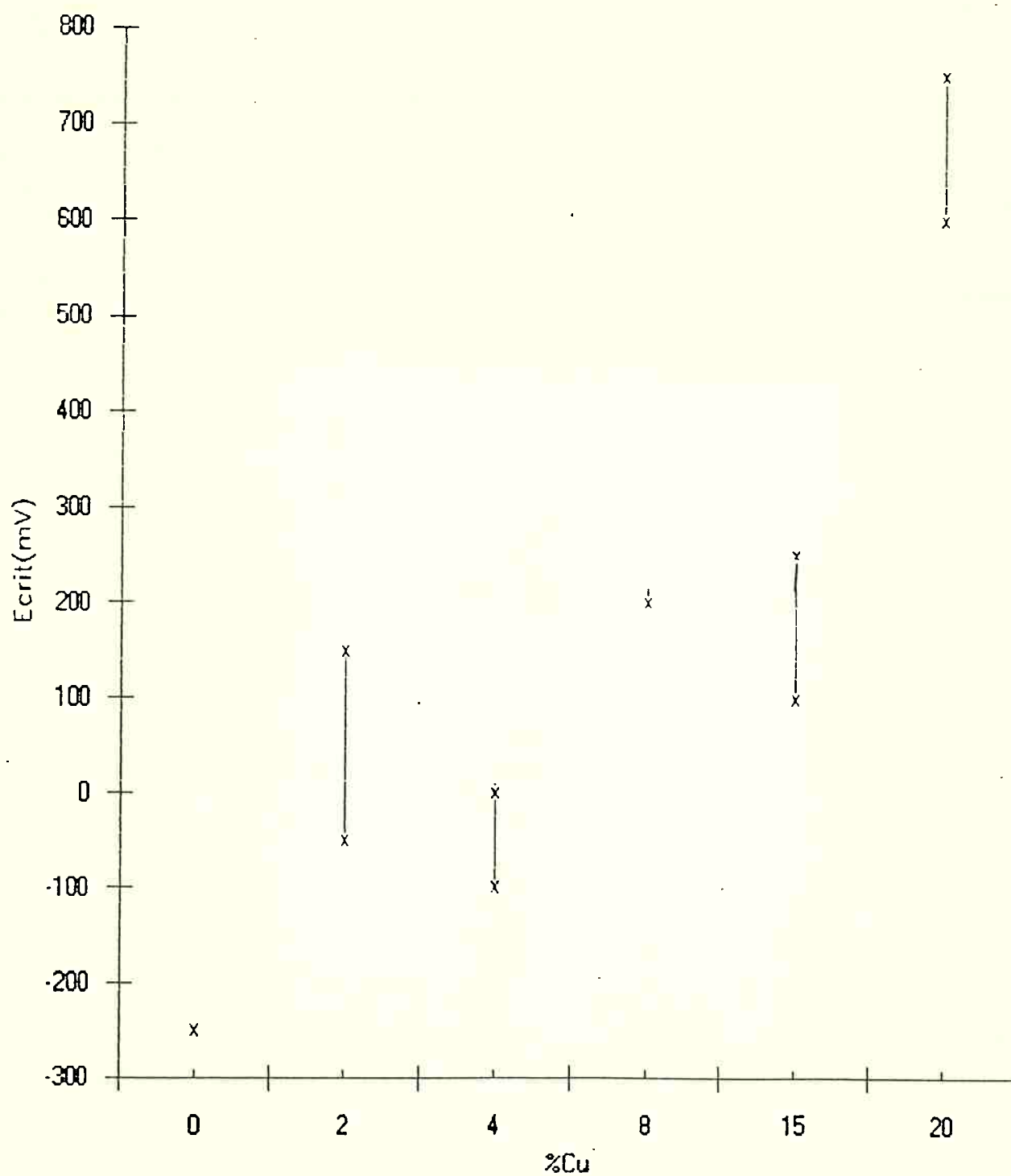


Figura 4.22

4.4 Curvas de polarização em meio de NaCl 3,5%

As curvas que tentaram ser levantadas para este meio, para determinação do potencial de pite não foram possíveis. Isto porque para qualquer potencial aplicado sobre o material sinterizado, a densidade de corrente apresentava oscilações muito grandes. Este fato deve estar associado com a porosidade e das fases presentes, pois a própria porosidade forma célula de concentração de hidrogênio, instabilizando a película passiva.

4.5 Determinação de porosidade pelo Quantimet

Os ensaios no Quantimet, para a determinação da porosidade superficial não foi conclusivo. Isto porque há dificuldade para estabelecer a diferença entre o que é porosidade e o que é precipitado ou fase por esse equipamento. Deste modo não foi medido a porosidade dos corpos de prova, mas a avaliação foi feita pelas fotos da microestrutura obtido pela microsonda. Posteriormente, será medido esta porosidade com o auxílio destas mesmas fotos.

5. Conclusões

O aço inoxidável AISI 304L sinterizado com adição de 8% de cobre foi o que obteve um melhor resultado tanto pelo ensaio de perda de massa como no ensaio eletroquímico, pois teve um desempenho melhor em relação as outras ligas no teste potenciodinâmico e foi somente pouco inferior no ensaio de perda de massa. Devemos ressaltar que este resultado é particular pois a resistência à corrosão é muito dependente do processo.

O AISI 304L sinterizado sem cobre apresentou muito pouco resistente a corrosão em meio de ácido sulfúrico pelo ensaio de perda de massa. Do mesmo modo, a liga com 20% de cobre apresentou pouca tendência de passivação no ensaio potenciodinâmico.

BIBLIOGRAFIA

1. Molinari, Fedrizzi, Bonora, Tiziani, Tomasi
"Microstructural and eletrochemical study of copper alloyed AISI 316L stainless steel"
Modern Developments in Powder, 1988, vol. 21
2. Ambrósio Filho, Torralba, Cambronero, Neves, Lima
"Sinterização de aços inoxidáveis austeníticos com fase líquida"
Seminário, Metalurgia do Pó 23 a 25 de outubro de 1991, ABM.
pg 261 - 271
3. Lei, German, Nayar
"Influence of sintered variables on the corrosion resistance of 316L stainless steel"
Powder Metallurgy International, 1983
vol. 15 n.2 pg. 70-76
4. Peled, Itzhak
"The corrosion behaviour of double pressed, double sintered stainless steel containing noble alloying elements"
Corrosion Science, 1990,
vol. 30 n.1 pg 59- 65
- 5 Peled, Itzhak
"The effect of Cu addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄ environment"
Corrosion Science, 1986,
vol. 26 n.1 pg 49- 54
- 6 Peled, Itzhak, Harush
"The effect of Ni addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄"
Corrosion Science, 1988,
vol. 28 n.4 pg 327- 332
7. Peled, Itzhak
"The effect of noble alloying elements Ag, Pt and Au on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in an H₂SO₄ environment"
Corrosion Science, 1988,
vol. 28 n.10 pg 1019-1928
8. Raghu, Malhotra, Ramakrishnan
"Corrosion behavior of porous sintered type 316L austenitic stainless steel in 3% NaCl solution"
Corrosion, 1989, vol. 45 n.9
pg 698-704
9. Molinari, Fedrizzi, Bonora, Tiziani, Tomasi
"Corrosion study of Industrially Sintered Copper Alloyed 316L austenitic Stainless Steel"
British Corrosion Steel, 1991 ?
vol.26 n.1 pg 46-50
10. Jiangnan, Lichang, Wenhao
"The effect of copper on the anodic dissolution behaviour of austenitic stainless steel in acidic chloride solution"
Corrosion Science, 1992, vol. 33, n.6
pg 851-859