

# “EFEITO DO TEOR DE COBRE NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 L SINTERIZADO”<sup>(1)</sup>

Ricardo Massayuki Sakamoto<sup>(2)</sup>

Isolda Costa<sup>(3)</sup>

Maurício David Martins das Neves<sup>(4)</sup>

## Resumo

Os aços inoxidáveis austeníticos sinterizados são muito utilizados em indústrias químicas, petroquímicas e nucleares pois apresentam algumas vantagens econômicas em relação aos aços inoxidáveis fundidos. Todavia, os aços inoxidáveis sinterizados possuem menor resistência à corrosão que os fundidos, o que se deve principalmente à presença de porosidade nos primeiros. Um dos métodos empregados para melhorar a resistência à corrosão dos aços sinterizados, consiste na adição de elementos de liga, entre os quais o cobre tem sido associado com um aumento na resistência à corrosão destes aços. Entretanto, o aumento na resistência à corrosão depende do teor de cobre adicionado e da sua distribuição na liga.

Neste trabalho amostras de aço inoxidável AISI 316 L sem e com adições de cobre correspondentes à 2,4,8,15 e 20%, preparadas por processo de sinterização à 1100°C por 1 hora, foram investigadas quanto à seus comportamentos de corrosão. O comportamento de corrosão foi estudado em um meio ácido correspondente a 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, através de medidas de potencial de corrosão e medidas de perda de massa em função do tempo de exposição ao meio corrosivo. A avaliação da distribuição do cobre na liga e o efeito desta distribuição no comportamento de corrosão foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva.

Palavras Chaves: Corrosão, Aços Inoxidáveis, Cobre

---

<sup>(1)</sup> Contribuição técnica a ser apresentada no 50º Congresso Anual da ABM, São Pedro, São Paulo, SP.

<sup>(2)</sup> Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica EPUSP, Aluno de Iniciação Científica IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

<sup>(3)</sup> Engenheira Química, Doutora em Corrosão IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

<sup>(4)</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestre em Engenharia IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

## Introdução :

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante utilizados principalmente devido à sua elevada resistência à corrosão . Os aços inoxidáveis produzidos por metalurgia do pó (sinterizados) , entretanto , apresentam resistência à corrosão inferior aos aços produzidos pela metalurgia convencional , ou seja , fundidos . Alguns autores<sup>(1-3)</sup> creditam isto principalmente à presença de poros interconectados nos aços sinterizados, e portanto alta área superficial . Nestes poros , eletrólito pode se acumular formando células de concentração e portanto , causando corrosão<sup>(4-6)</sup>. Jones<sup>(7)</sup> e Pao e Klar<sup>(8)</sup> todavia relataram que a resistência à corrosão aumentaria com o aumento da porosidade . Apesar da baixa resistência à corrosão dos aços inoxidáveis produzidos por metalurgia do pó em relação aos aços inoxidáveis fundidos , os primeiros apresentam vantagens econômicas<sup>(9)</sup>, 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 químicas , petroquímicas e nucleares , e portanto o estudo do comportamento de corrosão destas ligas , com a finalidade de melhorá-la, tem recebido muita atenção<sup>(10-12)</sup> .

Várias pesquisas têm sido realizadas no sentido de se melhorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis sinterizados . Alguns destes trabalhos estudaram os parâmetros do processo de sinterização que afetam as propriedades de corrosão<sup>(13)</sup> enquanto que outros investigaram o efeito da adição de elementos de liga<sup>(4,12,14)</sup> . Foi observado que a adição de cobre até teores de 5% em peso resultou em melhora significativa na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 316 L sinterizados , e isto foi atribuído à uma compressibilidade facilitada e conseqüentemente maior densidade<sup>(15)</sup>. A adição de cobre também diminui a temperatura de sinterização, possibilitando a utilização de fornos contínuos que operam a menores temperaturas. Além disso essa 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. Apesar de alguns autores<sup>(16)</sup> relatarem que a porosidade tende a ser maior com o aumento da porcentagem de Cu , o que deveria diminuir a resistência à corrosão como já visto acima, outros pesquisadores<sup>(17)</sup> 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 . Peled e Itzhak<sup>(18)</sup> todavia sugeriram que o Cu reduz a estabilidade do filme passivo . A literatura também indica que a adição de cobre , se adicionado em quantidades suficientes para produzir cobre livre<sup>(16,19)</sup> , favorece a passivação do material. A maioria dos trabalhos investigaram o efeito da adição de elementos de liga em teores até aproximadamente 5%<sup>(4,15)</sup> . Observou-se entretanto que a adição de teores mais elevados de elementos de liga ao aço inoxidável 304L sinterizado causava uma melhoria no comportamento de corrosão<sup>(12)</sup> .

O propósito deste trabalho é o de 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 peso em meio ácido . O comportamento de corrosão foi investigado por ensaios eletroquímicos e de perda de massa.



## Procedimento Experimental

### 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 em seguida medida com o auxílio de um paquímetro, e subsequentemente as amostras foram limpas em ultra-som com acetona e secas em estufa à 150° 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 a 150° C por 2 horas, sendo finalmente pesadas em balança analítica.

A taxa de corrosão foi determinada pela perda de massa da amostra em relação ao seu massa inicial.

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

Amostras foram cortadas, polidas mecanicamente até grana 600 mesh, fixadas à fios de cobre com contato de prata e embutidas em resina à frio. Em seguida a superfície das amostras foi preparada por polimento mecânico até grana 1200 mesh. Subsequentemente as amostras foram imersas na solução de ensaio e seus potenciais medidos com relação a um eletrodo de calomelano saturado(ECS) em função do tempo de imersão.

### Caracterização microestrutural

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

### Resultados e Discussão

As figuras de 1 a 3 mostram os resultados de perda de massa para amostras de aço inoxidável AISI 316L sinterizado sem e com adições de 2,4,8,15 e 20% de cobre, após exposição à solução 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para amostras sem cobre e com 20% de cobre o tempo de ensaio foi menor, devido à obtenção tardia das amostras.

Os dados obtidos no ensaio de perda de massa, indicaram que as amostras dos aços inoxidáveis sinterizados com adições de cobre de 15 e 20%, apresentaram alta taxa de corrosão, em comparação às amostras dos aços com adições de 2 e 4% de cobre. Estes últimos aços foram os que apresentaram menor taxa de corrosão. As amostras sem adição de cobre por sua vez foram as que produziram os maiores valores de perda de massa. Isto indica que a adição de cobre afeta no sentido de melhorar a resistência à corrosão do aço AISI 316L sinterizado.

A solubilidade sólida do cobre na matriz de ferro é de aproximadamente 8%, na temperatura de sinterização. Isto explica os maiores valores de perda de massa para o aço AISI 316L com teores de cobre de superiores a 8%, em relação ao aço AISI 316L com teores de 2 e 4%. A precipitação de cobre da matriz causa a formação de células galvânicas e conseqüentemente corrosão localizada.

Pode-se observar nas figuras anteriores, que os valores de perda de massa, para amostras de um mesmo tipo de aço foram próximos, indicando a reprodutibilidade dos resultados.

As figuras de 4 a 6 mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão. Nota-se da figura 4(a) que o potencial de corrosão para o aço sem adição de cobre manteve-se estável nas primeiras 40 horas de ensaio e em valores da ordem de aproximadamente +340 mV(ECS). Para o aço com 20% de cobre(figura 6(b)) o potencial manteve-se estável em valores da ordem de +250 mV(ECS) durante as 40 horas iniciais. Isto se deve provavelmente ao enriquecimento em cobre da superfície.

A figura 4(b) mostra que para o aço com 2% de cobre o  $E_{CORR}$  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, indicando a formação de uma camada protetora sobre a superfície.

No caso do aço com teor de 4% de cobre(figura 5(a)), o potencial de corrosão inicialmente foi da ordem de -400 mV deslocando-se para valores mais ativos durante as 10 horas iniciais do ensaio. Após este período ocorreu uma mudança significativa no comportamento desse aço, com o deslocamento do potencial para valores da ordem de -50 mV, notadamente mais nobres, permanecendo nesse patamar até aproximadamente 110 horas de ensaio. Este deslocamento indica, que ocorre a formação de uma camada protetora sobre a superfície do aço.

Observa-se para a liga com 8% de cobre (figura 5(b))que o  $E_{CORR}$  inicial é da ordem de -40 mV (ECS) sofrendo uma alteração para valores mais ativos, durante as primeiras 15 horas, após o que manteve-se estável até cerca de 30 horas de ensaio. Após este tempo o potencial começa a se deslocar para potenciais mais nobres, indicando que também nesse caso ocorre formação de uma camada protetora na superfície do material.

A figura 7 indica a distribuição de cobre no aço. Pode-se verificar nesta figura que até 4% Cu, este encontra-se uniformemente distribuído na matriz e em solução sólida. Para teores de 8% de Cu (figura 7(c)), observa-se cobre concentrado em algumas regiões embora a maioria deste esteja bem distribuído. Nas amostras com teor de 15% o cobre foi observado precipitado preferencialmente nos contornos de grão (figura 7(d)), o que resulta em uma intensificação da corrosão nestas regiões, devido principalmente à formação de células galvânicas.

Para o aço com 20% de Cu (figura 7(e)), nota-se um enriquecimento e precipitação do cobre em várias regiões da amostra. A região de precipitação de cobre correspondente a porcentagem significativa da área exposta.

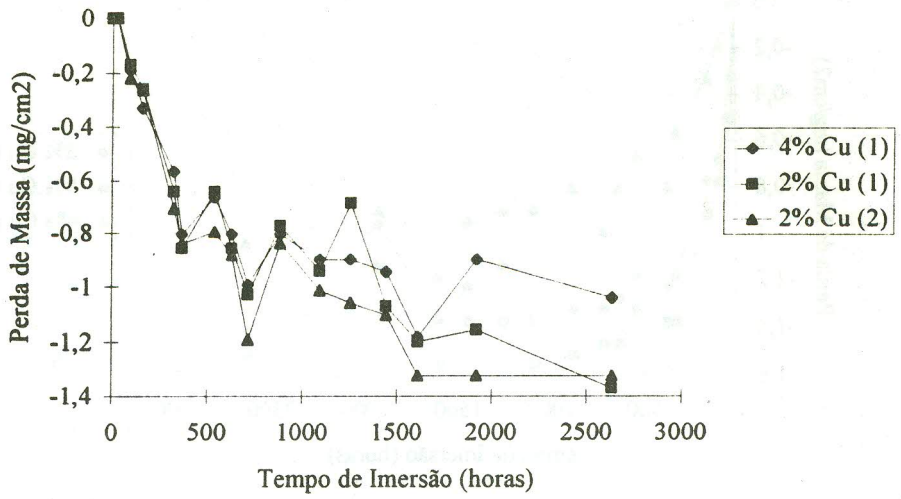
## Conclusões

- (1) Os aços com 2 e 4% de cobre apresentaram os melhores comportamentos de resistência à corrosão. O cobre encontra-se homogeneamente distribuído na liga para estes dois tipos de aço.
- (2) O aço com 8% de cobre apresentou resistência à corrosão ligeiramente inferior ao aço com teores inferiores (2 e 4% Cu). Observou-se a precipitação de cobre em algumas regiões da superfície, embora este se apresentasse bem distribuído nas demais regiões da amostra.
- (3) Os aços com teores de 15 e 20% de cobre apresentaram características inferiores de resistência à corrosão. A resistência à corrosão inferior destes aços foi provavelmente associada à precipitação de cobre sobre áreas significativas da amostra e a conseqüente formação de células galvânicas.

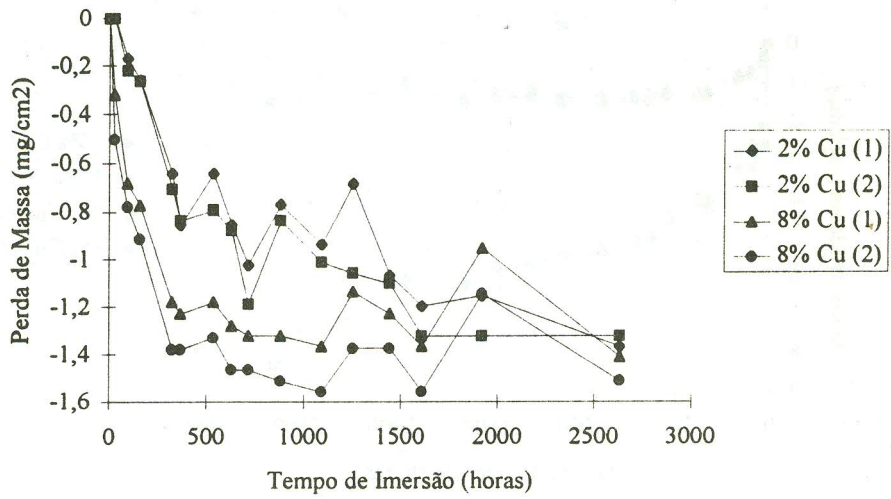


## BIBLIOGRAFIA :

- (1) R.L. Sands , G.F. Bidmead , D.A. Diver , in *Modern Developments in Powder Metallurgy* , vol. 2 , ed. H.H. Hausner (New York , N.Y. ; Plenum Press , 1981)
- (2) D.H. Rao and E. Klar , *ibid* , vol.2 , p.247
- (3) W. Karner , M.Y. Nazmy , Awd A-Arfaz , in *European Symposium on Powder Metallurgy* , Proc. of Conf. held at Stockholm , Sweden , June 4-8 , p.212 , 1978
- (4) D. Itzhak e S. Harush , *Corros. Sci.* , 25 , (10) , 883 , (1985)
- (5) D. Itzhak e E. Aghion , *Corros. Sci.* , 24 (1984) p.145
- (6) T. Raghu , S. N. Malhotra , P. Ramakrishnan , *Br. Corr. J.* , 23 (1989) p.109
- (7) F.M.F. Jones , *Progress in Powder Metallurgy* , vol.30 , ed. H.H. Hausner (Princeton , New Jersey : Metal Powder Industries Federation , 1974) , p.25
- (8) M. A. Pao and E. Klar , *Proc. of the Conf. of P.M. 82* ( Florence , Italy ; Associazione Italiana di Metallurgia , 1982) , p.359
- (9) G. Lei , R.M. German e H.S. Nayar , *Powder Metallurgy Int.* , 15 , (2) , 7 , (1983)
- (10) M.Y. Nazmy , W. Karner e A.A. Al-Gwaiz , *J. Metals* , 30 , (6) , 14 , (1978)
- (11) H.S. Nayar , R.M. German e W.R. Johnson , *Progress in Powder Metallurgy* , 37 , 255 , (1981)
- (12) I. Costa , R.Y. Taniguchi e M.D.M. das Neves , In *Proceedings 1994 Powder Metallurgy Conference* , Paris , France , 2101 , June 1994
- (13) D. Itzhak e E. Aghion , *Corros. Sci.* , 24 , (2) , 145 , (1984)
- (14) D. Itzhak e D. Peled , *Corros. Sci.* , 26 , (1) , 49 , (1985)
- (15) I.A. White , in *Proceedings 1981 Powder Metallurgy Conference* , Philadelphia , U.S.A. , May 1981
- (16) L. Fedrizzi , A. Molinari , F. Deflorian , A. Tiziani , P.L. Bonora , *Br. Corr. J.* , 26 (1991) , p.46
- (17) T. Raghu , S.N. Malhotra , P. Ramakrishnan , *Corrosion* , 45 (1989) p.698
- (18) P. Peled , D. Itzhak , *Corr. Sci.* 33 (1992) p.851
- (19) L. Fedrizzi , A. Molinari , F. Deflorian , L. Cighi , P.L. Bonora , *Corrosion* , 46 (1990) p.672

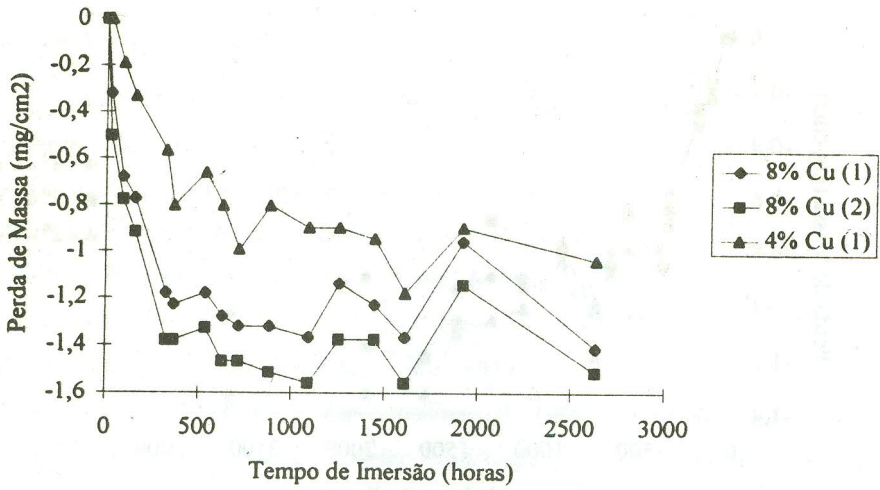


(a)

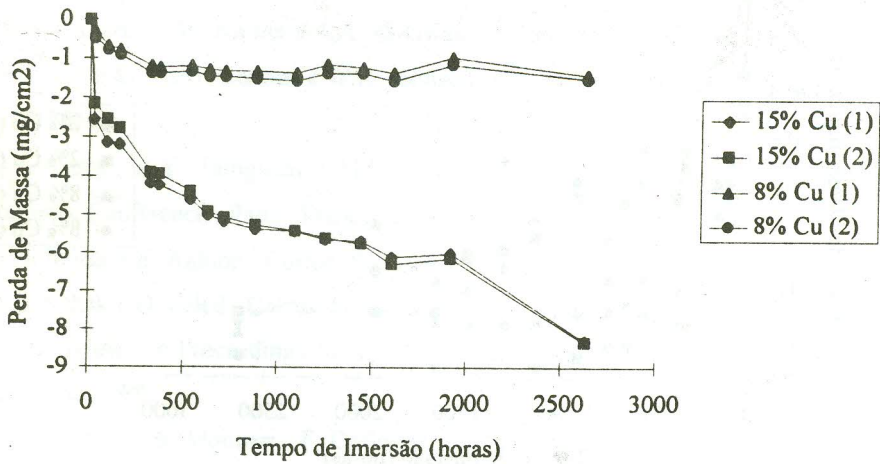


(b)

Figura 1 - Perda de massa em função do tempo de imersão para amostras com 2 e 4% de Cu (a), 2 e 8% de Cu (b)



(a)



(b)

Figura 2 - Perda de massa em função do tempo de imersão para amostras com 8 e 4% de Cu (a) e 15 e 8% de Cu (b)



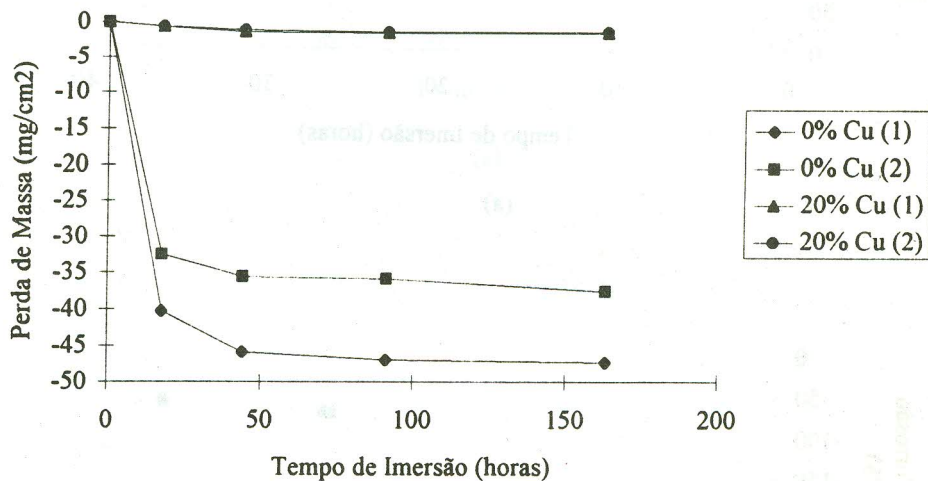
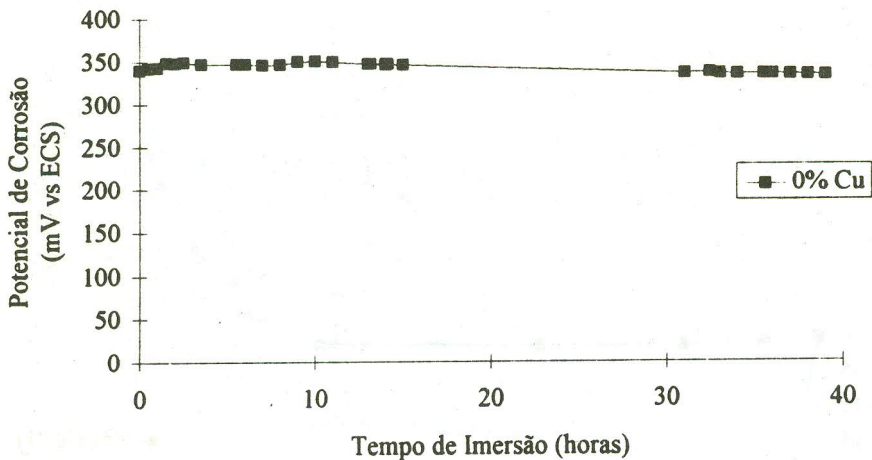
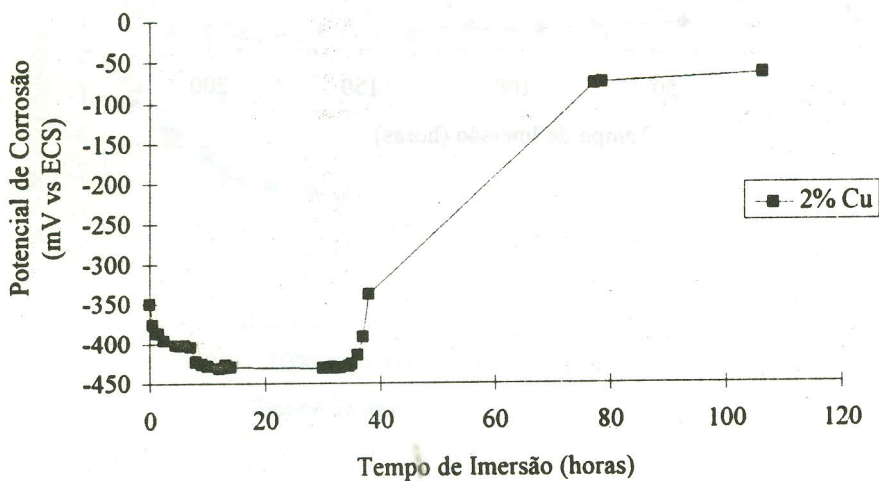


Figura 3 - Perda de massa em função do tempo de imersão para amostras sem cobre e com 20% de Cu

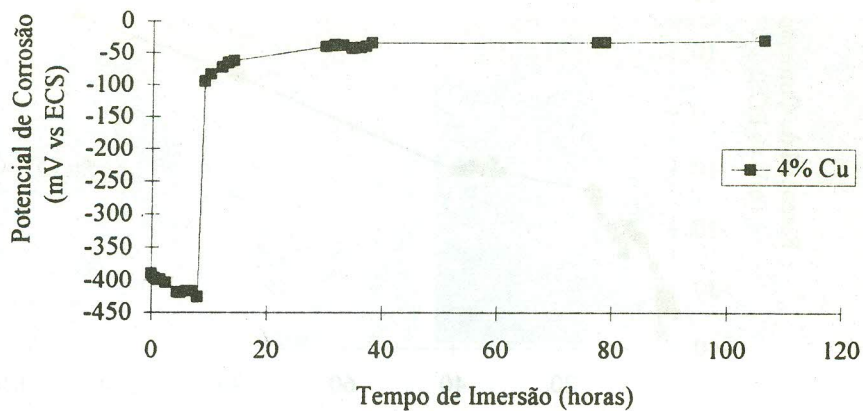


(a)

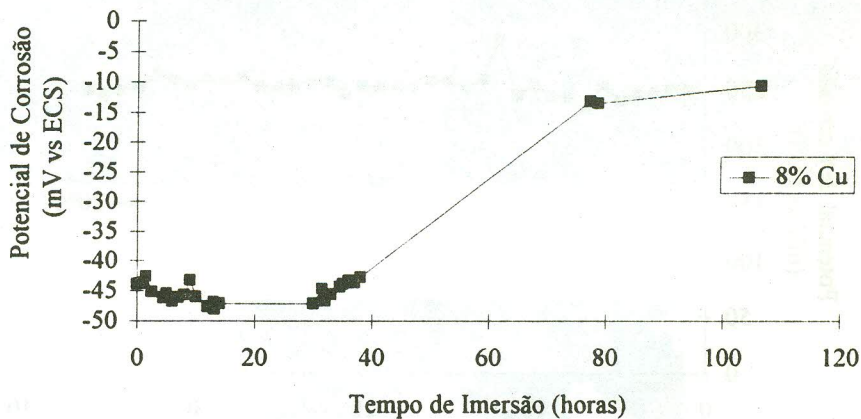


(b)

Figura 4 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostras com 0% de Cu (a) e 2% de Cu(b)



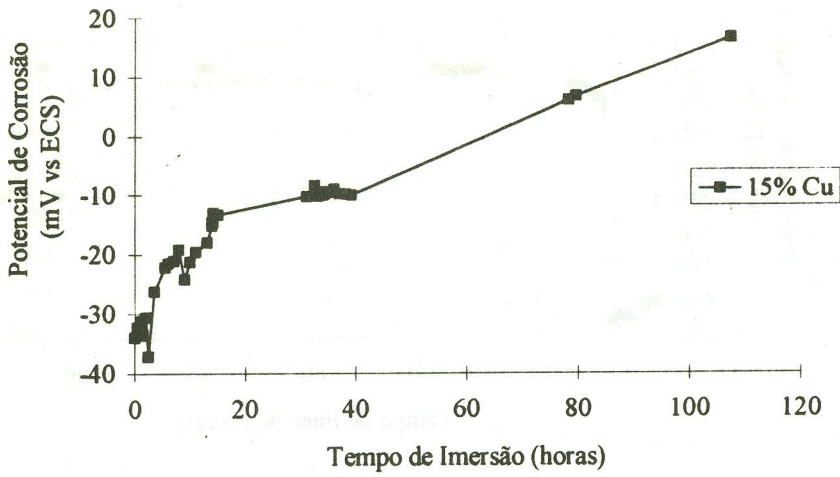
(a)



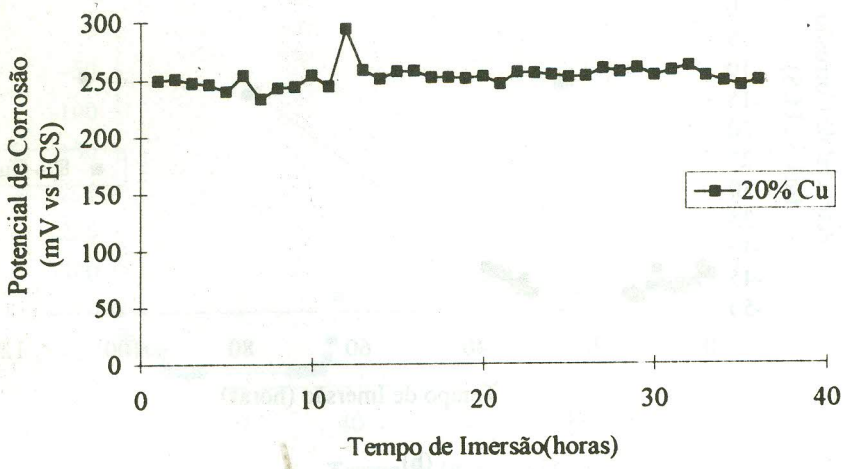
(b)

Figura 5 - Potencial de Corrosão em função do tempo de imersão para amostras com 4% de Cu (a) e 8% de Cu (b)





(a)



(b)

Figura 6 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão para amostra com 15% de Cu (a) e 20% de Cu (b)

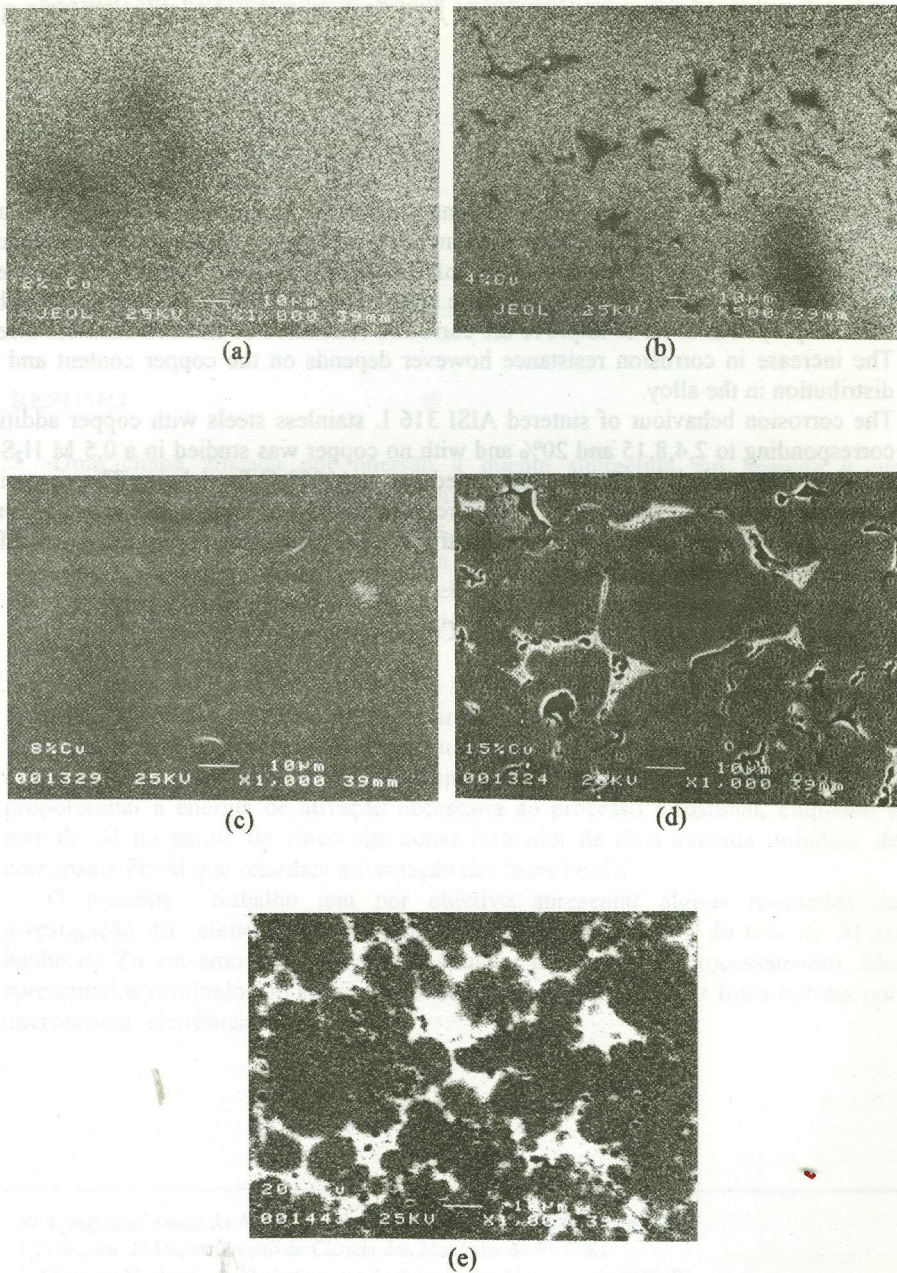


Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV das amostras com 2, 4, 8, 15, 20% de Cu



# THE EFFECT OF COPPER CONTENT ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF SINTERED AISI 316 L STAINLESS STEELS

## Abstract

Sintered austenitic stainless steels are much used for chemical, petrochemical and nuclear applications because of their economical advantages. The corrosion resistance of sintered stainless steels is however inferior to that of cast steels. This has been related to the presence of porosity in the sintered steels. The addition of copper has been employed in order to improve the corrosion resistance of sintered stainless steels. The increase in corrosion resistance however depends on the copper content and its distribution in the alloy.

The corrosion behaviour of sintered AISI 316 L stainless steels with copper addition corresponding to 2,4,8,15 and 20% and with no copper was studied in a 0,5 M  $H_2SO_4$  solution. The sintering process was carried out at 1100° C for 1 hour. The corrosion characteristics were evaluated by open circuit potential and weight loss measurements as function of exposure time. Copper distribution was investigated by SEM and EDS analysis.

Key-Words : Corrosion, Stainless Steels, Copper