

ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TRABALHO DE FORMATURA 1997

***EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE
SOBRE A RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL
AISI 316L SINTERIZADO***

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aluno : Ricardo Massayuki Sakamoto nº USP : 1988692

Orientador : Prof. Dr. Stephan Wolynec

Co-Orientadora : Dr. Isolda Costa

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	2
1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	3
1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS.....	5
1.4 OBJETIVOS	5
2. CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SINTERIZADOS	7
2.1 INTRODUÇÃO.....	7
2.2 CONTAMINAÇÕES	8
2.2.1 <i>Contaminação com Ferro</i>	8
2.2.2 <i>Contaminação com Carbono</i>	8
2.2.3 <i>Contaminação com Nitrogênio</i>	9
2.3 PONTO DE ORVALHO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO.....	11
2.4 TEMPO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.....	14
2.5 POROSIDADE	16
2.6 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA	18
2.7 ELEMENTOS DE LIGA	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 MATERIAIS.....	22
3.2 MÉTODOS.....	22
3.2.1 <i>Ensaio de perda de massa</i>	22
3.2.2 <i>Medidas do potencial de corrosão em função do tempo de imersão</i>	23
3.2.3 <i>Ensaio De Polarização Potenciodinâmica</i>	24
3.2.4 <i>Caracterização microestrutural</i>	26
3.2.5 <i>Ensaio de Porosimetria de Mercúrio</i>	27
4. RESULTADOS	28
4.1 ENSAIO DE PERDA DE MASSA.....	28
4.2 MEDIDAS DE POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO	31
4.3 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	31
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	31
4.5 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	31
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS	31
6. CONCLUSÕES.....	31
7. REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são aços que contém um mínimo de 11% de Cr. Poucos aços inoxidáveis contém mais de 30% de Cr ou menos de 50% de Fe. Eles adquirem suas características inoxidáveis devido a formação de um filme invisível e aderente de óxido de cromo sobre a superfície, o qual é responsável pela sua passivação. Esse óxido se forma e se regenera por si só na presença de oxigênio. Outros elementos como o níquel, molibdênio, cobre, titânio alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio são adicionados para melhorar características particulares. Carbono está presente normalmente em quantidades que variam entre 0,3 e 1,0%⁽¹⁾.

A descoberta dos aços inoxidáveis data do período logo após a virada do século, quando metalurgistas franceses, alemães, ingleses e mais tarde os americanos começaram a publicar os resultados de seus estudos sobre aços de baixo carbono contendo cromo⁽²⁾.

O desenvolvimento do processo AOD (argon-oxygen decarburization) foi o precursor da indústria de aço inoxidável moderna. Este processo aumentou a eficiência da remoção de carbono sem excessiva oxidação, melhorou a dessulfuração e o controle químico e tornou possível a adição de elementos de liga gasosos como o nitrogênio. O processo AOD e os subsequentes desenvolvimentos de processos alternativos ou suplementares de fusão e refino tornou possível a produção uma grande variedade de novas ligas⁽²⁾.

De acordo com sua microestrutura os aços inoxidáveis podem ser classificados em quatro tipos :

- ✓ Martensíticos
- ✓ Austeníticos⁽²⁾
- ✓ Ferríticos
- ✓ Duplex

1.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Constituem a maior família de aços inoxidáveis em termos de número de ligas e usos. Assim como as ligas ferríticas, os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico. São ligas não-magnéticas e sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC)⁽³⁾. Foram desenvolvidos para uso tanto em condições corrosivas brandas quanto severas. São também usados numa faixa de temperaturas que vão desde temperaturas criogênicas até temperaturas próximas de 600°C. Devido ao fato dos materiais austeníticos serem não-magnéticos, eles são algumas vezes usados em aplicações em que os materiais magnéticos não podem ser usados. Estas propriedades combinadas com a facilidade de fabricação, tem feito das séries austeníticas, especialmente o tipo 304, a mais comum das séries de aços inoxidáveis⁽⁴⁾.

Embora o níquel seja o elemento mais usado para estabilizar a austenita, carbono e nitrogênio também são usados porque são prontamente solúveis na estrutura cúbica de face centrada. Uma ampla gama de ligas resistentes à corrosão podem ser obtidas balanceando os elementos formadores de ferrita,

como o molibdênio e o cromo, com os elementos formadores de austenita⁽³⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em dois tipos : ligas Cr-Ni como as ligas AISI 304 e 316 e ligas Cr-Mn-N como as ligas AISI 201 e 18-2Mn. As ligas Cr-Mn-N contém menos níquel e mantêm a estrutura austenítica com altos níveis de nitrogênio. Manganês em teores entre 5 e 20% é necessário nestas ligas de baixo níquel para aumentar a solubilidade do nitrogênio na austenita e prevenir a transformação martensítica⁽³⁾.

Dificuldades no processo de fabricação tendem a limitar o aumento do teor de cromo. Em consequência disso, o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é usualmente obtido pela adição de molibdênio. A adição intencional de nitrogênio estabiliza a fase austenita, particularmente com relação à precipitação de compostos não-metálicos. Com a adição de nitrogênio é possível produzir ligas com teores de molibdênio acima de 6% para aumentar a resistência à corrosão em meios de cloreto. Outras séries especiais incluem séries com alto cromo para aplicações em altas temperaturas e séries de alto níquel para uso em meios de ácidos orgânicos⁽⁴⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser sensitizados por soldagem ou por exposição a altas temperaturas por longos períodos de tempo. Isto leva a uma precipitação de carboneto de cromo em contorno de grão e a diminuição do teor de cromo na região adjacente a estes carbonetos. A sensitização pode ser retardada ou prevenida pelo uso de ligas com teor de carbono mais baixo (<0,03%) ou ligas estabilizadas como as do tipo 321 e 347⁽⁴⁾.

As séries austeníticas comuns, como a 304 e 316, são especialmente

susceptíveis à corrosão sob tensão em meios de cloretos. Todos os aços inoxidáveis austeníticos possuem algum grau de susceptibilidade, mas alguns das séries de alto níquel e alto molibdênio são satisfatórios com respeito a corrosão sob tensão em muitas aplicações⁽⁴⁾.

1.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos Sinterizados

Os aços inoxidáveis sinterizados da série 300 respondem por aproximadamente 2/3 do total destes aços. E entre os aços da série 300, o 316L é o mais importante⁽⁵⁾. Em termos de distribuição de mercado, as aplicações na indústria automobilística constituem o maior volume. Uma das maiores aplicações para aços inoxidáveis sinterizados é na fabricação de peças porosas. A porosidade é uma característica geralmente indesejável mas tolerável em aplicações estruturais. Entretanto para peças porosas esta característica é uma vantagem. As aplicações incluem retenção de líquidos, filtragem, aparelhos de medição de líquidos e gases, atenuação de som em telefones e microfones. A composição comercial mais comum dos aços inoxidáveis usados em peças porosas é o 316L⁽⁵⁾. Estes materiais são muito utilizados em meios corrosivos nas indústrias química, petroquímica, nuclear e automobilística, e portanto o estudo do comportamento de corrosão destas ligas, com a finalidade de melhorá-la, tem recebido muita atenção⁽⁶⁻¹³⁾.

1.4 Objetivos

Os aços inoxidáveis produzidos por metalurgia do pó (sinterizados) apresentam resistência à corrosão inferior aos aços produzidos pela metalurgia

convencional. Apesar da baixa resistência à corrosão eles apresentam vantagens econômicas, tais como a possibilidade de se fabricar produtos com forma próxima da final, melhorando a produtividade, a reprodutibilidade e a automatização do processo. Estes materiais são utilizados em meios corrosivos nas indústrias química, petroquímica nuclear e automobilística. O propósito deste trabalho é avaliar o comportamento de corrosão do aço inoxidável 316L sinterizado, sem e com adições de cobre correspondentes à 2,4,8,15 e 20% em massa. O comportamento de corrosão foi investigado por ensaios eletroquímicos e de perda de massa em um meio ácido.

2. CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SINTERIZADOS

2.1 *Introdução*

Duas das principais diferenças entre os aços inoxidáveis sinterizados e os aços inoxidáveis convencionais são o processo de fabricação (sinterização) e a porosidade resultante desse processo, que conferem ao aço sinterizado características particulares. Uma dessas características é sua menor resistência a corrosão quando comparado com os aços convencionais.

As principais formas de corrosão do aço inoxidável sinterizado são⁽¹⁴⁾ :

- Corrosão em Fresta.
- Corrosão por Pite.
- Corrosão Intergranular.
- Corrosão Galvânica.

Os principais fatores que influenciam a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados e que podem ser controlados no intuito de melhorar a resistência a corrosão desses aços são^(14,15) :

- Contaminações: dentre as quais as mais importantes são as contaminações com ferro, carbono e nitrogênio.
- Ponto de orvalho da atmosfera de sinterização.
- Tempo e temperatura de sinterização.
- Porosidade do material.
- Sinterização com fase líquida.
- Elementos de liga.

2.2 Contaminações

2.2.1 Contaminação com Ferro

Em soluções salinas, partículas de ferro formam um par galvânico com o aço inoxidável passivado e corroem preferencialmente ao aço inoxidável. Esta corrosão inicial formará a base para o desenvolvimento de um processo corrosivo nas frestas formadas. Em consequência disso mesmo uma pequena contaminação com ferro tem um efeito desastroso na resistência a corrosão de peças sinterizadas⁽¹⁴⁾.

Esta contaminação pode ocorrer durante o processo de atomização do aço para a fabricação do pó base para a sinterização ou pode ser proveniente dos próprios componentes das máquinas usadas durante o processo de sinterização⁽¹⁴⁾. E como já foi explicado no parágrafo acima mesmo sendo pequena pode ser extremamente prejudicial com relação a resistência a corrosão.

2.2.2 Contaminação com Carbono

Os pós de aço inoxidável austenítico e ferrítico produzidos por atomização com jato de água possuem baixo teor de carbono (<0,03% C) para que resista a sensitização durante o resfriamento das peças sinterizadas. Mas durante o processo de sinterização existe a possibilidade de contaminação com carbono, aumentando o teor inicial do material. Como a estabilização com nióbio, titânio e tântalo não é uma prática utilizada, devido a excessiva oxidação

durante a atomização, pode ocorrer a sensitização das peças sinterizadas⁽¹⁴⁾. A contaminação com carbono ocorre durante o processo de sinterização devido aos gases produzidos no forno de sinterização. Uma maneira de diminuir essa contaminação é realizar a sinterização sob vácuo.

2.2.3 Contaminação com Nitrogênio

Em certas condições, nitrogênio dissolvido no material pode precipitar como nitrato de cromo, que produz uma diminuição do teor de cromo e uma deterioração da resistência a corrosão⁽¹⁴⁾. Se a sinterização ocorrer sob uma atmosfera com uma certa pressão parcial de nitrogênio, a peça de aço inoxidável absorverá nitrogênio. A quantidade de nitrogênio absorvido durante a sinterização diminui com o aumento da temperatura e com a diminuição da concentração de cromo no aço inoxidável. Essa absorção também segue a Lei de Sievert, isto é, é proporcional a raiz quadrada da pressão parcial de nitrogênio na atmosfera de sinterização⁽¹⁴⁾. A taxa de absorção também aumenta com a diminuição da densidade da peça e com o ponto de orvalho da atmosfera de sinterização. Entretanto um aumento do ponto de orvalho da atmosfera de sinterização leva ao problema de excessiva oxidação⁽¹⁴⁾.

O teor de equilíbrio de nitrogênio no aço 316L em função da temperatura está ilustrado na figura 1. Pelo aumento da quantidade de nitrogênio dissolvido no aço austenítico, normalmente esperam-se melhores propriedades de corrosão, especialmente resistência ao pite. Por outro lado, se ocorrer precipitação de nitretos, o aço freqüentemente também apresentará sensitização⁽¹⁴⁾.

A tabela 1 mostra a densidade de corrente crítica (i_{crit}), a densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e o potencial de pite (E_{pits}), obtidos a partir de curvas de polarização de uma série de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados em atmosferas com diferentes teores de nitrogênio e em diferentes tempos e temperaturas de sinterização⁽¹⁴⁾. A densidade de corrente crítica (i_{crit}) é a maior densidade de corrente registrada no ensaio de polarização antes que o material atinja a densidade de corrente de passivação. Quanto maior o i_{crit} mais é a passivação. O potencial de pite (E_{pits}) é o potencial em que se inicia a corrosão por pite.

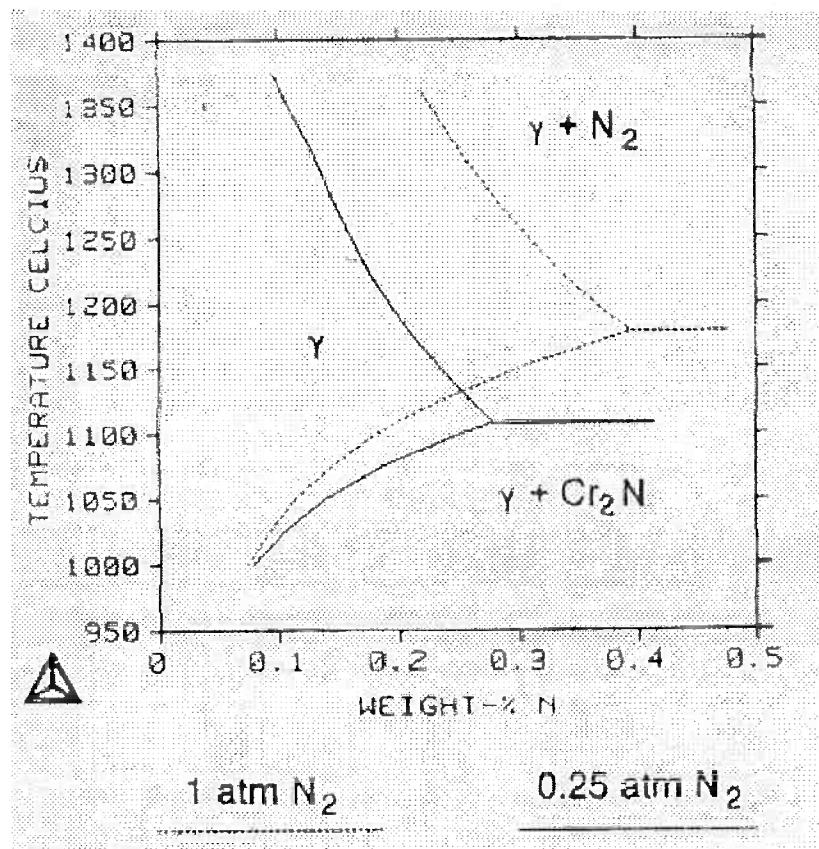


Figura 1 – Teor de equilíbrio de nitrogênio no aço 316L em função da temperatura e da pressão de nitrogênio na atmosfera de sinterização⁽¹⁴⁾.

Alguns pesquisadores⁽¹⁶⁾ observaram que não há precipitação de nitretos de cromo em aços inoxidáveis 316L sinterizados, quando seu teor de nitrogênio é menor do que 0,4%(peso).

Tabela 1 – Resultados obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados em atmosferas com diferentes misturas de nitrogênio e hidrogênio⁽¹⁴⁾.

<i>Temperatura e Tempo de Sinterização (°C/min)</i>	<i>Teor de N₂ na Atmosfera de Sinterização (atm)</i>	<i>i_{crit}</i> (μ A/cm ²)	<i>i_{pass}</i> (μ A/cm ²)	<i>E_{pate}</i> (mVECS)
1120/30	0%	10	11	375
	5%	11	11	475
	10%	10	11	525
	25%	330	34	325
1250/120	0%	8	10	600
	5%	11	9	550
	10%	10	12	600
	25%	400	160	-25

2.3 Ponto de Orvalho da Atmosfera de Sinterização

A capacidade do aço inoxidável formar um filme passivo protetor depende da pureza da superfície do metal. Um banho desoxidante contendo ácido hidrofluorídrico usualmente é usado como um ótimo tratamento superficial

para o aço inoxidável. Entretanto, banho desoxidante não é recomendado para aços sinterizados devido a porosidade. A qualidade da atmosfera gasosa protetora utilizada quando sinterizamos aços inoxidáveis é crucial para a redução dos óxidos existentes ou para a redução dos óxidos formados durante a sinterização. Quando a sinterização ocorre em atmosfera de hidrogênio, o ponto de orvalho da atmosfera determinará a estabilidade dos óxidos, como mostrado a seguir na figura 2⁽¹⁴⁾.

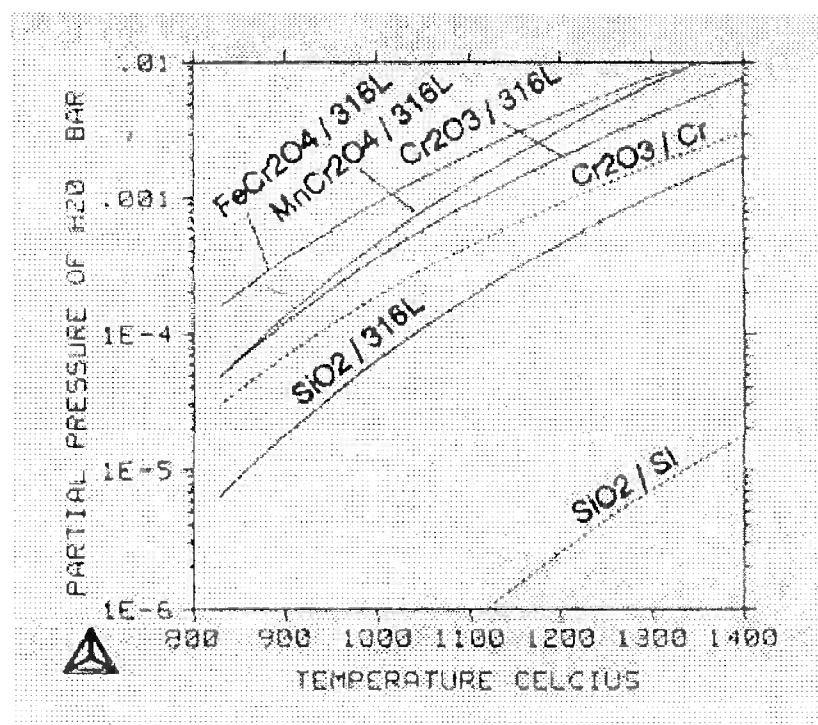


Figura 2 – Curvas redox para óxidos em equilíbrio com o aço 316L em atmosferas de H₂ em função da temperatura e da pressão parcial de H₂O⁽¹⁴⁾.

A pressão de vapor da água em equilíbrio com vários óxidos é mostrada aqui em função da temperatura e indica que os óxidos são formados mais

facilmente a temperaturas baixas. Isto se correlaciona bem com o ponto de orvalho da atmosfera gasosa (fig.3), medido durante a sinterização a partir da qual vemos que a oxidação das amostras durante o resfriamento, quando o hidrogênio gasoso (ponto de orvalho -35°C) libera água⁽¹⁴⁾.

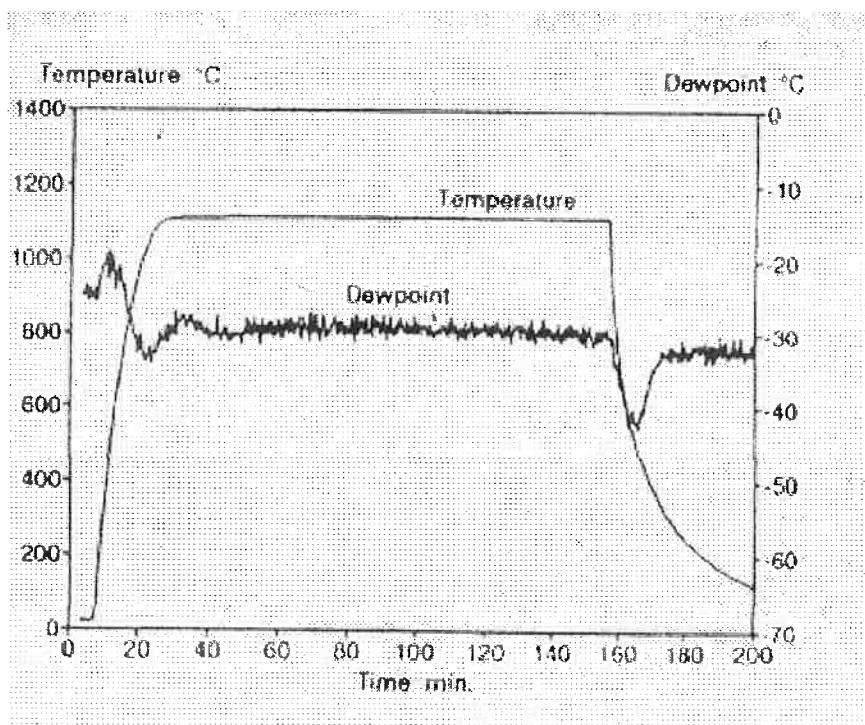


Figura 3 – Ponto de orvalho medido durante a sinterização em função do tempo⁽¹⁴⁾.

A tabela 2 mostra a densidade de corrente crítica (i_{crit}), densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e o potencial de pite (E_{pite}), obtidos a partir de curvas de polarização de uma série de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados em atmosferas com diferentes teores de nitrogênio. Os resultados da tabela 2 são de uma série de experimentos, onde o tempo de sinterização, temperatura e o hidrogênio com um ponto de orvalho de -35°C ou -70°C foram os parâmetros

investigados. Os resultados obtidos mostram claramente o efeito de um alto ponto de orvalho, isto é ele tem um efeito negativo nas propriedades de passivação⁽¹⁴⁾.

Tabela 2 – Resultados obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados em atmosferas com pontos de orvalho de -35º C ou -70º C e diferentes tempos e temperaturas de sinterização⁽¹⁴⁾.

<i>Ponto de orvalho (ºC)</i>	<i>i_{crit}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		<i>i_{pass}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		<i>E_{pite}</i> (mV_{ECS})	
	-35	-70	-35	-70	-35	-70
<i>1120º C/30 min</i>	150	10	29	11	250	375
<i>1250º C/30 min</i>	105	7	20	12	325	325
<i>1120º C/120 min</i>	120	10	25	10	325	375
<i>1250º C/120 min</i>	83	4	19	9	325	500

2.4 Tempo e Temperatura de Sinterização

Tempo e temperatura de sinterização afetam diretamente a resistência à corrosão de duas maneiras. Em primeiro lugar, o aumento do tempo e temperatura de sinterização resulta num material mais denso, o que afeta a geometria dos poros. Em segundo lugar, a reação entre a atmosfera e o metal em pó também depende do tempo e temperatura, desta forma a composição química ou o grau de pureza do material sinterizado também dependerão destes parâmetros de sinterização. Na figura 4, a composição do gás e o

progresso da reação em função do tempo e temperatura ,são mostrados para uma sinterização feita em hidrogênio puro⁽¹⁴⁾.

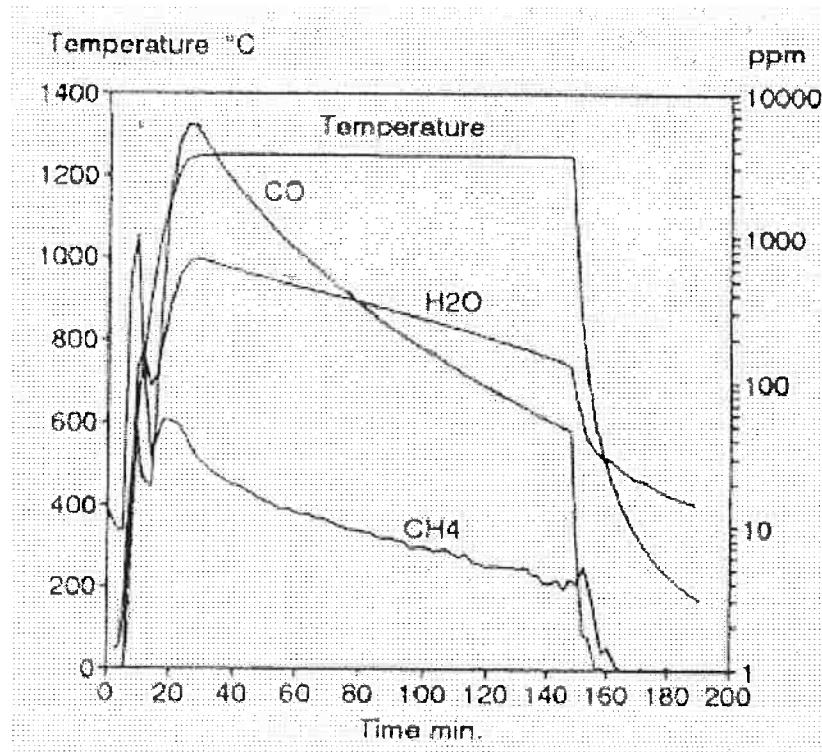


Figura 4 – Composição do gás proveniente da sinterização, em atmosfera de H₂ puro, em função da temperatura e do tempo de sinterização⁽¹⁴⁾.

A partir desses dados, os teores de oxigênio e carbono podem ser calculados como podemos ver na figura 5.

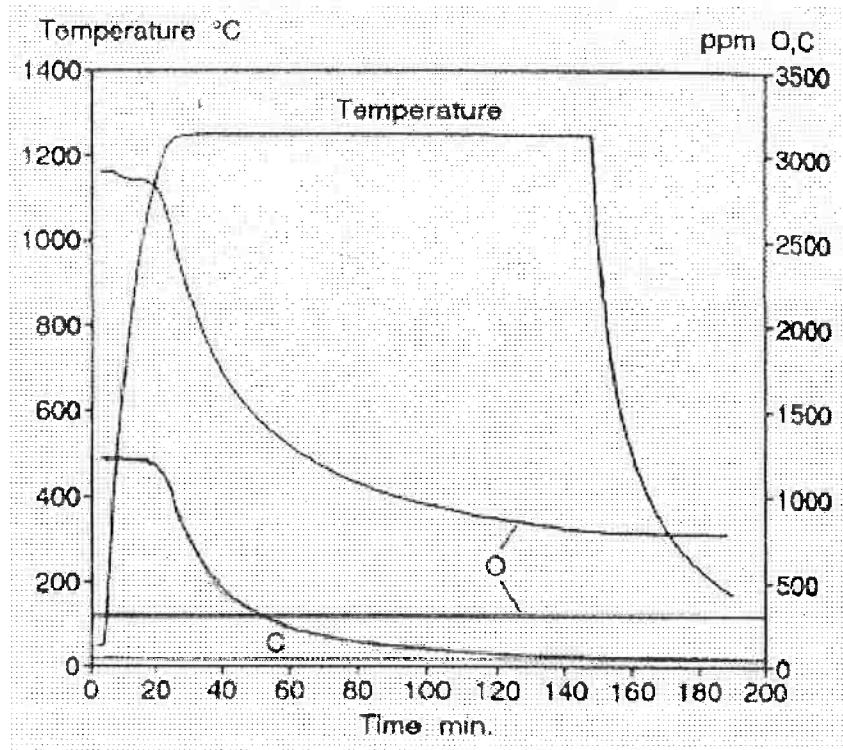


Figura 5 – Teor de oxigênio e de carbono calculado a partir da análise do gás da sinterização e comparado com o teor medido no aço sinterizado⁽¹⁴⁾.

2.5 Porosidade

Variações de porosidade podem ser obtidas através de variações na pressão de compactação e/ou da intensidade de sinterização (tempo e temperatura). Quando a porosidade é mais baixa, em geral a resistência à corrosão aumenta, devido à diminuição da área exposta à corrosão, enquanto o potencial de pite permanece inalterado como vemos na tabela 3 que mostra a densidade de corrente crítica (i_{crit}), densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e o potencial de pite (E_{pits}), obtidos a partir de curvas de polarização de uma série de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados a 1250 °C em atmosfera de hidrogênio puro e com diferentes pressões de compactação⁽¹⁴⁾.

Tabela 3 – Efeito da pressão de compactação na densidade e na resistência a corrosão em amostras de aço 316L sinterizado a 1250°C, por 120 min em hidrogênio puro e polarizadas potenciodinamicamente⁽¹⁴⁾.

Pressão de compactação (MPa)	Densidade do sinterizado (g/cm³)	Poros abertos (%)	$i_{crá}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{pité}$ (mV_{ECS})
295	6,34	19,4	31	20	475
390	6,62	15,5	18	19	425
490	6,86	12,3	25	15	475
540	6,94	10,8	18	15	500
590	7,02	9,7	21	14	450
685	7,13	7,6	9	7	500
785	7,23	5,7	7	7	475

Alguns autores⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ creditam isto principalmente à presença de poros interconectados nos aços sinterizados. Nestes poros, o eletrólito poderia se acumular formando células de concentração e portanto, causando corrosão localizada^(20,21). Jones⁽²²⁾ e Pao e Klar⁽²³⁾ todavia sugeriram que a resistência à corrosão aumentaria com o aumento da porosidade. Entretanto a presença de poros mais fechados aumenta a susceptibilidade a corrosão em fresta. Outros autores^(22,24,25) mostraram que a resistência à corrosão, em soluções de NaCl, aumenta com a diminuição da densidade.

2.6 Sinterização com Fase Líquida

Materiais sinterizados sem porosidade aberta ou com porosidade reduzida podem ser obtidos pelo uso de aditivos na sinterização, resultando numa sinterização com fase líquida. A inerente sensibilidade à corrosão devido à porosidade é eliminada ou diminuída, aumentando assim a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados, como pode-se ver na tabela 5⁽¹⁴⁾.

Existem vários critérios para que um aditivo possa ser usado com o pó de aço inoxidável AISI 316L. O primeiro critério é que o ponto de fusão deve ser baixo, entre 1100 e 1200°C. O segundo é que as fases resultantes da solidificação do líquido, durante o resfriamento tenham resistência à corrosão pelo menos no mesmo nível da matriz de aço AISI 316L. Além disso, as propriedades mecânicas devem estar no mesmo nível do aço inoxidável sinterizado no estado sólido⁽¹⁴⁾.

Dados sobre aços inoxidáveis 316L sinterizados com adição de B, BN, CrB ou NiB, mostram um aumento na resistência à corrosão comparado com aços inoxidáveis sinterizados convencionais, como podemos observar na tabela 4 na qual vê-se o efeito dos aditivos sobre a densidade e porosidade do aço AISI 316L sinterizado⁽¹⁴⁾. Também observa-se o efeito dos aditivos sobre o potencial crítico para o início da corrosão em fresta (E_{stp}).

Tabela 4 – Efeito dos aditivos na densidade, na porcentagem de poros e na resistência a corrosão em amostras de aço 316L sinterizado a 1250°C, por 120 min em hidrogênio puro e polarizadas potenciodinamicamente⁽¹⁴⁾.

<i>Aditivo</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Poros Abertos (%)</i>	<i>E_{stP} (mV_{ECS})</i>
nenhum	6,86	8,2	96
0,2% B	7,83	0,1	>1500
1% BN	7,61	0,2	762
1% NiB	7,67	0,1	>1500
1% CrB	7,64	0,1	>1500

2.7 Elementos de Liga

A presença de porosidade em materiais sinterizados limita a resistência a corrosão em comparação com os aços inoxidáveis normais. Devido a dificuldade de remover esta porosidade, uma maneira de aumentar a resistência à corrosão consiste no uso de pós com alto teor de elementos de liga⁽¹⁴⁾.

Foi observado que a adição de cobre até teores de 5% em massa resultava em melhora significativa na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 316 L sinterizados. Isto foi atribuído à uma compressibilidade facilitada e consequentemente maior densidade do material⁽¹⁰⁾. A adição de cobre também diminui a temperatura de sinterização, possibilitando a utilização de fornos contínuos que operam a menores temperaturas. Além disso, a adição de cobre

possibilita a utilização de atmosferas à base de nitrogênio (amônia craqueada), pois o cobre “inibe” a absorção de nitrogênio, acarretando em menor possibilidade de formação de nitretos de cromo. A adição de cobre também promove uma sinterização com fase líquida, diminuindo assim a porosidade do material⁽¹⁴⁾.

Apesar de alguns autores^(10,12) relatarem que a porosidade tende a ser maior com o aumento da porcentagem de Cu, o que deveria diminuir a resistência à corrosão, outros pesquisadores⁽¹²⁾ assumem que a adição de Cu aumenta a resistência à corrosão pois reduz a precipitação de nitretos de cromo fator responsável pela descontinuidade na formação do filme passivo. Outro trabalho⁽¹³⁾ todavia sugere que o Cu reduz a estabilidade do filme passivo. A literatura também indica que a adição de cobre, em quantidades suficientes para produzir cobre livre⁽¹²⁾ favorece a passivação do material. A maioria dos trabalhos investigaram o efeito da adição de elementos de liga em teores até aproximadamente 5%^(10,11,13,17). Um dos trabalhos que estudaram o efeito da adição de cobre⁽¹⁰⁾ constatou que o cobre favorece a passivação do aço inoxidável sinterizado em solução 0,5 molar de H₂SO₄, pela diminuição da precipitação de nitretos de cromo.

A tabela 5 mostra os resultados obtidos a partir de curvas de polarização de aços inoxidáveis, com diferentes composições, sinterizados em diferentes tempos e temperaturas, em atmosfera de H₂ puro. Os dados indicam que a resistência a corrosão em geral melhora com o aumento do teor de elementos de liga. Entretanto a liga “18-18-6”, que contém Sn e Cu, mostra uma resistência a corrosão relativamente baixa.

Analizando os dados dessa tabela vê-se que otimizando a composição das ligas e as condições de sinterização, pode-se produzir aços inoxidáveis sinterizados com excelente resistência a corrosão, apesar de sua porosidade.

Tabela 5 – Efeito dos diferentes teores de elementos de liga na resistência a corrosão de diferentes tipos de aços sinterizados em atmosfera de H₂ puro e em diferentes temperaturas e tempos⁽¹⁴⁾.

<i>Temperatura, Tempo e Atmosfera de Sinterização (°C/min)</i>	<i>Tipo de Aço</i>	E_{pits} (mV _{ECS})	E_{sep} (mV _{ECS})
1120/30/H ₂	316L	500	600
	317L	725	>1500
	18-18-6	275	48
	SS-100	575	>1500
	17-25-8	550	>1500
1250/120/H ₂	316L	500	96
	317L	500	14
	18-18-6	450	50
	SS-100	>800	>1500
	17-25-8	675	355

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram aços inoxidáveis AISI 316L sinterizado com adições de 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre e também aço sem adição de cobre para efeito de comparação. Estes materiais foram produzidos pelo pesquisador Maurício David Martins das Neves do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), na Universidade Politécnica de Madrid.

A matérias primas utilizadas nesta sinterização foram :

- Pó de aço AISI 316L da empresa Hoganas (EUA), com granulometria inferior a 150 μm .
- Pó de cobre da empresa Norddeutsche Affinerie.

A sinterização foi realizada numa prensa uniaxial com uma pressão de compactação de 600 MPa, numa atmosfera de N_2 com 10% de H_2 a 1150 °C por 3600 segundos.

3.2 Métodos

3.2.1 Ensaio de perda de massa

Amostras dos aços, sem e com adições de cobre correspondentes à 2,4,8,15 e 20% foram cortadas e suas superfícies foram preparadas por polimento

mecânico até grana 600 mesh. A área das amostras foi medida com o auxílio de um paquímetro, e em seguida as amostras foram limpas em ultra-som com acetona e secas em estufa a 150º C por 2 horas, para evitar qualquer retenção de líquido nos poros.

As amostras foram inicialmente pesadas e posteriormente imersas na solução de ensaio que consistiu de H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente. Após períodos pré-determinados as amostras foram removidas da solução, lavadas em água destilada, limpas em ultra-som com acetona e secas em estufa á 150°C por 2 horas , e finalmente pesadas em balança analítica. A taxa de corrosão foi determinada pela perda de massa da amostra em relação a sua massa inicial.

3.2.2 Medidas do potencial de corrosão em função do tempo de imersão

As amostras foram cortadas, e suas superfícies polidas mecanicamente até grana 600 mesh , fixadas à fios de cobre com contato de prata e embutidas em resina à frio. Em seguida a superficie das amostras foi preparada por polimento mecânico até grana 1000 mesh. Subseqüentemente as amostras foram imersas na solução de ensaio, que consistiu de H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente, e seus potenciais medidos com relação a um eletrodo de calomelano saturado(ECS) em função do tempo de imersão. O arranjo experimental utilizado para essas medidas era composto de uma célula , um eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado, como pode ser visto na figura 6. Os potenciais foram medidos com um multímetro digital.

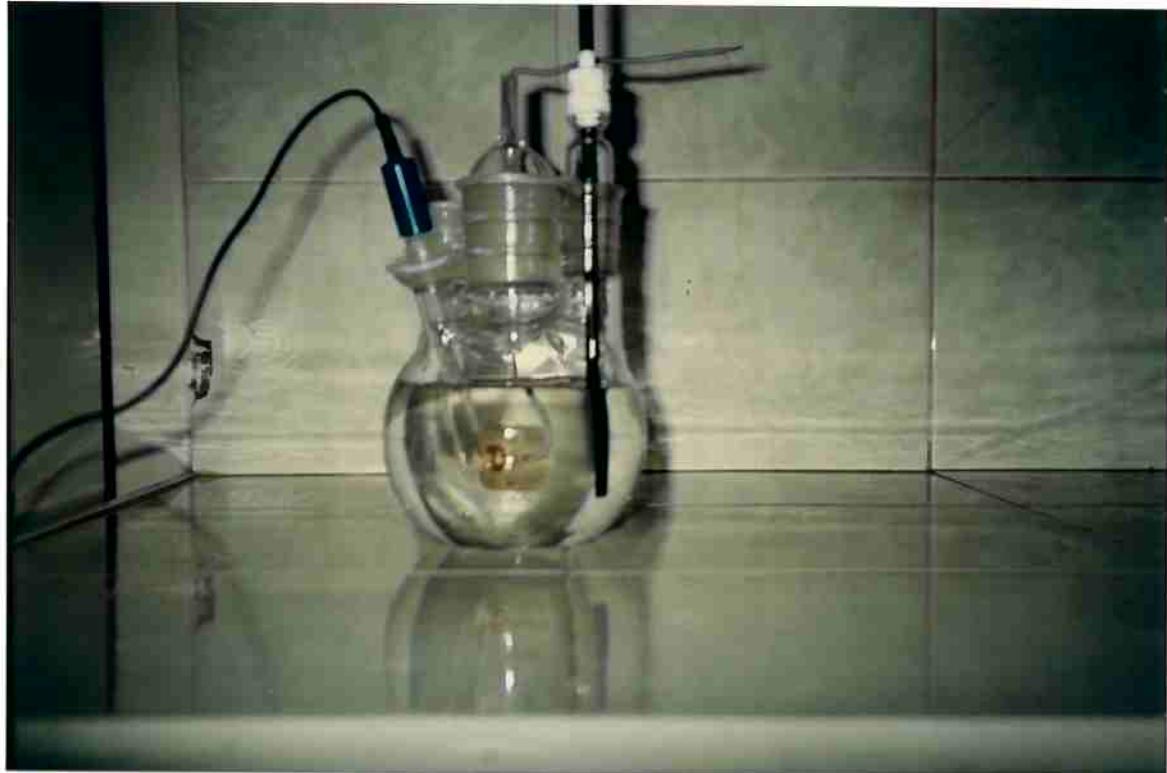


Figura 6 – Arranjo experimental composto de uma célula, um eletrodo de trabalho, um eletrodo de grafita e solução de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente, utilizado nas medidas do potencial de corrosão em função do tempo de imersão das amostras.

3.2.3 Ensaio De Polarização Potenciodinâmica

Eletrodos dos aços estudados foram preparados conforme o ensaio anterior. A superfície dos eletrodos de trabalho foi então preparada por polimento mecânico até grana 1200. Um sistema composto de uma célula, três eletrodos, a saber, eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra eletrodo (grafita); um desaerador, como pode ser

visto na figura 7; foi adotado para os ensaios de polarização. A solução utilizada foi a mesma adotada para o ensaio de perda de massa, sendo desaerada com nitrogênio por pelo menos 1 hora antes do início do ensaio. As amostras foram então submetidas ao ensaio de polarização com um taxa de varredura de 1 mV/s. O equipamento utilizado foi um potencioscômetro/galvanoscômetro modelo 273A da EG & G Instruments - Princeton Applied Research, como pode ser visto na figura 8, e os dados foram coletados através do software modelo 352/252 SoftCorrTM II.

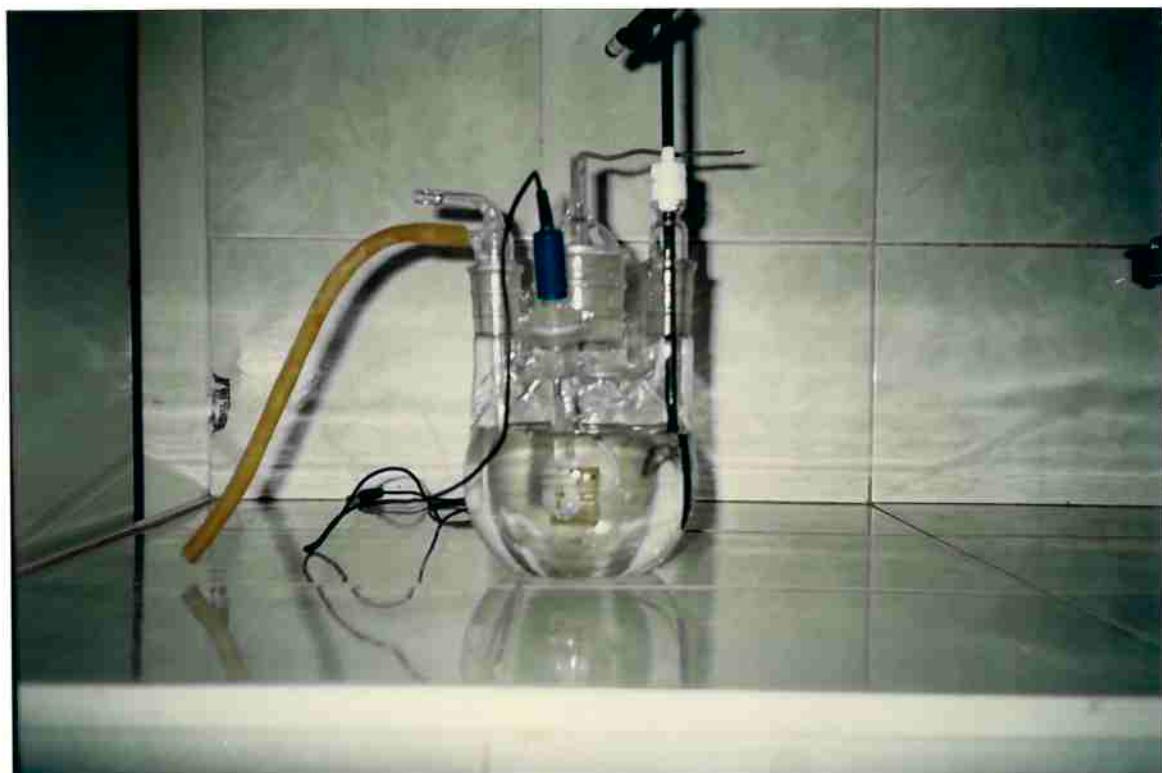


Figura 7 – Arranjo experimental composto de uma célula, um eletrodo de trabalho, um eletrodo de grafita, um eletrodo de calomelano saturado, um desaerador e solução de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente, utilizado nos ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras.

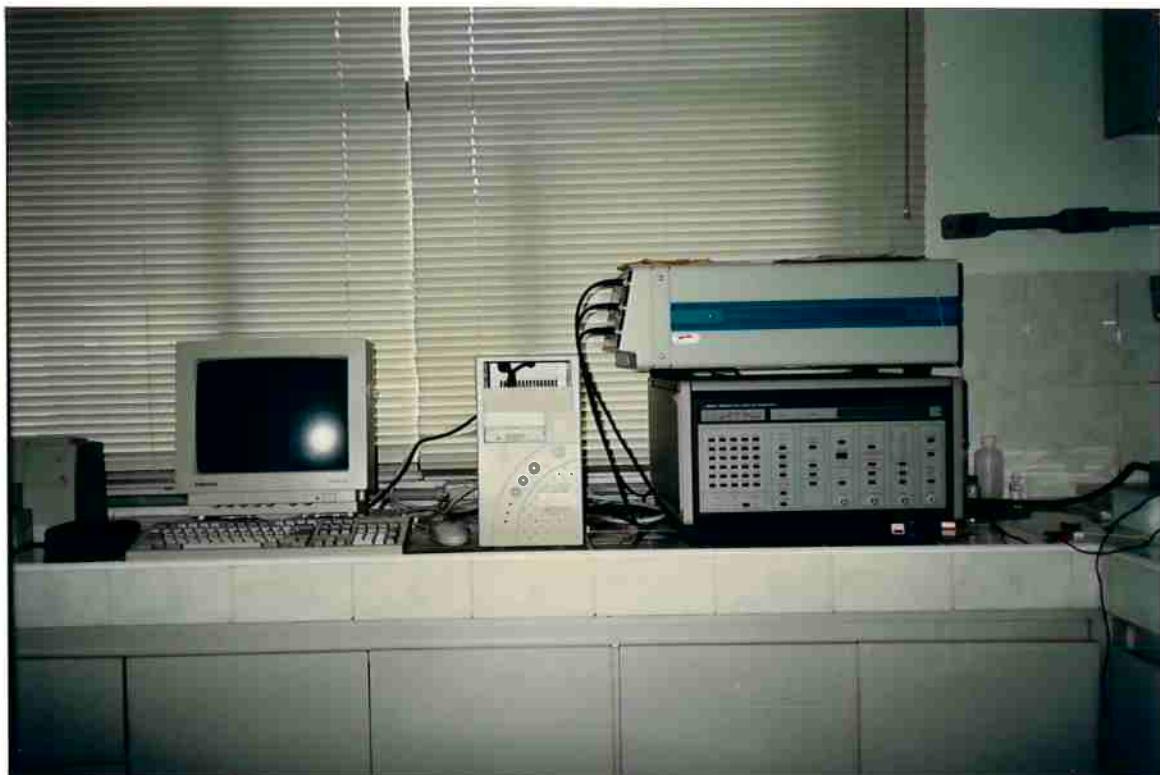


Figura 8 - Potencioscômetro/Galvanoscômetro modelo 273A da EG & G Instruments - Princeton Applied Research utilizado no ensaio de polarização potenciodinâmica.

3.2.4 Caracterização microestrutural

Amostras dos vários aços sinterizados, após serem cortadas, foram embutidas em baquelite sendo em seguida polidas com pasta de diamante até 1 micrôn, para ensaios de caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.5 Ensaio de Porosimetria de Mercúrio

A fim de investigarmos a porosidade das amostras do aço inoxidável AISI 316L sinterizado com adições de 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre e também da amostra desse mesmo aço sem adição de cobre, realizou-se o ensaio de porosimetria de mercúrio que mede a fração de porosidade interconectada em materiais porosos. Ensaio este realizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4. RESULTADOS

4.1 Ensaio de perda de massa

A figura 8 compara os resultados de perda de massa referente às amostras de aço inoxidável 316L sem e com adições de cobre de 2, 4 e 8%. Pode-se averiguar que o aço sinterizado sem cobre adicionado produziu grandes valores de perda de massa, muito acima das ligas com Cu. Observamos também que a variação de perda de massa da amostra sem cobre tende a ser desprezível a partir de 50 horas de ensaio.

Na figura 9 os resultados do ensaio de perda massa para os aços com 2, 4 e 8% de Cu, são mostrados. A amostra com 4% de cobre apresentou os menores valores de perda de massa, Acima de 4%, a perda de massa aumentou com o teor de cobre adicionado. O aço com 8% de cobre apresentou valores ligeiramente mais elevados que os dos aços com 2 e 4% de cobre.

Nota-se nestas curvas que há uma grande oscilação nos valores de perda de massa, ocorrendo até ganho de massa em alguns momentos, indicando que possivelmente ocorra formação de um produto de corrosão que adere a amostra ou que possivelmente ocorra retenção de líquidos nos poros que não são totalmente eliminados no processo de limpeza e secagem realizado antes da medição das massas das amostras.

A figura 10 mostra os resultados do ensaio de perda de massa para as ligas

com 8, 15 e 20% de Cu. Observa-se neste gráfico que para estes teores de cobre, o aumento do teor de cobre tende a aumentar a perda de massa. Constatase pelo gráfico que a variação da perda de massa dessas amostras tende a ser desprezível a partir de aproximadamente 100 horas de ensaio

Verifica-se, portanto que a partir de determinados tempo, que varia conforme o material, a variação da perda de massa tende a ser desprezível, isto é, a sua taxa de corrosão tende a zero. A diferença de comportamento entre os diferentes materiais, no entanto, é bastante significativa durante as primeiras 50 horas de ensaio.

Neste caso para efeito de comparação calculou-se uma taxa de corrosão a partir da perda de massa acumulada no instante de 100 horas (Δm_{100}), assumindo que durante essas 100 horas o aumento da perda de massa foi linear, isto é, calculou-se a taxa de corrosão (v_{corr}), como sendo:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m_{100}}{100}$$

Os resultados assim obtidos estão apresentados na figura 11. Verifica-se que a taxa de corrosão do aço inoxidável AISI 316L sinterizado sofre uma queda significativa com a adição de 2% de cobre, a partir deste teor de cobre a taxa de corrosão tende a aumentar com o aumento do teor de cobre. Vemos também que dentre os aços sinterizados com adição de cobre, o aço com 20% de cobre possui taxa de corrosão maior que os demais, mas mesmo assim sua taxa de corrosão é quase 10 vezes menor do que a do aço sinterizado sem cobre.

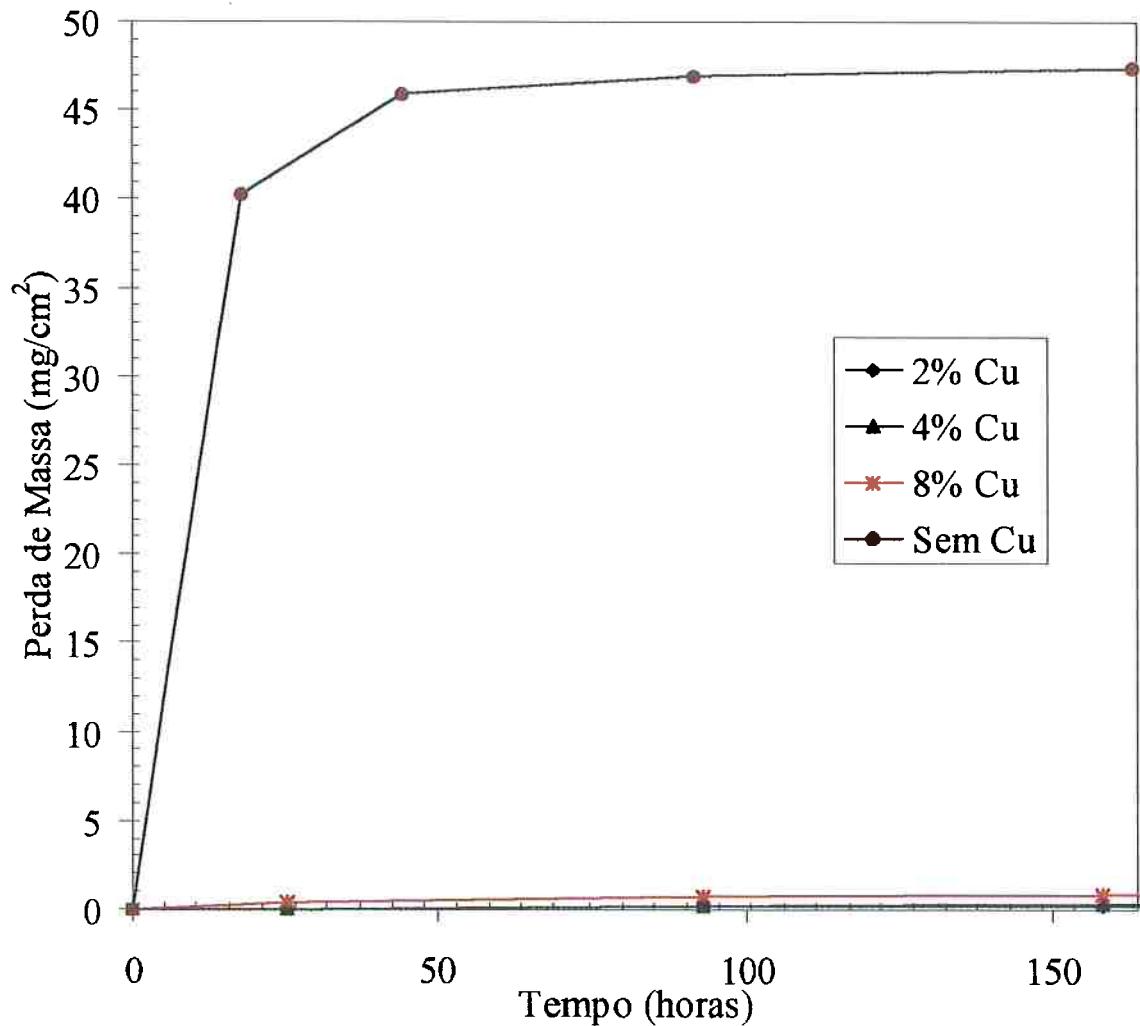


Figura 9 - Perda de massa para amostras de aço sinterizado AISI 316L sem e com adição de 2, 4, 8% de cobre em peso, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

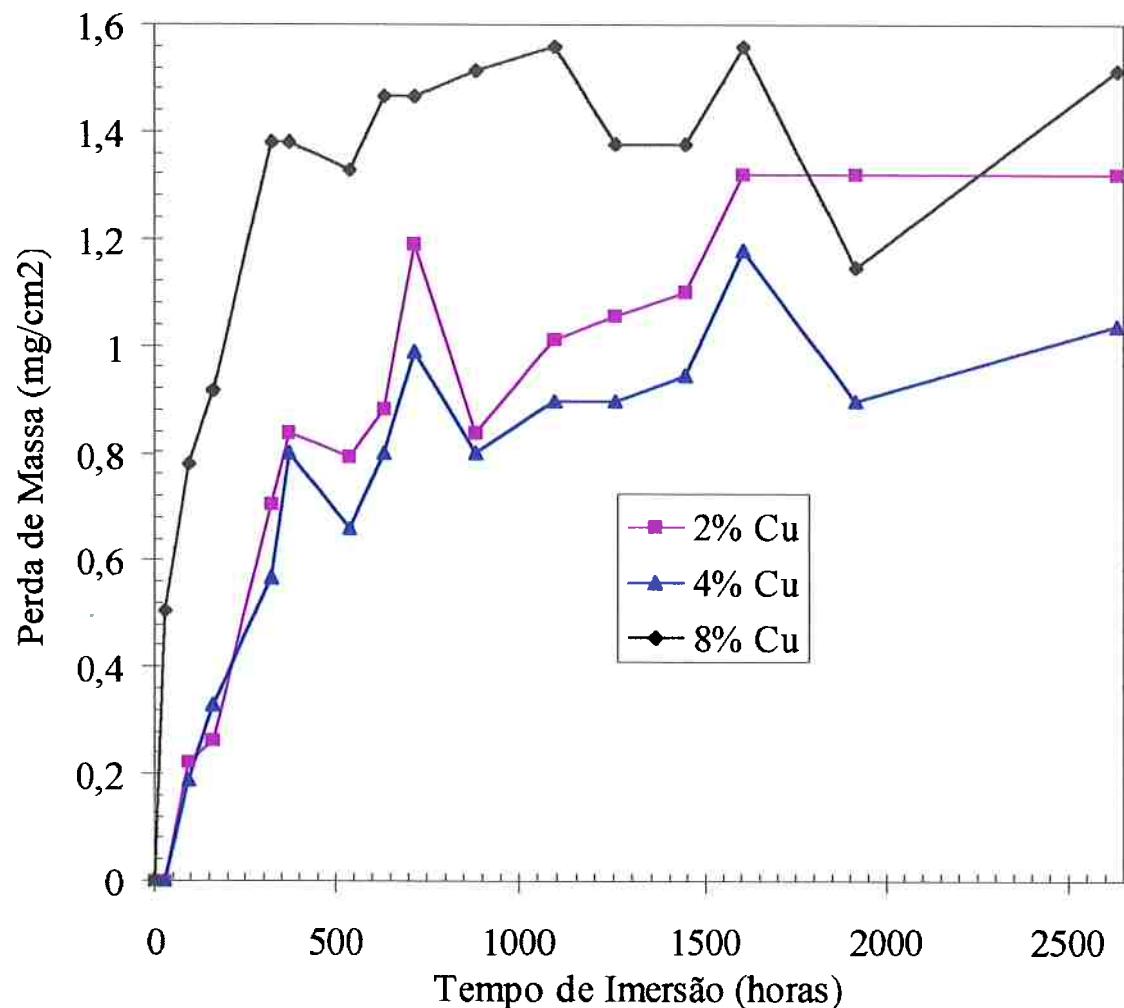


Figura 10 - Perda de massa para amostras de aço sinterizado AISI 316L com adição de 2, 4, 8% de cobre em peso, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

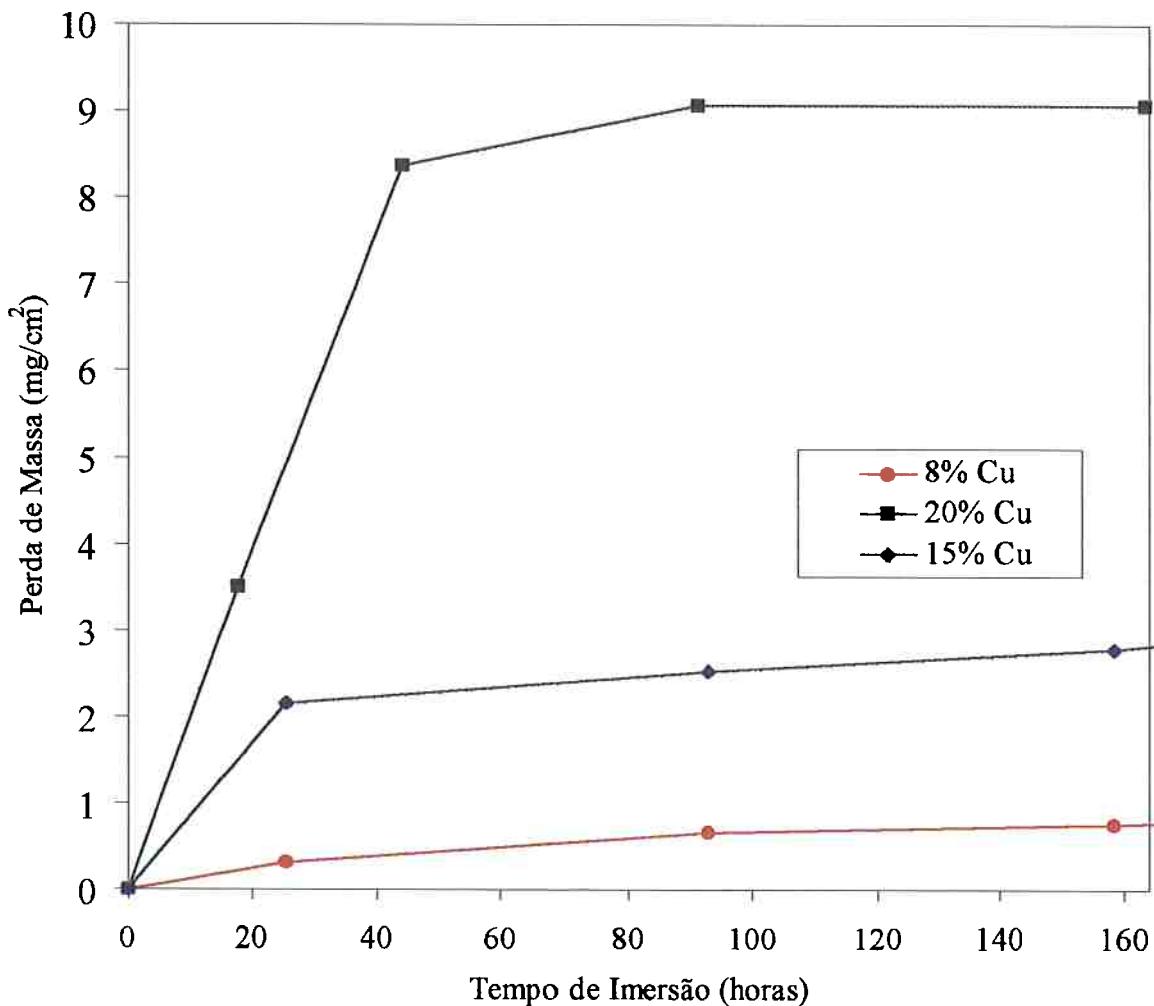


Figura 11 - Perda de massa para amostras de aço sinterizado AISI 316L com adição de 8, 15 e 20% de cobre em peso, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

Na figura 12 são comparados os valores de perda de massa acumulada após os tempos em que a taxa de corrosão se torna praticamente nula. Vemos que a perda de massa acumulada segue a mesma tendência da taxa de corrosão, isto é, a perda de massa da amostra sem cobre é substancialmente superior às demais amostras, caindo com a adição de 2% de cobre, alterando-se pouco com a adição de 4% de cobre e aumentando um pouco com 8% de cobre. Com a adição de 15% de cobre temos um aumento mais pronunciado da perda de massa e com 20% de cobre a perda de massa é aproximadamente 9 vezes menor do que a da amostra sem cobre. Nota-se claramente que o cobre reduz significativamente a perda de massa dos aços inoxidáveis AISI 316L sinterizado.

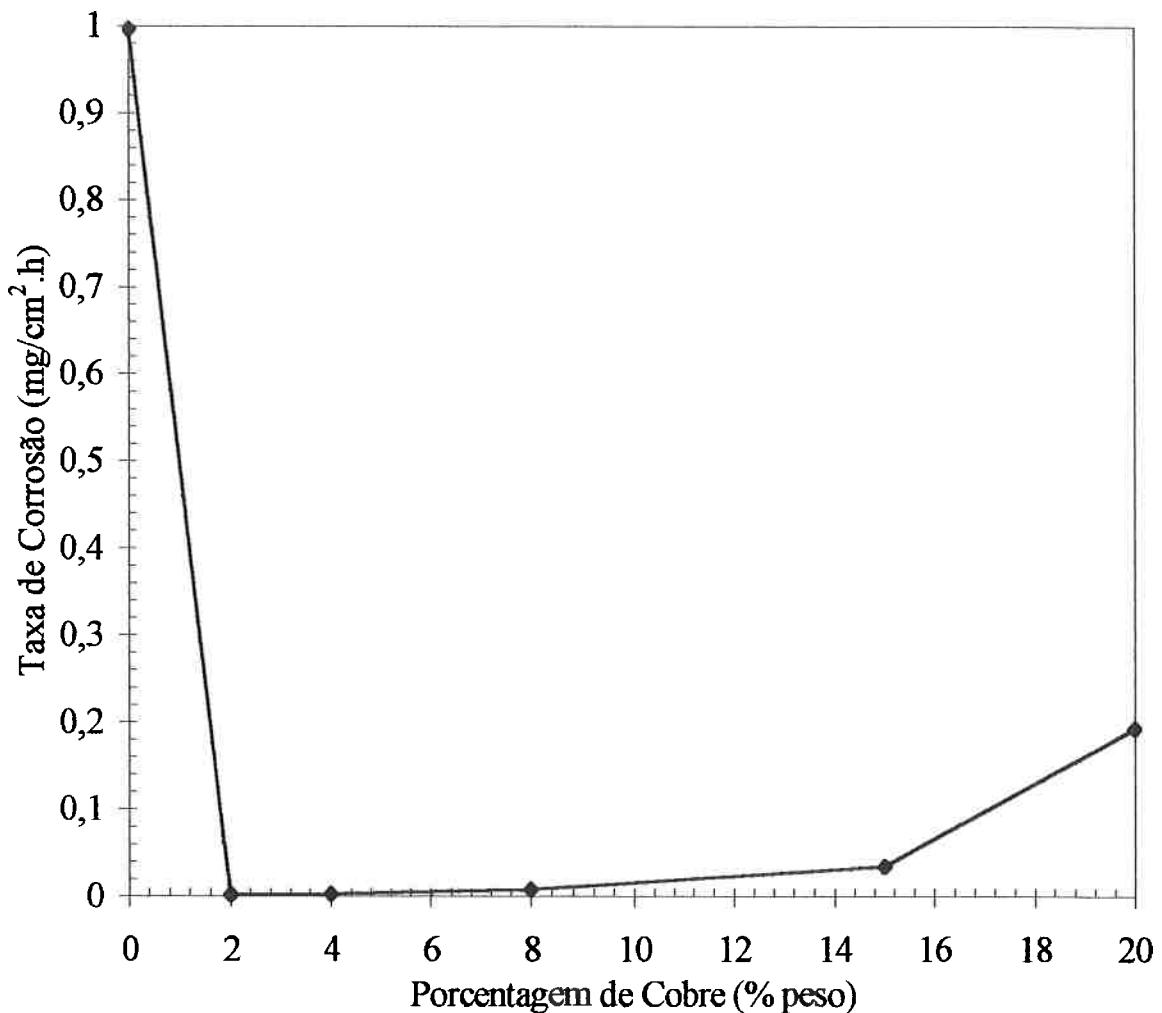


Figura 12 – Taxa de corrosão para aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados sem cobre e com teores de cobre de 2, 4, 8, 15 e 20%, nas primeiras 100 horas de ensaio.

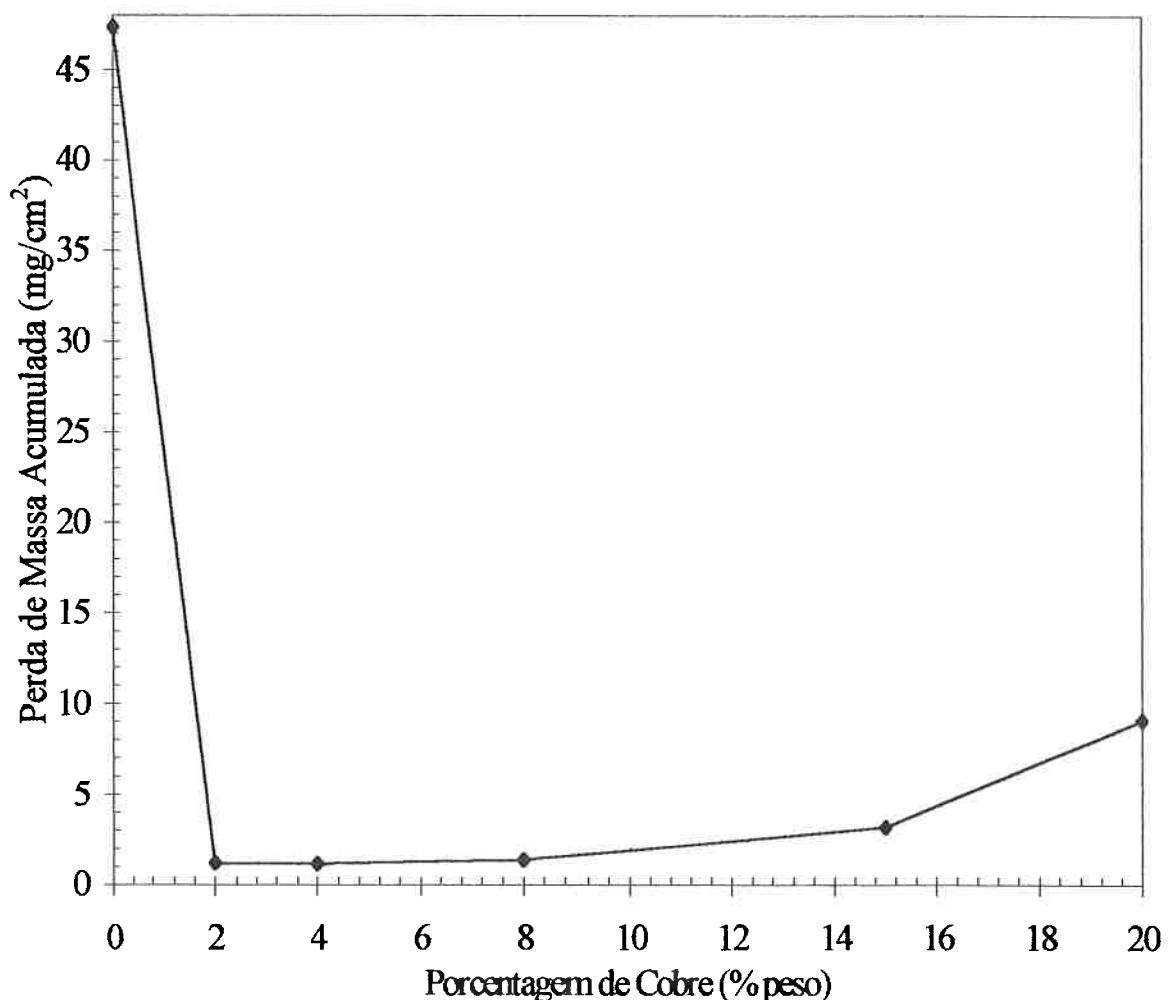


Figura 13 – Perda de massa acumulada; após os tempos em que a taxa de corrosão se torna praticamente nula; dos aços com 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre e aços sem adição de cobre.

4.2 *Medidas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão*

As figuras 14 a 18 mostram a variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo de imersão das amostras com 2, 4, 8, 15, e 20% de cobre, comparadas com a amostra sem cobre.

Na figura 14 vemos que a variação do potencial para amostras sem cobre mantém-se entre os valores de -330 e -350 mV_{ECS} nas primeiras 40 horas de ensaio e que para o aço com 2% de cobre o potencial inicial assumiu um valor da ordem de -350 mV_{ECS}, deslocando-se para valores mais ativos nas primeiras 10 horas de imersão e mantendo-se estável até cerca de 35 horas de ensaio. Após este período o potencial deslocou-se em direção a valores mais nobres. Vemos que durante as primeiras 35 horas de ensaio o potencial da amostra com 2% de cobre permanece abaixo do potencial da amostra sem cobre.

No caso do aço com teor de 4% de cobre (figura 15) o potencial inicialmente foi da ordem de -390 mV_{ECS} deslocando-se para valores mais ativos, da ordem de -430 mV_{ECS} durante as 8 horas iniciais do ensaio. A partir deste tempo de exposição ocorreu uma mudança significativa no comportamento desse aço, com o deslocamento do potencial para valores da ordem de -30 a -90 mV_{ECS}, notadamente mais nobres, permanecendo nesse patamar até aproximadamente 40 horas de ensaio. Nota-se que o potencial da amostra com 4% de cobre permanece abaixo do potencial da amostra sem cobre durante as primeiras 8 horas de ensaio, subindo em seguida abruptamente para

valores significativamente superiores aos da amostra sem cobre, da ordem de $-90 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e permanecendo num patamar entre -90 e $-30 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até o final do ensaio.

No ensaio da liga com 8% de cobre (figura 16) nota-se que o potencial inicial é da ordem de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ sofrendo uma alteração para valores mais nobres, durante as primeiras 5 horas e caindo a seguir abruptamente para valores da ordem de $-220 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ mantendo-se neste patamar até o final do ensaio. Observa-se que o potencial da amostra com 8% de cobre permanece em valores acima do potencial da amostra sem cobre durante todo o tempo de ensaio, num intervalo que varia entre -100 e $-220 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Na figura 17 tem-se a comparação dos potenciais das amostras sem cobre e com 15% de cobre. O potencial inicial da amostra com 15% de cobre é da ordem de $-30 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, permanecendo num intervalo entre -10 e $-30 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante todo o ensaio. Nota-se que o potencial da amostra com 15% de cobre permanece em valores acima do potencial da amostra sem cobre durante todo o ensaio.

Para o aço com 20% de cobre (figura 18) o potencial oscilou entre valores da ordem de $-230 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante todo o ensaio. Verifica-se que o potencial da amostra com 20% de cobre manteve-se acima do potencial das amostras sem cobre durante todo o ensaio.

Na figura 19 é mostrada a variação do potencial com o teor de cobre para tempos de 5 e 30 horas. Observamos que o aumento do teor de cobre no aço

inoxidável AISI 316L sinterizado altera os potenciais de corrosão, levando-os a potenciais mais nobres do que o da amostra sem cobre. Notamos que este fenômeno não ocorre na amostra com 2% de cobre, pelo menos até 30 horas de ensaio, mas observando a figura 14 vemos que para tempo superiores a 30 horas a tendência é que o potencial torne-se mais nobre do que o da amostra sem cobre. Nota-se também observando a figura 19 que para a amostra com 4% de cobre inicialmente o potencial é mais ativo do que o da amostra sem cobre tornando-se mais nobre com o passar do tempo. Já para as amostras com 8, 15 e 20% de cobre o potencial é claramente mais nobre do que o da amostra sem cobre, qualquer que seja o tempo de ensaio.

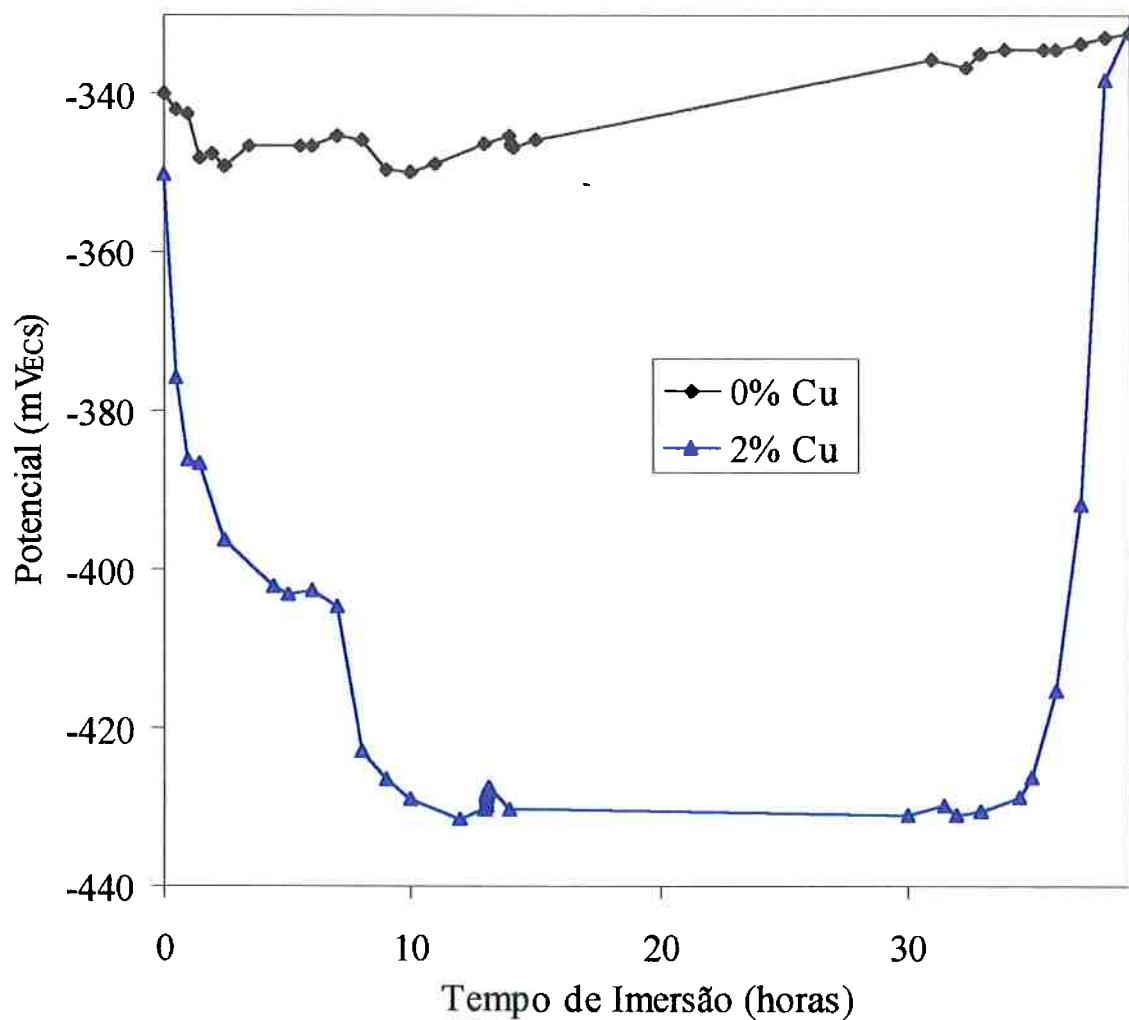


Figura 14 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 2% de cobre comparado com amostra do mesmo aço sem adição de cobre, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

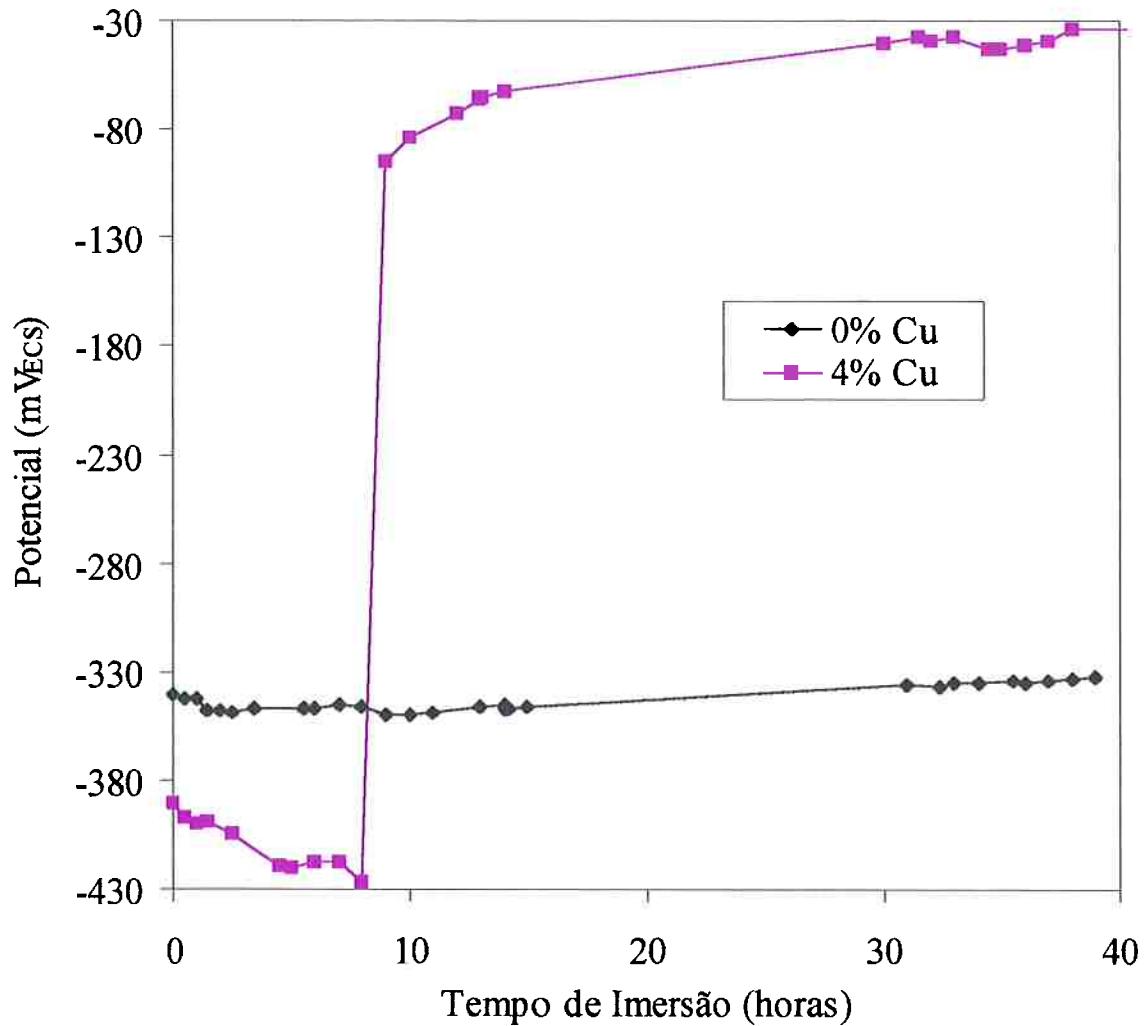


Figura 15 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 4% de cobre comparado com amostra do mesmo aço sem adição de cobre, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

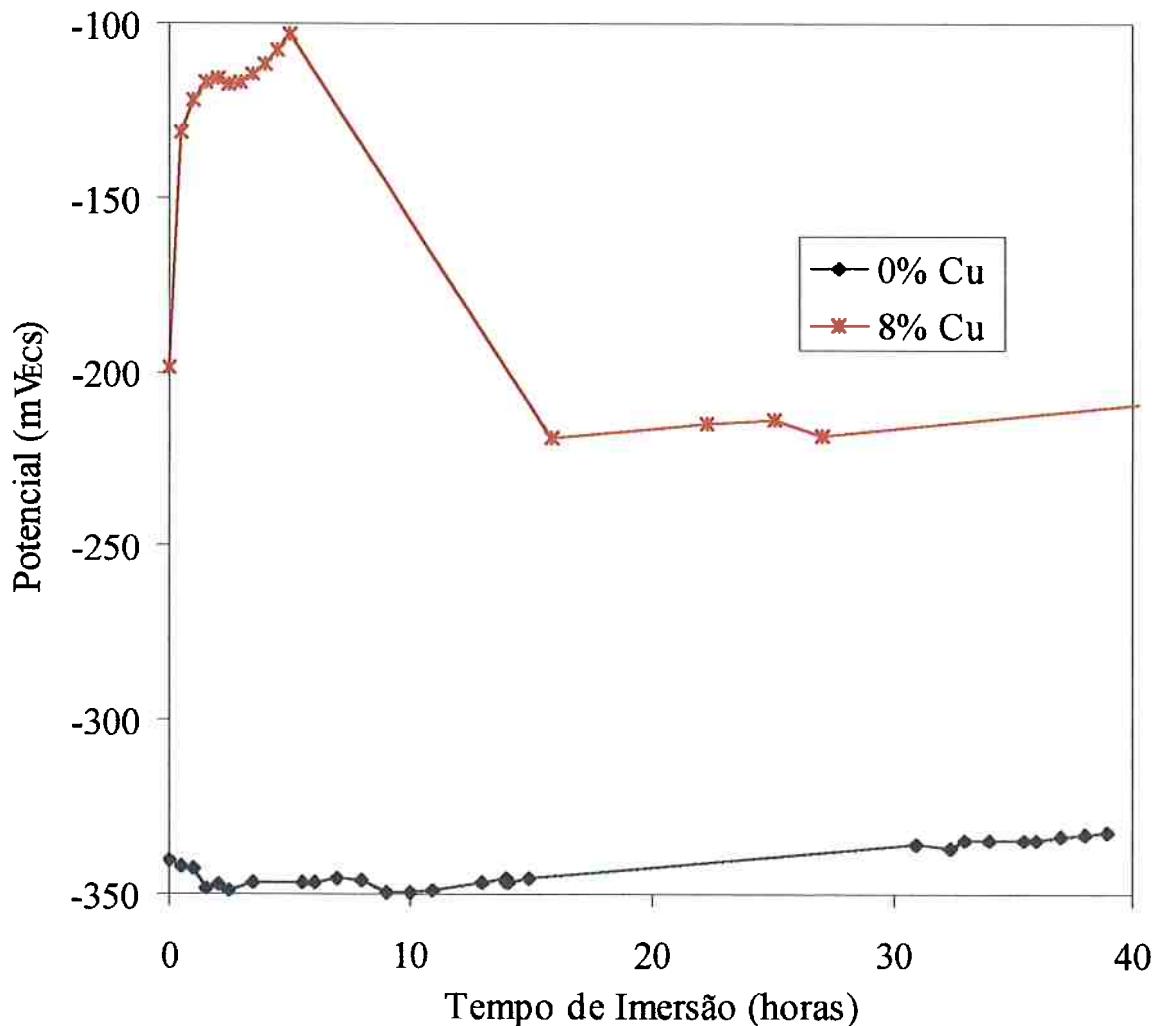


Figura 16 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 8% de cobre comparado com amostra do mesmo aço sem adição de cobre, em solução 0,5 M de H₂SO₄ a temperatura ambiente.

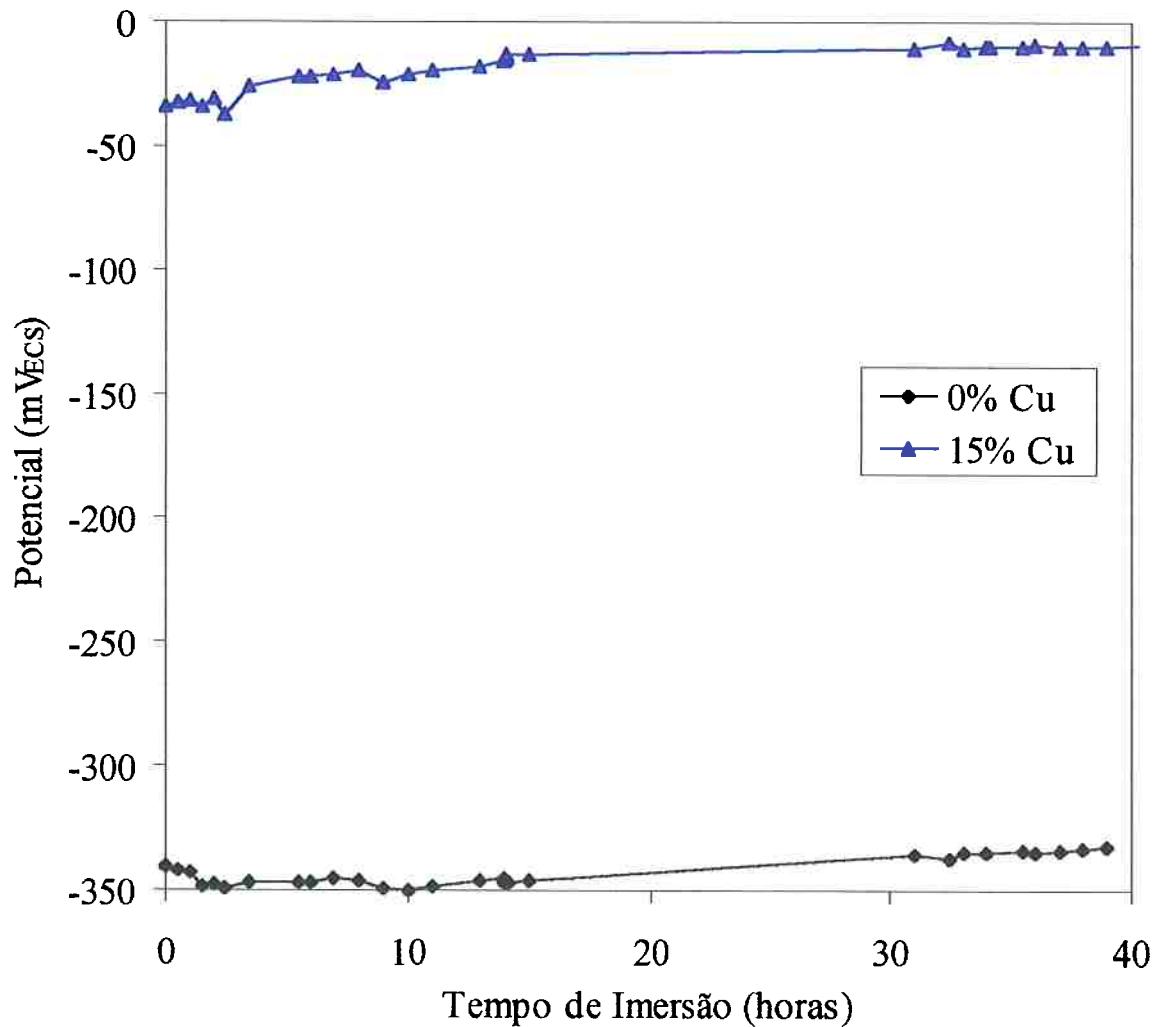


Figura 17 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 15% de cobre comparado com amostra do mesmo aço sem adição de cobre, em solução 0,5M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

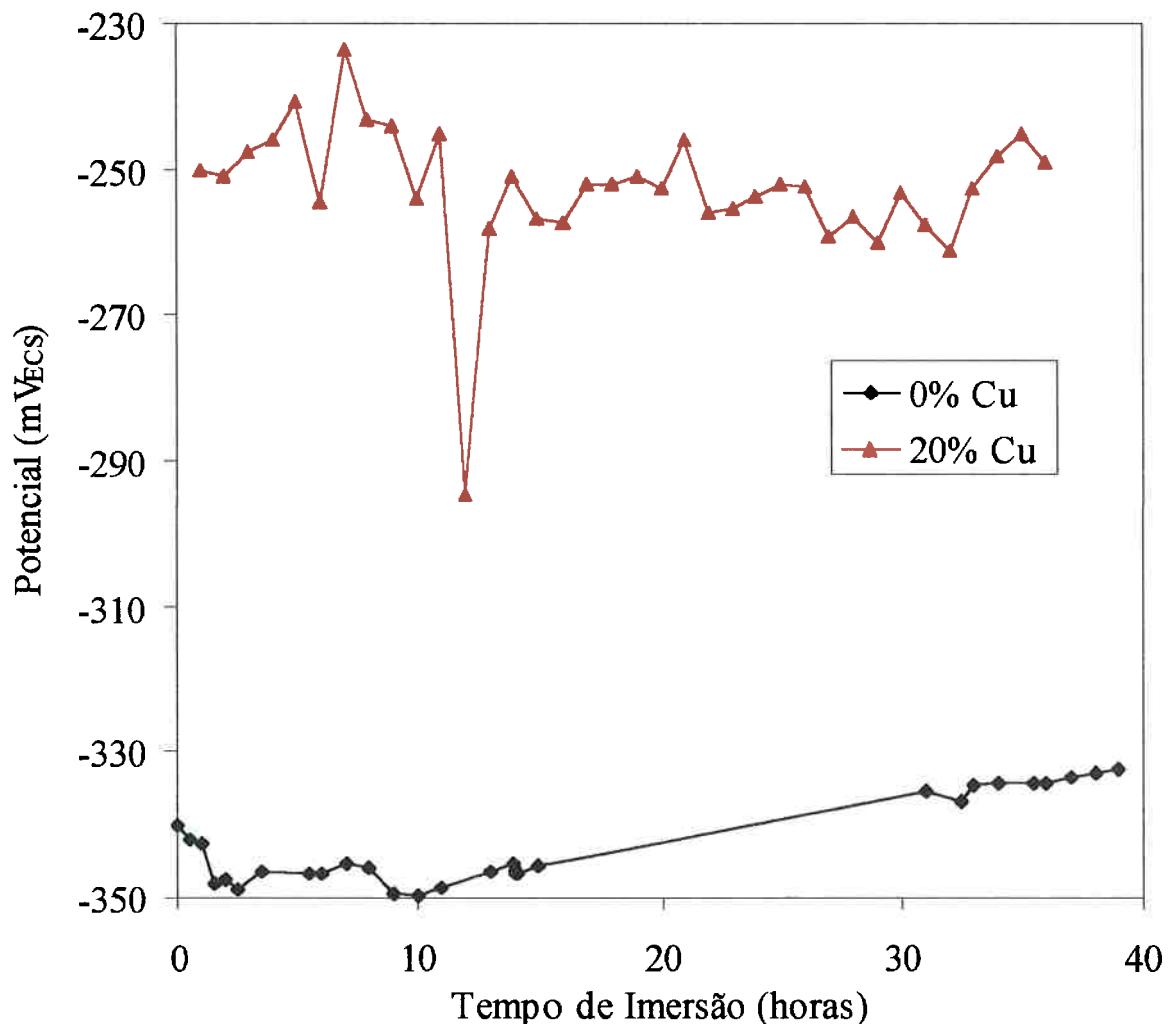


Figura 18 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 20% de cobre comparado com amostra do mesmo aço sem adição de cobre, em solução 0,5M de H₂SO₄ a temperatura ambiente.

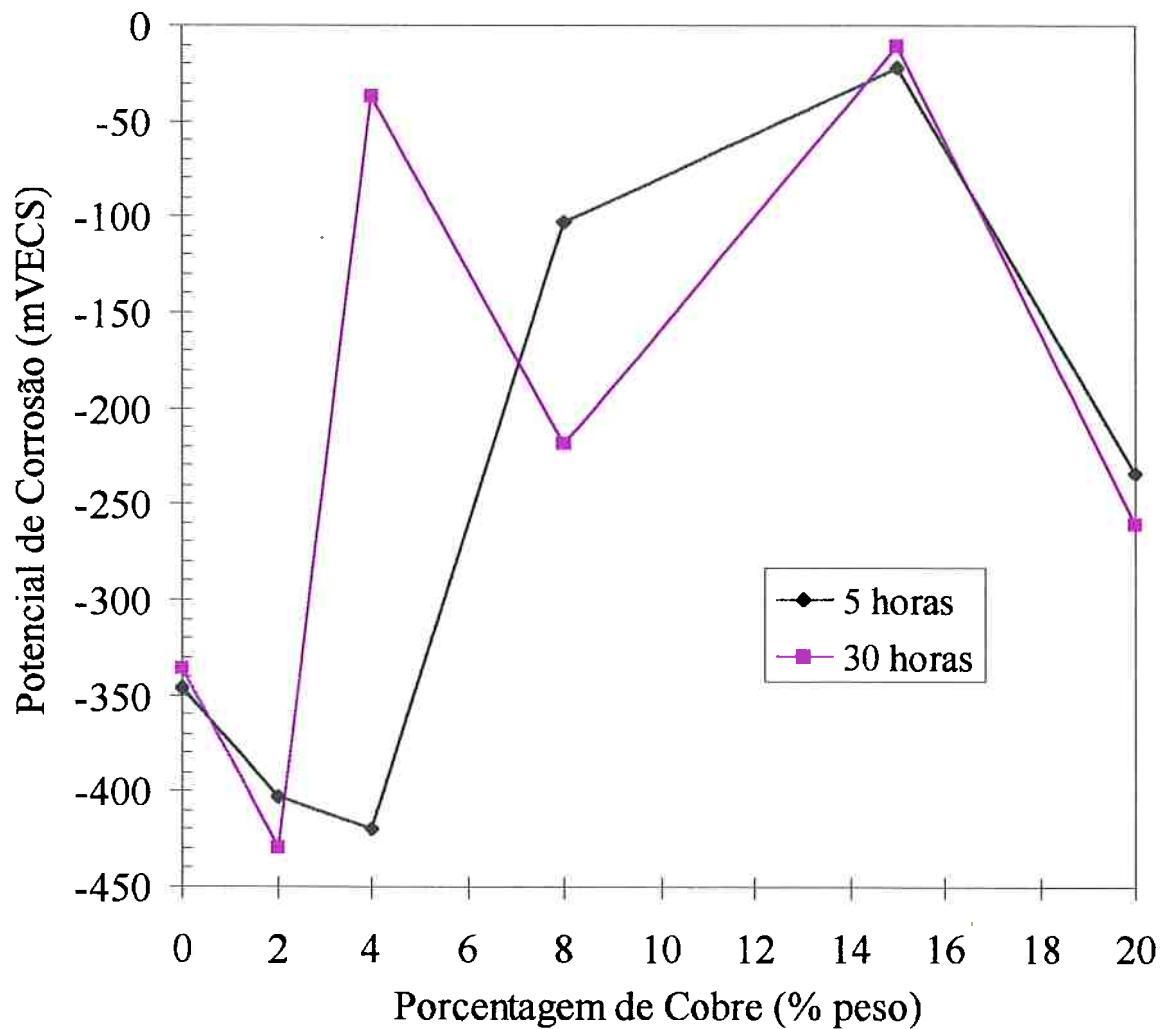


Figura 19 – Variação do potencial de corrosão em função da porcentagem de cobre para o tempo de 5 e 30 horas.

4.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica

As figuras de 20 a 24 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com teores de cobre correspondentes a 0, 2, 4, 8, 15 e 20%, comparadas duas a duas.

A figura 20 mostra a comparação das curvas referentes as amostras sem cobre e com 2% de cobre. Observa-se que a adição de 2% de cobre produz uma diminuição significativa na densidade de corrente crítica (i_{crit}) e na densidade de corrente de passivação (i_{pass}).

Na figura 21 verifica-se que aumento do teor de cobre para 4% não produz diferenças significativas na curva de polarização, ocorrendo um pequeno aumento no i_{crit} .

Um aumento no teor de cobre para 8% também não produz um efeito significativo na curva de polarização, como pode ser visto na figura 22. Este aumento no teor de cobre produz apenas uma diminuição muito pequena no i_{crit} e um pequeno aumento no i_{pass} .

Um aumento do teor de cobre para 15%, causou uma mudança no comportamento da curva de polarização, como pode ser visto na figura 23. Nesta figura vemos que a adição de 15% de cobre ao aço AISI 316L sinterizado provoca uma diminuição na densidade de corrente crítica. Na figura 24 nota-se que aumentando o teor de cobre para 20%, ocorre um aumento nos valores de i_{crit} e i_{pass} .

A partir dessas curvas de polarização podemos calcular as taxas de corrosão i^* , através do método de extrapolação da reta de Tafel, no qual utilizamos as técnicas de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. As taxas de corrosão calculadas por este método são mostradas na figura 25, na qual vemos que há uma queda significativa no valor de i^* quando adicionamos 2% de cobre. Mas quando o teor de cobre sobe para 4% i^* também aumenta, voltando a cair para teores de 8 e 15% de cobre. No caso do aço com 20% de cobre a taxa de corrosão é muito próxima ao do aço sem adição de cobre.

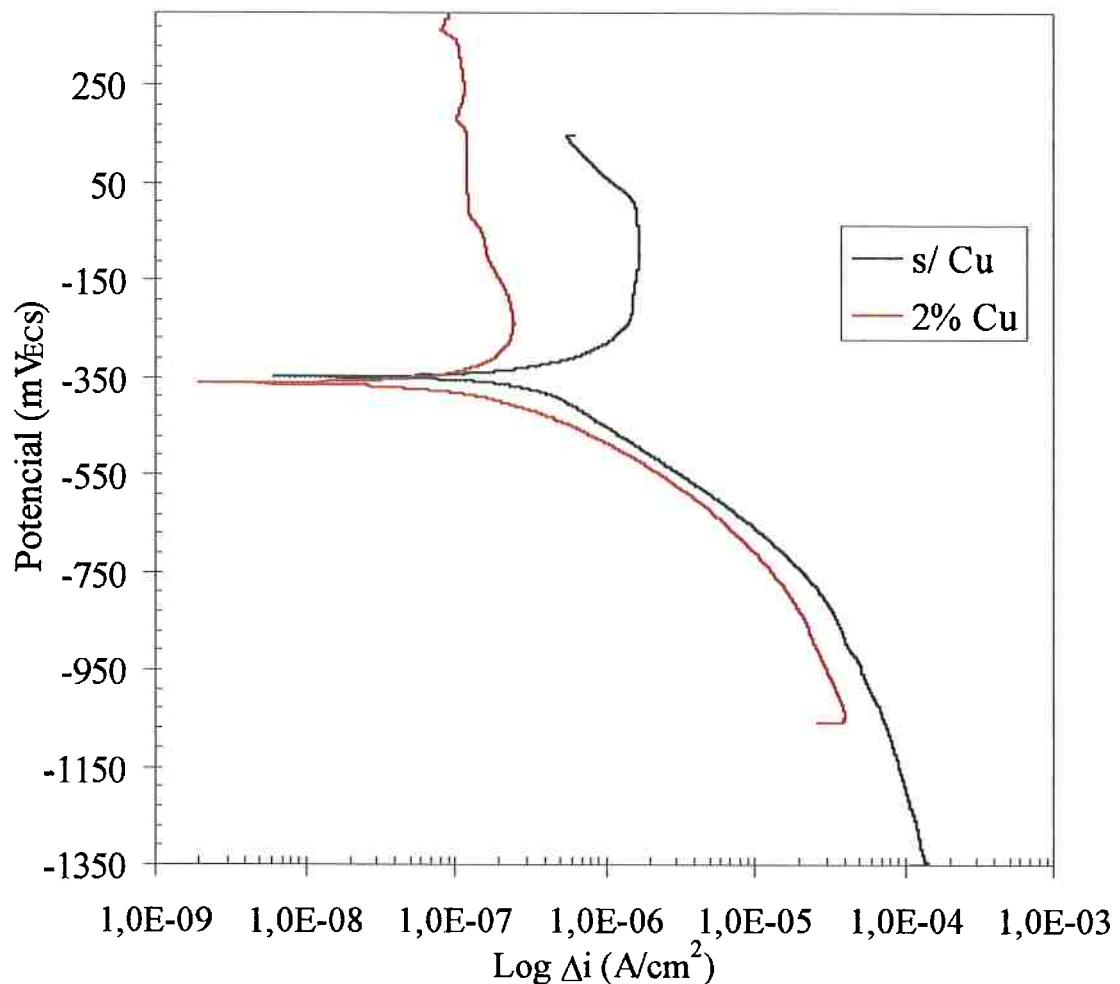


Figura 20 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado sem cobre e com adição de 2% de cobre, realizadas em solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente.

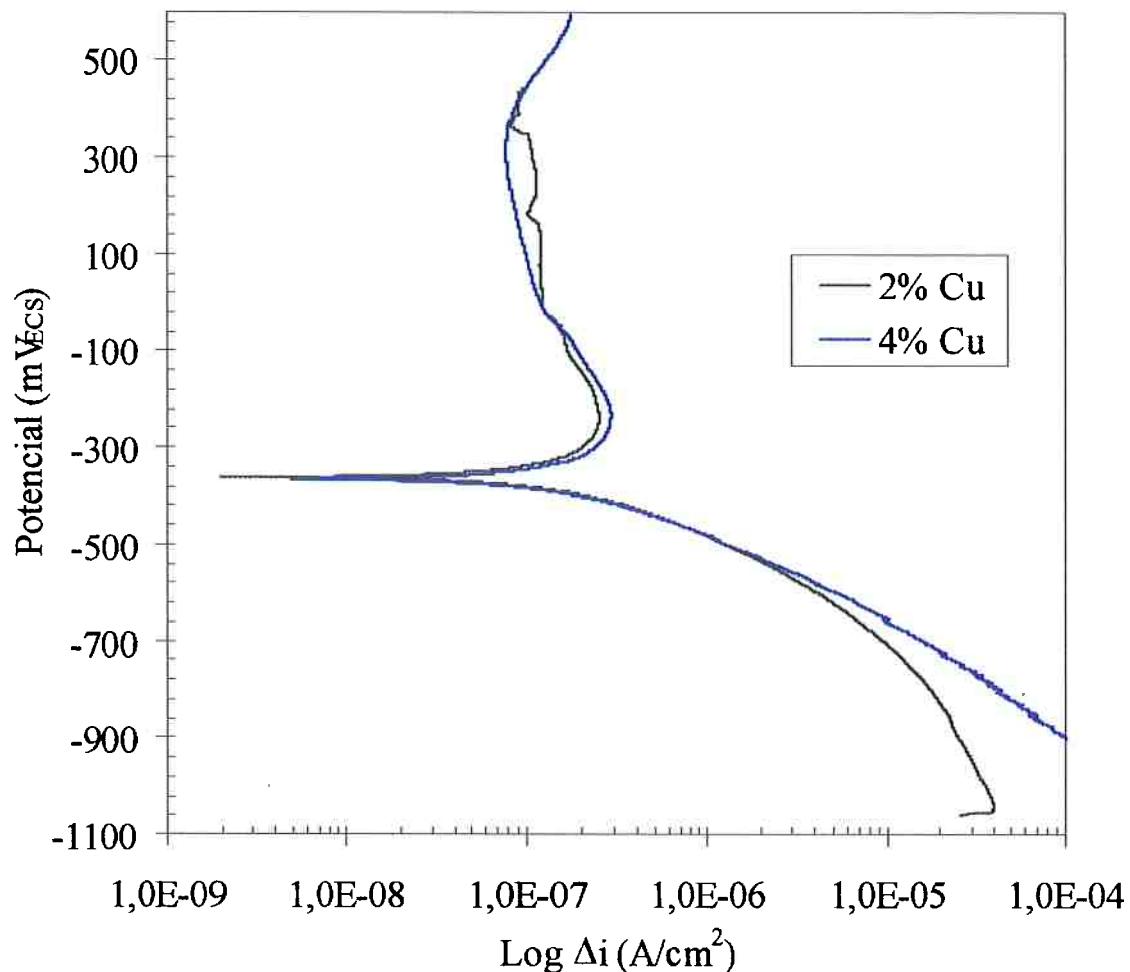


Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado adições de 2% e 4% de cobre, realizadas em solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente.

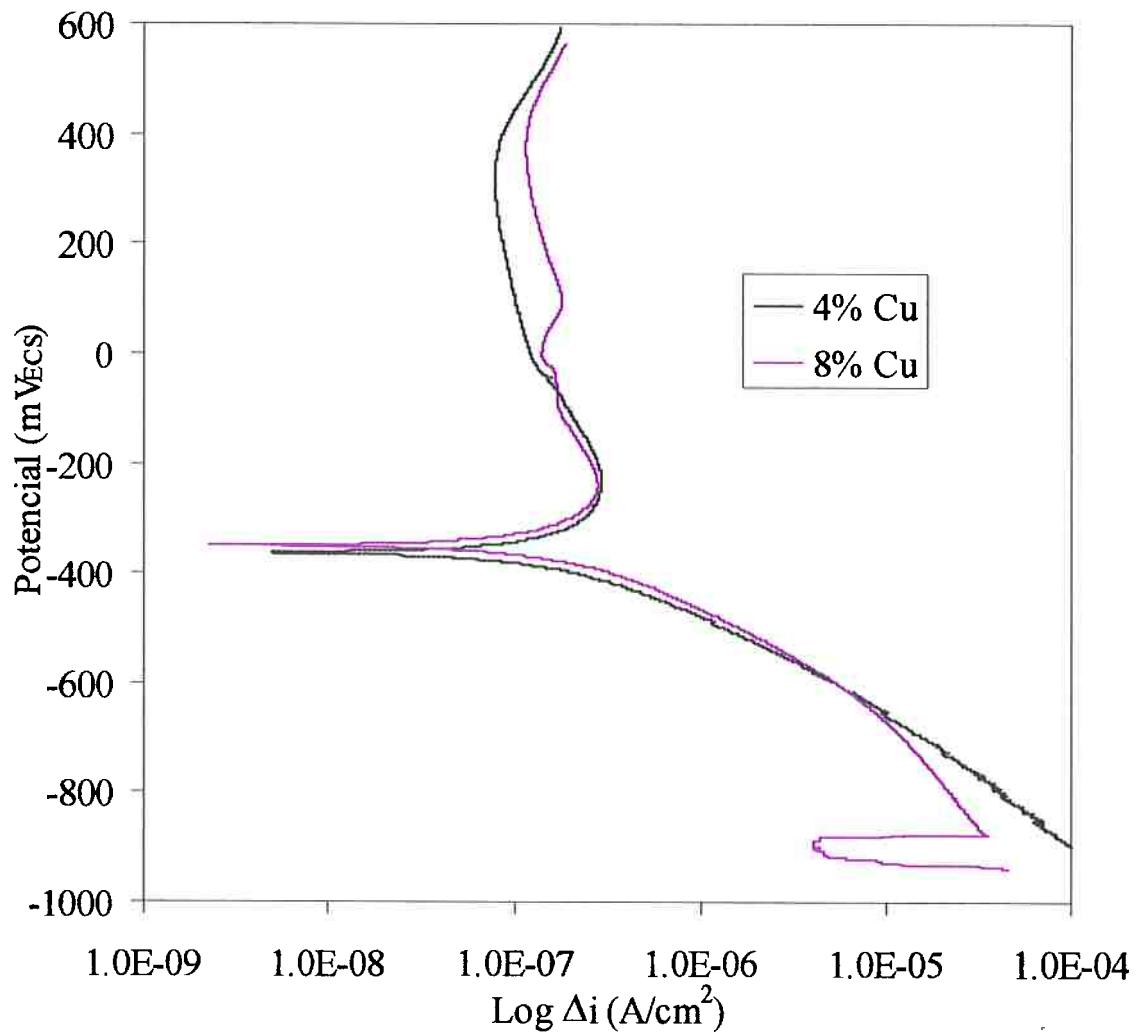


Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado adições de 4% e 8% de cobre, realizadas em solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente.

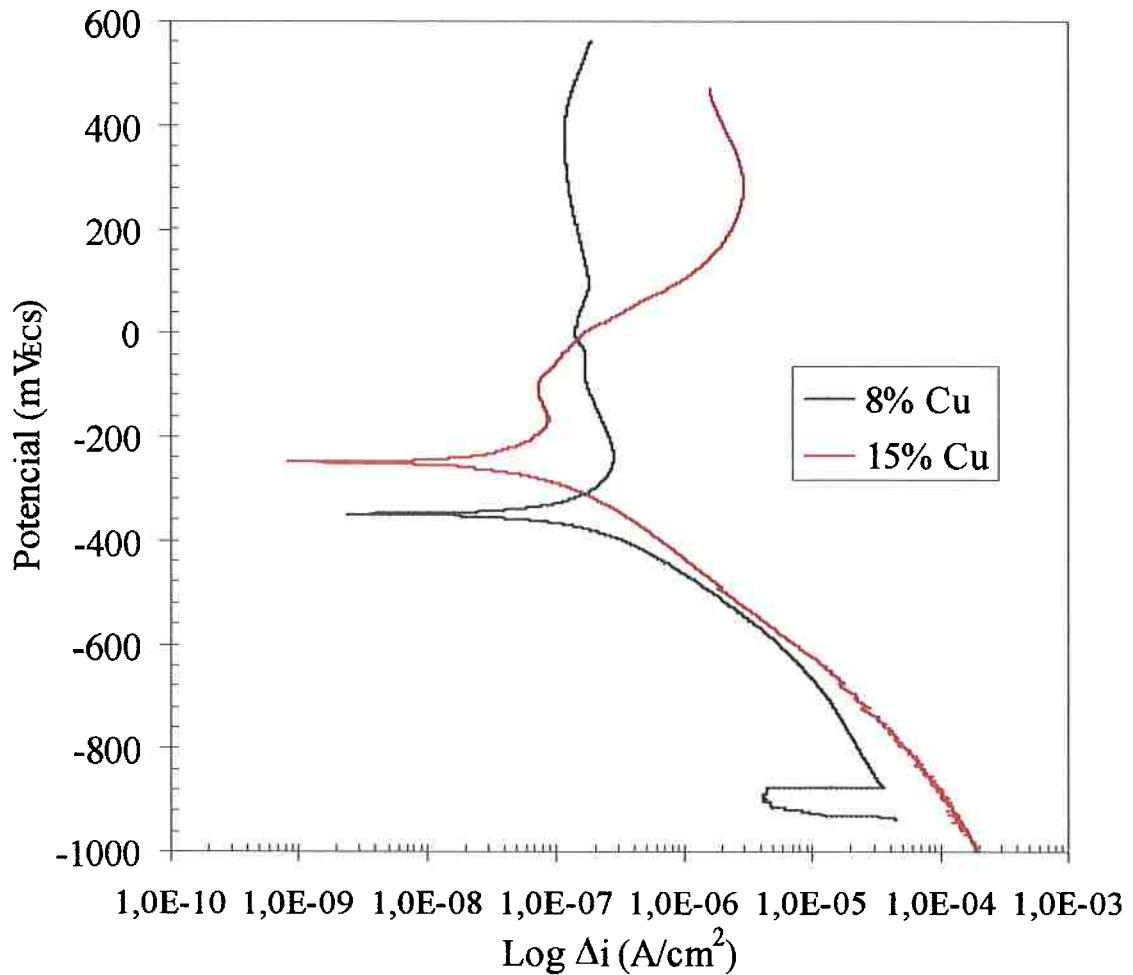


Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado adições de 8% e 15% de cobre, realizadas em solução desaerada de H₂SO₄ 0,5 M a temperatura ambiente.

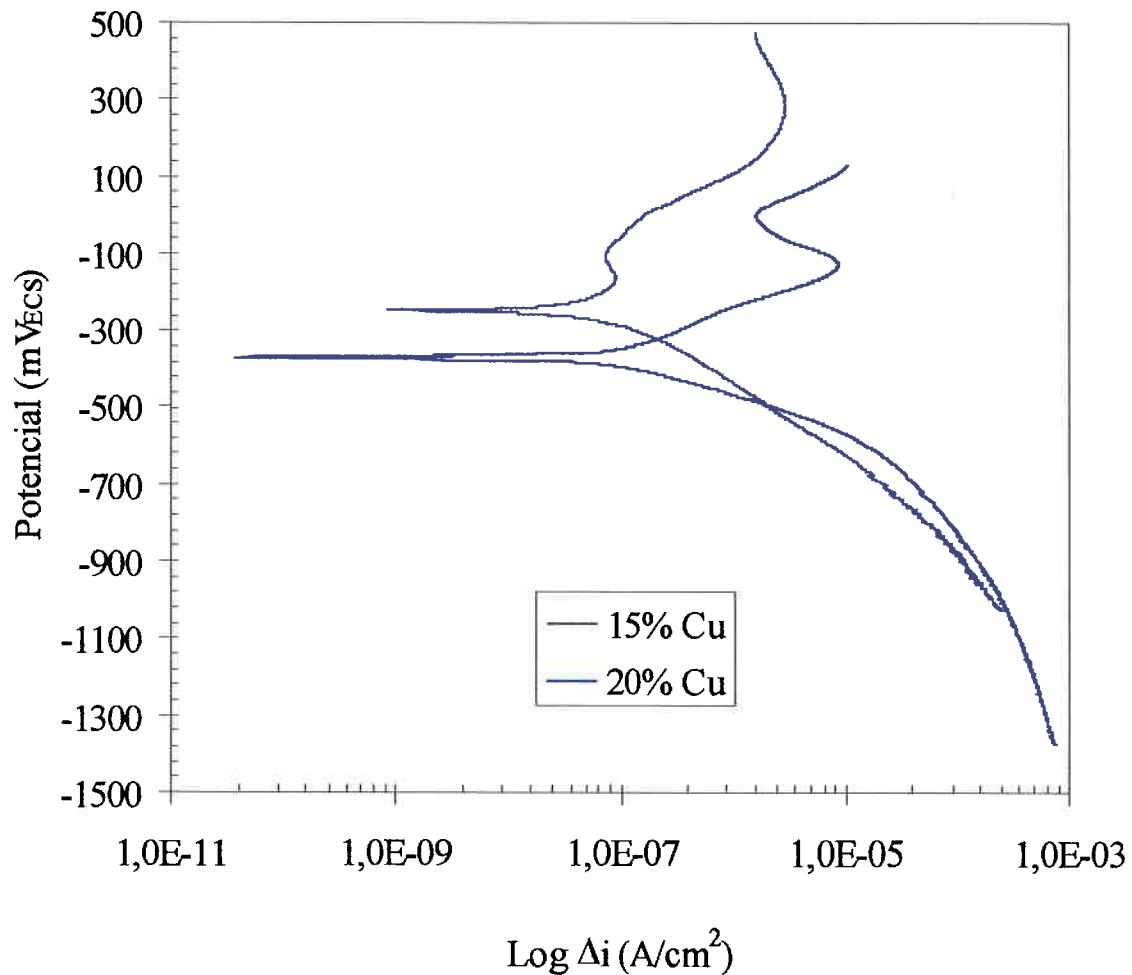


Figura 24 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado adições de 15% e 20% de cobre, realizadas em solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente.

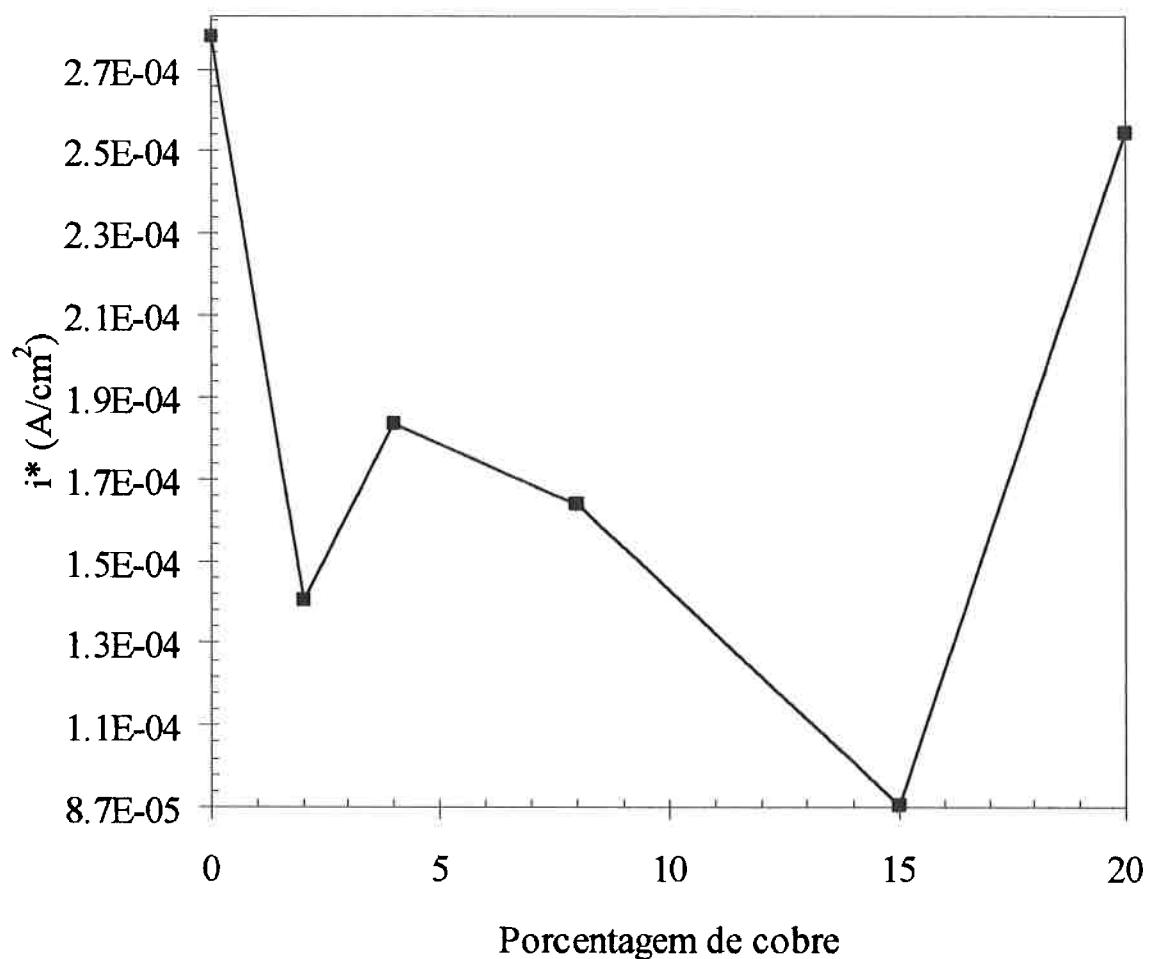


Figura 25 – Variação da densidade de corrente de corrosão (i^) para amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado sem cobre e com adições de 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre, calculadas a partir dos dados das curvas de polarização potenciodinâmica através do método de extração da reta de Tafel.*

4.4 Caracterização Microestrutural

As figuras 26 a 30 mostram a distribuição de cobre no aço. Pode-se verificar que para teores de até 8% de Cu (figuras 26, 27 e 28), este encontra-se uniformemente distribuído na matriz e em solução sólida. Para teores de 15% de Cu (figura 29), observa-se cobre concentrado em algumas regiões embora a maioria deste ainda esteja bem distribuído. Nas amostras com 15% de Cu , este foi observado precipitado preferencialmente nos contornos de grão, o que resultaria em uma intensificação da corrosão nestas regiões, devido principalmente à formação de células galvânicas.

Para o aço com 20% de Cu (figura 30), nota-se um enriquecimento e precipitação do cobre em várias regiões da amostra . A região de precipitação de cobre ocupando uma porcentagem significativa da área exposta.

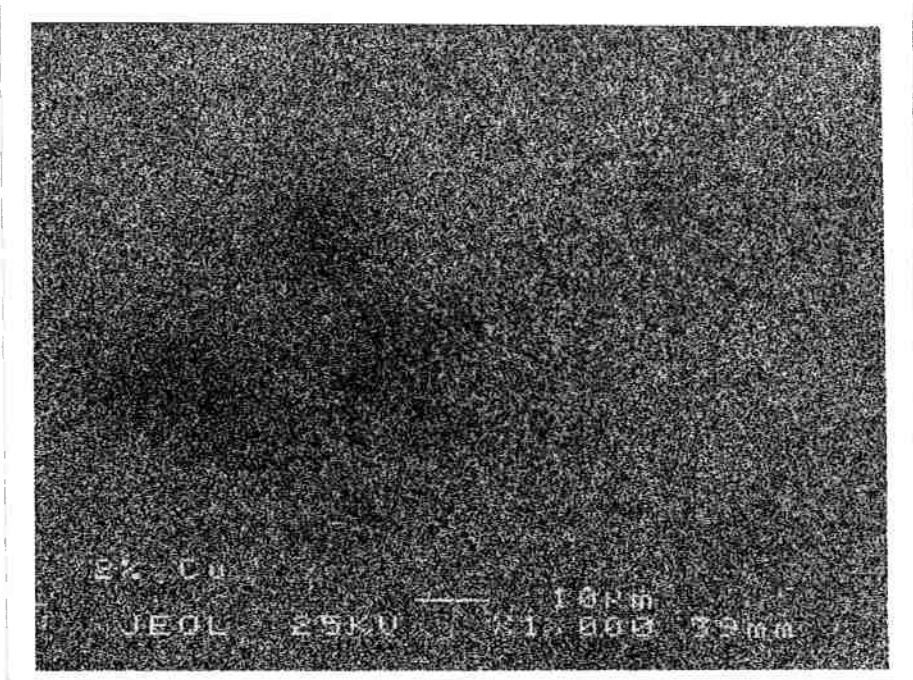


Figura 26 – Foto de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 2% de cobre, obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostra a distribuição de cobre na matriz.

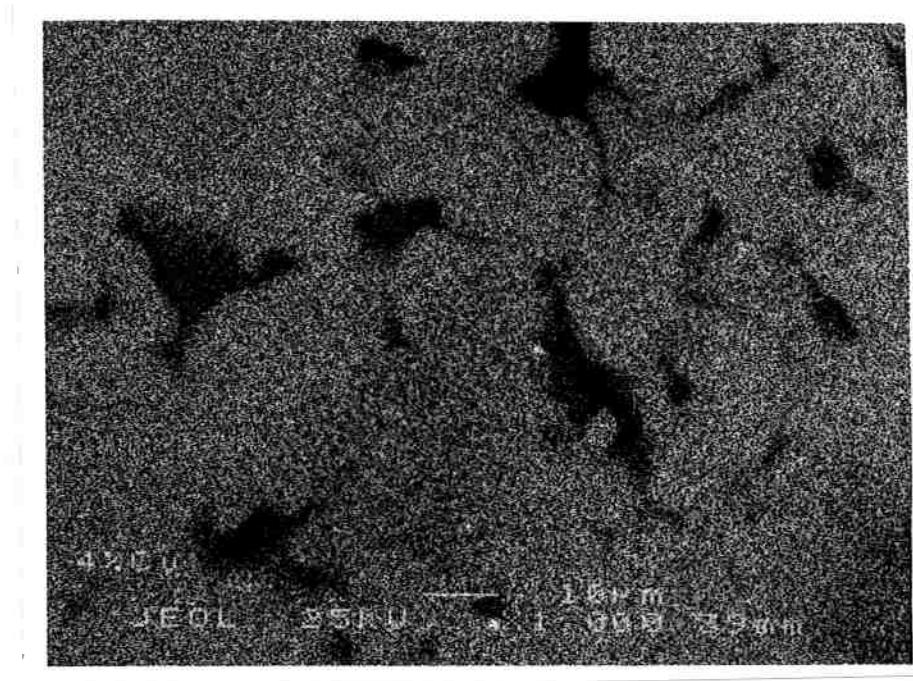


Figura 27 – Foto de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 4% de cobre, obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostra a distribuição de cobre na matriz.

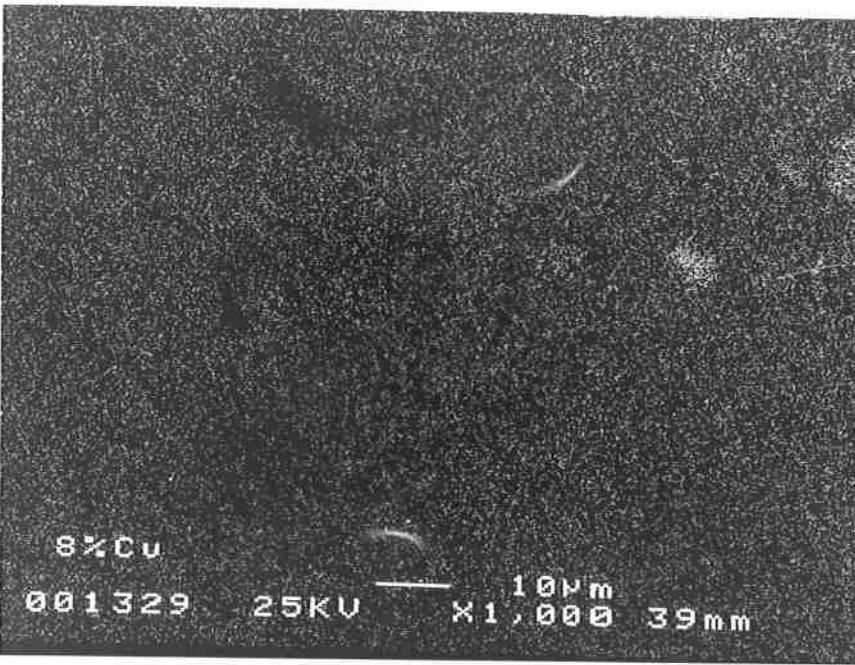


Figura 28 – Foto de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 8% de cobre, obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostra a distribuição de cobre na matriz.

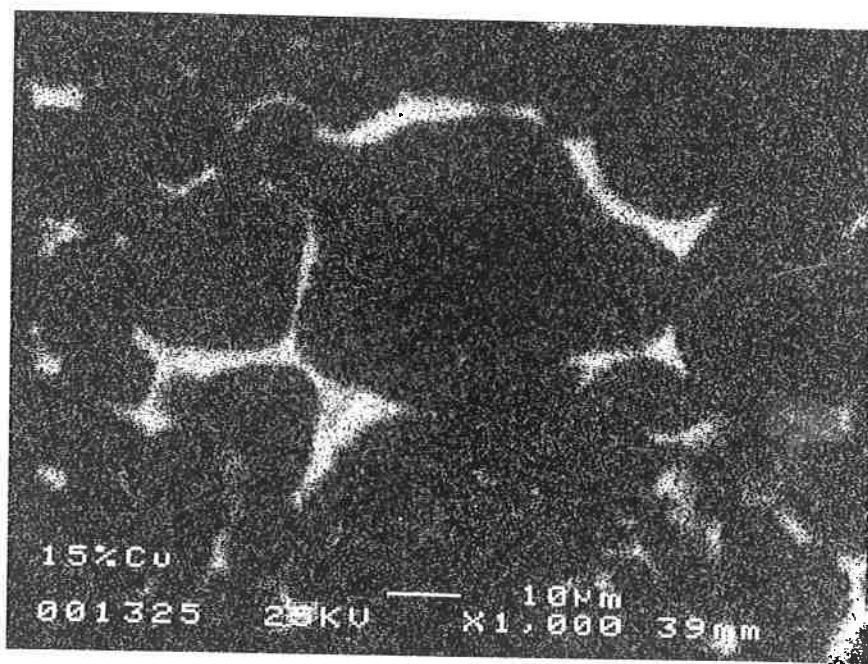


Figura 29 – Foto de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 15% de cobre, obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostra a distribuição de cobre na matriz.

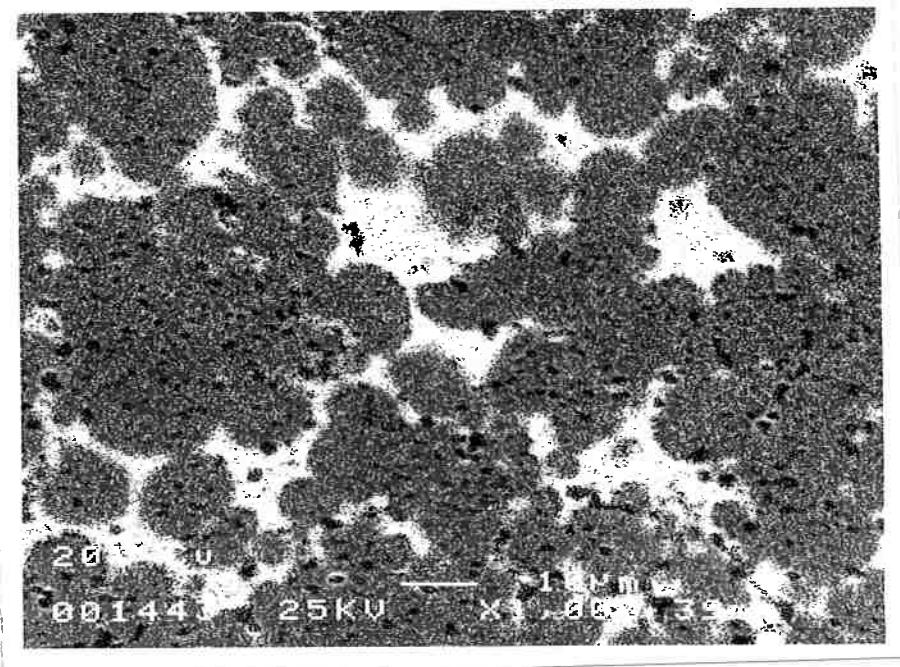


Figura 30 – Foto de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L sinterizado com 20% de cobre, obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostra a distribuição de cobre na matriz.

4.5 Porosimetria de Mercúrio

A figura 31 mostra a fração de porosidade interconectada das amostras do aço inoxidável AISI 316L sinterizado com adições de 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre e também a fração de porosidade da amostra do mesmo aço sem adição de cobre.

Podemos observar que a adição de 2% de cobre diminui a porosidade da amostra do aço sinterizado. A adição de 4% de cobre aumenta a porosidade da amostra quando comparada com a amostra de 2% de cobre, mas a porosidade da amostra com 4% de cobre permanece abaixo da porosidade medida na amostra sem cobre.

A adição de 8% de cobre provoca uma significativa diminuição na porosidade da amostra, em relação as amostras com 2 e 4% de cobre. A partir de 8% de cobre o efeito do aumento no teor desse elemento na porosidade é pequeno, havendo uma pequena diminuição para amostras com 15% e um pequeno aumento para o teor de 20% de cobre.

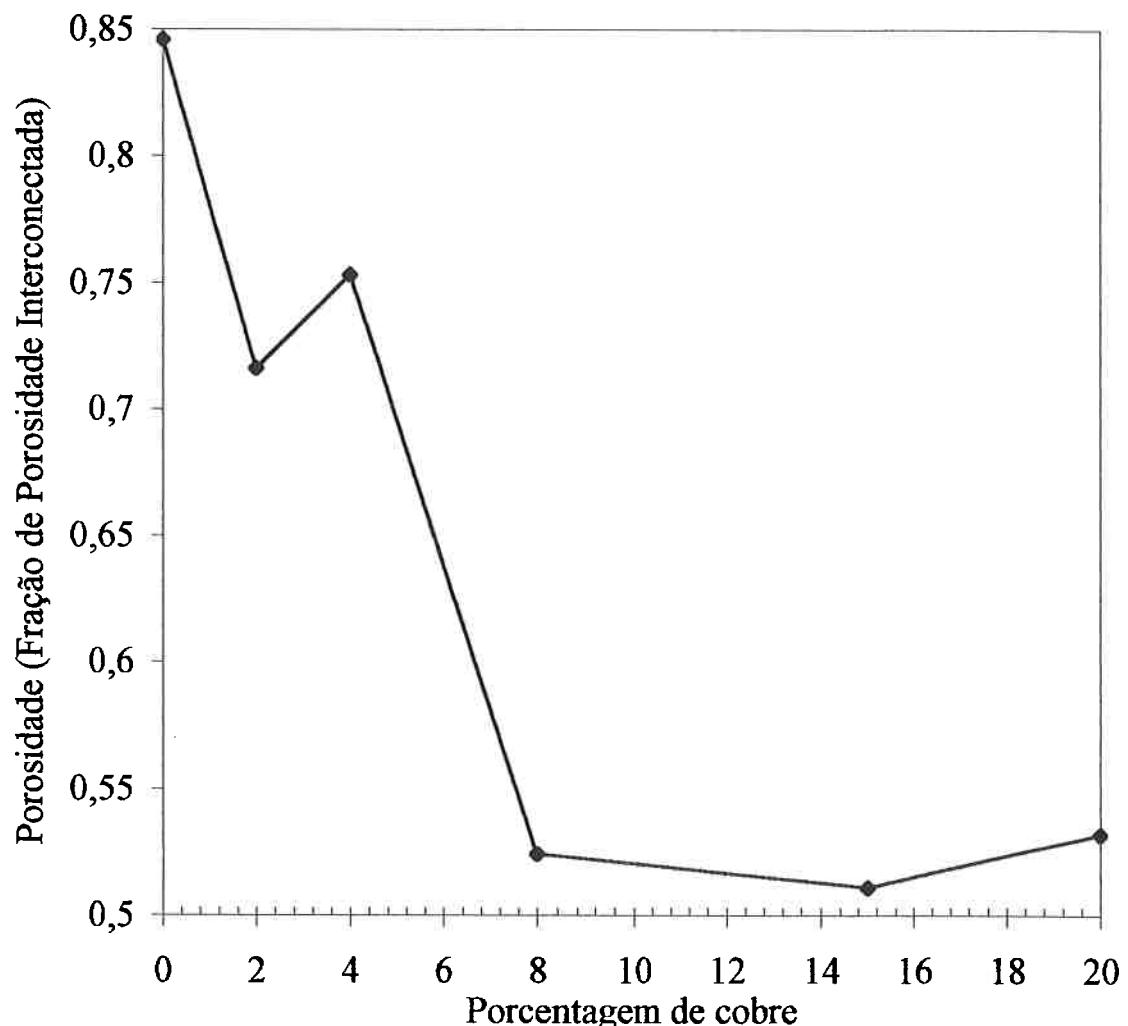


Figura 31 – Variação da fração de porosidade interconectada para amostras sem cobre e com adições de 2, 4, 8, 15 e 20% de cobre.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A figura 32 mostra uma comparação entre os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa, polarização potenciodinâmica e porosimetria de mercúrio. Analisando essa figura observamos que com a adição de 2% de cobre ocorre uma significativa diminuição na taxa de corrosão e na densidade de corrente de corrosão. Como para esse teor de cobre ocorre também uma diminuição na porosidade da amostra, pode-se dizer que provavelmente essa diminuição na taxa de corrosão e na densidade de corrente de corrosão se deve a diminuição na porosidade. Porém vimos na figura 19 que o potencial de corrosão dessa amostra é menos nobre do que o da amostra sem cobre para tempos menores que 30 horas, o que não se correlaciona muito bem com os resultados acima descritos.

Já com a adição de 4% de cobre ocorre um aumento na taxa de corrosão e na densidade de corrente de corrosão, acompanhado de um aumento na porosidade da amostra, em comparação com a amostra com 2% de cobre. Este fato permite dizer que também neste caso o aumento na taxa de corrosão e na densidade de corrente de corrosão está provavelmente relacionada ao aumento na porosidade. Isto pode estar relacionado também com o potencial de corrosão da amostra com 4% cobre, que é menos nobre do que o da amostra com 2% de cobre, como pode ser visto na figura 19

No caso das amostras com 8 e 15% de cobre os resultados obtidos são contraditórios. O ensaio de perda de massa indica que as taxas de corrosão das amostras com 8 e 15% de cobre aumentam em relação as amostras com 2

e 4% de cobre, já o ensaio de polarização potenciodinâmica indica que a densidade de corrente de corrosão da amostra com 8% de cobre diminui em relação a amostra com 4% de cobre, mas aumenta em comparação com a amostra com 2% de cobre. No caso da amostra com 15% de cobre a densidade de corrente de corrosão diminui sensivelmente em relação as amostras com 2 e 4% de cobre, o que pode estar relacionado com o potencial de corrosão notadamente mais nobre, como podemos ver na figura 19. Com relação a porosidade o ensaio de porosimetria de mercúrio indica uma diminuição na porosidade das amostras com 8 e 15% de cobre em comparação com as de 2 e 4%.

Este comportamento pode estar relacionado ao tamanho e formato dos poros que tendem a ser menores e mais finos com o aumento do teor de cobre. Este fato poderia tornar predominante a corrosão em fresta e explicaria o fato da corrosão se mostrar maior em ensaios de longa duração como o ensaio de perda de massa, pois esse tipo de corrosão possui um componente difusional que depende do tempo.

Os dados disponíveis não nos permitem explicar satisfatoriamente este comportamento, a partir desses dados podemos apenas especular que talvez exista uma mudança no mecanismo de corrosão com o passar do tempo ou que existam outros fatores que influam na corrosão, os quais provocam essas contradições nos resultados dos ensaios e puderam ser detectados.

Por fim analisando a amostra com 20% de cobre observa-se que tanto a taxa de corrosão quanto a densidade de corrente de corrosão são

significativamente superiores quando comparada com as amostras com 2, 4, 8 e 15% de cobre, apesar da porosidade dessa amostra ser inferior as amostras com 2, 4 e 8% de cobre e pouco superior a amostra com 15% de cobre. Este comportamento deve estar relacionado a presença de grande quantidade de cobre livre em contorno de grão, o que favoreceria uma maior corrosão devido a corrosão galvânica.

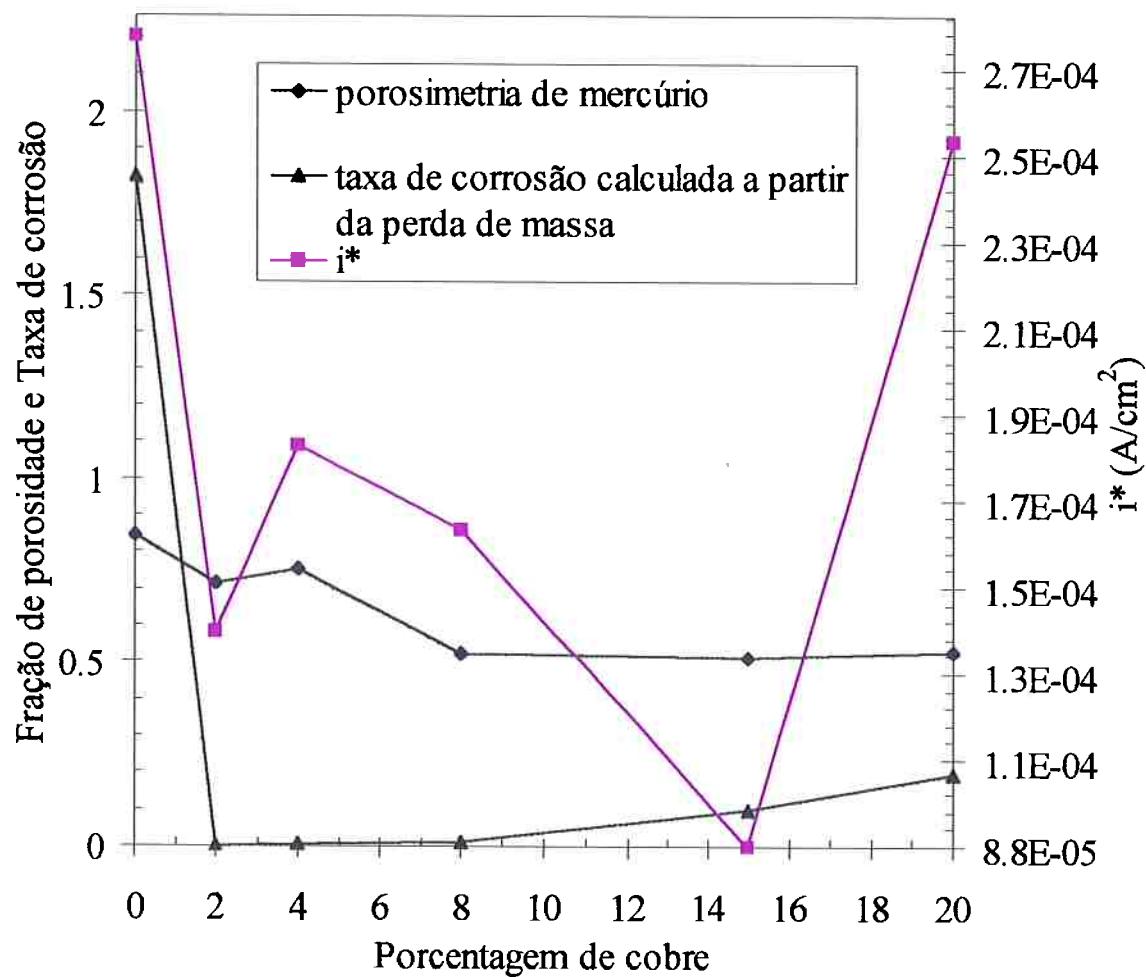


Figura 32 – Comparação entre a fração de porosidade, taxa de corrosão e i^ para amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado sem cobre e com adições de cobre de 2, 4, 8, 15 e 20%.*

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados nos permite concluir que o cobre apresenta um efeito significativo no sentido de aumentar a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L sinterizados, quando adicionados em teores de até 4%, principalmente pela diminuição da porosidade do material. Adicionado num teor de 20% o efeito no aumento da resistência a corrosão não é tão grande, mas não deve ser desprezado.

Adições de 8 e 15% resultaram em dados contraditórios, indicando que existe a necessidade de uma mais profunda investigação destes teores de cobre. Uma sugestão para um futuro trabalho seria estudar melhor o tamanho e o formato dos poros. Também seria interessante uma investigação da superfície do material com relação a precipitação de nitretos de cromo. Outra sugestão seria aumentar os tempos de ensaio para investigar o comportamento das ligas em relação ao tempo.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Davis, J.R., ed. ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park, ASM Internacional, p., 1994.
- (2) Davis, J.R., ed. ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park, ASM Internacional, p.3, 1994.
- (3) Davis, J.R., ed. ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park, ASM Internacional, p.6, 1994.
- (4) Davis, J.R., ed. ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park, ASM Internacional, p.134, 1994.
- (5) Davis, J.R., ed. ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park, ASM Internacional, p.94, 1994.
- (6) Lei, G.; German, R.M.; Nayar, H.S.,Influence of Sintering Variables on the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel. Powder Metallurgy International. , 15, 2, p.70-76, 1983.
- (7) Nazmy, M.Y.; Karner, W.; Al-Gwaiz, A.A., Corrosion Behaviour of PM and Conventional Made 316L Stainless Steel. Journal of Metals , 30, 6, p.14-19, 1978.

- (8) Nayar, H.S.; German, R.M.; Johnson, W.R., The Effect of Sintering on the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel. *Progress in Powder Metallurgy*, 37, p.255-265, 1981
- (9) D. Itzhak e E. Aghion , An Anodic Behaviour Study of an Analogical Sintered System of Austenitic Stainless Steel in H_2SO_4 Solution. *Corrosion Science*, 24, 2, p.145-152, 1984.
- (10) D. Itzhak e D. Peled , The Effect of Cu Addition on the Corrosion Behaviour of Sintered Stainless Steel in H_2SO_4 Environment. *Corrosion Science*, 26, 1, p.49-54, 1985.
- (11) L. Fedrizzi , A. Molinari , F. Deflorian , A. Tiziani , P.L. Bonora , Corrosion Study of Industrially Sintered Copper Alloyed 316L Austenitic Stainless Steel. *British Corrosion Journal*, n.26, p.46-50,1991.
- (12) T. Raghu , S.N. Malhotra , P. Ramakrisnan ,Corrosion Behaviour of Porous Sintered Type 316L Austenitic Stainless Steel in 3% NaCl Solution. *Corrosion*, n.45, p.698-704, 1989.
- (13) P. Peled , D. Itzhak, The Effect of Copper on the Anodic Dissolution Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Acid Chloride solution *Corrosion Science*, n. 33, p.851-859, 1992.

- (14) Maahn, E.; Jensen, S.K.; Larsen, R.M.; Mathiesen, T., Factors affecting the Corrosion Resistance of Sintered Stainless Steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v.7, p.252-271, 1994.
- (15) Davis, J.R., ed. *ASM Specialty Handbook : Stainless Steel. Materials Park*, ASM Internacional, p.95-98, 1994.
- (16) Frisk, K.; Johansson, A.; Lindberg, C., Nitrogen Pick Up During Sintering of Stainless Steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v.3, p.167, 1992.
- (17) R.L. Sands , G.F. Bidmead , D.A. Diver , Corrosion Resistance of the Sintered Austenitic Stainless Steel. *Modern Developments in Powder Metallurgy* , v.2, p.73-83, 1981.
- (18) D.H. Rao and E. Klar, Corrosion Behaviour of PM Austenitic Stainless Steel. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, v.2, p.247-287, 1981.
- (19) W. Karner , M.Y. Nazmy , Awd A-Arfaz , Phase Instability and Corrosion Behaviour of AISI 316 PM Stainless Steel. *European Symposium on Powder Metallurgy : Proc. of Conf. held at Stockholm, Sweden, June 4-8*, p.212-239, 1978

- (20) D. Itzhak e S. Harush , The Effect of Sn Addition on the corrosion Behaviour of Sintered Stainless Steel in H_2SO_4 . Corrosion Science, 25, (10), p.883-888, 1985.
- (21) T. Raghu , S. N. Malhotra , P. Ramakrishnan , Corrosion Behaviour of Sintered Austenitic Stainless Steel Filters in Sulphuric Acid Solutions. British Corrosion Journal, 23, p.109-116, 1989.
- (22) F.M.F. Jones ,The Effect of Processing Variables on the Properties of Type 316L Powder Compacts. Powder Metallurgy, v.30, p.25-50, 1974.
- (23) M. A. Pao and E. Klar , On the Corrosion Resistance of PM Austenitic Stainless Steels. Proc. of the Conf. of P.M. 82, p.359-374, 1982.
- (24) Pao, M.A.; Klar, E., Corrosion Phenomena in Regular and Tin Modified P/M Stainless Steels. Progress in Powder Metallurgy, v.39, p.431, 1984.
- (25) Raghu, T.; Malhotra, S.N.; Ramakrishnan, P., Corrosion Behaviour of Sintered Stainless Steel in Sulphuric Acid and Sodium Chloride Solutions. Key Engineering Materials, v.20, p.441-455, 1988.