



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO DE FILTROS  
DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 SINTERIZADOS

LUZINETE PEREIRA BARBOSA

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:  
Dra. Isolda Costa

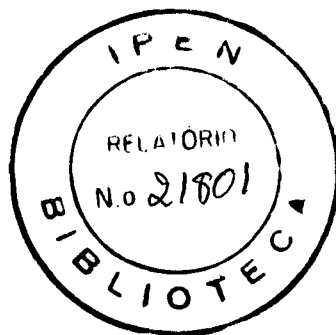
São Paulo  
1999

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**LUZINETE PEREIRA BARBOSA**

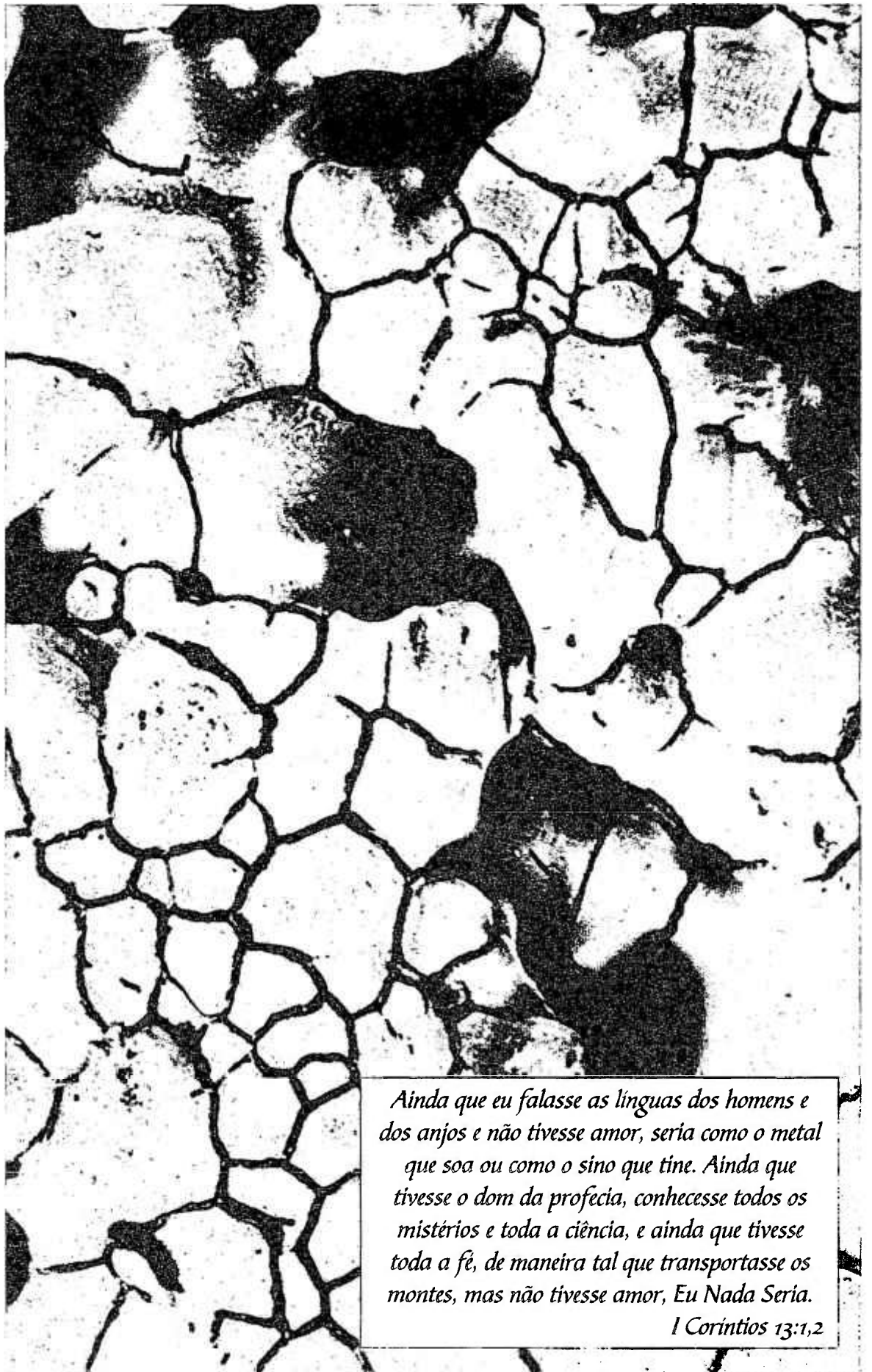
**CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO DE  
FILTROS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 SINTERIZADOS**



**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador: Dra. Isolda Costa**

**São Paulo  
1999**



*Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. Ainda que tivesse o dom da profecia, conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, mas não tivesse amor, Eu Nada Seria.*

*I Coríntios 13:1,2*

**À minha mãe**

**Ao meu pai (in memorium)**

**Ao meu marido, José Luiz, ao**

**meu filho, Anderson Luiz, e à minha neta, Caroline.**

## **AGRADECIMENTOS**

À Dra. Isolda Costa, pela orientação, apoio e confiança durante a execução deste trabalho.

Ao Dr Francisco Ambrozio Filho, pela orientação no início deste trabalho, e pela co-orientação ao final do mesmo.

Ao amigo de todas as horas, Olandir Vercino Correa, pelo apoio, pelo companheirismo, por sua ajuda sempre bem humorada, por estar sempre de bem com a vida, alegrando dias de profunda tristeza e desanimo por que passei até o final desta longa jornada.

Aos amigos, Pedro Henrique Lopes Garcia e Clarice Terui Kunioshi, pela amizade e carinho com que me receberam no grupo de corrosão, e pela constante troca de informações durante a execução deste trabalho.

Ao grupo de corrosão, Suzana, Marcos, Mara, Sérgio, Eliana, Judite e Heryck, pela união disposição e amizade.

Ao Durval de Jesus Romão e Elcio de Camargo pelo processamento das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Dr. Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima, pelas sugestões, incentivo e revisão deste trabalho.

Ao Dr. Jesualdo Luiz Rossi, pela acessoria nos assuntos de informática, da qual não tenho nenhuma intimidade.

Ao amigo, Lúcio Salgado, que com paciência e amizade me ensinou muito sobre metalurgia do pó.

Ao amigo e irmão, Dr. Anacleto Martim de Figueredo, que mesmo à distância, sempre esteve presente, me apoiando e lembrando sempre que este trabalho seria mais uma etapa a ser vencida.

Ao Dr. Rubens Nunes de Farias Jr., que com sua perspicácia e bom humor, não me deixou esmorecer um só instante.

À Dra. Mitiko Saiki, pelas análises por ativação por neutrons.

Aos pesquisadores e técnicos do Departamento de Caracterização do IPEN, em especial à Vera Lúcia Salvador, ao Luís Gallego Martinez, à Marilene Morelli Serna, ao Celso Vieira de Moraes e à Elizabeth Dantas, pelas análises realizadas.

Aos amigos Edval Gonçalves de Araújo, Pedro Carlos R. Nunes e Sarita Montagna do Laboratório de Materiais do CTMSP.

Ao Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da Engenharia Elétrica da USP.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro e Sídney José Buso pela enorme ajuda na edição das micrografias.

Ao meu marido e companheiro, José Luiz, pelo incentivo, pelo carinho e principalmente pela paciência com que me acompanhou no transcórrer deste trabalho. Sem seu apoio esta caminhada seria muito mais difícil.

À minha mãe, Dona Maria, que nunca me faltou em momento algum da minha vida, e fez de mim o que sou, e ao meu pai que infelizmente não pode me acompanhar até aqui.

Ao meu filho, Anderson Luiz, por trazer alegria a todos os meus dias.

A minha neta, Caroline, que me transformou na avó mais coruja que já se viu, e à Renata, que sem ela esta alegria não seria possível.

À minha irmã, Ingrid, por me apoiar em todas as horas.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/SP, e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar este trabalho em seus laboratórios.

E a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

## Resumo

Filtros de aço inoxidável, produzidos através da técnica de metalurgia do pó, encontram várias aplicações nas indústrias química, petroquímica, mecânica, alimentícia, nuclear e médica. A principal restrição ao uso de materiais sinterizados, quando comparados aos similares obtidos por metalurgia convencional, consiste em sua menor resistência à corrosão. O comportamento de corrosão deste tipo de material é afetado simultaneamente por vários parâmetros de fabricação, tais como pressão de compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização.

Este trabalho apresenta um estudo do comportamento quanto à corrosão, de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. O comportamento de corrosão foi investigado usando-se ensaios gravimétricos e eletroquímicos. Para os ensaios eletroquímicos, os eletrodos foram preparados por embutimento à vácuo, estes utilizados em célula eletroquímica, e outros, sem embutimento, montados em “flat cell”. O procedimento usado em “flat cell” permite que o material seja analisado de maneira que a superfície interna dos poros esteja exposta ao meio.

Os efeitos sobre o comportamento de corrosão de duas variáveis de processamento foram investigadas: tamanho de partícula do pó de partida, (210-105  $\mu\text{m}$  e 74-44  $\mu\text{m}$ ), e a pressão de compactação, que variou de 100 a 400 MPa. As influências da aeração da solução, do tempo de imersão, e da exposição da área interna dos poros, foram também estudadas.

Os filtros produzidos continham quantidades significativas de precipitados nos contornos de grão, os quais afetaram acentuadamente o comportamento de corrosão. Os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos para os filtros produzidos com pó de granulometria (210-105)  $\mu\text{m}$ , resultados estes obtidos por ensaios gravimétricos. As amostras ensaiadas em solução aerada, mostraram um efeito positivo da presença de oxigênio, verificando-se menores densidades de corrente, em relação à solução desaerada.

O aumento do tempo de imersão de 1 hora para 190 horas, resultou em aumento na densidade de corrente de dissolução e promoveu uma aproximação nas curvas de polarização, para todas as pressões de compactação utilizadas. O aumento no tempo de imersão causou também o aparecimento de vários picos nas curvas de polarização, que podem estar relacionados com o enriquecimento de fases menos ativas em relação à matriz, tais como carbonetos ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) ou nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). As densidades de corrente, correspondentes as amostras ensaiadas em “flat cell”, foram bem superiores às das amostras embutidas em resina, provavelmente devido à maior área em contato com o meio das amostras sem embutimento.

# CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO DE FILTROS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 SINTERIZADOS

LUZINETE PEREIRA BARBOSA

## Resumo

Filtros de aço inoxidável, produzidos através da técnica de metalurgia do pó, encontram várias aplicações nas indústrias química, petroquímica, mecânica, alimentícia, nuclear e médica. A principal restrição ao uso de materiais sinterizados, quando comparados aos similares obtidos por metalurgia convencional, consiste em sua menor resistência à corrosão. O comportamento de corrosão deste tipo de material é afetado simultaneamente por vários parâmetros de fabricação, tais como pressão de compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização.

Este trabalho apresenta um estudo do comportamento quanto à corrosão, de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados, em meio de  $H_2SO_4$  0,5 M. O comportamento de corrosão foi investigado usando-se ensaios gravimétricos e eletroquímicos. Para os ensaios eletroquímicos, os eletrodos foram preparados por embutimento à vácuo, estes utilizados em célula eletroquímica, e outros, sem embutimento, montados em "flat cell". O procedimento usado em "flat cell" permite que o material seja analisado de maneira que a superfície interna dos poros esteja exposta ao meio.

Os efeitos sobre o comportamento de corrosão de duas variáveis de processamento foram investigadas: tamanho de partícula do pó de partida, (210-105  $\mu m$  e 74-44  $\mu m$ ), e a pressão de compactação, que variou de 100 a 400 MPa. As influências da aeração da solução, do tempo de imersão, e da exposição da área interna dos poros, foram também estudadas.

Os filtros produzidos continham quantidades significativas de precipitados nos contornos de grão, os quais afetaram acentuadamente o comportamento de corrosão. Os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos para os filtros produzidos com pó de granulometria (210-105)  $\mu m$ , resultados estes obtidos por ensaios gravimétricos. As amostras ensaiadas em solução aerada, mostraram um efeito positivo da presença de oxigênio, verificando-se menores densidades de corrente, em relação à solução desaerada.

O aumento do tempo de imersão de 1 hora para 190 horas, resultou em aumento na densidade de corrente de dissolução e promoveu uma aproximação nas curvas de polarização, para todas as pressões de compactação utilizadas. O aumento no tempo de imersão causou também o aparecimento de vários picos nas curvas de polarização, que podem estar relacionados com o enriquecimento de fases menos ativas em relação à matriz, tais como carbonetos ( $M_{23}C_6$ ) ou nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ). As densidades de corrente, correspondentes as amostras ensaiadas em "flat cell", foram bem superiores às das amostras embutidas em resina, provavelmente devido à maior área em contato com o meio das amostras sem embutimento.

## Abstract

Stainless steel filters fabricated by powder metallurgy techniques have a number of applications in the chemical, petrochemical, mechanical, nuclear, medical and food industries. The main restriction to the use of sintered materials stems from their corrosion resistance, which is lower than that of equivalent materials made by conventional metallurgical techniques. In addition, the corrosion behavior of this material is affected by its fabrication characteristics, and is dependent on processing parameters such as compaction pressure and sintering temperature, time and atmosphere.

This work addresses the corrosion behavior of sintered filters of stainless steel AISI 316L in aqueous solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. The corrosion behavior was investigated using both gravimetric and electrochemical tests. Vacuum-mounted electrodes were used in electrochemical cells and unmounted electrodes in flat cells. The experimental procedure used in the flat cells allows the pore surfaces to be exposed to the corroding medium.

The effects on the corrosion behavior of two processing variables were investigated: the particle size range of the starting powders (210-105  $\mu\text{m}$  and 74-44 $\mu\text{m}$ ) and the compaction pressure, which was varied from 100 to 400 MPa. The corrosion dependence on solution aeration, immersion time and immersion time and exposure of the internal surface of pores, was also investigated.

The fabricated filters contained significant amounts of precipitates at grain boundary, which markedly affected the corrosion behavior. The results of gravimetric tests showed that filters fabricated from powders with particles in the range of (210-105)  $\mu\text{m}$  had better corrosion resistance than filters produced with the finer powder. Tests in aerated solutions yielded lower current densities, showing a positive effect of the presence of oxygen.

Increasing the immersion time from 1 h to 190 h caused an increase of dissolution current density. Also the polarization curves of filters fabricated with the coarser powder with various compaction pressure tended to merge as the immersion time increased. The appearance of several peaks on the polarization curves was associated with the presence of less active phases relative to the matrix, such as carbides ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) or nitrides ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). The current densities of samples tested in flat cells were higher than those of the resin mounted samples. This behavior was probable caused by the larger contact area between the sample and the corroding medium for the unmounted samples.

# CORROSION CHARACTERIZATION OF AISI 316 SINTERED FILTERS

LUZINETE PEREIRA BARBOSA

## Abstract

Stainless steel filters fabricated by powder metallurgy techniques have a number of applications in the chemical, petrochemical, mechanical, nuclear, medical and food industries. The main restriction to the use of sintered materials stems from their corrosion resistance, which is lower than that of equivalent materials made by conventional metallurgical techniques. In addition, the corrosion behavior of this material is affected by its fabrication characteristics, and is dependent on processing parameters such as compaction pressure and sintering temperature, time and atmosphere.

This work addresses the corrosion behavior of sintered filters of stainless steel AISI 316L in aqueous solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. The corrosion behavior was investigated using both gravimetric and electrochemical tests. Vacuum-mounted electrodes were used in electrochemical cells and unmounted electrodes in flat cells. The experimental procedure used in the flat cells allows the pore surfaces to be exposed to the corroding medium.

The effects on the corrosion behavior of two processing variables were investigated: the particle size range of the starting powders (210-105  $\mu\text{m}$  and 74-44 $\mu\text{m}$ ) and the compaction pressure, which was varied from 100 to 400 MPa. The corrosion dependence on solution aeration, immersion time and immersion time and exposure of the internal surface of pores, was also investigated.

The fabricated filters contained significant amounts of precipitates at grain boundary, which markedly affected the corrosion behavior. The results of gravimetric tests showed that filters fabricated from powders with particles in the range of (210-105)  $\mu\text{m}$  had better corrosion resistance than filters produced with the finer powder. Tests in aerated solutions yielded lower current densities, showing a positive effect of the presence of oxygen.

Increasing the immersion time from 1 h to 190 h caused an increase of dissolution current density. Also the polarization curves of filters fabricated with the coarser powder with various compaction pressure tended to merge as the immersion time increased. The appearance of several peaks on the polarization curves was associated with the presence of less active phases relative to the matrix, such as carbides ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) or nitrides ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). The current densities of samples tested in flat cells were higher than those of the resin mounted samples. This behavior was probable caused by the larger contact area between the sample and the corroding medium for the unmounted samples.

## ÍNDICE

	página
<b>AGRADECIMENTOS</b>	
<b>RESUMO</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	v
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	vi
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO</b>	1
<b>OBJETIVO</b>	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
<b>2.1 Metalurgia do pó</b>	4
<b>2.2 Etapas de processamento</b>	6
<b>2.2.1 Atomização</b>	6
<b>2.2.2 Compactação</b>	7
<b>2.2.3 Sinterização</b>	8
<b>2.2.4 Atmosfera de sinterização</b>	10
<b>2.3 Aços inoxidáveis</b>	12
<b>2.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos</b>	12
<b>2.3.2 Sinterização de aços inoxidáveis</b>	14
<b>2.4 Corrosão de aços inoxidáveis</b>	16
<b>2.4.1 Corrosão de aços inoxidáveis sinterizados</b>	19
2.4.1.1 Efeito das condições de sinterização	19
2.4.1.2 Efeito da sinterização	22
2.4.1.3 Efeito de elementos de liga	23
2.4.1.4 Efeito da porosidade	24
2.4.1.5 Efeito da morfologia do poro	27
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	29
<b>3.1 Caracterização do pó atomizado</b>	29
<b>3.1.1 Classificação granulométrica</b>	29

<b>3.2 Preparação dos filtros</b>	29
<b>3.2.1 Compactação</b>	29
<b>3.2.2 Sinterização</b>	29
<b>3.3 Caracterização dos filtros sinterizados</b>	30
<b>3.3.1 Análise química</b>	30
<b>3.3.2 Porosidade</b>	30
<b>3.3.3 Tamanho máximo de poro</b>	31
<b>3.3.4 Porosimetria de mercúrio</b>	31
<b>3.3.5 Ensaio gravimétrico</b>	31
<b>3.3.6 Ensaio eletroquímico</b>	32
<b>3.3.7 Metalografia</b>	33
<b>3.3.8 Extração de precipitados</b>	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	34
<b>4.1 Caracterização dos pós de partida</b>	34
<b>4.2 Caracterização dos filtros sinterizados</b>	38
<b>4.3 Caracterização dos filtros quanto à corrosão</b>	45
<b>4.3.1 Medidas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão</b>	45
<b>4.3.2 Ensaio gravimétrico</b>	46
<b>4.3.3 Análise química dos elementos dissolvidos dos filtros</b>	54
<b>4.3.4 Ensaio eletroquímico</b>	57
4.3.4.1 Efeito da aeração	57
4.3.4.2 Efeito do tempo de imersão	61
4.3.4.3 Efeito da pressão de compactação	66
4.3.4.4 Efeito da área interna dos poros nas curvas de polarização	67
4.3.4.5 Considerações finais	76
4.3.4.6 Mecanismo proposto	77
<b>5. CONCLUSÕES</b>	79
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	81
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	82

## ÍNDICE DE TABELAS

	página
<b>Tabela 1 - Resultados de densidade aparente e escoabilidade do pó atomizado.</b>	36
<b>Tabela 2 - Composição química do pó como recebido, e composição nominal de um aço AISI 316 L.</b>	37
<b>Tabela 3 - Teor de carbono, oxigênio e nitrogênio, nos filtros estudados.</b>	38
<b>Tabela 4 - Densidade a verde, sinterizada e hidrostática dos filtros produzidos.</b>	45
<b>Tabela 5 - Dados obtidos para porosidade e tamanho de poros.</b>	45
<b>Tabela 6 - Fração média de área de poros, antes (<math>f_a</math>) e depois (<math>f_d</math>) do ensaio gravimétrico.</b>	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

	página
<b>Figura 1 - Esquema de uma unidade de atomização<sup>[9]</sup>.</b>	7
<b>Figura 2 - Estágios da acomodação das partículas durante a compactação<sup>[12]</sup>.</b>	8
<b>Figura 3 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização<sup>[17]</sup>.</b>	9
<b>Figura 4 - Curva redox para óxidos em equilíbrio no aço 316 L, em atmosfera de H<sub>2</sub>, em função da temperatura e da pressão parcial de água<sup>[18]</sup>.</b>	11
<b>Figura 5 - Ponto de orvalho, medido durante sinterização, em função do tempo<sup>[18]</sup>.</b>	11
<b>Figura 6 - Curva TTT para a precipitação de carboneto de cromo em aços inoxidáveis<sup>[20, 22]</sup>.</b>	13
<b>Figura 7 - Curva TTT para precipitação de nitreto de cromo em aços inoxidáveis<sup>[20]</sup>.</b>	14
<b>Figura 8 - Esquema das reações que ocorrem entre partícula de pó de aço 316 L oxidado e a atmosfera de hidrogênio<sup>[26]</sup>.</b>	15
<b>Figura 9 - Teor de nitrogênio em equilíbrio em um aço 316 L<sup>[18]</sup>.</b>	16
<b>Figura 10 - Curvas esquemáticas de polarização para ferro e cromo em meio ácido<sup>[30]</sup>.</b>	18
<b>Figura 11 - Curvas esquemáticas de polarização de um aço ao cromo e um aço inoxidável Cr-Ni em meio ácido<sup>[30]</sup>.</b>	18
<b>Figura 12 - Diagrama de equilíbrio para liga Fe 18 Cr-Ni-N a 900 °C<sup>[39]</sup>.</b>	21
<b>Figura 13 - Diagrama de equilíbrio esquemático para aço inoxidável austenítico e nitrogênio<sup>[35, 37, 38]</sup>.</b>	22
<b>Figura 14 - Início da propagação de corrosão em fresta<sup>[18, 50]</sup>.</b>	25
<b>Figura 15 - Corrosão em frestas de materiais porosos<sup>[5]</sup>.</b>	27
<b>Figura 16 - Ataque devido a formação de áreas ativa-passiva e a desintegração da estrutura do material<sup>[5]</sup>.</b>	27
<b>Figura 17 - Morfologia de poro para materiais porosos<sup>[12]</sup>.</b>	28
<b>Figura 18 - Pós utilizados na produção dos filtros:(a) (74-44) µm e (b) (210-105) µm.</b>	34
<b>Figura 19 - Detalhe da superfície das partículas: (a) (74-44) µm e (b) (210-105) µm.</b>	35

<b>Figura 20 - Filtros compactados a 300 MPa, com os pós de granulometria (a) (210-105) <math>\mu\text{m}</math> e (b) (74-44) <math>\mu\text{m}</math>.</b>	<b>38</b>
<b>Figura 21 - Comparação dos teores de carbono dos vários filtros investigados.</b>	<b>39</b>
<b>Figura 22 - Partícula na superfície do filtro preparado com pó mais fino e compactado a 300 MPa.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 23 - Espectro obtido por análise de energia dispersiva, sobre partícula mostrada na figura 22.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 24 - MEV da superfície do filtro compactado a 400 MPa, com pó de granulometria (74-44) <math>\mu\text{m}</math>, mostrando precipitados e partículas de aluminossilicatos no contorno de grão.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 25 - Espectro de energia dispersiva da partícula alongada presente no contorno de grão.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 26 - Desenvolvimento do potencial de corrosão dos filtros com o tempo de imersão em solução de <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 27 - Perda de massa dos filtros produzidos com pós de faixa granulométrica: (a) (74-44) <math>\mu\text{m}</math> e (b) (210-105) <math>\mu\text{m}</math>, nas várias pressões de compactação adotadas.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 28 - Efeito da granulometria do pó na perda de massa dos filtros estudados.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 29 - Filtros produzidos com pó de granulometria (74-44) <math>\mu\text{m}</math>, antes e após ensaio gravimétrico.</b>	<b>52</b>
<b>Figura 30 - Filtros fabricados com pó de granulometria ((210-105) <math>\mu\text{m}</math>), antes e após ensaio gravimétrico.</b>	<b>53</b>
<b>Figura 31 - Micrografia (MEV) da superfície do filtro fabricado com pó mais fino (74-44) <math>\mu\text{m}</math>, e compactado a 200 MPa, após ensaio gravimétrico, mostrando o destacamento de partículas.</b>	<b>54</b>
<b>Figura 32 - Concentração dos principais elementos de liga dos filtros produzidos com pó mais fino, durante o ensaio gravimétrico.</b>	<b>54</b>
<b>Figura 33 - Concentração dos principais elementos de liga dissolvidos dos filtros produzidos com pó mais grosso, durante o ensaio gravimétrico.</b>	<b>55</b>
<b>Figura 34 - (a) Micrografia da superfície do filtro produzido com pó mais fino e compactado a 400 MPa, após ensaio gravimétrico, mostrando corrosão intergranular. (b) Espectro da análise por energia dispersiva, no contorno de grão.</b>	<b>56</b>
<b>Figura 35 - Curvas de polarização dos filtros produzidos com pó mais grosso, após 1 hora de imersão em solução de <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 M, aerada e desaerada .</b>	<b>58</b>
<b>Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filtros produzidos com pó de granulometria (210-105) <math>\mu\text{m}</math>, após 1 hora e 190 horas de repouso na solução de ensaio.</b>	<b>62</b>

- Figura 37 - Presença de carbonetos nos contornos de grãos do filtro compactado a 400 MPa, a partir do pó de menor granulometria.** 63
- Figura 38 - Curvas de polarização dos aços AISI 316L e AISI 316, em solução  $H_2SO_4$  0,5 M.** 64
- Figura 39 - Curvas de polarização dos filtros produzidos com pó mais grosso, em  $H_2SO_4$  0,5M após (a) 1 hora de imersão e (b) 190 horas de imersão.** 65
- Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica mostrando o efeito da pressão de compactação, para os filtros produzidos com pó de maior granulometria e ensaiados em "flat cell".** 68
- Figura 41 - Teores dos principais elementos dissolvidos dos filtros durante o ensaio de polarização.** 70
- Figura 42 - Amostras dos filtros após ensaio em "flat cell".** 71
- Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmica (direção direta) dos filtros ensaiados em "flat cell" e embutidos, após 190 horas de imersão.** 73
- Figura 44 - Curvas de polarização potenciodinâmica (direção reversa) dos filtros ensaiados nas condições após embutimento e em "flat cell".** 75
- Figura 45 - Difratoograma dos precipitados extraídos do filtro fabricado com pó de maior granulometria e compactado a 300 MPa.** 76

## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Filtros de aço inoxidável, produzidos por metalurgia do pó, encontram várias aplicações nas indústrias química, petroquímica, mecânica, alimentícia, nuclear e médica. Estes filtros, eventualmente, são utilizados em meios corrosivos e a temperaturas relativamente elevadas. Conseqüentemente, uma das propriedades desejáveis de filtros de aço inoxidável, é uma elevada resistência à corrosão<sup>[1]</sup>. Outras características importantes de um filtro de aço inoxidável são: uma distribuição uniforme de porosidade, alta permeabilidade para um determinado tamanho de poro e boa capacidade de regeneração.

Filtros de aço inoxidável sinterizado podem ser utilizados para filtração de fluidos, plásticos e gases. Devido à excelente resistência ao choque térmico estes materiais podem ser utilizados a temperaturas elevadas (até 600 °C).

Nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica e nuclear, são vários os processos de filtração, inclusive de produtos corrosivos, que podem ocorrer a temperaturas elevadas. Como exemplo, tem-se, na indústria petroquímica, a utilização de filtros sinterizados para fracionamento e purificação de derivados de petróleo.

Na indústria farmacêutica, filtros de aço inoxidável são empregados na separação de cristais de antibióticos, tais como a penicilina e a estreptomicina, da solução "mãe". Na área nuclear, estes filtros são utilizados na filtração de água desmineralizada, na separação de radioisótopos e na separação e purificação de molibdênio. Neste último, é utilizada uma solução a quente de hidróxido de sódio, no processo de separação<sup>[1, 2]</sup>.

Os filtros sinterizados são muito empregados na filtração de plásticos fundidos. Este tipo de filtração é marcada pela alta viscosidade do fundido, que exige pressão diferencial elevada e nível crescente de temperatura. Os filtros sinterizados possuem uma vantagem sobre as peneiras. Nos primeiros, as partículas estão fortemente ligadas, evitando uma mudança no tamanho da porosidade, ao contrário das peneiras que podem ter um alargamento de sua malha. Sob pressão elevada, uma partícula dura pressionada contra a peneira é capaz de alargar a malha e, em alguns casos, pode provocar a formação de um buraco. Portanto, a estrutura do material sinterizado resulta em uma extraordinária eficiência de filtração<sup>[3]</sup>.

No controle da poluição, a filtração de gases é um processo que vem progredindo continuamente. Os filtros são amplamente empregados como peças de segurança, em equipamentos que trabalham com vapor e gases aquecidos, para precipitação de aerossóis e para purificação de gases corrosivos.

Além de filtração, os elementos porosos de aço inoxidável são também empregados quanto a sua permeabilidade, característica que é importante para se obter uma distribuição uniforme, de ar ou gás, sobre grandes áreas, para secagem ou umidificação de pós. Aços inoxidáveis sinterizados são empregados, também, na fluidização de pós, tais como cimento, gesso e para aeração de materiais granulados, em silos de armazenagem<sup>[3]</sup>.

Na indústria alimentícia, os aços inoxidáveis sinterizados são usados, por exemplo, como dispersantes de nitrogênio, na emulsão para fabricação de maionese. Na indústria de bebidas, são usados para introduzir dióxido de carbono na cerveja, vinho e refrigerante (gaseificação)<sup>[3]</sup>.

Elementos porosos sinterizados também são utilizados em máquinas pneumáticas, para diminuição do nível de ruído, durante o trabalho de sucção e exaustão dos equipamentos. Neste campo, esses materiais apresentam alta eficiência, por obter controle simultâneo de absorção e reflexão de ruído. Por esta característica, elementos com alta permeabilidade são usados no controle de ruídos de sistemas com alta velocidade de vazão de ar (fluxo turbulento), e também em receptores de telefones e microfones, para atenuação acústica<sup>[3]</sup>.

Na área médica, os materiais porosos são utilizados como implantes dentários, na recuperação de ossos (enxertos) e como próteses.

A aplicação mais conhecida dos elementos sinterizados porosos é na fabricação de mancais auto-lubrificantes, devido a capacidade de retenção de óleo em sua estrutura porosa<sup>[1, 3, 4]</sup>.

A principal restrição ao uso de materiais sinterizados, quando comparados aos similares obtidos por metalurgia convencional, advém de sua resistência à corrosão inferior<sup>[5]</sup>.

O comportamento de corrosão dos materiais produzidos por metalurgia do pó é afetado, simultaneamente, por vários parâmetros do processo de fabricação, tais como,

pressão de compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização e, conseqüentemente, de algumas características resultantes destes processos, tais como, porosidade total e interconectada<sup>[6]</sup>.

No caso dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados, uma alta área superficial (poros) e a presença de precipitados, tais como carboneto de cromo, nitreto de cromo, óxidos de cromo e de silício, provenientes de um ciclo de sinterização impróprio, devem causar uma redução adicional na resistência à corrosão.

O crescente aumento no uso de materiais sinterizados justifica o também crescente interesse no estudo do comportamento desses materiais, visando a uma melhoria em suas propriedades, em especial a resistência à corrosão.

### **Objetivo**

O objetivo deste trabalho foi o de investigar o comportamento quanto a corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados, em um meio ácido ( $H_2SO_4$  0,5 M), dando-se ênfase à influência de duas variáveis no processo de fabricação, a saber: a faixa granulométrica do pó de partida e a pressão de compactação.

## Capítulo 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Metalurgia do pó

A técnica de metalurgia do pó é uma das mais antigas na produção de peças metálicas e pigmentos para tintas. Cerca de 3000 a.C., os egípcios já usavam esponja de ferro para a fabricação de ferramentas. Neste antigo processo, o óxido de ferro era aquecido na presença de uma mistura de carvão vegetal e conchas moídas, sendo a combustão dessa mistura intensificada soprando-se ar com foles, o que promoveria a redução do óxido a ferro-esponja<sup>[7]</sup>.

A sinterização de metais foi abandonada por vários séculos, sendo retomada novamente na Europa, no final do século XVIII, quando então vários métodos de produção de pó de platina foram descritos<sup>[7]</sup>.

Os incas já utilizavam a metalurgia do pó, muito antes de Colombo chegar à América, em 1492. A técnica usada era baseada na cementação de um ligante de baixo ponto de fusão, técnica similar à que se utiliza, atualmente, na produção de carbeto sinterizados<sup>[7]</sup>.

A primeira aplicação comercial da metalurgia do pó ocorreu quando foi utilizado carbono, e mais tarde, ósmio, vanádio, tântalo e tungstênio, como filamentos de lâmpadas incandescentes (1878-1898). Outra área da metalurgia do pó que recebeu atenção, no início de 1900, foi a produção de mancais de metal poroso. O passo seguinte, no desenvolvimento dos metais porosos, foi a produção de filtros metálicos, também no início do século. O quadro a seguir, mostra o desenvolvimento histórico da metalurgia do pó<sup>[7]</sup>.

**Desenvolvimento histórico da metalurgia do pó<sup>[7]</sup>.**

<b>DATA</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	<b>ORIGEM</b>
3000 a. C.	Esponja de ferro para fabricação de ferramenta	Egito e Índia
1200 d. C.	Cementação de grãos de platina	América do Sul (Incas)
1781	Liga platina-arsênio	Alemanha/França
1790	Produção comercial de recipientes para produtos químicos	França
1822	Lingotamento a partir do pó de platina	França
1826	Pó de platina compactado e sinterizado a altas temperaturas	Rússia
1829	Método Wollatson para produção de platina compacta a partir de esponja de platina	Inglaterra
1830	Sinterização de vários metais compactados	Europa
1859	Processo de fusão de platina	Europa
1870	Patente para mancais feitos de metais porosos (auto lubrificantes)	Estados Unidos
1878-1900	Filamentos para lâmpadas incandescentes	Estados Unidos
1915-1930	Carboneto duro sinterizado	Alemanha
Início de 1900	Compósitos metálicos, filtros metálicos e metais porosos	Estados Unidos
Anos 20	Mancais auto lubrificantes	Estados Unidos
Anos 40	Tecnologia do pó de ferro	Europa Central
Anos 50 e 60	Metalurgia do pó de materiais forjados	Estados Unidos
1980	Solidificação rápida e “moldagem por injeção”	Estados Unidos

## 2.2 - Etapas de processamento

O processo de produção de aços inoxidáveis, via metalurgia do pó, envolve as seguintes etapas: atomização, compactação e sinterização.

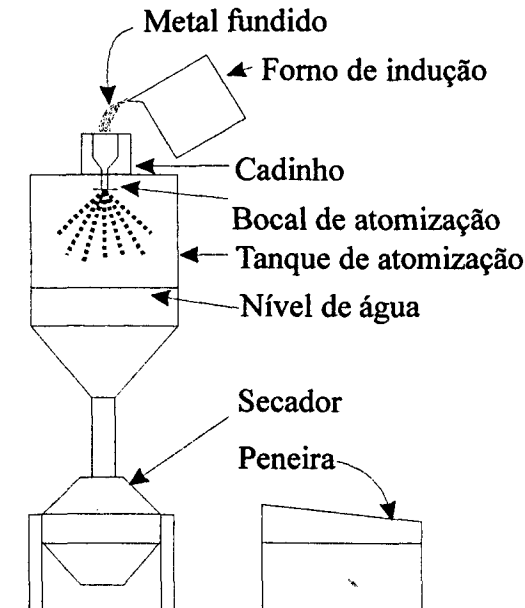
### 2.2.1 - Atomização

A técnica de atomização produz a maioria dos pós oferecidos no mercado. Teoricamente, qualquer material passível de ser fundido pode ser transformado em pó, pela desintegração do líquido. Este método é amplamente utilizado, especialmente devido à relativa facilidade de se produzir metais de alta pureza e pós pré-ligados, diretamente do metal fundido<sup>[8]</sup>.

O processo de atomização consiste em vaziar o metal líquido através de um bocal cerâmico, formando um filete contínuo que é pulverizado pela ação incidente do fluido de atomização, que pode ser água, ar ou gás. A desintegração do líquido dá origem a gotículas de metal que solidificam-se rapidamente, originando um pó com granulometria e geometria variadas. Os pós atomizados a água geralmente têm forma bastante irregular e um teor de oxigênio relativamente alto na superfície da partícula<sup>[9, 10]</sup>. A figura 1 mostra um esquema de uma unidade de atomização.

O oxigênio é encontrado no pó metálico de duas maneiras: oxigênio dissolvido no metal durante a fusão, e que fica aprisionado dentro das partículas durante a solidificação; e na forma de óxidos superficiais, que são formados durante a atomização. A maior parte do teor de oxigênio dos pós metálicos é constituída de óxidos. São encontrados, também, em pequenas quantidades, óxidos que podem advir da escória, como, por exemplo o  $\text{SiO}_2$ <sup>[11]</sup>.

A técnica de atomização na produção de pós metálicos, permite o controle da composição química, nível de oxidação, microestrutura e distribuição de fases e de microconstituintes das ligas produzidas. A qualidade do pó obtido no processo de atomização, tem forte influência no processo de fabricação de peças e nas propriedades do produto final<sup>[9, 10]</sup>. A técnica mais comum para a produção de pós metálicos é a atomização a água<sup>[12]</sup>.



**Figura 1 - Esquema de uma unidade de atomização<sup>[9]</sup>.**

### 2.2.2 - Compactação

A conformação do pó pode ser feita através de várias técnicas: conformação por vibração, compactação isostática, compactação uniaxial, colagem por barbotina ("slip casting") e conformação por gravidade (pó solto)<sup>[13]</sup>.

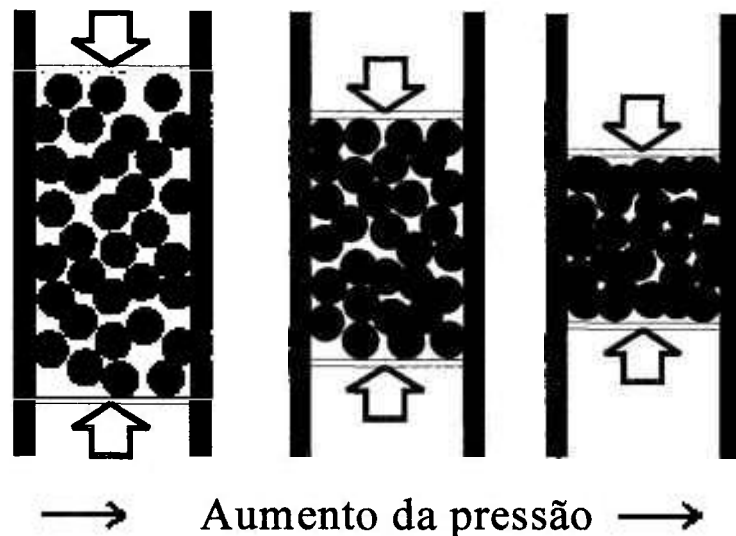
A compactação é uma das técnicas de consolidação mais empregada, e objetiva:

- (a) deixar o pó numa forma próxima da forma final desejada,
- (b) obter altas densidades,
- (c) obter nível e tipo de porosidade adequados e
- (d) permitir resistência mecânica adequada ao manuseio.

O processo de compactação envolve o re-arranjo e deformação das partículas, produzindo, desta forma, ligações entre elas<sup>[12,13]</sup>. A figura 2 mostra a acomodação das partículas durante o processo de compactação.

Para aumentar a eficiência de compactação, o pó deve passar por um processo de condicionamento. Neste processo são utilizados lubrificantes e aglomerantes. Os lubrificantes são utilizados na parede da matriz de compactação para minimizar o atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz, facilitando a ejeção do compactado<sup>[12]</sup>. Os

aglomerantes são também utilizados para melhorar as propriedades de empacotamento, e facilitar o manuseio da peça a "verde". Os aglomerantes são compostos orgânicos, formados por longas cadeias de carbono, que volatilizam a temperaturas relativamente baixas.



**Figura 2 - Estágios da acomodação das partículas durante a compactação<sup>[12]</sup>.**

Os lubrificantes e aglomerantes mais utilizados são: estearato de zinco,  $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ , de lítio,  $Li(C_{18}H_{35}O_2)$  e polietilenoglicol,  $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ <sup>[14]</sup>.

A pré-sinterização ou remoção dos aditivos é um dos passos mais importantes para se conseguir uma melhor resistência à corrosão e, muitas vezes, é a etapa mais negligenciada no processo de sinterização. A remoção incompleta dos aditivos pode resultar em um elevado teor de carbono nas peças e, conseqüentemente, pode resultar em sensibilidade das peças sinterizadas<sup>[15]</sup>.

### 2.2.3 - Sinterização

A sinterização é um processo térmico, cuja força motriz é a redução de área de superfície, pela formação de contorno de grão, crescimento de pescoço entre as partículas e, normalmente, densificação<sup>[16, 17]</sup>.

O processo de sinterização é essencial em vários campos da tecnologia de materiais, sendo que as aplicações mais importantes são na produção de materiais cerâmicos e na metalurgia do pó<sup>[17]</sup>.

Em escala microestrutural, a coesão das partículas acontece com o crescimento de pescoço nos pontos de contato entre as partículas. O processo de crescimento de pescoço, por sua vez, depende de vários mecanismos de transporte de massa, que são basicamente: difusão volumétrica, difusão superficial, difusão através do contorno de grão, fluência plástica e viscosa, evaporação e condensação, ou qualquer combinação destes mecanismos<sup>[8, 16, 17]</sup>.

O potencial termodinâmico em todos os casos é a redução da energia livre de superfície. Na consideração dos mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, deve-se considerar além dos caminhos de transporte, as possíveis fontes e sumidouros de massa<sup>[16]</sup>. A figura 3 mostra os possíveis mecanismos de transporte de massa que ocorrem durante a sinterização.

O mecanismo de difusão superficial é mais efetivo a baixas temperaturas, enquanto que a difusão volumétrica e a difusão através do contorno de grão, contribuem mais no processo de sinterização a altas temperaturas<sup>[17]</sup>.



**Figura 3 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização<sup>[17]</sup>.**

#### 2.2.4 - Atmosfera de sinterização

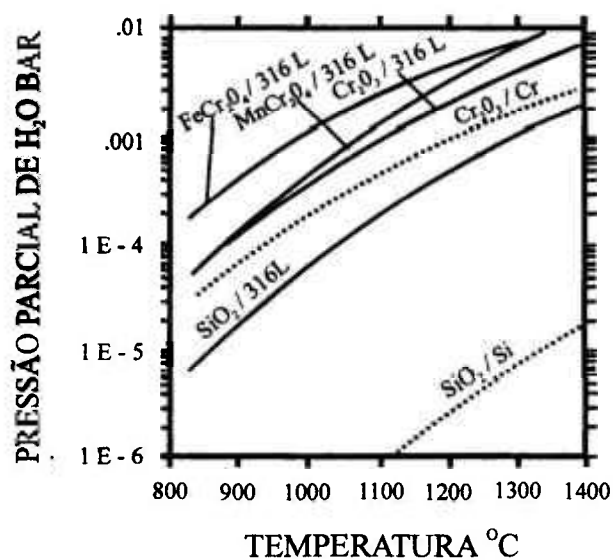
Existem várias razões para a utilização de atmosfera controlada, para a sinterização de pós metálicos. A maioria dos metais necessita de alguma forma de proteção contra oxidação durante a sinterização. Óxidos, sobre a superfície do pó, retardam ou impedem a ligação entre partículas e o desenvolvimento de propriedades adequadas ao produto final<sup>[12]</sup>. A utilização de uma atmosfera de sinterização também se mostra eficiente na remoção de lubrificantes e ligantes normalmente usados no processamento do pó. Desde que óxidos estejam presentes no material, a atmosfera redutora não somente oferece proteção contra qualquer oxidação, mas também reduz qualquer óxido existente na superfície das partículas.

Pós metálicos apresentam cerca de 1,5 % de perda, em peso, durante o ciclo de sinterização, devido à redução dos óxidos. Isto ocorre segundo a reação abaixo, em atmosfera de hidrogênio.

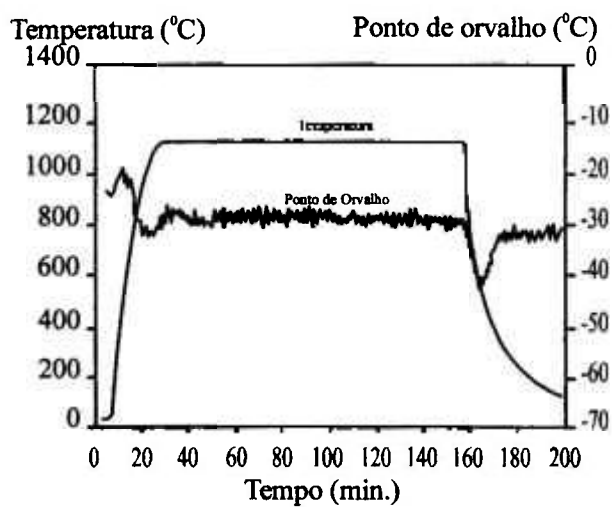


onde, M representa um metal comum<sup>[12]</sup>.

A atmosfera de hidrogênio, que é altamente redutora, promove a redução dos óxidos, além de ser benéfica para a maioria dos materiais<sup>[12]</sup>. Tipicamente, a relação de hidrogênio para vapor de água, determina o grau de redução do óxido de cromo superficial, durante a sinterização e resfriamento do aço inoxidável 316L<sup>[18]</sup>. Desta forma, o teor de água da atmosfera irá determinar a estabilidade dos óxidos, como mostra a figura 4<sup>[18]</sup>. A pressão de vapor de água, em equilíbrio com vários óxidos, é mostrada como uma função da temperatura, podendo-se notar que os óxidos são formados com maior facilidade a baixas temperaturas. Isto está de acordo com medidas do teor de água da atmosfera (ponto de orvalho) feitas durante a sinterização, como mostra a figura 5. Observa-se que a oxidação das amostras ocorre durante o resfriamento, quando o hidrogênio gasoso (ponto de orvalho -35 °C) libera água<sup>[18, 19]</sup>.



**Figura 4 - Curva redox para óxidos em equilíbrio no aço 316 L, em atmosfera de  $\text{H}_2$ , em função da temperatura e da pressão parcial de água<sup>[18]</sup>.**



**Figura 5 - Ponto de orvalho, medido durante sinterização, em função do tempo<sup>[18]</sup>.**

### 2.3- Aços inoxidáveis

A obtenção de aços inoxidáveis data do início deste século. Em 1912, a indústria Krupp em Essen, na Alemanha, deu entrada ao pedido de patente para "Fabricação de objetos que exigem alta resistência à corrosão". Esta indústria alemã foi, também, a primeira a comercializar aços inoxidáveis<sup>[20]</sup>.

A adição de cromo aos aços, que são essencialmente ligas de ferro-carbono, aumentou sua resistência à corrosão e à oxidação. Aços com teores de cromo acima de 12% (em peso) são designados, comumente, de aços inoxidáveis. A característica inoxidável deste tipo de material advém da formação de uma película aderente de óxido de cromo, sobre a superfície do metal. Nenhum material é completamente inoxidável. Portanto, muita atenção deve ser dada à seleção correta do material, para aplicação em determinados meios<sup>[21, 22]</sup>.

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em martensíticos, austeníticos, ferríticos e duplex<sup>[20]</sup>.

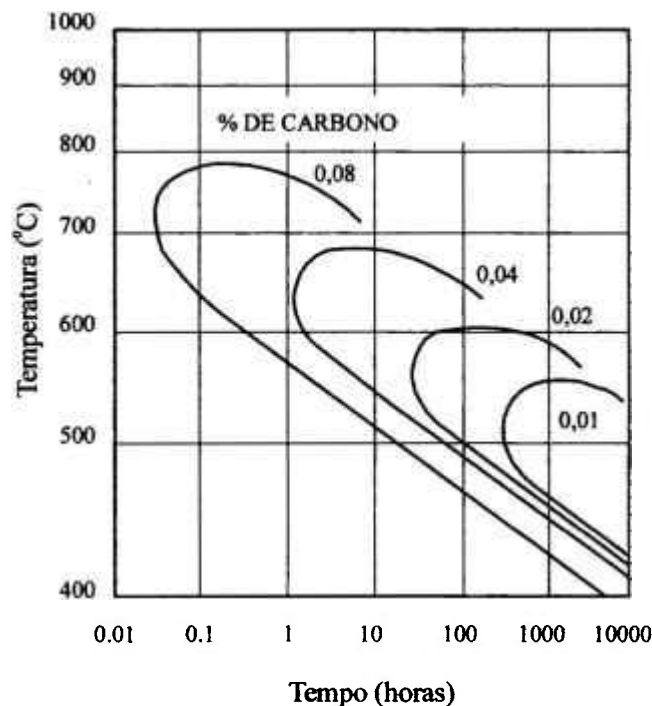
#### 2.3.1 - Aços inoxidáveis austeníticos

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços resistentes a temperaturas elevadas e à corrosão, com matriz predominantemente austenítica<sup>[20]</sup>. Entre os aços inoxidáveis, os austeníticos constituem o maior grupo, em termos de ligas comercialmente utilizadas. São ligas não magnéticas e sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC). Os aços austeníticos são divididos em estáveis e metaestáveis. Os estáveis são aqueles que mantêm a sua estrutura austenítica, mesmo após considerável deformação a frio, como as ligas Fe-Ni-Cr (AISI 304, 316 e 321). Os metaestáveis são aqueles que têm sua estrutura austenítica transformada em martensítica, quando sujeitos a deformação a frio, como as ligas Fe-Cr-Mn-N (AISI 201, 202 e 301). Normalmente à temperatura ambiente, as ligas trabalhadas são totalmente austeníticas, enquanto que as ligas soldadas e na forma de pós atomizados, contêm uma certa quantidade de ferrita, que fica retida em função do rápido resfriamento do material<sup>[20, 22]</sup>.

Quando um aço austenítico é submetido, durante certo tempo, a uma determinada temperatura que o torna sujeito à corrosão intergranular, diz-se que o aço está sensitizado. Para os aços austeníticos, a temperatura de sensitização situa-se entre 400 e 900 °C<sup>[20, 22, 23]</sup>.

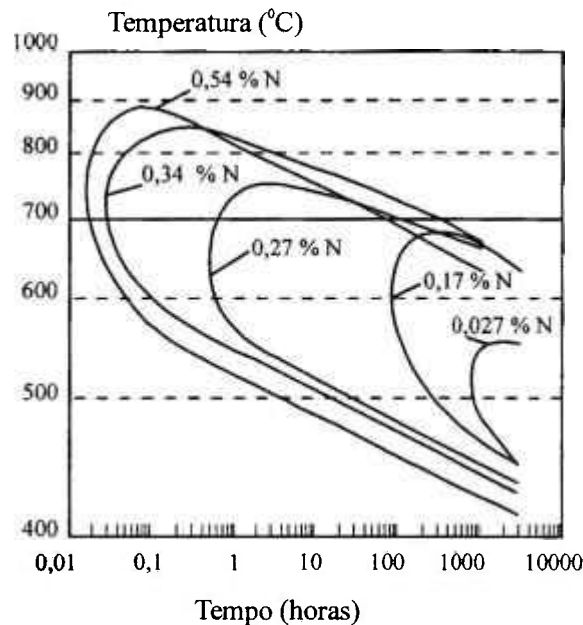
A corrosão intergranular é caracterizada como uma forma de corrosão localizada nos contornos de grão. Esta redução da resistência à corrosão é normalmente relacionada com a diminuição do teor de cromo na liga, na região vizinha ao contorno do grão, devido à formação de seus precipitados, como carboneto de cromo do tipo ( $M_{23}C_6$ ), o que os torna susceptíveis à corrosão intergranular<sup>[19]</sup>.

A dependência entre a precipitação de carbonetos, o teor de carbono e o tempo de tratamento térmico, pode ser obtida da figura 6. Verifica-se que o risco de corrosão intergranular desaparece com a utilização apropriada de tratamentos térmicos longos, que sejam apropriados para difusão do cromo da matriz do aço. Contudo, este tipo de tratamento pode envolver a formação de outras fases intermetálicas, ricas em cromo ou molibdênio, como por exemplo a fase  $\eta$ ( $Fe_2Mo$ ), que também pode causar sensitização<sup>[18]</sup>. Em aços inoxidáveis sinterizados, a formação do nitreto de cromo contudo, é a razão mais comum para corrosão intergranular, como pode ser visto na figura 7.



**Figura 6 - Curva TTT para a precipitação de carboneto de cromo e recuperação dos aços inoxidáveis devido a difusão de Cr<sup>[20, 22]</sup>.**

Aços com baixo teor de carbono (0,03 %), como o AISI 304L e o AISI 316L, foram desenvolvidos com o propósito de prevenir este problema<sup>[19]</sup>.



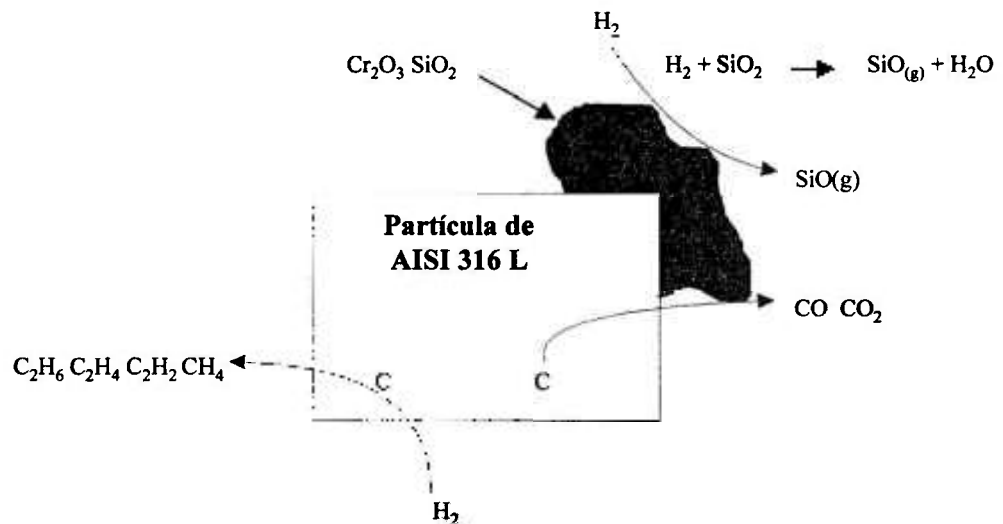
**Figura 7 - Curva TTT para precipitação de nitreto de cromo em aços inoxidáveis<sup>[20]</sup>.**

O consumo de aços inoxidáveis cresceu rapidamente, principalmente em função da indústria química. A produção em 1934, foi de 56.000 toneladas e em 1953 a produção mundial ultrapassou 1 milhão de toneladas. Entre as décadas de 50 e 80, a produção aumentou cerca de 20 vezes, e aproximadamente 2/3 desta produção era de aços inoxidáveis austeníticos<sup>[20]</sup>.

Os aços austeníticos da série 300 representam a grande maioria dos aços inoxidáveis empregados na área de metalurgia do pó, sendo o AISI 316 L a liga comercial mais utilizada<sup>[20]</sup>.

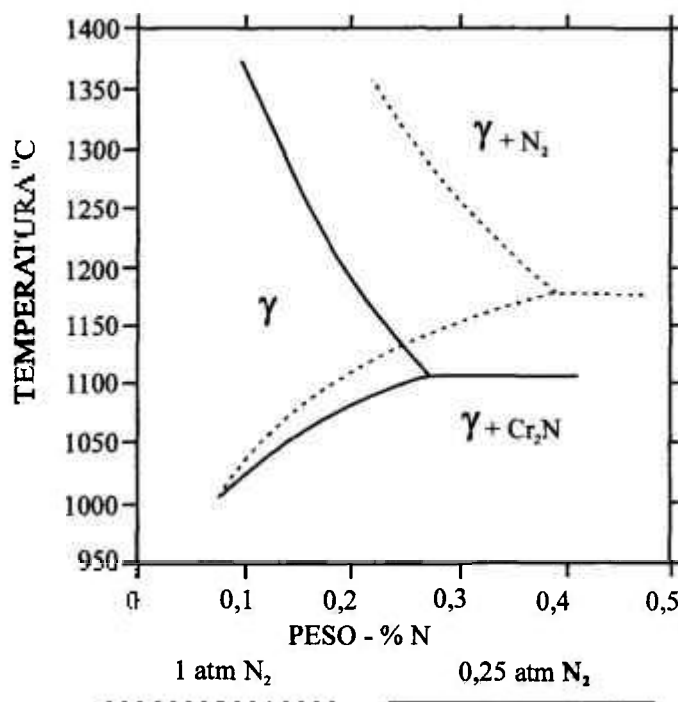
### 2.3. 2 - Sinterização de aços inoxidáveis

Muitas reações acontecem entre a atmosfera de hidrogênio e o aço AISI 316 L, durante a sinterização, como mostra a figura 8. Óxidos metálicos são reduzidos pelo hidrogênio e carbono, formando  $H_2O$ ,  $CO$  ou  $CO_2$ <sup>[24]</sup>. Um óxido volátil de silício é formado quando  $SiO_2$  está presente na liga. Hidrogênio reage com carbono, adicionado ou dissolvido na liga, formando vários hidrocarbonetos. O carbono adicionado difunde-se nas partículas para formar uma solução sólida ou carbonetos. De acordo com Larsen e Thorsen<sup>[24]</sup>, a determinação da reação dominante, em várias atmosferas e temperaturas, é muito difícil. A principal desvantagem no uso de hidrogênio, como atmosfera de sinterização, é seu custo elevado<sup>[18]</sup>.



**Figura 8 – Esquema das reações que ocorrem entre a partícula de pó de aço 316 L oxidado e a atmosfera de hidrogênio<sup>[26]</sup>.**

A atmosfera comercial mais comumente utilizada para sinterização de aços inoxidáveis austeníticos, é a composta por H<sub>2</sub> (75 %) e N<sub>2</sub> (25 %). Ela contém uma quantidade muito pequena de amônia residual ( $\pm 0,012$  %), e seu ponto de orvalho varia de -45 a -54 °C. Por seu alto teor de hidrogênio, esta mistura também é considerada altamente redutora<sup>[25]</sup>. Aços inoxidáveis austeníticos absorvem nitrogênio, quando sinterizados em atmosferas contendo este gás, o que promove um forte efeito endurecedor nestas ligas. Portanto, o nitrogênio em solução na austenita tem efeito positivo, tanto nas propriedades mecânicas quanto nas de corrosão por pite<sup>[26]</sup>. Por outro lado, o nitrogênio apresenta a desvantagem de reagir com vários elementos. O cromo, em aços inoxidáveis tem alta afinidade por nitrogênio, e neste tipo de atmosfera a nitretação acontece rapidamente, mesmo quando quantidades mínimas de nitrogênio estão presentes<sup>[25]</sup>. Contudo, quando altos teores de nitrogênio são atingidos, nitreto de cromo pode precipitar e o ataque corrosivo pode ocorrer nas regiões sensitizadas, ao redor dos precipitados existentes nos contornos de grão<sup>[25]</sup>. A quantidade de nitrogênio que é absorvida durante a sinterização depende da composição do aço, da temperatura e da velocidade de resfriamento da atmosfera de sinterização. No caso de baixas velocidades de resfriamento, poderá haver a precipitação de Cr<sub>2</sub>N<sup>[18, 20, 22, 25, 26]</sup>. O teor de nitrogênio em equilíbrio, para um aço 316 L, é mostrado na figura 9.



**Figura 9 - Teor de nitrogênio em equilíbrio em um aço 316 L<sup>[18]</sup>.**

A sinterização a vácuo deve produzir propriedades similares àquelas obtidas em atmosfera de hidrogênio<sup>[24]</sup>. O processo de sinterização a vácuo pode ser descrito como pressão parcial de sinterização. A pressão de vapor de alguns elementos, como o cromo, para determinada temperatura, é próxima à pressão atingida em fornos a vácuo convencionais, equipados somente com um sistema de bomba mecânica. Consequentemente, o teor de cromo em um aço inoxidável pode ser seriamente reduzido, em um ciclo típico de sinterização a vácuo, se o nível de vácuo não for controlado adequadamente<sup>[19]</sup>. O cromo presente na liga evapora quando a pressão do forno estiver abaixo de sua pressão de vapor. Devido a esta perda a resistência à corrosão do sinterizado é drasticamente reduzida. O controle deste processo é possível com o preenchimento da câmara do forno, com um gás inerte de pressão parcial acima da pressão de vapor de todos os elementos existentes na liga<sup>[19, 26]</sup>. Pressões de 25 a 65 Pa são típicas para sinterização de aços inoxidáveis à 1300 °C<sup>[19]</sup>. A pressão de vapor do cromo à 1205 °C é de 13 Pa<sup>[14]</sup>.

#### **2.4 - Corrosão de aços inoxidáveis**

O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com elementos do seu meio, através da qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como, resistência mecânica, elasticidade,

ductilidade, e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos destas propriedades<sup>[27]</sup>.

Talvez o aspecto mais importante no estudo da corrosão seja a imensa variedade de condições sob as quais ela ocorre e o grande número de formas nas quais ela aparece<sup>[28]</sup>.

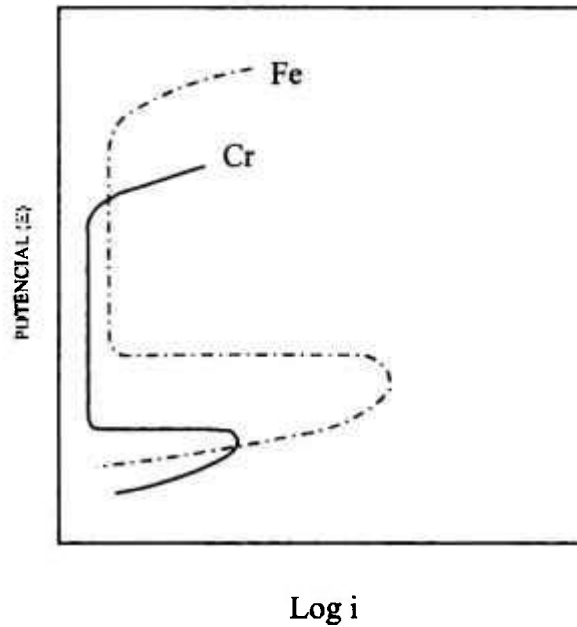
A necessidade de obtenção de materiais que ajudam a prevenir o aparecimento de corrosão não é um fato novo na produção de materiais. Construída na Índia durante o século IV d.C. a coluna de ferro de Delhi, vem resistindo à corrosão atmosférica até hoje. Também na Índia, vigas de ferro foram usadas no Templo do Sol, construído em Konarak, no século XII d.C., para resistir à corrosão pela água do mar<sup>[27]</sup>.

Controlar a corrosão significa controlar a reação do metal com seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante seu tempo de vida útil<sup>[27]</sup>.

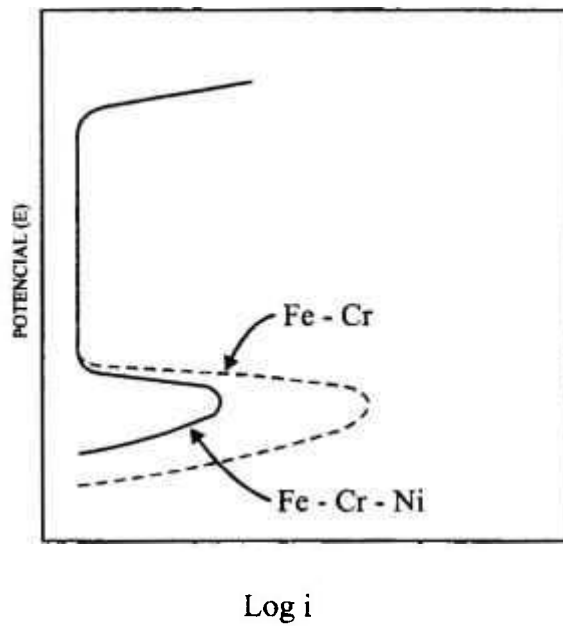
A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada diretamente com a existência de uma camada superficial protetora, composta principalmente de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), também conhecida como "camada passiva". Esta camada tem uma natureza química semelhante à de um óxido, e estrutura que pode variar de um gel amorfo até uma estrutura cristalina<sup>[29]</sup>. Em geral, quando o teor de cromo aumenta, as propriedades de passivação são melhoradas visto que a camada superficial protetora torna-se estável para uma grande faixa de potencial e pH<sup>[18]</sup>.

Além do cromo, os aços inoxidáveis são constituídos por vários outros elementos de liga, os quais assim como o cromo, são de grande importância do ponto de vista metalúrgico e também para aumentar a resistência à corrosão. Um aço inoxidável com estrutura austenítica é obtido através da adição de elementos estabilizantes da austenita, como níquel, cobre, magnésio ou nitrogênio<sup>[18]</sup>. A figura 10 mostra esquematicamente as curvas de polarização de ferro e cromo em meio ácido. O ferro torna-se passivo somente em potenciais altamente positivos e densidades de corrente elevadas. O cromo possui maior facilidade de passivação e seu potencial de passivação é consideravelmente menor<sup>[30]</sup>. Com a adição de elementos de liga, como por exemplo níquel, a densidade de corrente crítica diminui e a região ativa é reduzida. Isto significa que as ligas à base de Cr-Ni passivam com maior facilidade que os aços ao cromo, e a taxa de corrosão na faixa ativa é bem menor, como pode ser visto na figura 11. Pequenas quantidades de molibdênio

também favorecem a redução na densidade de corrente crítica, facilitando, desta forma, a passivação dos aços inoxidáveis<sup>[30]</sup>.



**Figura 10 - Curvas esquemáticas de polarização para ferro e cromo em meio ácido<sup>[30]</sup>.**



**Figura 11 - Curvas esquemáticas de polarização de um aço ao cromo e um aço inoxidável Cr-Ni em meio ácido<sup>[30]</sup>.**

### **2.4.1 - Corrosão de aços inoxidáveis sinterizados**

Recentemente, a demanda por aços inoxidáveis sinterizados tem crescido, principalmente porque este tipo de material pode ser obtido na forma próxima à final, além de apresentar boas propriedades mecânicas<sup>[31]</sup>.

Peças produzidas com aço inoxidável AISI 316 L, via metalurgia do pó, têm vantagens econômicas em certas aplicações. Mesmo assim, os aços inoxidáveis sinterizados têm menor resistência à corrosão, quando comparados aos obtidos por metalurgia convencional, em vários meios agressivos. A porosidade desses materiais promove além do aumento da área superficial exposta ao meio corrosivo, a formação de células de concentração, que reduzem, desta forma, a possibilidade de passivação do aço<sup>[31]</sup>.

Em soluções neutras, o aço inoxidável normalmente é passivo. Por outro lado, em meios fortemente ácidos, este tipo de material pode exibir corrosão ativa, que resulta em um ataque uniforme em toda a superfície exposta<sup>[18]</sup>. Esta possibilidade de transição da forma ativa para passiva, torna o material susceptível à corrosão em fresta. No caso dos aços inoxidáveis sinterizados, este tipo de ocorrência pode ser resultado de porosidade aberta existente no material<sup>[32]</sup>.

Vários autores<sup>[18, 32, 33]</sup> têm tentado encontrar uma relação entre a densidade do sinterizado, a temperatura e tempo de sinterização, a porosidade, presença de elementos de liga, os teores de carbono, oxigênio e nitrogênio, e o comportamento dos aços sinterizados em vários meios agressivos.

#### **2.4.1.1- Efeito das condições de sinterização**

Kalish e Mazza<sup>[34]</sup>, em seu estudo sobre aço inoxidável 302 B, observaram que amostras sinterizadas em amônia dissociada, apresentavam resistência à corrosão inferior à das amostras sinterizadas em hidrogênio puro.

Sands, Bidmead e Oliver<sup>[35]</sup> mediram a taxa de corrosão do aço inoxidável 316L, em várias soluções salinas, em um estudo que comparou vários pontos de orvalho, temperatura de sinterização, velocidade de resfriamento e atmosferas de sinterização. Segundo esses autores, a sinterização a vácuo aumenta a resistência à corrosão do material, desde que não ocorra uma diminuição no teor de cromo, através da formação de óxidos ou

nitretos. Para se evitar problemas de corrosão, usando-se hidrogênio puro como atmosfera de sinterização, o teor de umidade deverá estar abaixo de 50 ppm para uma temperatura de sinterização de 1150 °C. Alternativamente, para sinterização em amônia dissociada, um baixo ponto de orvalho e um resfriamento rápido devem ser observados. O resfriamento lento é considerado como sendo a causa da formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , que diminui, drasticamente, a resistência à corrosão dos aços sinterizados.

Ho-yi et al.<sup>[36]</sup>, compararam a resistência mecânica e o teor de contaminantes, em amostras sinterizadas em atmosferas com diferentes pontos de orvalho. Eles concluíram que um ponto de orvalho acima de -40 °C pode aumentar, consideravelmente, o teor de elementos, como carbono, nitrogênio e enxofre, no contorno de grão da partícula e na superfície dos poros. Baixos pontos de orvalho resultariam na melhora das propriedades mecânicas das amostras sinterizadas em amônia dissociada à 1250 °C, o que seria atribuído, principalmente, ao aumento da superfície de reação de redução entre os contornos das partículas. Foi também observado que a concentração de elementos não metálicos diminuiu, consideravelmente, com a diminuição do ponto de orvalho.

Tikkanen, Stosuy e Tinturi<sup>[37]</sup> compararam o efeito de atmosferas de nitrogênio e hidrogênio, pressões de compactação e tempos de sinterização no comportamento de corrosão do aço inoxidável AISI 316L. Esses autores estudaram o comportamento de corrosão através de ensaios eletroquímicos, usando solução de ácido sulfúrico. Eles concluíram que altas densidades, obtidas por altas pressões de compactação e longos tempos de sinterização, se mostraram benéficas para o aumento da resistência à corrosão, porém vários parâmetros de processamento não foram descritos pelos mesmos. Além disto, observaram um aumento na resistência à corrosão com a diminuição do teor de carbono e tratamento de passivação (passivação química, passivação eletroquímica e passivação térmica) após sinterização.

Segundo Lei, German e Nayar<sup>[38]</sup>, a influência das variáveis de sinterização, como tempo, temperatura, atmosfera de sinterização e velocidade de resfriamento, é manifestada na densidade e no teor de impurezas como carbono, oxigênio e nitrogênio. Esses autores demonstraram que a temperatura é a variável independente de maior influência no comportamento de corrosão dos aços sinterizados.

Temperaturas de sinterização elevadas, resfriamento rápido e baixo teor de nitrogênio na atmosfera, podem reduzir a absorção de nitrogênio nas amostras. O diagrama de equilíbrio para liga Fe - 18 Cr - Ni - N a 900 °C é mostrado na figura 12. Este diagrama se refere a ligas que não apresentam elementos formadores de carbonetos, tais como Al, V, Ti, Nb. Na ausência destes elementos, o equilíbrio, nos aços austeníticos, ocorre entre a austenita e o nitreto de cromo. Os aços da série AISI 300 contêm menos que 0,15 % (em peso) de nitrogênio. Portanto, o nitrogênio é facilmente dissolvido na austenita. Pode-se observar na figura 12 que o níquel reduz a solubilidade do nitrogênio<sup>[39]</sup>.

A solubilidade do nitrogênio diminui em temperaturas elevadas e baixas pressões parciais de nitrogênio, como mostra a figura 13. Baixas velocidades de resfriamento de sinterização a partir de temperaturas elevadas, permitem a absorção de nitrogênio durante o ciclo de resfriamento. A consequência imediata, é a formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em uma liga supersaturada. O  $\text{Cr}_2\text{N}$  é formado a temperaturas abaixo de 1000 °C e é extremamente prejudicial quanto a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316 L, obtido por metalurgia do pó<sup>[35, 37, 38]</sup>.

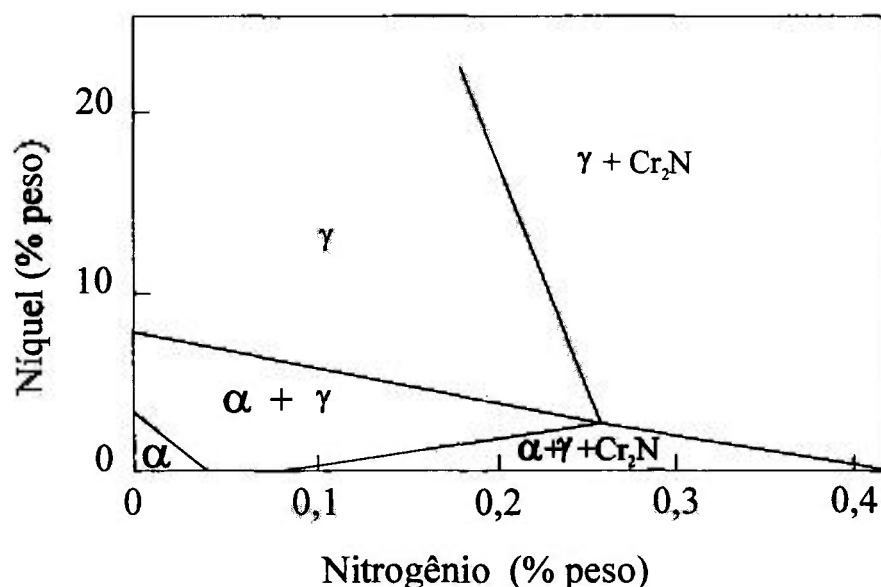
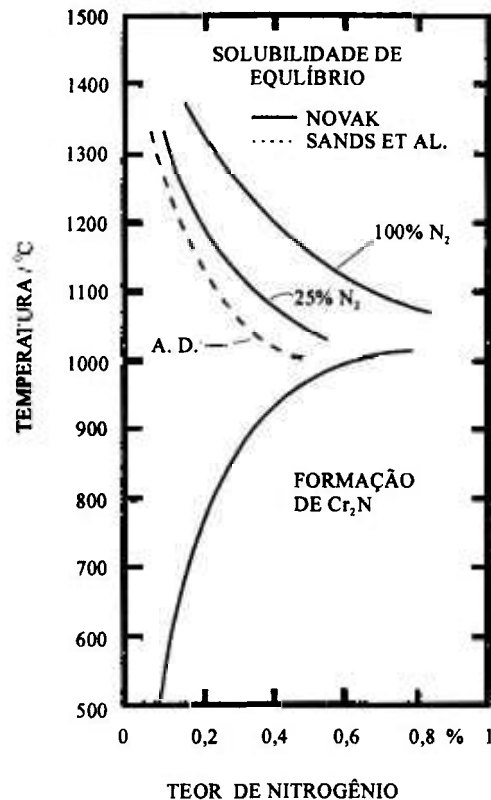


Figura 12 - Diagrama de equilíbrio para liga Fe 18 Cr-Ni-N a 900 °C<sup>[39]</sup>.

Klar, Svilar, Lall e Tews<sup>[40]</sup> mediram a resistência à corrosão de aços austeníticos sinterizados em fornos comerciais, onde o controle do ponto de orvalho e taxa de resfriamento, é mais grosseiro em relação ao utilizado em laboratórios. Eles concluíram que a minimização da quantidade de precipitados aumenta a resistência à corrosão, e a

remoção dos lubrificantes deve ser feita em atmosfera não oxidante, para se obter amostras com baixos teores de oxigênio e carbono.



**Figura 13 - Diagrama de equilíbrio esquemático para aço inoxidável austenítico e nitrogênio** [35, 37, 38].

#### 2.4.1.2 - Efeito da sensitização

O principal efeito da sensitização sobre o comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis é, normalmente, a susceptibilidade à corrosão intergranular<sup>[41]</sup>. Esta forma de corrosão ocorre como resultado da precipitação de compostos ricos em cromo, o que diminui o teor de cromo na matriz próxima aos contornos de grão.

Segundo Jagannathan, Mozhi, Clarck e Wilde<sup>[42]</sup>, o ataque seletivo aos contornos de grão de aços inoxidáveis em ambientes agressivos, devido à sensitização, é bastante conhecido. Devido ao empobrecimento de cromo nesta região, um par galvânico pode ser formado entre a região pobre em cromo e o volume do grão, o que resulta em um severo ataque corrosivo ao longo dos contornos do grão. Os contornos do grão são compostos por uma relação desfavorável contorno do grão/ volume do grão (anodo/catodo). Diferenças no teor de cromo nos contornos, como resultado de vários níveis de sensitização,

proporcionarão diferenças na densidade de corrente galvânica. A densidade de corrente galvânica, entretanto, tem sido negligenciada nos estudos sobre corrosão intergranular de aços inoxidáveis, pelo fato de que ligas Fe-Ni-Cr apresentam um mesmo potencial em soluções similares.

Os contornos de grão são zonas de desordem, e por isto constituem locais favoráveis à precipitação de compostos metálicos, como carbonetos, nitretos ou fases intermetálicas, como a fase sigma. Esta região pode exibir forte sensibilidade ao ataque localizado, em determinados meios corrosivos<sup>[43]</sup>.

Béranger e Charbonnier<sup>[43]</sup> concordam que a corrosão galvânica, no caso de aço sensitizado, seja possível, mas este mecanismo, por si próprio, não explica o caráter localizado do ataque corrosivo, como sugerem outros autores<sup>[42]</sup>.

#### **2.4.1.3 - Efeito de elementos de liga**

Itzhak e Harush<sup>[44]</sup> estudaram a influência da adição de estanho no comportamento de corrosão de aços inoxidáveis sinterizados, tipo AISI 316 L, em solução de ácido sulfúrico. Esses autores observaram que a adição de 0,5 a 3 % (em peso) de Sn, intensificava o processo de densificação e, como resultado, a quantidade de poros abertos e interconectados diminuía. Amostras contendo 2 % (em peso) de Sn, exibiram alta resistência à corrosão em ensaios de imersão, e a perda de massa, neste caso, foi desprezível. As amostras foram levemente atacadas na superfície dos poros. Eles concluíram que a resistência à corrosão das amostras contendo Sn, em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N, era similar à do aço AISI 316 obtido por metalurgia convencional.

De acordo com Peled, Harush e Itzhak<sup>[45]</sup>, o aumento no teor de níquel em amostras de aço inoxidável AISI 316, prensado a quente e sinterizado por 48 horas, promove um aumento considerável na sua resistência à corrosão. Em ensaios de imersão, a perda de massa foi desprezível.

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis sinterizados pode aumentar com a adição de elementos de liga, tais como Cu, Pd, Ag, Au e Pt. Esses elementos de liga, considerados nobres, causam despolarização catódica e acentuam o processo de auto passivação<sup>[46]</sup>.

Peled e Itzhak<sup>[47]</sup>, estudando a composição da superfície de aços inoxidáveis, tipo AISI 316, em meio de  $H_2SO_4$ , observaram que existia uma concentração de Mo, a uma profundidade de 6 Å, em todas as amostras passivadas, não importando a adição de outros elementos de liga. Esta observação indica que o Mo fica acumulado na camada passiva, como resultado da dissolução seletiva de outros elementos, durante a exposição ao meio ácido. O Mo em aços inoxidáveis austeníticos, é um dos elementos que exibe melhor comportamento de passivação e repassivação. Como resultado, aços austeníticos sinterizados, contendo Mo têm alta resistência à corrosão.

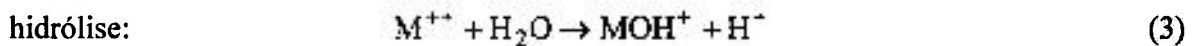
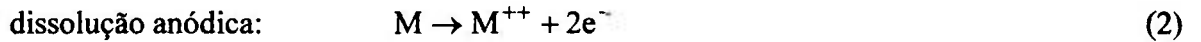
Fedrizzi et al.<sup>[48]</sup> estudaram o comportamento de corrosão do aço AISI 316 L sinterizado industrialmente, com adição de 2; 4 e 9 % (em peso) de cobre, como elemento de liga. Esses pesquisadores observaram que o cobre tem efeito benéfico no comportamento de corrosão de aços inoxidáveis sinterizados, reduzindo significativamente a precipitação de nitreto de cromo. Eles concluíram que a adição de cobre, em quantidades suficientes para se obter cobre livre, promove a passivação do aço, por despolarização da reação catódica.

O comportamento de corrosão de aço inoxidável austenítico 316 L em solução  $H_2SO_4$  0,5M, também foi estudado por Sharon et al.<sup>[49]</sup>. Aqueles autores utilizaram pó de brasagem à base de níquel tipo BNi-1 de composição Ni-0,70 C-14 Cr-4,5 Fe-4,5 Si-3 B, como aditivo na sinterização. Dois tipos de granulometria do aditivo foram utilizados, partículas finas e partículas grossas, variando de 1 a 5 % (em peso) na mistura. Eles observaram que ocorria um aumento da resistência à corrosão com a redução da porosidade aberta e interconectada, devido à formação de uma fase líquida transiente. A resistência à corrosão das amostras produzidas com 5 % (em peso) de partículas finas, foi semelhante à dos aços obtidos por metalurgia convencional. As amostras produzidas com partículas grossas como aditivo, mostraram apenas efeito local, em termos de resistência à corrosão, não afetando, substancialmente, o comportamento da amostra sinterizada.

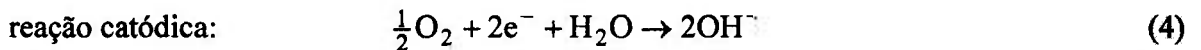
#### 2.4.1.4 - Efeito da porosidade

A baixa resistência à corrosão dos materiais sinterizados, em relação aos produzidos por metalurgia convencional, tem sido associada à porosidade aberta ou interconectada, inerente aos materiais sinterizados<sup>[45, 49]</sup>. A porosidade aberta ou interconectada é prejudicial a resistência à corrosão, pois estes poros podem atuar como

frestas, desenvolvendo células de concentração de hidrogênio e, conseqüentemente, corrosão localizada<sup>[44, 45]</sup>. Na fresta, que pode ser uma junção ou parte de um poro aberto, pode ocorrer dissolução anódica do metal, tornando o ambiente ácido, devido a hidrólise dos íons metálicos<sup>[18, 50]</sup>, conforme as reações:



Na superfície livre do metal exposta ao meio, a acidificação é neutralizada por hidroxilas formadas pela redução de oxigênio, segundo:



A redução de oxigênio é diminuída na fresta, em virtude de sua limitada velocidade de difusão. Desta forma, a acidificação na fresta é controlada pelo balanço entre a reação anódica, dada pela densidade de corrente passiva do material, e o suprimento de oxigênio, que é determinado pela geometria da fresta<sup>[18, 50]</sup>.

A figura 14 mostra, esquematicamente, o processo envolvendo o início da propagação da corrosão em fresta.

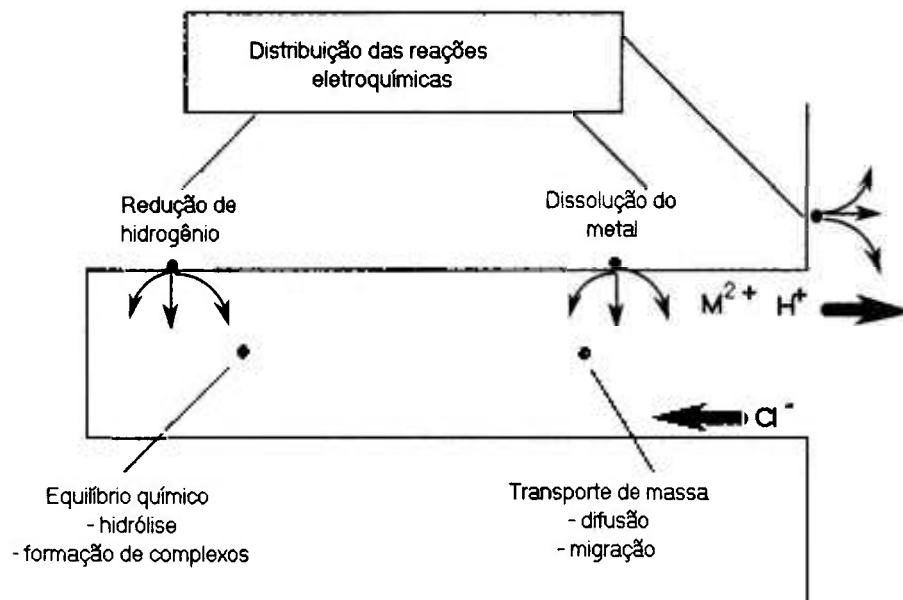


Figura 14 - Início da propagação de corrosão em fresta<sup>[18, 50]</sup>.

Condições críticas, como a geometria e a velocidade de corrosão na fresta, podem ser expressas por um valor de severidade "S"<sup>[18, 50]</sup>.

$$S = \frac{i_a \cdot D^2}{w} \quad (5)$$

onde  $i_a$  = densidade de corrente no estado passivo,

$D^2$  = área da superfície da fresta pela distancia de difusão iônica,

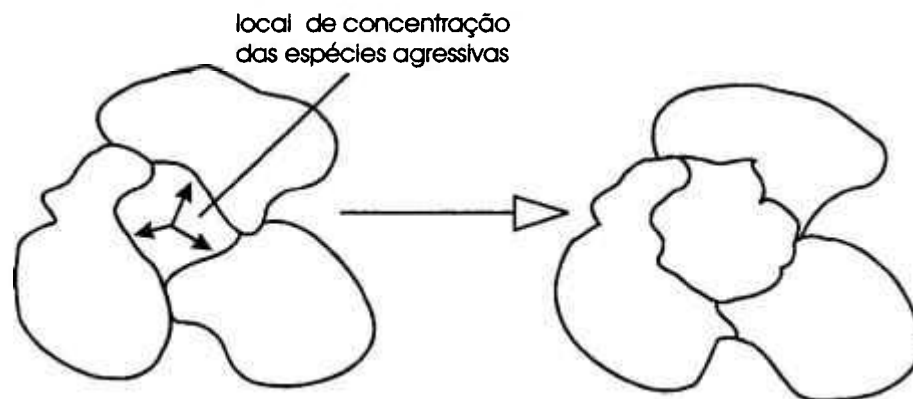
$w$  = área aberta da fresta.

De acordo com Maahan<sup>[18]</sup>, é esperado que condições de sinterização que resultem em material com porosidade fina, aumentem a susceptibilidade do material à corrosão, simplesmente considerando a geometria do poro. Desta forma, a solução no poro torna-se mais ácida, e o aumento da acidez local tem, como consequência, a quebra da camada passiva na superfície do poro como pode ser observado na figura 15.

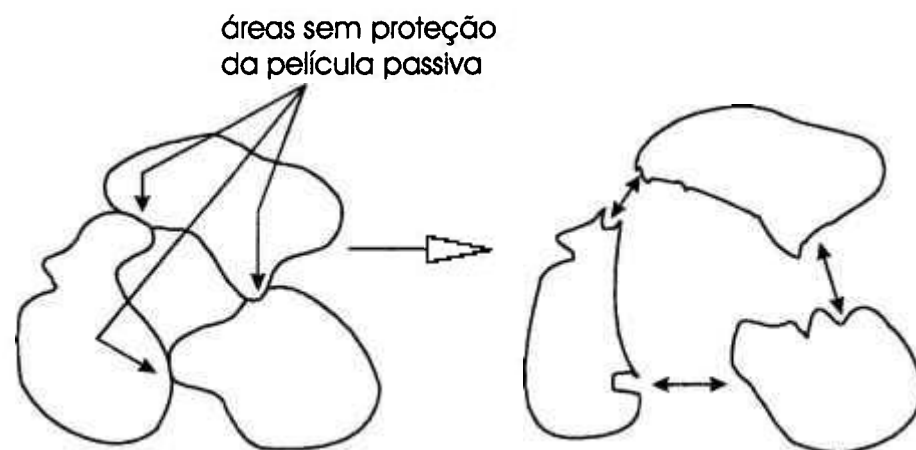
Reen e Hughes<sup>[51]</sup> sugeriram que, devido à estagnação do eletrólito nos poros, uma grande diferença de potencial pode ocorrer entre a pequena superfície do poro e a grande área passiva catódica na sua vizinhança.

De acordo com Otero et al.<sup>[5]</sup>, espécies agressivas concentram-se na superfície do poro, dando início ao ataque corrosivo. Este ataque poderá se estender a outras áreas da amostra, principalmente aquelas de contato entre as partículas, onde basicamente não se formou a camada passiva, como ilustra a figura 15. A corrosão entre as partículas resultará na fragilização da união entre elas, culminando na desintegração parcial da estrutura porosa, como pode ser visto na figura 16.

Este mecanismo ocorre em toda a superfície da amostra, devido ao tamanho das partículas que constituem os produtos obtidos por metalurgia do pó. O processo global é um ataque severo e generalizado do material<sup>[5]</sup>.



**Figura 15 – Corrosão em frestas de materiais porosos<sup>[5]</sup>.**



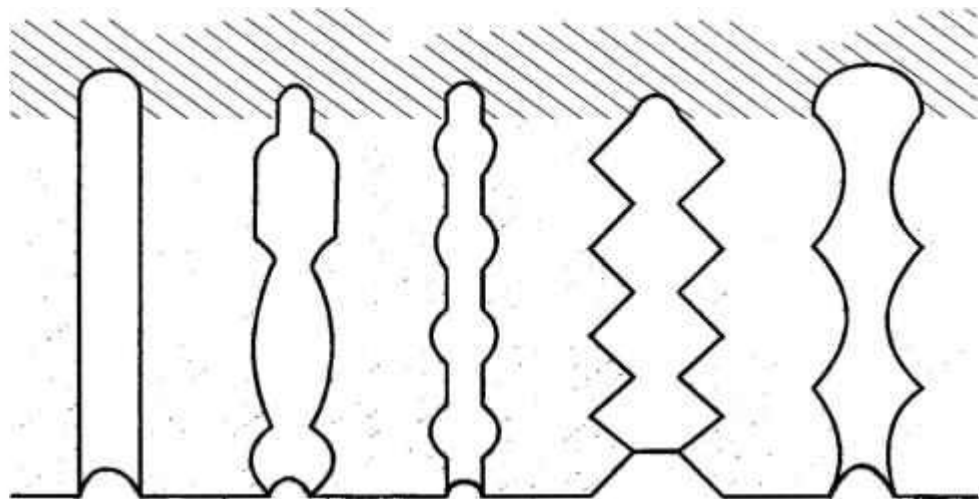
**Figura 16 - Ataque devido a formação de áreas ativa - passiva e a desintegração da estrutura do material<sup>[5]</sup>.**

#### 2.4.1.5 - Efeito da morfologia do poro

A forma do poro é altamente variável e é, também, um parâmetro difícil de se quantificar com medidas simples<sup>[12]</sup>. A figura 17 mostra algumas formas de poros consideradas para materiais sinterizados. A sua morfologia pode variar de poros grandes, abertos, interconectados, até poros pequenos e isolados.

Raghu, Molhotra e Ramakrishnam<sup>[52]</sup> observaram que a repassivação de amostras com poros finos é mais difícil. Devido à presença de um grande número de poros, verifica-se uma maior descontinuidade na camada passiva. Esses autores também notaram que o ataque corrosivo difere com mudanças no tamanho dos poros. Amostras com poros pequenos, entre 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , mostraram corrosão geral e localizada. Eles concluíram

que, mais que a porosidade, a morfologia do poro tem mostrado que é o fator de maior responsabilidade no comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis porosos sinterizados.



**Figura 17 - Morfologia de poro para materiais porosos<sup>[12]</sup>.**

Seah, Thampuram e Teoh<sup>[53]</sup> estudaram a influência da morfologia do poro no comportamento de corrosão de amostras de titânio, utilizando várias pressões de compactação (170, 340, 470 e 600 MPa). Estes autores observaram que amostras produzidas com baixas pressões de compactação (170 MPa), possuíam poros grandes, abertos e interconectados. Para amostras produzidas com altas pressões (600 MPa) os poros eram pequenos e isolados. Nas pressões intermediárias a estrutura porosa era uma combinação das duas morfologias. De acordo com esses autores, amostras com poros grandes e interconectados permitem o fluxo de eletrólito nos poros, enquanto que em amostras com poros pequenos e isolados, o eletrólito fica estagnado em seu interior, formando células de concentração de hidrogênio, o que, no caso de materiais porosos, leva a um processo de corrosão em fresta.

## Capítulo 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Caracterização do pó atomizado

O material utilizado na fabricação dos filtros consistiu de pó de aço inoxidável AISI 316 L atomizado a água. A análise química do pó foi realizada por fluorescência de raios-X. A avaliação do teor de carbono e enxofre foi feita por combustão em analisador tipo "Leco".

A morfologia do pó foi observada através de microscopia eletrônica de varredura.

##### 3.1.1 - Classificação granulométrica

Foram utilizados pós de duas faixas granulométricas para a fabricação dos filtros, a saber: 210-105  $\mu\text{m}$  e 74-44  $\mu\text{m}$ . Após a separação granulométrica foram realizados testes de escoabilidade, densidade solta (ASTM B-212)<sup>[54]</sup> e densidade batida das duas frações. Para o ensaio de escoabilidade e densidade solta, utilizou-se um Funil de Hall (ASTM B-213)<sup>[55]</sup>.

#### 3.2 - Preparação dos filtros

##### 3.2.1 - Compactação

O processamento do pó foi feito com adição de 3 % (em peso) de polietilenoglicol como aglomerante. A compactação foi realizada em uma prensa uniaxial utilizando-se matriz cilíndrica de 40 mm de diâmetro, e como lubrificante para matriz utilizou-se estearato de zinco. As pressões de compactação utilizadas foram 100, 200, 300 e 400 MPa. A espessura dos filtros foi de aproximadamente 2 mm.

##### 3.2.2 - Sinterização

A sinterização dos filtros foi realizada em forno comercial contínuo, em atmosfera redutora constituída de 75 %  $\text{H}_2$  e 25 %  $\text{N}_2$ , à temperatura de 1200 °C por 1 hora. Não houve uma etapa específica para remoção do aglomerante. A retirada do aglomerante foi feita na mesma atmosfera de sinterização.

### 3.3 - Caracterização dos filtros sinterizados

#### 3.3.1 - Análise química

As análises do teor de carbono e enxofre, nitrogênio e oxigênio foram feitas por combustão em analisador tipo LECO.

#### 3.3.2 - Porosidade

As porosidades total e interconectada foram determinadas através da densidade geométrica e hidrostática. Para a medida de densidade hidrostática, utilizou-se água como líquido de preenchimento dos poros. A densidade teórica usada para esta determinação foi  $7,96 \text{ g/cm}^3$ . A fração de área correspondente a poros na superfície da amostra foi também avaliada, por metalografia quantitativa.

A fração volumétrica total da porosidade do filtro ( $\varepsilon$ ) foi determinada por:

$$\varepsilon = 1 - (\rho_s / \rho_t) \quad (6)$$

onde  $\varepsilon$  é expressa em fração ou porcentagem,  $\rho_s$  é a densidade do filtro sinterizado (densidade geométrica), e  $\rho_t$  é a densidade real do material utilizado na fabricação. A fração volumétrica da porosidade interconectada ( $F_i$ ) foi determinada através da densidade do sinterizado e densidades hidrostática<sup>[56, 57]</sup>. Para a determinação da densidade hidrostática, deve-se utilizar um líquido que penetre nos poros interconectados.

A densidade hidrostática foi determinada por :

$$\rho = M_s / (M_s - M_i) \cdot \rho_{H_2O} \quad (7)$$

onde :  $M_s$  = massa da amostra seca,

$M_i$  = massa da amostra imersa em água.

$$\varepsilon_i = \varepsilon \cdot F_i \quad (8)$$

e,

$$F_i = [(\rho_h - \rho_s) / (\rho_t - \rho_s)] \cdot (\rho_t / \rho_h) \quad (9)$$

onde  $\rho_h$  = densidade hidrostática e  $F_i$  = fração da porosidade que é interconectada.

### 3.3.3 - Tamanho máximo de poro

O ensaio para determinação do tamanho máximo de poros ("bubble point") é aplicado utilizando-se o elemento filtrante inteiro. O filtro é totalmente coberto por um líquido teste, como por exemplo, álcool. De um lado introduz-se ar, e com o aumento da pressão, o líquido gradualmente penetra através dos poros. A pressão para o aparecimento da primeira bolha é fornecida pela tensão superficial do líquido, que está em equilíbrio com a pressão, e esta é determinada pela equação (10), apresentada a seguir. Se o líquido teste utilizado for o álcool, pode-se ignorar o ângulo de molhamento e a equação é escrita como<sup>[58]</sup>:

$$D_{\mu\text{m}} = 30\gamma / p_{\text{mmHg}} \quad (10)$$

onde:  $\gamma$  = tensão superficial entre o álcool e o aço inoxidável 316L (22 dinas/ cm<sup>2</sup> a 20°C).

### 3.3.4 - Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica que fornece a distribuição da porosidade interconectada. O volume de mercúrio absorvido pelos poros é medido como uma função da pressão aplicada ao mercúrio. O tamanho de poro, assumindo-se uma secção transversal cilíndrica, é obtido pela equação de Washburn<sup>[59]</sup>.

$$D = 4\gamma \cdot \cos\theta / p \quad (11)$$

onde: D = diâmetro do poro (cm),

$\gamma$  = tensão superficial do Hg (dinas / cm<sup>2</sup>),

$\theta$  = ângulo de contato entre Hg e o material,

p = pressão de intrusão (dinas / cm<sup>2</sup>).

### 3.3.5 - Ensaio gravimétrico

Para os ensaios gravimétricos, as amostras foram cortadas em formato retangular e, subsequentemente, foram desengraxadas em acetona, com auxílio de um aparelho ultrassom, e secas em estufa por duas horas a temperatura de 200 °C. Em seguida, um tratamento de passivação química foi aplicado às amostras. Este processo consistiu em imergir as amostras em uma solução 30 % HNO<sub>3</sub>, à temperatura de 60 °C por 30 minutos. Após o procedimento de limpeza, e tratamento de passivação, as amostras foram pesadas em

procedimento de limpeza, e tratamento de passivação, as amostras foram pesadas em balança analítica e imersas na solução de ensaio, que consistiu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Em períodos pré-determinados, as amostras foram removidas da solução, enxaguadas com água destilada, secas em estufa por 2 horas à 200 °C, e pesadas em balança analítica. Após pesagem, as amostras foram novamente imersas na solução teste. O período de imersão total foi de 190 horas.

Foram feitas medidas da área da superfície correspondente à porosidade, utilizando-se um analisador de imagens, antes e após os ensaios gravimétricos. A superfície das amostras, antes e após este ensaio, também foi observada por microscopia ótica.

Após o término do ensaio, as soluções foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica.

### **3.3.6 - Ensaio eletroquímicos**

O ensaio eletroquímico adotado consistiu de polarização anódica nas duas direções, direta e reversa. As amostras para este ensaio foram cortadas com áreas de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ , conectadas eletricamente a um fio de cobre e embutidas em resina de embutimento a frio sob vácuo. A superfície foi polida mecanicamente em papel de carbetto de silício, até grana 1200, sendo, em seguida, desengraxada em acetona e, finalmente, seca em ar quente.

Em alguns ensaios, a solução ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) foi desaerada por uma hora antes da imersão, e em outros a solução foi utilizada sem desaerar.

As amostras foram, então, polarizadas, desde o potencial de repouso até 1500 mV vs ECS (eletrodo de calomelano saturado), quando, então, a direção de varredura foi invertida, parando-se o ensaio no potencial de repouso medido no início do ensaio. A taxa de varredura foi de 1 mV/s.

O efeito do tempo de imersão no comportamento de corrosão também foi investigado. Os tempos de imersão, antes do ensaio de polarização, foram de 1 hora e 190 horas, para efeito de comparação com resultados de perda de massa.

Uma vez que a resina de embutimento causou o preenchimento dos poros, foram realizados ensaios de polarização com amostras montadas em uma “flat cell”, com o objetivo de expor-se a área interna dos poros ao meio corrosivo.

### **3.3.7 - Metalografia**

Para verificação da existência de precipitados nos filtros, as amostras foram polidas e atacadas. A solução utilizada para ataque constituiu de 20 % (vol) HNO<sub>3</sub>, 20 % (vol) (CH<sub>3</sub>COOH) ácido acético e 60 % (vol) HCl. As amostras foram observadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Realizou-se, também, análise de energia dispersiva (EDS) na matriz e nos contornos de grão, para confirmação ou não da presença de precipitados.

### **3.3.8 – Extração de precipitados**

Para a identificação das fases finas, ou em baixa fração volumétrica (< 5 %), foi utilizada a extração de precipitados, através da dissolução química da matriz<sup>[60, 61]</sup>.

O solvente utilizado na dissolução da matriz, foi o reagente de Berzelius: 320 g de cloreto cúprico di-hidratado, 280 g de cloreto de potássio e 20 g de ácido tartárico em 1,85 litros de água deionizada e 150 ml de ácido clorídrico. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro.

As amostras permaneceram nesta solução por aproximadamente 12 horas, sob agitação. As soluções foram filtradas, utilizando-se filtros de politetraflúoretileno (PTFE) com tamanho de poro de 0,2 µm. O filtrado obtido foi lavado em uma solução 0,25 N de ácido clorídrico, e em seguida em água deionizada. Os filtros com resíduos foram, então, secos em um dessecador mantido à vácuo por 24 horas. Os resíduos extraídos foram analisados por difração de raios-X.

## Capítulo 4

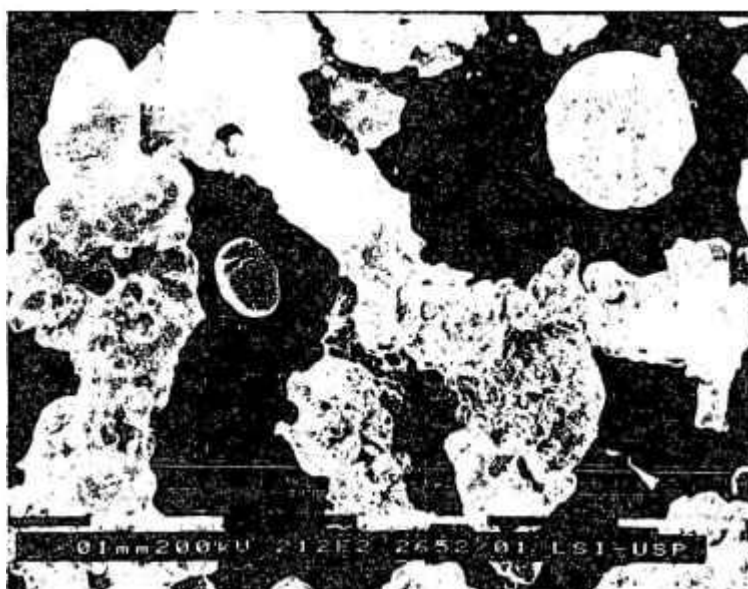
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 - Caracterização dos pós de partida

Os pós utilizados para a produção dos filtros foram separados por faixa granulométrica, a saber (74-44)  $\mu\text{m}$  e (210-105)  $\mu\text{m}$ . Estes foram caracterizados, quanto à morfologia, por microscopia eletrônica de varredura, e são apresentados na figura 18.



(a)



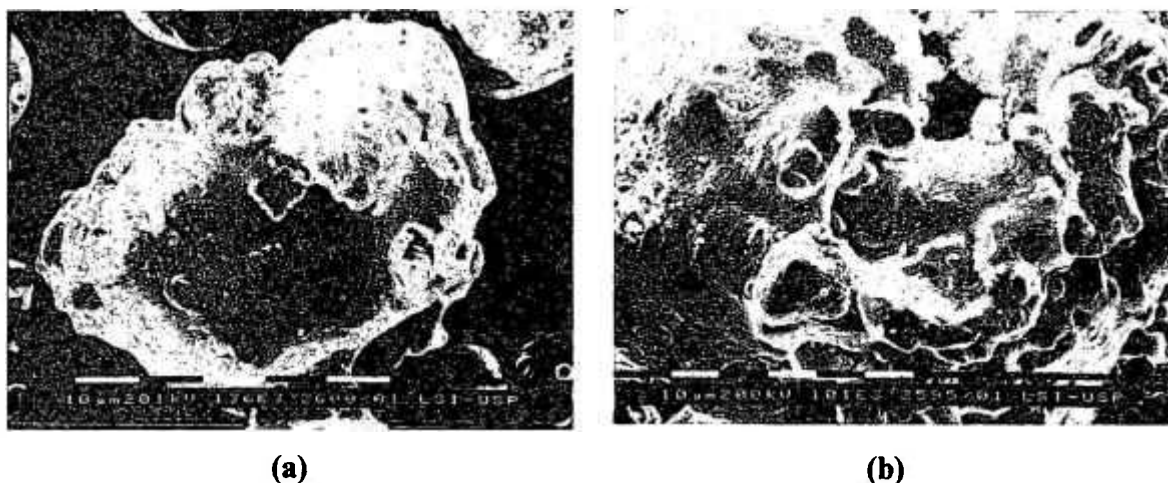
(b)

**Figura 18 - Pós utilizados na produção dos filtros:(a) (74-44)  $\mu\text{m}$  e (b) (210-105)  $\mu\text{m}$ .**

O pó de menor granulometria apresentou geometria mais regular e superfície mais lisa, enquanto que o pó de maior granulometria, mostrou geometria e superfície bastante irregulares.

A forma das partículas utilizadas em metalurgia do pó tem grande importância, visto que, de alguma forma, influencia as propriedades do pó, como densidade aparente, velocidade de escoamento, compressibilidade, resistência a verde e sinterabilidade, entre outras. No caso da produção de alguns tipos de filtro pela técnica de metalurgia do pó, uma partícula de forma irregular é preferida, por fornecer boa resistência a verde e após a sinterização.

O controle inicial da geometria da partícula é feito através da escolha da técnica de obtenção dos pós, ou seja, como o pó vai ser atomizado<sup>[61]</sup>. Deve-se observar também, no caso de sinterização, a força motriz do processo. A força motriz promove uma tensão no material que permite o escoamento de massa, que usualmente é uma energia superficial. A energia por unidade de volume, depende do inverso do diâmetro da partícula, então a diminuição no tamanho da partícula, aumenta a força motriz<sup>[12]</sup>. Em geral, partículas finas exibem rápido crescimento de pescoço e menor tempo de sinterização ou, alternativamente, baixas temperaturas de sinterização. Pós grosseiros sinterizam vagorosamente e necessitam de altas temperaturas, ou longos tempos de sinterização<sup>[12]</sup>. A figura 19 mostra detalhe da superfície das partículas para as duas granulometrias utilizadas.



**Figura 19 - Detalhe da superfície das partículas: (a) (74-44)  $\mu\text{m}$  e (b) (210-105)  $\mu\text{m}$ .**

O conhecimento das características de um pó metálico solto é importante, especialmente no estágio de compactação. O ensaio de escoabilidade e densidade aparente, deve ser feito com temperatura e umidade relativa devidamente controladas, para se obter bons resultados<sup>[63]</sup>.

A tabela 1 apresenta os resultados das medidas de densidade aparente e escoabilidade do pó atomizado para as duas faixas granulométricas utilizadas. Geralmente, a densidade dos pós atomizados a água ficam na faixa entre 2,8 e 3,2 g/cm<sup>3</sup>.

Andreotti<sup>[64]</sup> obteve para pó de aço inoxidável 316 L, densidade aparente de 2,6 g/cm<sup>3</sup> e escoabilidade de 28 seg / 50 g, ou seja, resultados próximos aos obtidos neste trabalho.

**Tabela 1 - Resultados de densidade aparente e escoabilidade do pó atomizado**

<b>Granulometria (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Escoabilidade (seg/50g)</b>
210-105	2,4	25,6
74-44	2,7	33,2

O pó foi analisado quanto à composição química por fluorescência de raios-X, e o teor de carbono foi analisado por "LECO".

Os resultados da análise do teor de carbono e enxofre no pó atomizado foram: 0,024 % (em peso) para carbono e 0,007 % (em peso) de enxofre.

O teor de carbono do pó de partida encontra-se dentro dos limites especificados pela norma AISI, para o aço 316L. O teor de carbono dos aços inoxidáveis atomizados deve ser baixo, para que o mesmo tenha uma boa resistência à corrosão intergranular, devido à sensitização que pode ocorrer durante a sinterização<sup>[19]</sup>. Uma forma de minimizar o problema de contaminação por carbono, seria a utilização de estabilizadores de carbono, tais como Nb, Ta e Ti, mas esta prática não é utilizada em metalurgia do pó, devido à oxidação destes elementos durante a atomização a água<sup>[19]</sup>.

A tabela 2 mostra os resultados da análise química, por fluorescência de raios-X, do pó como recebido, e a composição nominal do aço inoxidável AISI 316 L.

**Tabela 2 - Composição química do pó como recebido, e composição nominal de um aço AISI 316 L**

<b>Elemento</b>	<b>Composição química do pó recebido (% em peso)</b>	<b>Composição nominal AISI 316 L (% em peso)</b>
Cr	16,1	16-18
Ni	10,6	10-14
Mn	0,4	2,0 (máx)
Mo	2,1	2,0-3,0
Si	1,0	1,0 (máx)
C*	0,024*	0,03 (máx)
P	0,32	0,40 (máx)
Fe	Balanço	Balanço

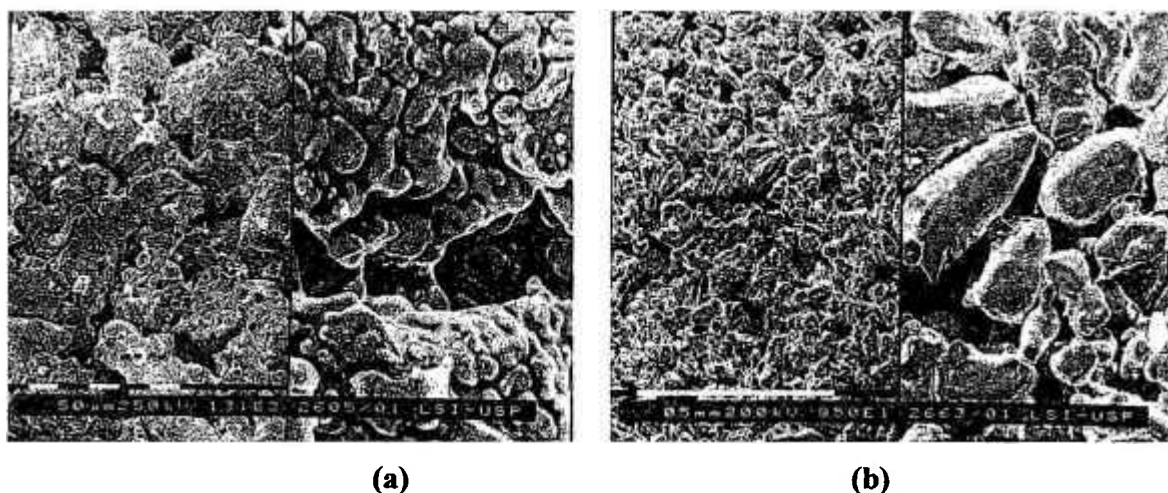
\* Análise realizada por "LECO".

Os resultados da análise química mostram que o pó utilizado na fabricação dos filtros está dentro da composição nominal especificada pela norma AISI 316L.

Os teores de nitrogênio e oxigênio no pó atomizado, foram:  $(958 \pm 6)$  ppm e  $(10065 \pm 86)$  ppm, respectivamente. Aços inoxidáveis atomizados a água apresentam, normalmente, um teor de oxigênio de 2000 ppm ou mais<sup>[19]</sup>. Este oxigênio concentra-se na superfície das partículas individualmente, normalmente como SiO<sub>2</sub> formado durante a atomização. A natureza exata e distribuição deste óxido depende do processo de atomização. Porém, uma grande parte deste óxido é eliminado durante o processo de sinterização<sup>[19]</sup>.

#### 4.2 - Caracterização dos filtros sinterizados

A figura 20 mostra os filtros produzidos com os pós das duas faixas granulométricas utilizadas, (210-105)  $\mu\text{m}$  e (74-44)  $\mu\text{m}$ , e compactados a 300 MPa.

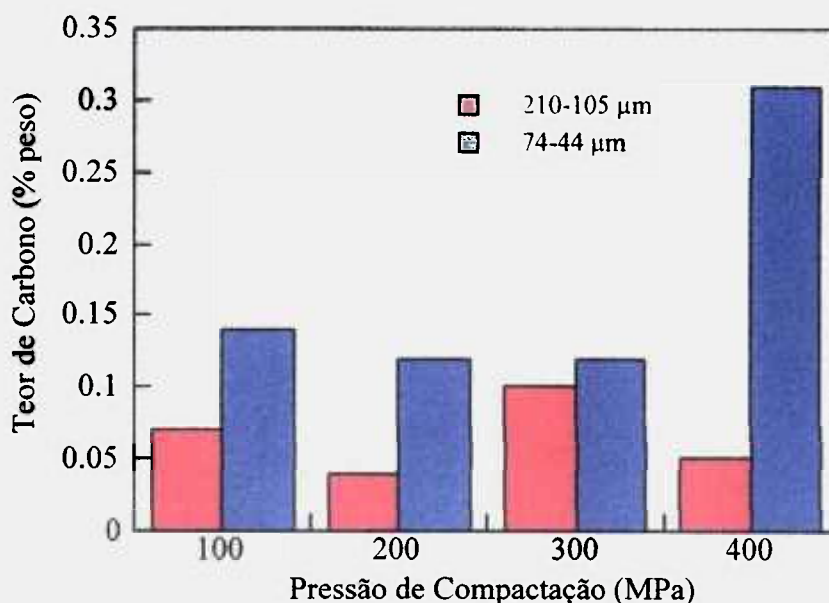


**Figura 20 - Filtros compactados a 300 MPa, com os pós de granulometria (a) (210-105)  $\mu\text{m}$  e (b) (74-44)  $\mu\text{m}$ .**

A tabela 3 mostra os resultados da análise do teor de carbono, oxigênio e nitrogênio de todos os filtros estudados, e a figura 21 permite comparar os teores de carbono dos vários filtros utilizados.

**Tabela 3 - Teor de carbono, oxigênio e nitrogênio, nos filtros estudados.**

$P_{\text{comp.}}$ (MPa)	Teor de carbono (% peso)		Teor de oxigênio (%) em peso		Teor de nitrogênio (%) em peso	
	(210-105) $\mu\text{m}$	(74-44) $\mu\text{m}$	(210-105) $\mu\text{m}$	(74-44) $\mu\text{m}$	(210-105) $\mu\text{m}$	(74-44) $\mu\text{m}$
100	0,07	0,14	0,45	0,59	0,47	0,21
200	0,04	0,12	0,45	0,22	0,52	0,24
300	0,10	0,12	0,43	0,21	0,56	0,25
400	0,05	0,31	0,46	0,45	0,44	0,44



**Figura 21 - Comparação dos teores de carbono dos vários filtros investigados.**

Verificou-se um aumento no teor de carbono dos filtros sinterizados, em relação ao pó atomizado, que apresentou teor de 0,024 % (em peso). A contaminação com carbono dos filtros foi significativa, observando-se um aumento, entre duas a quatro vezes, no teor deste elemento, para os filtros obtidos a partir do pó de granulometria (210-105)  $\mu\text{m}$ , e entre cinco a treze vezes, para os filtros produzidos com pó de granulometria (74-44)  $\mu\text{m}$ . Pode-se verificar também que todos os filtros após sinterização, mostraram teores de carbono superior ao indicado para os aços AISI 316 L, e portanto, os filtros produzidos perderam a característica do aço inoxidável de baixo carbono. Com este aumento no teor de carbono, que passou a ser superior a 0,03 %, é possível que ocorra a precipitação de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . A precipitação de carbonetos de fato ocorreu, como será mostrado mais a frente.

Este elevado teor de carbono pode estar relacionado com a utilização de aglomerante (polietilenoglicol) e lubrificante (estearato de zinco), durante o processo de fabricação. Estes consistem de grandes cadeias carbônicas e devem ser removidos antes do processo de sinterização. A remoção de lubrificantes e aglomerantes deve ser feita utilizando-se gases oxidantes (água e dióxido de carbono), a baixas temperaturas. Estes gases queimam efetivamente os lubrificantes, sem oxidar ou descarbonetar as peças. Na

ausência deste tipo de atmosfera, os lubrificantes tendem a se decompor em hidrogênio e carbono, a temperaturas acima de 540 °C<sup>[65]</sup>.

Neste trabalho, as amostras foram pré-sinterizadas na própria atmosfera de sinterização, isto é, N<sub>2</sub> (25 %) + H<sub>2</sub> (75 %). Desta forma, o hidrogênio é removido como gás, mas parte do carbono permanece como depósito de fuligem<sup>[65]</sup>. Esta seria uma das prováveis causas para a contaminação observada, que foi maior para os filtros de maior densidade, ou seja, menor porosidade, e portanto de mais difícil remoção dos lubrificantes. Verificou-se também que os filtros produzidos com pó de menor granulometria apresentavam maior contaminação de carbono. Esta pode ter ocorrido devido à maior área de contacto com a atmosfera, dos filtros fabricados com o pó mais fino, e portanto maior área de reação. A somatória dos dois fatores, maior área de contacto e menor porosidade, poderia, por sua vez, ser a responsável pela maior contaminação verificada para o filtro produzido com o pó mais fino e com a maior pressão de compactação.

Outra fonte comum de carbono, são cinzas e lubrificante residual nas paredes do forno. A fuligem da parede do forno de sinterização podem causar contaminação durante a sinterização, quando estas se soltam das paredes e caem sobre as peças. A umidade da atmosfera de sinterização ou a umidade formada pela redução de óxidos, também podem causar a carbonetação das peças sinterizadas<sup>[19]</sup>.

De acordo com a literatura<sup>[66]</sup>, os mecanismos que regulam a remoção de carbono nas amostras durante a sinterização são: difusão através da porosidade e difusão no estado sólido através da matriz. Segundo Rosso e Morandi<sup>[66]</sup>, para baixas temperaturas de sinterização (1150 °C), a difusão no estado sólido não é importante, portanto o carbono é removido principalmente pelo mecanismo de difusão através da porosidade, e os canais interconectados favorecem a reação com a atmosfera. Para temperaturas elevadas (1250 °C), a difusão no estado sólido através da matriz, é o mecanismo mais eficaz. A temperatura de 1200 °C é eficaz na diminuição da porosidade, principalmente a interconectada, e a difusão através da porosidade pode ser desprezível, mas a difusão no estado sólido ainda não é adequada. Desta forma, o carbono permanece nas amostras em grandes quantidades.

Outro fator a ser considerado<sup>[19]</sup> é que em atmosferas à base de nitrogênio, o controle sobre a remoção de lubrificantes é menor, e a quantidade de lubrificante removido diminui com o aumento da pressão de compactação.

Como pode ser observado na tabela 4, o teor de oxigênio dos filtros foi elevado, superior a 2000 ppm. Este alto teor de oxigênio pode ser atribuído ao teor de oxigênio do pó de partida, que foi muito alto (cerca de 10000 ppm). Wang<sup>[11]</sup> encontrou valores de 1,4% em peso de oxigênio em pó de aço inoxidável 304 L, atomizado a água. A diminuição no teor de oxigênio dos filtros, em relação ao pó de partida, se deve à redução de óxidos superficiais.

É importante ressaltar que na compactação e sinterização, devido à ligação entre partículas, muito deste óxido fica retido entre as ligações, tornando-se interno, após a sinterização<sup>[40]</sup>. Durante a sinterização também ocorreu uma elevada contaminação por nitrogênio dos filtros. Verifica-se na tabela 4 que os teores de nitrogênio nos filtros variaram entre 2100 e 5600 ppm, enquanto no pó de partida, este teor foi de 958 ppm.

Os aços austeníticos quando sinterizados em atmosferas à base de nitrogênio, tendem a absorver nitrogênio. É importante o conhecimento da quantidade de nitrogênio que é absorvido durante o processo de sinterização. De acordo com Frisk et al.<sup>[26]</sup> a quantidade de nitrogênio que é absorvida depende de vários fatores, tais como a solubilidade de equilíbrio do gás no material, o ponto de orvalho do gás de sinterização, a densidade da peça sinterizada e a velocidade de resfriamento, à qual o material é submetido. Estes efeitos são controlados pela solubilidade do nitrogênio nos aços austeníticos (vide figura 13)<sup>[67, 68, 69]</sup>.

A velocidade de resfriamento controla a quantidade de nitrogênio absorvida nas regiões próximas à superfície, mais susceptíveis ao ataque corrosivo. Vários estudos<sup>[35, 38, 65, 66]</sup> mostraram claramente o efeito benéfico de um resfriamento rápido da temperatura de sinterização. Mas em sinterização industrial, os fornos utilizados não são capazes de oferecer atmosferas com baixos pontos de orvalho, abaixo de -50 °C, que são requeridos para baixas velocidades de resfriamento, ou não estão equipados para um rápido resfriamento das peças, que permite neste caso altos pontos de orvalho<sup>[33]</sup>.

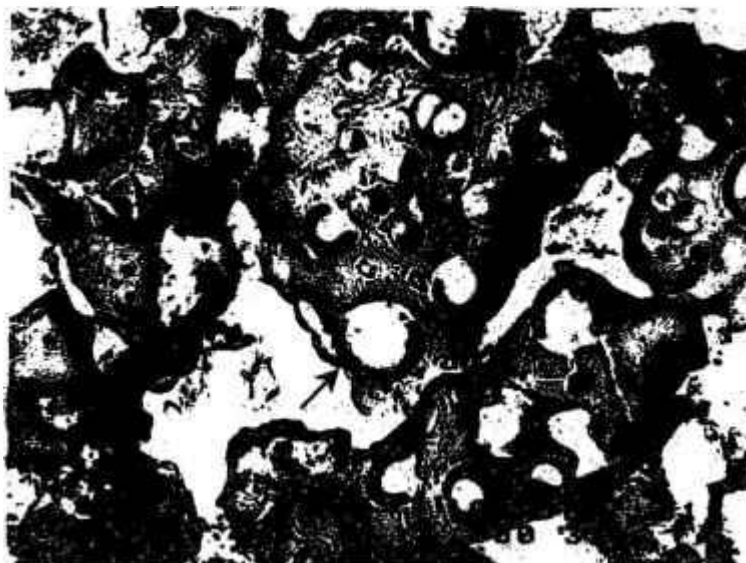
Segundo a literatura<sup>[38, 69]</sup>, o teor de oxigênio diminui com o aumento de hidrogênio na atmosfera de sinterização, e aumenta com a pressão de compactação. Oxigênio e carbono não são afetados pela velocidade de resfriamento da atmosfera de sinterização, mas são sensíveis ao ponto de orvalho da atmosfera de sinterização. O teor de oxigênio aumenta com o aumento do ponto de orvalho, e diminui com a temperatura de sinterização. Ao contrário do oxigênio e do carbono, o nitrogênio é altamente dependente da atmosfera

de sinterização, e é influenciado pela temperatura e velocidade de resfriamento da atmosfera de sinterização<sup>[38]</sup>.

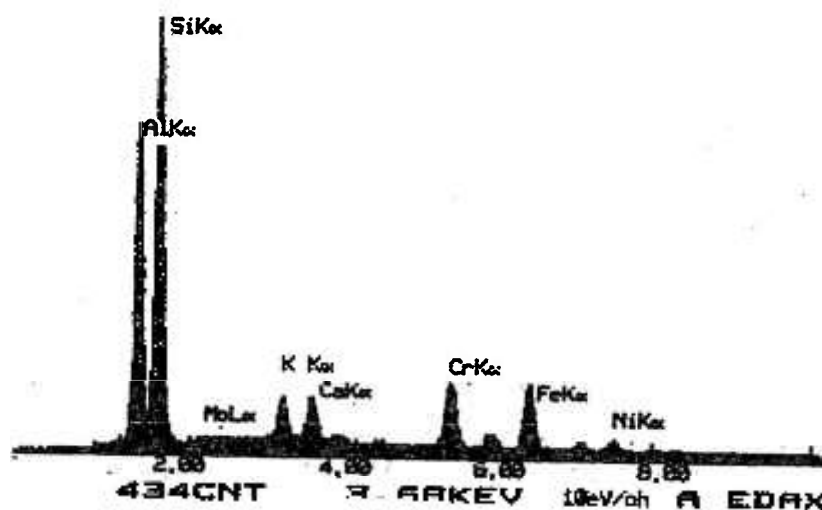
Em processos de sinterização industrial, a redução dos óxidos provenientes da atomização e a remoção de lubrificantes utilizados no processamento são incompletas. Além disso, quando as peças entram na zona fria do forno, alguns elementos oxidam quando a temperatura de equilíbrio metal-óxido, para elementos com alta afinidade por oxigênio, é atingida<sup>[19]</sup>. Com um ponto de orvalho de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que é comum em fornos industriais, uma oxidação seletiva do aço AISI 316 L se inicia a altas temperaturas, cerca de  $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\text{SiO}_2$  e  $910\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[33]</sup>. Por esta razão, muitos pesquisadores têm enfatizado a importância de uma sinterização seguida de um resfriamento rápido, para minimizar a formação de óxidos, carbonetos e nitretos<sup>[35, 40, 70]</sup>.

Partículas arredondadas foram observadas na superfície do filtro, conforme ilustra a figura 22. Análise de energia dispersiva sobre estas partículas, mostraram que estas se constituem de alumino-silicato (figura 23). A contaminação de alumina pode ser proveniente das paredes do forno utilizado para fusão da liga, que normalmente são de alumina, e o silicato pode ter se formado durante o resfriamento no forno, na temperatura de  $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conforme mencionado anteriormente.

A figura 24 mostra precipitados no contorno de grão do filtro compactado a 400 MPa, utilizando pó de faixa granulométrica correspondente a  $(74-44)\text{ }\mu\text{m}$ . As partículas redondas presentes são alumino-silicatos, do tipo mostrado na figura 22. Já os precipitados alongados e mais claros nos contornos de grão são ricos em cromo, como mostra o espectro de energia dispersiva sobre as partículas alongadas, apresentado na figura 25. Todavia, não é possível afirmar que sejam carbonetos ou nitretos, podendo mesmo ser uma mistura de ambos, tendo em vista os altos teores de carbono e nitrogênio presentes nas amostras. Segundo a literatura<sup>[71]</sup> a formação de carbonitretos do tipo  $\text{Me}_2(\text{C},\text{N})$  deve também ser investigada.

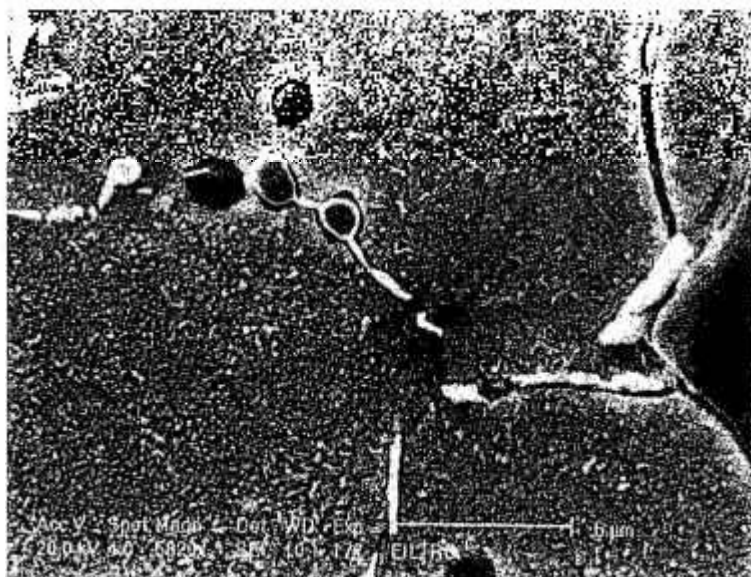


**Figura 22 - Partícula na superfície do filtro preparado com pó mais fino e compactado a 300 MPa.**

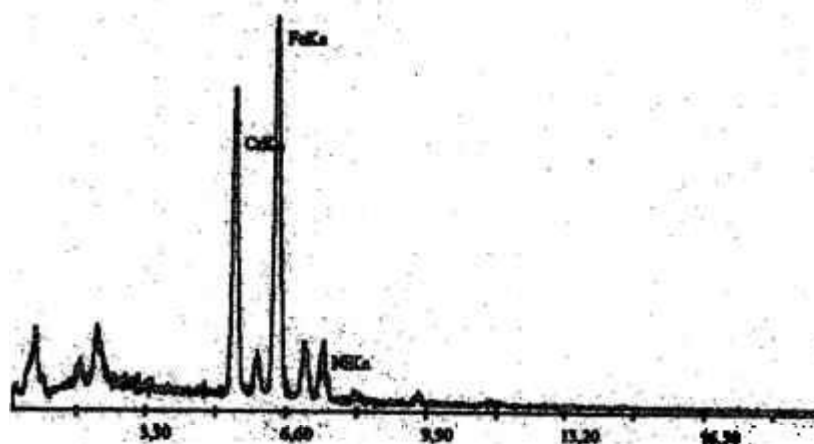


**Figura 23 - Espectro obtido por análise de energia dispersiva, sobre partícula mostrada na figura 22.**

A tabela 4 mostra os resultados de densidade a verde, densidade do sinterizado e densidade hidrostática, dos filtros. Nesta tabela pode se verificar um aumento na densidade com a elevação da pressão de compactação. Nota-se também que os maiores valores de densidade foram associados com os filtros produzidos com pó de menor granulometria.



**Figura 24 - MEV da superfície do filtro compactado a 400 MPa, com pó de granulometria (74-44)  $\mu\text{m}$ , mostrando precipitados e partículas de aluminosilicatos no contorno de grão.**



**Figura 25 - Espectro de energia dispersiva da partícula alongada presente no contorno de grão.**

A tabela 5 mostra os dados de porosidade dos filtros sinterizados, onde  $\varepsilon$  = porosidade total,  $\varepsilon_i$  = porosidade interconectada,  $F_i$  = fração da porosidade que é interconectada,  $\phi_{\text{máx}}$  = tamanho máximo de poros e  $\phi_{\text{médio}}$  = diâmetro médio dos poros, obtidos por porosimetria de mercúrio. Observa-se, na tabela 5, uma diminuição nos valores de porosidade com o aumento da pressão de compactação. Nota-se também que menores valores de porosidade interconectada estão associados aos filtros produzidos com pó de menor granulometria. O tamanho máximo de poro, não indica necessariamente as dimensões físicas do poro no filtro, visto que os poros têm formas altamente irregulares<sup>[15]</sup>.

Todavia, o tamanho médio dos poros mostrou uma diminuição com o aumento na pressão de compactação.

**Tabela 4 - Densidade a verde, sinterizada e hidrostática dos filtros produzidos.**

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	P <sub>comp</sub> (MPa)	P <sub>verde</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	P <sub>shint</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	P <sub>hidro</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
210-105	100	4,3 ± 0,6	4,5 ± 0,5	7,1 ± 0,3
	200	5,1 ± 0,2	5,3 ± 0,7	7,3 ± 0,08
	300	5,4 ± 0,3	5,5 ± 0,4	7,3 ± 0,1
	400	5,7 ± 0,1	5,9 ± 0,3	7,3 ± 0,1
74-44	100	4,7 ± 0,2	4,9 ± 0,1	7,5 ± 0,1
	200	4,9 ± 0,9	5,2 ± 0,6	7,5 ± 0,2
	300	5,4 ± 0,6	5,6 ± 0,4	7,4 ± 0,1
	400	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,07	7,5 ± 0,04

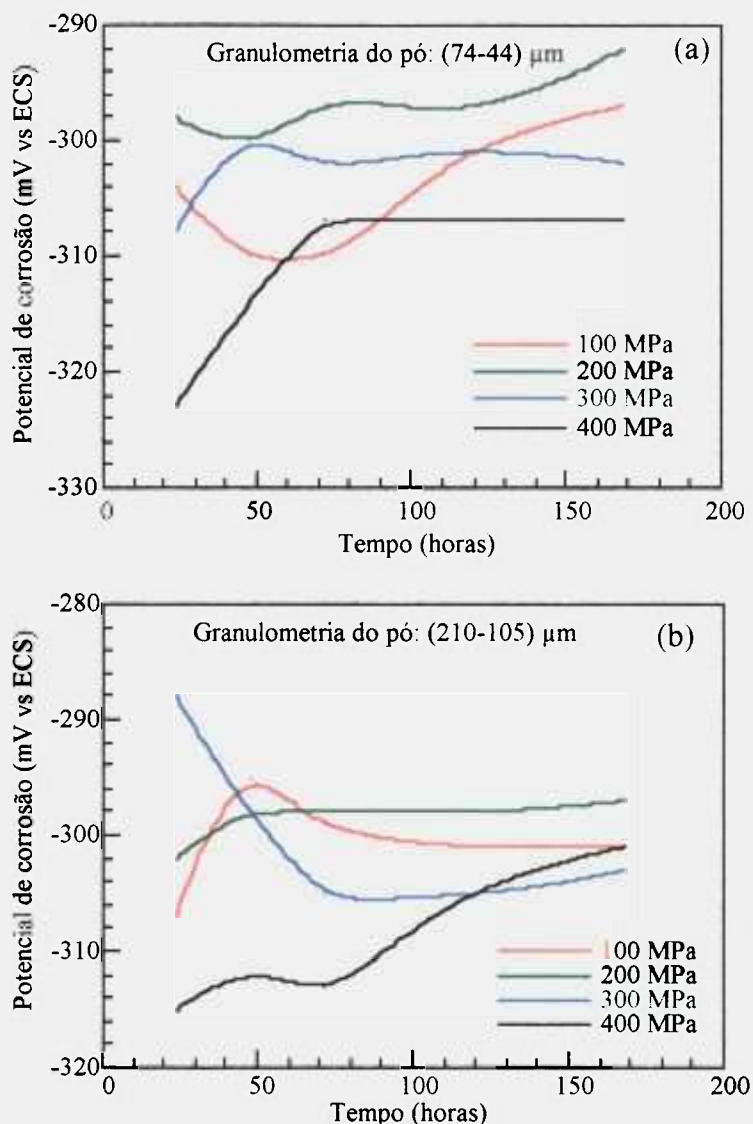
**Tabela 5 - Dados obtidos para porosidade e tamanho de poros.**

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	P <sub>comp</sub> (MPa)	$\epsilon$	$\epsilon_i$	F <sub>i</sub>	$\phi_{\text{máx}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )
210-105	100	0,45	0,39	0,87	68	23,3
	200	0,38	0,33	0,86	47	19,3
	300	0,30	0,25	0,82	25	12,8
	400	0,23	0,19	0,70	23	8,1
74-44	100	0,39	0,35	0,90	21	11,3
	200	0,31	0,28	0,89	21	12,4
	300	0,26	0,20	0,78	18	9,2
	400	0,22	0,17	0,79	14	6,0

### 4.3 - Caracterização dos filtros quanto à corrosão

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

O potencial de corrosão dos vários filtros estudados foi medido durante uma semana e os resultados obtidos são apresentados na figura 26.

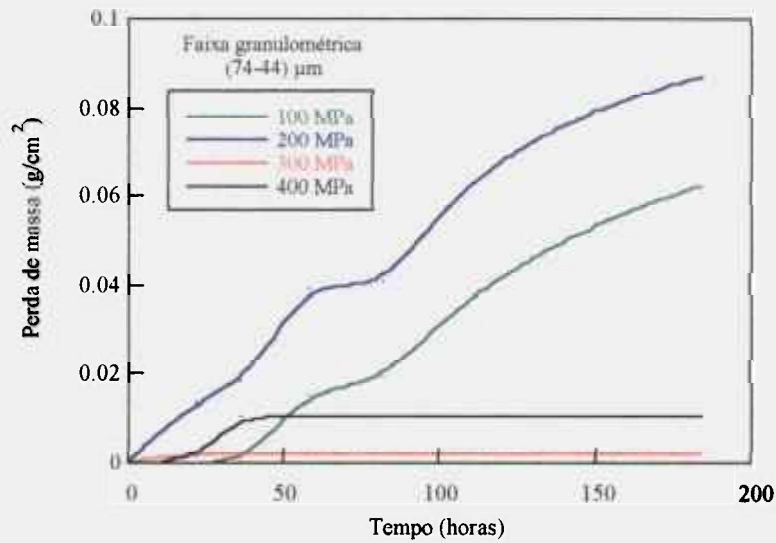


**Figura 26 - Desenvolvimento do potencial de corrosão dos filtros com o tempo de imersão em solução de  $H_2SO_4$  0,5 M aerada.**

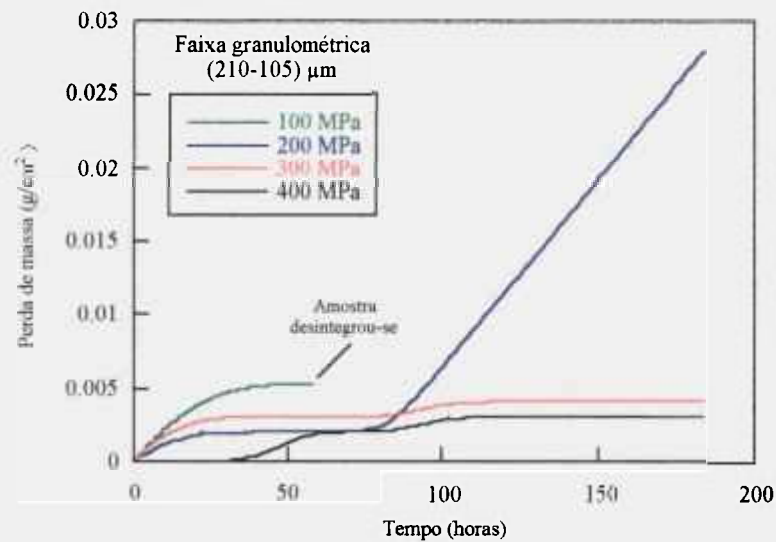
Observa-se que a maioria dos filtros apresentaram potenciais relativamente estáveis, após cerca de 80 horas de imersão, entre -290 e -310 mV (ECS). Estes valores correspondem a regiões onde estes aços estão ativos, indicando que estão corroendo livremente.

#### 4.3.2 - Ensaio gravimétricos

As figuras 27 (a) e (b) mostram os resultados dos ensaios gravimétricos para os filtros produzidos com pós de faixa granulométrica correspondente a (74-44) μm e (210-105) μm, respectivamente, nas várias pressões de compactação adotadas. Os resultados mostrados nas figuras 27 e 28 correspondem a perda de massa, e são apresentados como valores absolutos.



(a)



(b)

**Figura 27 - Perda de massa dos filtros produzidos com pós de faixa granulométrica: (a) (74-44) µm e (b) (210-105) µm, nas várias pressões de compactação adotadas.**

O aumento na pressão de compactação teve uma influência positiva na resistência à corrosão, tanto para os filtros produzidos com o pó mais fino, como com o pó mais grosseiro. Enquanto que os filtros compactados a 300 e 400 MPa apresentaram razoável estabilização no valor de ganho de massa, após tempos de imersão entre 20 e 50 horas de imersão, os filtros compactados a 100 e 200 MPa, mostraram valores crescentes de perda de massa durante toda a duração do ensaio, ocorrendo a desintegração total do filtro produzido com pó de maior granulometria e compactado a 100 MPa. É provável que para os filtros compactados a 300 e 400 MPa (maiores densidades), tenha ocorrido a formação

de produto de corrosão, que inibiu o aumento da velocidade de corrosão, enquanto que para os filtros compactados a 100 e 200 MPa (menores densidades), o fácil acesso de solução corrosiva ao interior dos poros, permitiu a continuação da corrosão de uma forma mais generalizada, levando aos altos valores de velocidade de corrosão observados. Os valores de perda de massa destes últimos filtros, ao término do ensaio, foram da ordem de 6 a 8 vezes superior aos primeiros.

Para os filtros produzidos com pó de menor granulometria, figura 26 (a), pode-se observar que o aumento na pressão de compactação de 300 para 400 MPa, mostrou um efeito negativo na resistência à corrosão. Este filtro todavia foi o que apresentou maior contaminação por carbono (0,31 %), mostrando também teores elevados de oxigênio (0,44%) e nitrogênio (0,45 %), sendo estas contaminações provavelmente responsáveis por uma redução na resistência à corrosão<sup>[72]</sup>.

A resistência à corrosão dos materiais sinterizados é afetada principalmente pela porosidade do material, mas outros fatores, tais como teores de carbono, oxigênio e nitrogênio, também têm influência significativa no processo.

Além do efeito das impurezas, os filtros produzidos com pó de menor granulometria e maior pressão de compactação (400 MPa), apresentaram menor porosidade em relação aos outros filtros utilizados, como indica a tabela 6. Os menores poros, nestes filtros, são provavelmente resultantes da combinação dos efeitos acumulativos de utilizar-se partículas menores e maior pressão de compactação. Poros muito pequenos podem favorecer a formação de células de concentração, causando um ataque intenso nestas regiões.

Segundo Gómes et al.<sup>[73]</sup>, altas velocidades de corrosão são observadas em amostras com baixas densidades, pois a corrosão aconteceria na superfície da amostra, onde existe alta porosidade, aberta o suficiente para permitir o fácil acesso das espécies envolvidas no processo corrosivo. Neste caso, a solução de ensaio atacaria e dissolveria a camada superficial de maneira mais uniforme. Em amostras mais densas, onde o grau de porosidade é menor e a maioria dos poros são isolados, o mecanismo de corrosão seria diferente. Nestes casos, os poros superficiais começariam a atuar como núcleo real de pite/fresta, favorecendo o fenômeno corrosivo no interior.

As altas taxas de corrosão observadas nas amostras com maior porosidade (menores densidades) podem, portanto, ser atribuídas à predominância de corrosão generalizada sobre outras formas de corrosão, uma vez que os poros suficientemente abertos assegurariam uma boa renovação das espécies envolvidas na corrosão. Nas amostras mais densas, por sua vez, ocorreria a predominância de corrosão localizada na forma de frestas.

A fração de área superficial correspondente a poros foi estimada para os vários filtros, antes e após o término do ensaio gravimétrico, utilizando-se um analisador de imagens. Os resultados são apresentados na tabela 6.

**Tabela 6 – Fração média de área de poros, antes ( $f_a$ ) e depois ( $f_d$ ) do ensaio gravimétrico.**

Faixa granulométrica	Pressão de compactação (MPa)	$f_a$	$f_d$
(210-105) $\mu\text{m}$	100	0,29	0,59
	200	0,28	0,53
	300	0,24	0,28
	400	0,18	0,26
(74-44) $\mu\text{m}$	100	0,28	0,61
	200	0,23	0,65
	300	0,18	0,29
	400	0,09	0,43

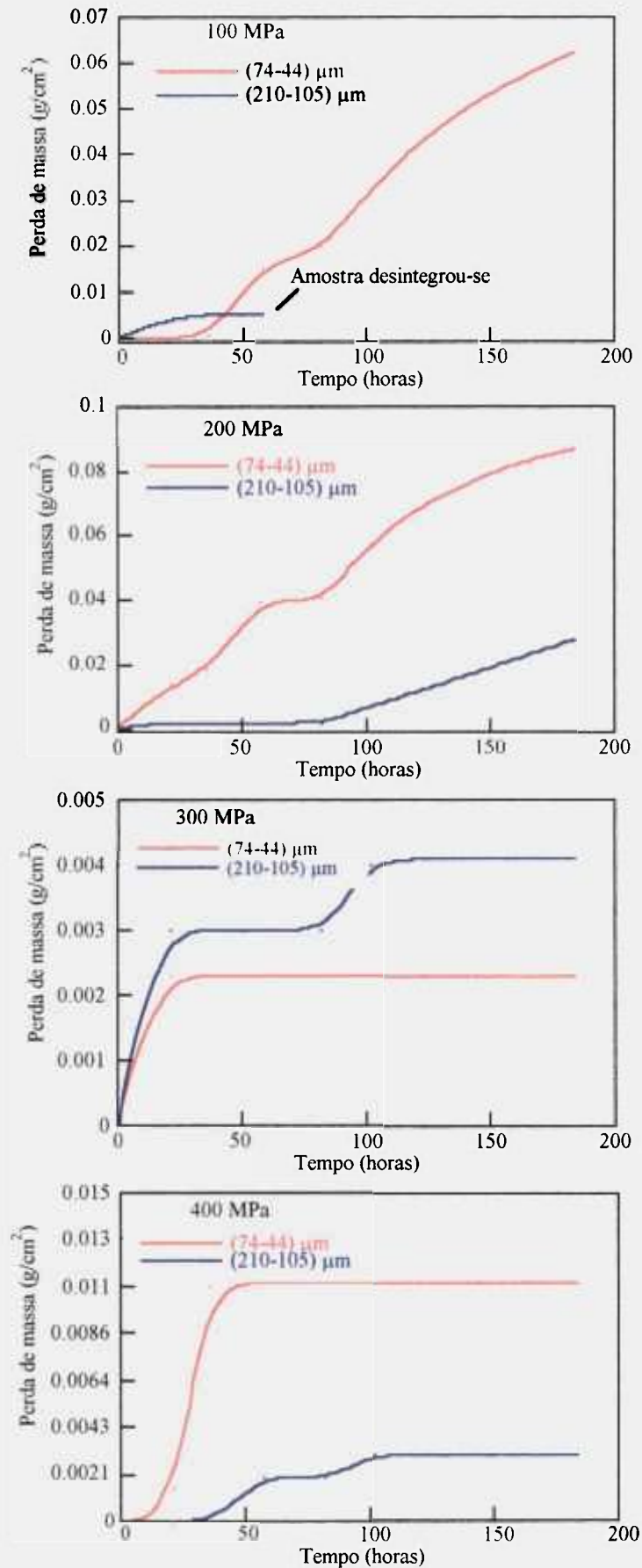
Verifica-se, nesta tabela, que o aumento na fração de área de poros na superfície, foi muito superior para os filtros produzidos com as menores pressões de compactação (da ordem de 30 %), enquanto que para os filtros fabricados com maiores pressões de compactação, este aumento variou entre 4 e 11%, com exceção do filtro compactado a 400 MPa, a partir do pó mais fino. Verificou-se, no caso específico deste filtro, um grande aumento na fração de área de poros, da ordem de 34 %, causado pela corrosão do filtro, confirmando os elevados valores de perda de massa associados a ele. Como mencionado anteriormente, este filtro foi o que apresentou maior contaminação de carbono, e teores relativamente elevados de nitrogênio.

Um dos objetivos deste estudo foi investigar o efeito da granulometria do pó de partida no comportamento de corrosão dos filtros. A figura 28 mostra este efeito nos valores de perda de massa dos filtros, nas várias pressões de compactação adotadas.

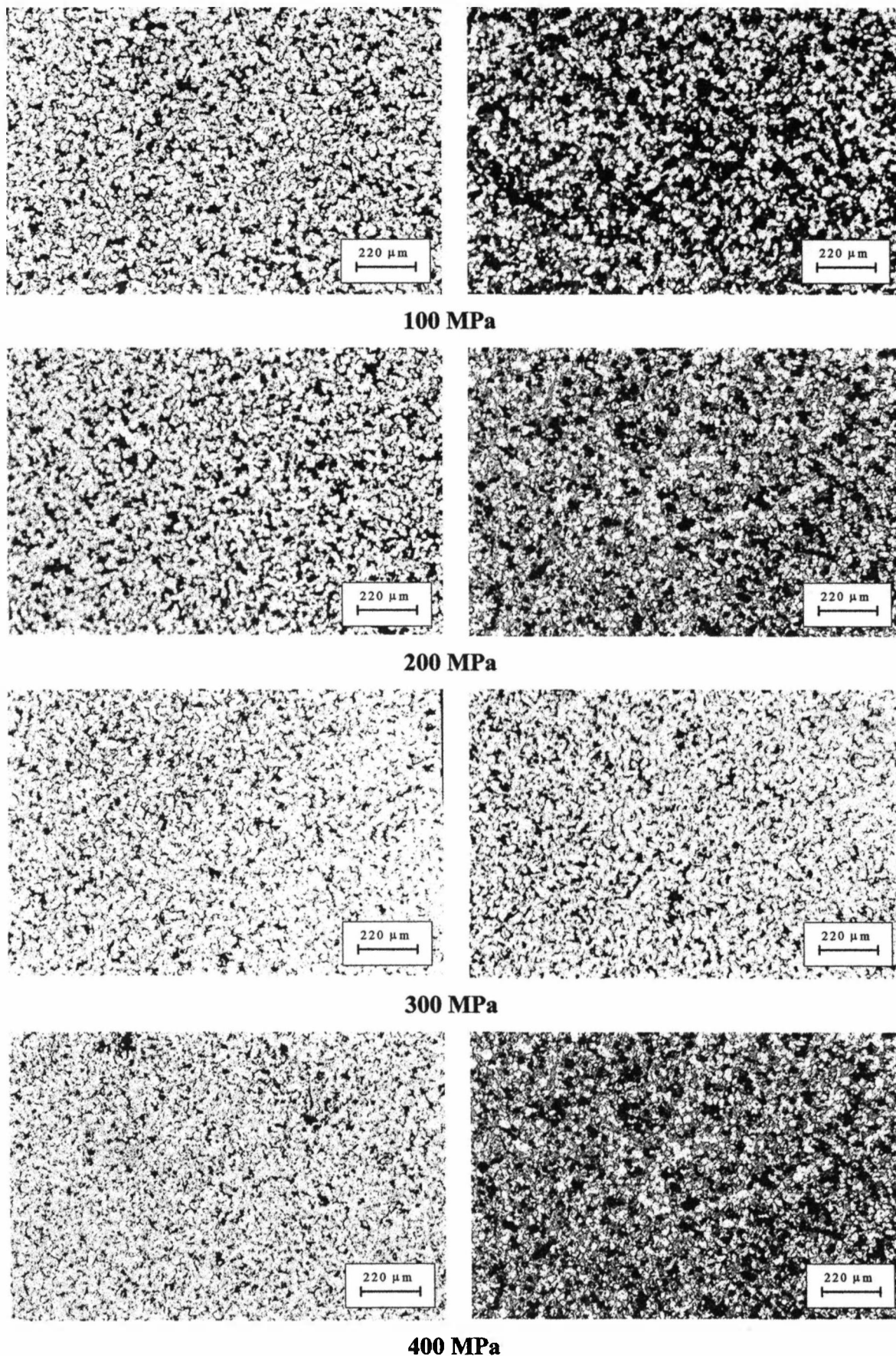
Pode-se observar que, de maneira geral, exceção para o filtro compactado a 300 MPa, os maiores valores de perda de massa, isto é, menor resistência à corrosão, estiveram associados aos filtros produzidos com pó mais fino. Esta diferença não pode ser atribuída à composição do pó de partida, uma vez que foram utilizados pós de mesma procedência e composição química. Por outro lado, o que poderia explicar esta diferença seriam a maior área de exposição à atmosfera para os filtros produzidos com pó de menor granulometria, e os poros mais estreitos nestes filtros, que dificultam a remoção dos produtos de reação devido ao aglomerante/lubrificante. Consequentemente, durante o processo de sinterização, pode ter havido uma maior contaminação destes filtros, o que foi de fato comprovado pelos resultados de análise química, principalmente pelo teor de carbono, conforme indicado na tabela 3.

Pode-se notar também que os maiores aumentos de porosidade, devido ao ataque corrosivo, ocorreram sempre para os filtros produzidos com pó de menor granulometria, para todas as pressões de compactação utilizadas, apoiando os resultados de perda de massa.

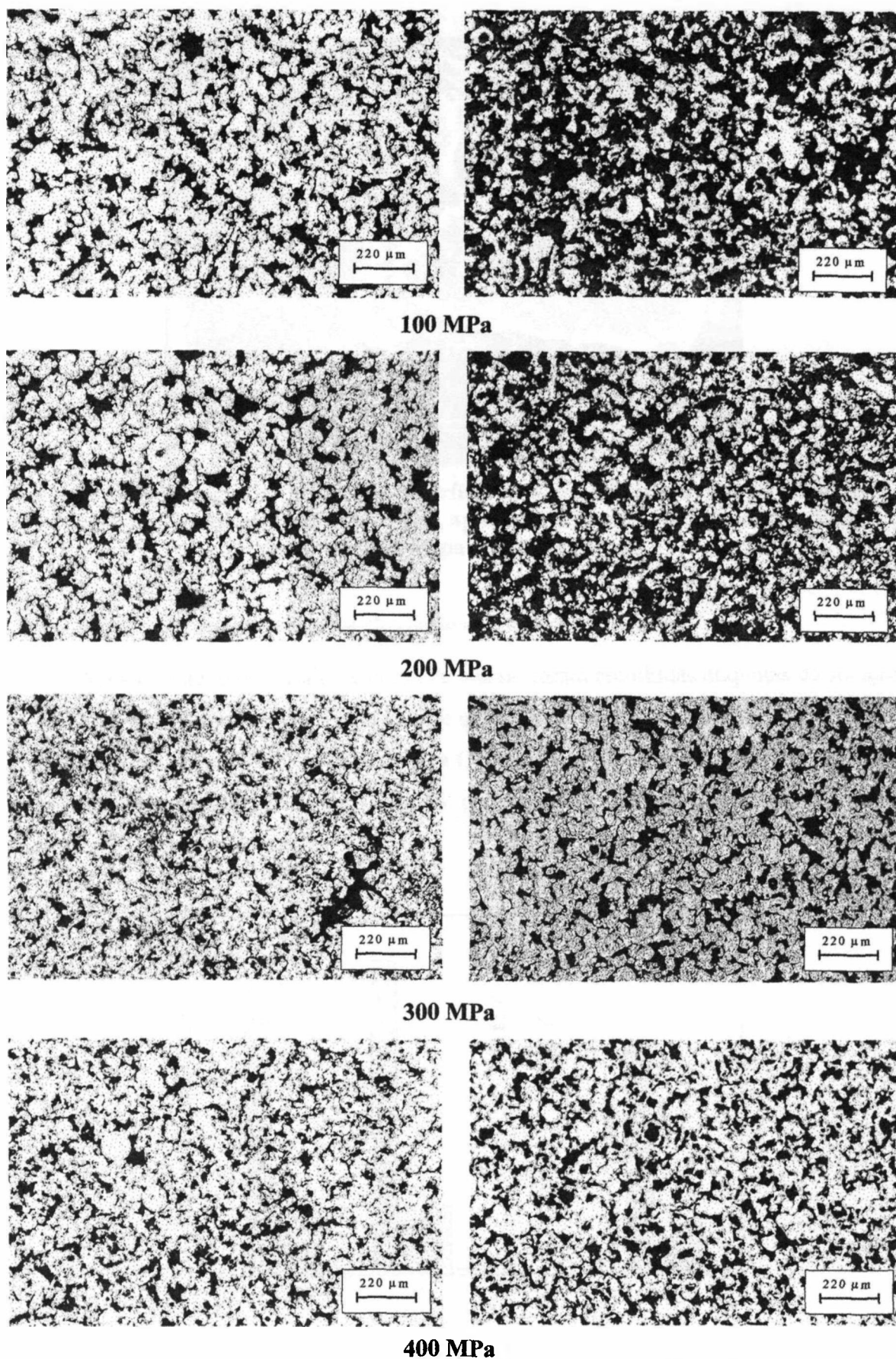
A figura 29 mostra os filtros produzidos com pó de granulometria (74-44)  $\mu\text{m}$ , e a figura 30, os filtros fabricados com pó (210-105)  $\mu\text{m}$ , antes e após ensaio de perda de massa. É evidente, nas figuras 29 e 30, que os filtros produzidos com pó de menor granulometria apresentaram maior ataque na região dos poros, em comparação com os filtros produzidos com o pó mais grosso. Nota-se também o grande ataque do filtro compactado a 400 MPa, usando o pó mais fino. Observou-se, em alguns casos, o destacamento de partículas, como ilustra a figura 31. No caso dos filtros produzidos com pó mais fino, pode ter ocorrido um maior destacamento de partículas. Este tipo de perda de massa, pela deterioração da amostra, também foi observado por Otero et al.<sup>[5]</sup>.



**Figura 28 - Efeito da granulometria do pó na perda de massa dos filtros estudados.**



**Figura 29 - Filtros produzidos com pó de granulometria (74-44)  $\mu\text{m}$ , antes e após ensaio gravimétrico.**



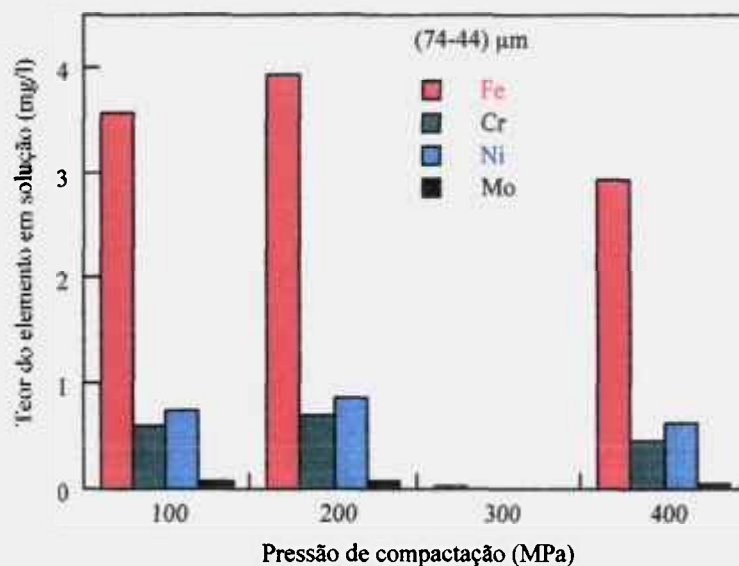
**Figura 30 - Filtros fabricados com pó de granulometria ((210-105) μm), antes e após ensaio gravimétrico.**



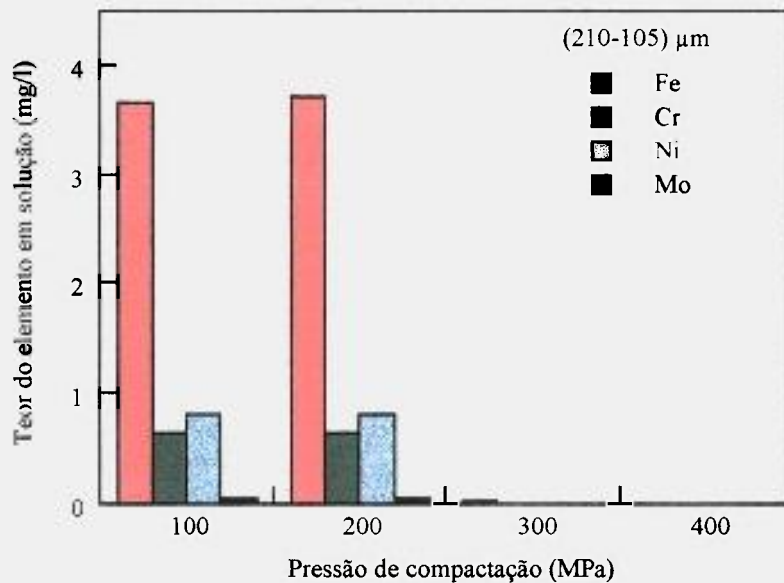
**Figura 31 - Micrografia (MEV) da superfície do filtro fabricado com pó mais fino (74-44)  $\mu\text{m}$ , e compactado a 200 MPa, após ensaio gravimétrico, mostrando o destacamento de partes da partícula.**

#### 4.3.3 - Análise química dos elementos dissolvidos dos filtros

Após o término do ensaio de perda de massa, foram recolhidas alíquotas da solução de ensaio, e estas foram enviadas para análise química por absorção atômica, identificando-se os teores dos principais elementos de liga (Fe, Cr, Ni e Mo) em solução. Os resultados da análise são mostrados nas figuras 32 e 33, para os filtros fabricados com pó mais fino e mais grosso, respectivamente.



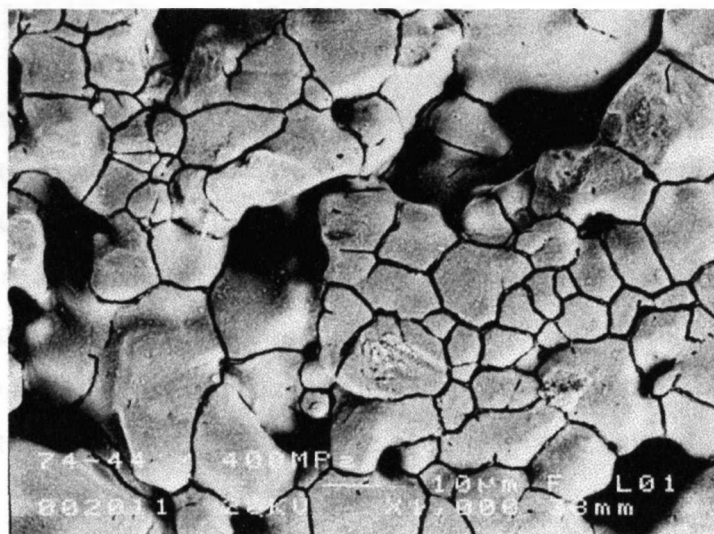
**Figura 32 - Concentração dos principais elementos de liga dos filtros produzidos com pó mais fino, dissolvidos durante o ensaio gravimétrico.**



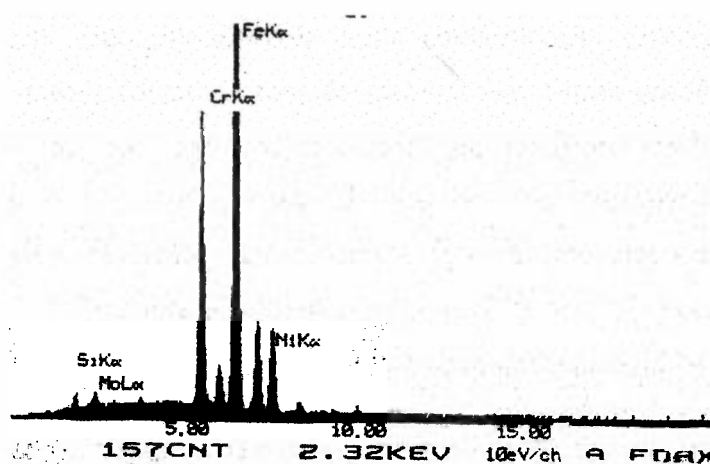
**Figura 33 - Concentração dos principais elementos de liga dissolvidos dos filtros produzidos com pó mais grosso, durante o ensaio gravimétrico.**

Os resultados da análise química, por absorção atômica, confirmaram os resultados anteriores, isto é, verificou-se que os menores teores de elementos dissolvidos estão associados com os filtros produzidos com maiores pressões de compactação (300 e 400 MPa). Observou-se também teores elevados de elementos em solução para o filtro que apresentou altos valores de perda de massa, (400 MPa; (74-44)  $\mu\text{m}$ ), o que foi atribuído à maior contaminação e à menor dimensão dos poros neste filtro. É interessante verificar, todavia, que os teores em solução de elementos, dos filtros compactados a 100 e 200 MPa, foram da mesma ordem, tanto para os filtros produzidos com o pó mais fino como para aqueles fabricados com o pó mais grosseiro. Estes resultados indicam que os maiores valores de perda de massa, associados aos filtros produzidos com o pó mais fino, devem ter sido resultantes do destacamento de partículas, que não foram dissolvidas em solução, permanecendo precipitadas no fundo da célula.

Após o ensaio gravimétrico, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, e pode-se constatar a ocorrência de corrosão intergranular. A figura 34 (a) mostra o filtro produzido com pó de menor granulometria e compactado a 400 MPa, após o ensaio gravimétrico. A análise por energia dispersiva no contorno de grão, figura 34 (b), mostrou um alto teor de cromo nesta região, indicando a presença de precipitados de cromo.



(a)



(b)

**Figura 34 - (a) Micrografia da superfície do filtro produzido com pó mais fino e compactado a 400 MPa, após ensaio gravimétrico, mostrando corrosão intergranular. (b) Espectro da análise por energia dispersiva, no contorno de grão.**

Este tipo de corrosão foi causada pela sensitização ocorrida durante a sinterização. Neste processo, utilizou-se uma atmosfera 75 %  $H_2$  25 %  $N_2$  e como o resfriamento do forno foi feito em baixa velocidade, e ocorreu também, contaminação dos filtros com carbono e nitrogênio, no ciclo de resfriamento, temos a precipitação de carbonetos e/ou nitretos no contorno de grão, favorecendo o processo de corrosão intergranular. Segundo Rosso e Morandi<sup>[66]</sup>, estas são condições propícias para a sensitização do material.

O aparente conflito entre os resultados dos ensaios gravimétricos e do ensaio de medida de potencial versus tempo, onde se observou corrosão ativa neste último ensaio, enquanto que alguns filtros encontravam-se passivos no mesmo meio (0,5 M  $H_2SO_4$ ), o que foi verificado no ensaio gravimétrico, pode ser atribuído ao fato que as amostras utilizadas nos ensaios gravimétricos passaram por um tratamento de passivação, o que não foi feito para as amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

Dos resultados apresentados até o momento, pode-se chegar às seguintes conclusões. Os filtros produzidos com o pó de maior granulometria apresentaram maior resistência à corrosão, em quase todas as pressões de compactação adotadas. As pressões de compactação associadas com as melhores propriedades de corrosão corresponderam a 300 e 400 MPa, para os filtros produzidos com o pó mais grosso, e 300 MPa, para o filtro produzido com o pó mais fino. A elevada taxa de corrosão associada ao filtro compactado a 400 MPa, a partir do pó mais fino, foi relacionada com uma alta contaminação, principalmente em carbono, além dos menores tamanhos dos poros deste filtro.

A menor resistência à corrosão dos filtros preparados com pó de menor granulometria, pode ter sido causada pela maior contaminação, principalmente carbono (tabela 4), presente nestes filtros. O teor de carbono nos filtros produzidos com pó de menor granulometria, foi entre 2 e 6 vezes superior ao dos filtros produzidos com pó de maior granulometria. O teor mais elevado de carbono seria responsável por uma maior sensitização, e conseqüentemente, uma corrosão intergranular intensa, como pode ser observado na figura 34. Esta intensa corrosão intergranular, por sua vez, poderia causar a perda (destacamento) de grãos, que não seriam necessariamente dissolvidos na solução.

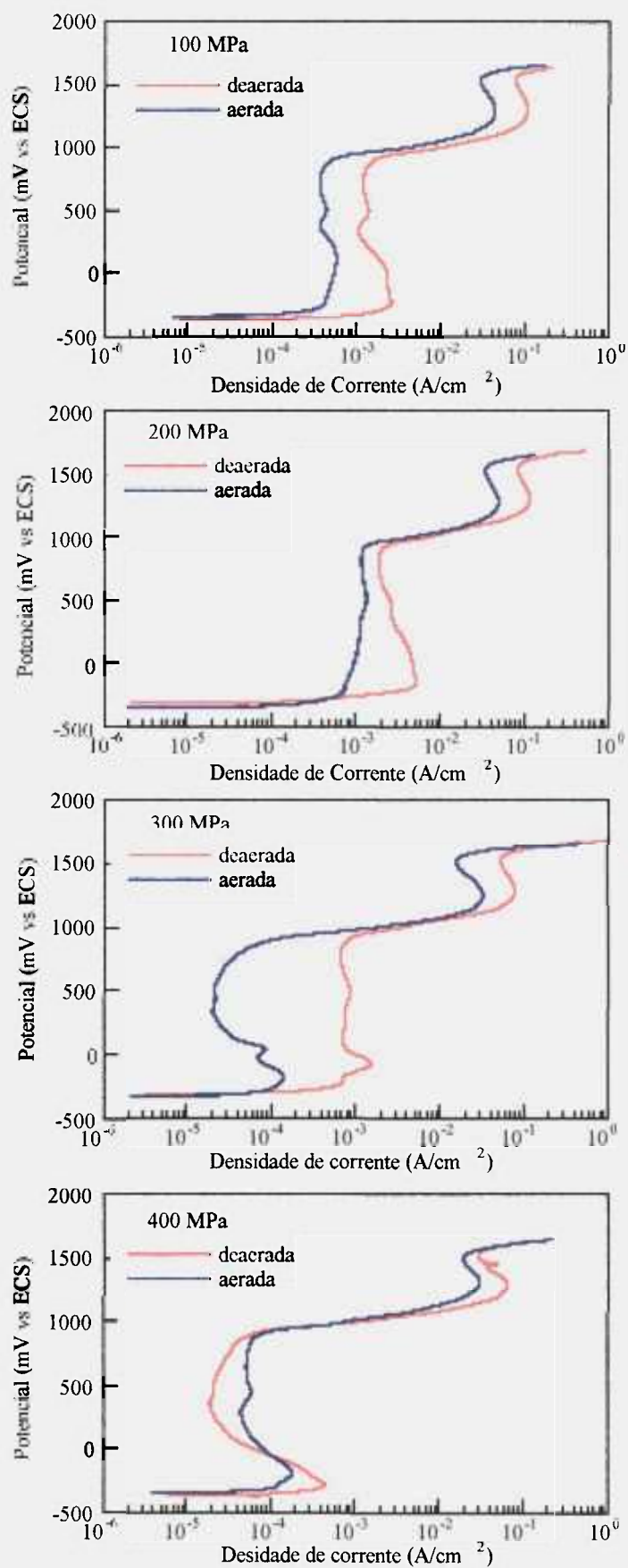
Uma vez que os filtros produzidos com o pó mais grosso apresentaram maior resistência à corrosão, o estudo do efeito das variáveis: condição de aeração, tempo de imersão, pressão de compactação e exposição da área interna dos poros, foram investigados para estes filtros.

#### **4.3.4 - Ensaio eletroquímico**

##### **4.3.4.1 - Efeito da aeração**

Ensaio de polarização muitas vezes são realizados em meios desaerados pela introdução de nitrogênio. Na prática, todavia, a maioria das vezes o oxigênio está presente no meio, mesmo que em baixas concentrações. Com o objetivo de investigar a influência da presença de oxigênio no comportamento de corrosão dos filtros de AISI 316, foram realizados ensaios de polarização nas condições aerada e desaerada, sendo a desaeração realizada pela introdução de nitrogênio por 1 hora, antes do início do ensaio.

A figura 35 mostra as curvas de polarização correspondentes às amostras dos filtros produzidos com pó de granulometria (210-105)  $\mu\text{m}$ , ensaiadas em solução aerada e desaerada.



**Figura 35 - Curvas de polarização dos filtros produzidos com pó mais grosso, após 1 hora de imersão em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, aerada e desaerada .**

Como pode ser observado na figura 35, as densidades de corrente foram menores para as amostras ensaiadas em solução aerada, com exceção do filtro compactado a 400 MPa, para o qual as densidades de corrente, nas duas condições, foram bastante próximas. Os resultados, portanto, indicam um efeito positivo do oxigênio na resposta dos filtros à polarização.

Phelps e Vreeland<sup>[74]</sup> também observaram que um excesso de oxigênio presente na solução provocava a formação de uma película protetora de óxido. Eles estudaram o comportamento de corrosão do aço inoxidável 304 em soluções de ácido sulfúrico, de diversas concentrações, saturadas com ar ou desaeradas com nitrogênio. Para os meios desaerados, a passivação somente foi observada para as menores concentrações de ácido sulfúrico.

As curvas de polarização dos filtros compactados a 100 e 200 MPa, embora não tenham apresentado transição ativa-passiva, mostraram uma densidade de corrente limite na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, entre potenciais da ordem de -300 e 900 mV (ECS). Estas taxas são bastante elevadas para serem características de películas passivas protetoras, e podem ser atribuídas ao controle da reação por difusão e/ou devido à queda ôhmica elevada, uma vez que altas taxas de dissolução estão envolvidas. Altas taxas de dissolução podem também causar uma elevada concentração de íons metálicos em solução, e a formação de um precipitado na superfície dos filtros, após o limite de solubilidade ser excedido. Produtos insolúveis na superfície dos filtros poderiam atuar como uma barreira adicional à difusão das espécies reagentes, além de contribuírem para aumentar a queda ôhmica.

A influência da condição de aeração foi principalmente importante no filtro compactado a 300 MPa, observando-se diferenças nos valores de densidade de corrente em meios aerado e desaerado, de cerca de 100 vezes. Para este filtro, observou-se uma transição ativa-passiva em potenciais da ordem de -200 mV (ECS), e uma passivação secundária a cerca de 50 mV (ECS), indicando a influência do oxigênio na formação desta camada "passiva". Os valores de densidade de corrente após transição, da ordem de  $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, mostram que a taxa de corrosão através desta camada ainda é relativamente elevada.

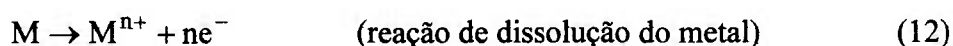
Segundo Salgavo e Sinigaglia<sup>[41]</sup>, produtos de corrosão formados na região ativa do aço inoxidável AISI 304 inibiriam o processo de dissolução. De acordo com estes pesquisadores, esta camada inibidora é claramente diferente de uma camada passiva, e

provavelmente não é estacionária, sofrendo ataque e restauração com o tempo. O processo de restauração, segundo aqueles autores, deve ocorrer pela reação com oxigênio ou com substâncias do meio que contêm oxigênio, sendo provavelmente a responsável pela dependência observada entre o teor de oxigênio no meio e a resposta à polarização.

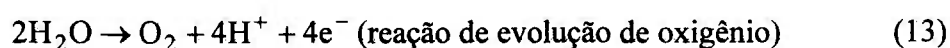
O agente oxidante em meio de ácido sulfúrico, em solução aerada, é o oxigênio dissolvido da atmosfera, que em condições de saturação, produz uma densidade de corrente limite de aproximadamente  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>[30]. Por sua vez, a densidade de corrente crítica para os filtros compactados a 300 e 400 MPa e testados em solução aerada, foi de cerca de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, indicando que estes filtros não são facilmente passiváveis.

Algumas características das curvas de polarização foram similares para as duas condições de aeração, como seria esperado, uma vez que correspondem ao mesmo tipo de filtro e, portanto, a composição química e microestrutura são similares. Um pequeno pico anódico é identificado em potenciais da ordem de 500 mV (ECS) para a maioria das condições e filtros testados, o que poderia indicar a presença de uma fase, que poderia ser um precipitado, comum a todos os filtros. Em potenciais da ordem de 900 mV (ECS) observou-se um grande aumento na densidade de corrente (da ordem de duas a três décadas), para todos os filtros e nos dois meios (aerado ou desaerado). Este aumento foi devido à "transpassivação". A aproximadamente 1200 mV (ECS), uma redução na corrente foi verificada ("passivação secundária"), e uma segunda "transpassivação" foi observada a 1500 mV (ECS).

Wendt e Chin<sup>[75]</sup> também observaram uma transpassivação para o aço AISI 304, em soluções com pH entre 2 e 5, em potenciais da ordem de 800 mV (ECS), uma passivação secundária em potenciais em torno de 1100 mV (ECS), e finalmente, uma segunda transpassivação em potenciais de cerca de 1400 mV (ECS). Eles propuseram que a primeira transição passiva-transpassiva poderia ser atribuída à reação:



onde M e M<sup>n+</sup>, representariam um metal e seu íon metálico, respectivamente, enquanto que a segunda transição passiva-transpassiva seria devido à reação:



#### 4.3.4.2 - Efeito do tempo de imersão

Muitos ensaios de polarização são realizados após um tempo relativamente curto de imersão, considerando-se a rapidez na obtenção de resultados. Todavia, frequentemente uma condição de estabilidade não é atingida para tempos curtos de imersão, e durante o ensaio o material pode estar sofrendo transformações muito rápidas em relação à sua duração. Tempos da ordem de um mês para se atingir condições de corrosão quase-estacionárias de aços sensitizados, são encontrados na literatura<sup>[41]</sup>.

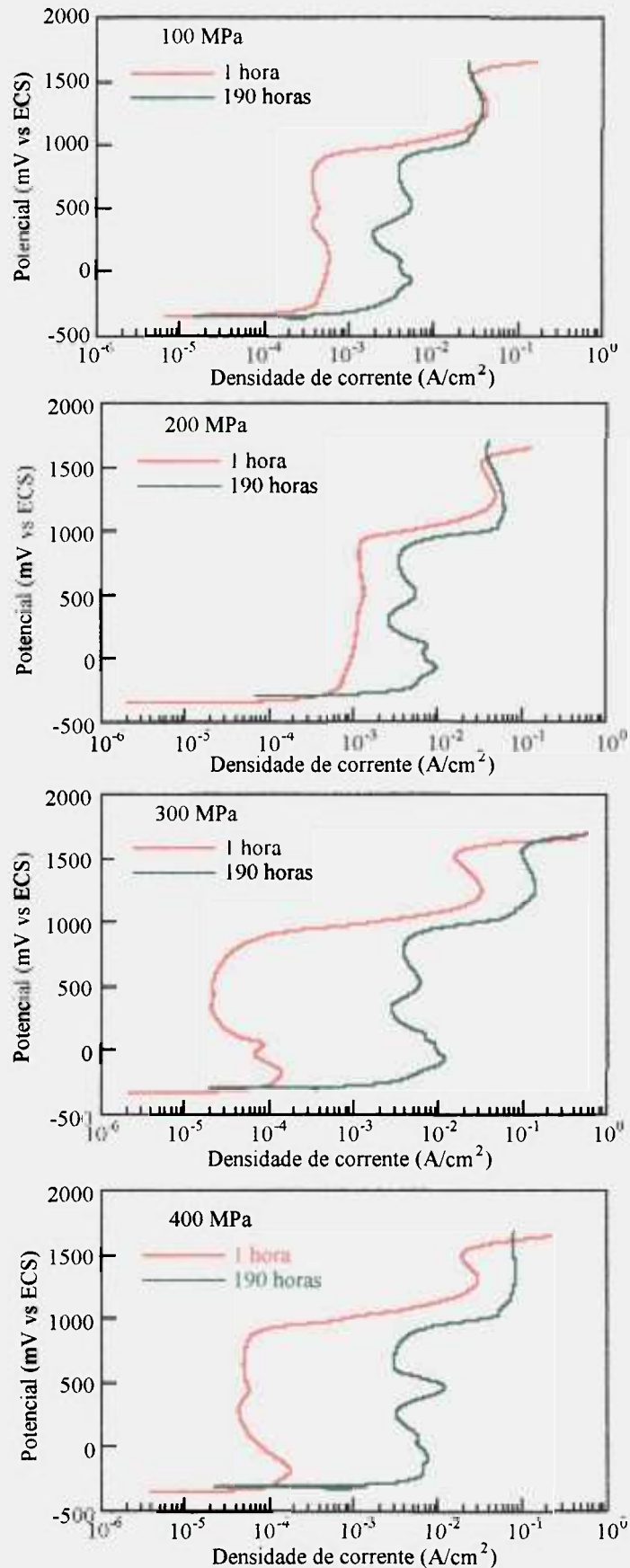
Além disso, durante a imersão de materiais heterogêneos em soluções corrosivas, fases mais ativas são dissolvidas preferencialmente, resultando no enriquecimento das fases mais nobres na superfície do material, o que pode afetar os resultados. O tempo de imersão pode, portanto, ter um efeito representativo nos resultados de polarização do material.

O efeito do tempo de imersão no comportamento de corrosão dos filtros de aço AISI 316 foi investigado neste trabalho. Para este estudo, foram escolhidos dois tempos de imersão, a saber; 1 hora e 190 horas. O tempo de 1 hora foi escolhido por ser utilizado como tempo de estabilização em muitos resultados da literatura. O tempo de 190 horas foi escolhido por este ter sido o tempo de duração do ensaio de perda de massa.

A figura 36 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica, para os vários filtros preparados com pó de granulometria correspondente a (210-105)  $\mu\text{m}$ , após 1 e 190 horas de imersão.

Nota-se que o tempo de imersão, antes do ensaio de polarização, teve um efeito significativo na resposta à polarização. O aumento no tempo de imersão resultou em um grande aumento na densidade de corrente de dissolução, principalmente para os filtros compactados a 300 e 400 MPa, e no aparecimento de vários picos na curva de polarização. O aparecimento e desenvolvimento de vários picos com o tempo de imersão, podem estar associados a fatores como o enriquecimento de fases menos ativas em relação à matriz na superfície, tais como carbonetos ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), principalmente carbonetos de cromo, e nitretos de cromo, os quais causariam o desenvolvimento de corrosão intergranular.

Nitretos, carbonetos e/ou carbonitretos, foram de fato identificados na microestrutura, como mostra a figura 37. O enriquecimento destas fases, na superfície das amostras com o tempo de imersão, poderia ser responsável pelo aparecimento de alguns picos nas curvas de polarização.

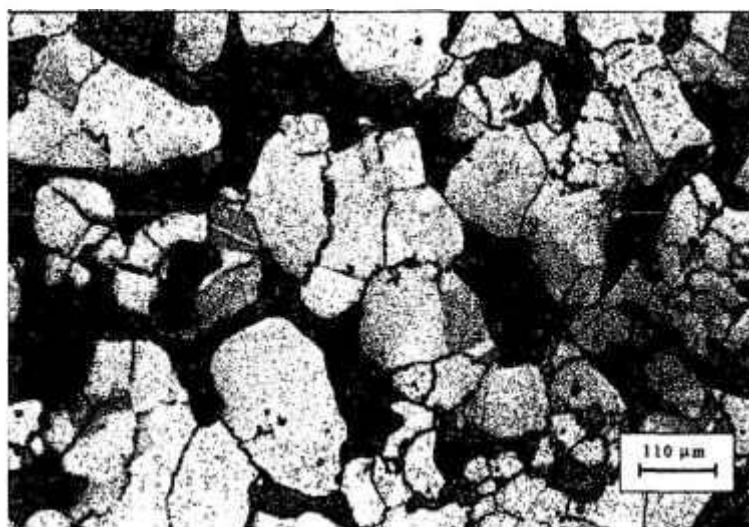


**Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filtros produzidos com pó de granulometria (210-105)  $\mu\text{m}$ , após 1 hora e 190 horas de repouso em solução aerada.**

Uma observação comum para todos os filtros, foi o desenvolvimento do pico anódico, em potenciais de aproximadamente 500 mV (ECS), com o tempo de imersão. Este aparecia incipiente após apenas 1 hora de imersão no meio corrosivo. Outros dois picos, em potenciais de cerca de -100 e +100 mV (ECS), tornaram-se mais evidentes após um período longo de imersão.

Wendt e Chin<sup>[75]</sup> também observaram a presença de um pico secundário nas curvas de polarização do aço AISI 304 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, em potenciais da ordem de 200 mV (ECS), o qual, segundo Voeltzel e Plateau<sup>[76]</sup>, devia-se à dissolução preferencial do cromo nos contornos de grãos.

Calandra<sup>[77]</sup>, através de estudos potencioestáticos anódicos, também observou a existência de duas regiões ativas para o aço AISI 304 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, a segunda região ativa apresentando um menor valor de densidade de corrente crítica. Esta segunda região ativa também foi atribuída à dissolução do cromo nos contornos dos grãos deste aço, devido, provavelmente, ao tratamento térmico antes dos ensaios.



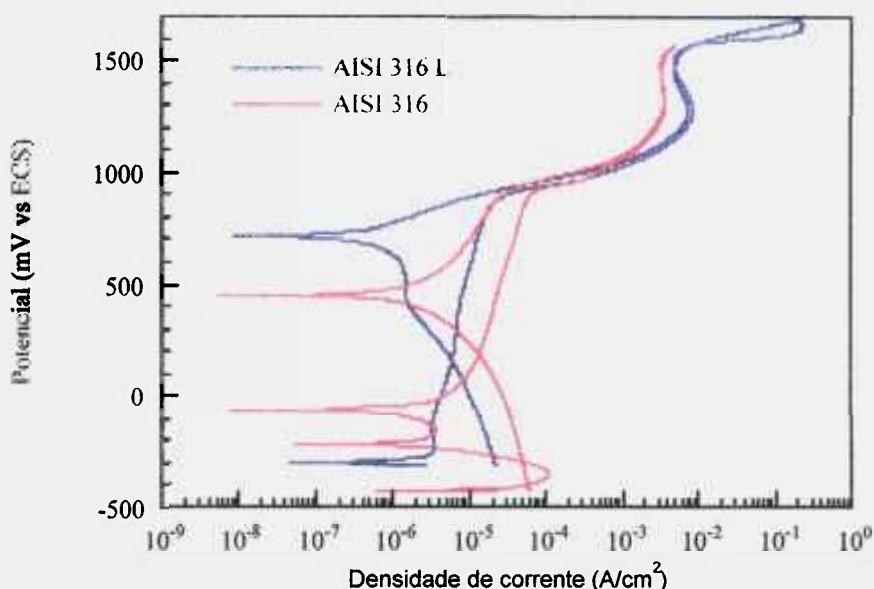
**Figura 37 - Presença de carbonetos nos contornos de grãos do filtro compactado a 400 MPa, a partir do pó de menor granulometria.**

Epelboin et al.<sup>[78]</sup> mostraram, através de curvas de polarização e de impedância eletroquímica, que a passivação em ligas Fe-Cr ocorre em duas etapas. A existência de dois picos anódicos foi verificada nas ligas Fe-Cr para baixos teores de Cr (até 10 % Cr), observando-se apenas um pico anódico para teores mais elevados de Cr. Os estudos de impedância eletroquímica, todavia, mostraram duas etapas anteriores à passivação, mesmo

para ligas com teores mais elevados de Cr, as quais por curvas de polarização apenas mostravam um pico de corrente.

Quando aço inoxidável austenítico é exposto a temperaturas elevadas, como a temperatura de sinterização, dependendo da taxa de resfriamento posterior, ocorre a precipitação de várias fases, como carbonetos, nitretos, fase sigma ( $\sigma$ ) e fase chi. Quantidades relativamente pequenas destas fases podem ter efeitos significativos nas propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis.

A provável associação entre os picos e a presença de heterogeneidades no material é indicada na figura 38, onde são comparadas as curvas de polarização do aço AISI 316L e AISI 316, obtidos por metalurgia convencional.



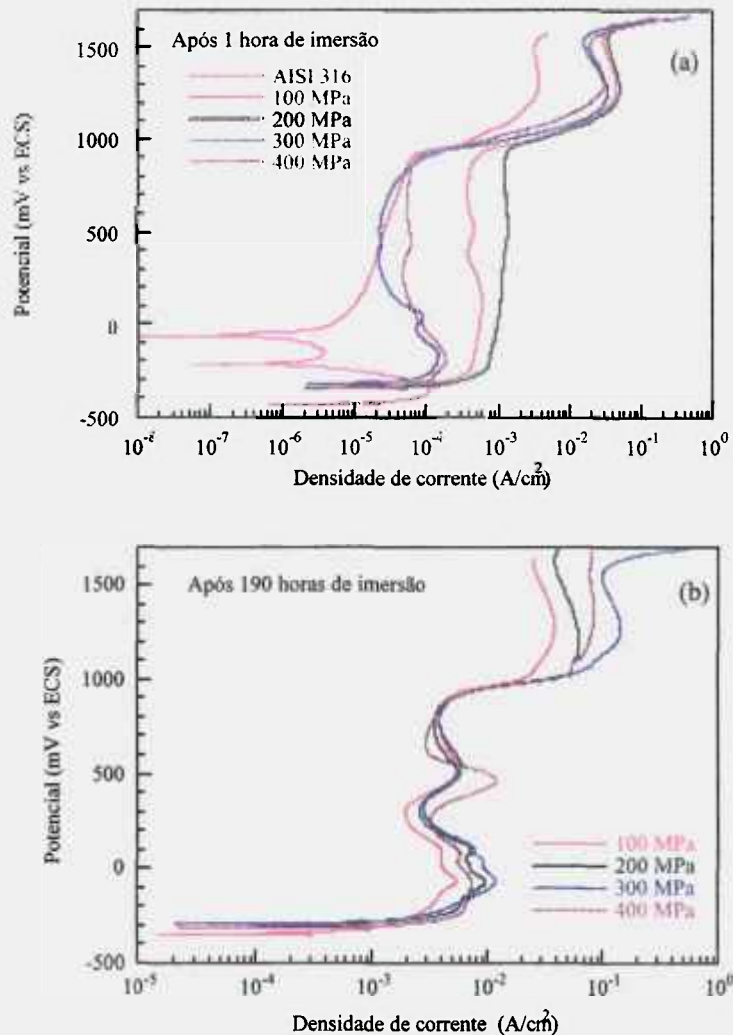
**Figura 38 - Curvas de polarização dos aços AISI 316L e AISI 316, em solução aerada  $H_2SO_4$  0,5 M.**

Verifica-se, na figura 38, que enquanto o aço AISI 316L apresentou-se passivo ( $i_{pass}$  da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) em uma larga faixa de potenciais, isto é, desde o potencial de corrosão até cerca de 900 mV (ECS), quando ocorreu a transpassivação, o aço AISI 316 apresentou-se instável entre -500 e 0 mV (ECS), alternando-se entre regiões ativas e passivas. Dois picos anódicos foram observados, a aproximadamente -350 e -150 mV (ECS). Estes, portanto, devem ser característicos da maior heterogeneidade do aço AISI

316 em comparação com o aço AISI 316L, principalmente devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos do aço AISI 316.

As densidades de corrente na região passiva para o aço AISI 316 foram cerca de 10 vezes superior (da ordem de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>), em relação às do aço AISI 316L (ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>), mostrando que a camada passiva sobre este último foi bem mais protetora. A maior heterogeneidade do aço AISI 316 em comparação com o aço AISI 316L, produz uma camada passiva menos uniforme e, portanto, com características menos protetoras.

Outra indicação para o enriquecimento de fases mais ativas na superfície, com o tempo de imersão, pode ser observada na figura 39 (a) e (b).



**Figura 39 - Curvas de polarização dos filtros produzidos com pó mais grosso, em solução aerada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M após (a) 1 hora de imersão e (b) 190 horas de imersão.**

A figura 39 mostra que o tempo de imersão causou uma aproximação nas curvas de polarização dos vários filtros, indicando que a segregação das fases menos ativas na superfície, tais como precipitados, poderia ser responsável por este comportamento. A diferença na intensidade dos picos correspondentes aos vários filtros testados, por sua vez, poderia ser indicativa de teores diferentes destas fases nos filtros.

#### 4.3.4.3 - Efeito da pressão de compactação

A investigação do efeito da pressão de compactação no comportamento de corrosão dos filtros, foi também um dos objetivos deste trabalho.

A figura 39 (a) e (b) mostra o efeito da pressão de compactação no comportamento sob polarização, dos filtros produzidos com pó de granulometria (210-105)  $\mu\text{m}$ , após 1 hora e 190 horas de imersão, respectivamente.

Observa-se na figura 39 (a) que a pressão de compactação teve influência significativa na resposta à polarização dos filtros, após 1 hora de imersão. Maiores pressões de compactação (300 e 400 MPa) resultaram em menores taxas de corrosão, verificando-se uma transição ativa-passiva para estes dois filtros, em potenciais da ordem de  $-100$  mV (ECS). Os valores de densidade de corrente assumidos após a transição foram da ordem de  $2 \times 10^{-5}$  e  $5 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, para os filtros compactados a 300 e 400 MPa, respectivamente. Estes valores são um pouco elevados para serem característicos de uma camada passiva altamente protetora, e devem ser causados por uma camada passiva não uniforme, devido à presença de heterogeneidades no aço AISI 316, uma vez que são da ordem dos valores assumidos pelo aço convencional, conforme mostra a figura 38.

As densidades de corrente associadas aos filtros compactados a 300 e 400 MPa, foram significativamente inferiores à dos filtros compactados a 100 e 200 MPa. Uma transição ativa-passiva não foi verificada para estes dois últimos filtros, observando-se densidades de corrente praticamente constantes em uma larga faixa de potenciais, da ordem de  $4 \times 10^{-4}$  e  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, para os filtros compactados a 100 e 200 MPa, respectivamente. Estas correntes elevadas podem ser indicativas de uma reação de corrosão controlada por difusão e/ou devido à elevada queda ôhmica.

Após 190 horas de imersão, a influência da pressão de compactação no comportamento de corrosão dos filtros foi bem menor, verificando-se a aproximação das curvas de polarização destes. Esta aproximação coincidiu com o desenvolvimento de picos

que apresentavam-se incipientes após apenas 1 hora de imersão. Como sugerido anteriormente, estes resultados parecem indicar o enriquecimento de precipitados/fases mais nobres na superfície dos filtros, após o ataque preferencial das fases mais ativas. Com o tempo de imersão, a influência destes passaria a ser predominante, reduzindo a diferença no comportamento dos filtros, como mostra a figura 39 (b).

Algumas diferenças que podem ser identificadas na figura 39 (b) é a maior intensidade do pico a 500 mV (ECS) para o filtro compactado a 400 MPa, e do pico a cerca de -100 mV (ECS), que foi ligeiramente mais intenso para o filtro compactado a 300 MPa.

Dessa forma, os resultados indicaram a presença de precipitados/fases comuns a todos os filtros, o que seria esperado, considerando-se que o pó utilizado na preparação dos filtros era de uma mesma procedência e, portanto, de composição química similar. A contaminação dos filtros durante a sinterização, todavia, variou conforme o filtro produzido e, portanto, a quantidade de precipitados/fases presentes, também deve ter variado. Para tempos curtos de imersão, as diferentes proporções de precipitados/fases na superfície dos filtros, resultaria nas diferenças observadas. Com o tempo de imersão e o enriquecimento dos precipitados/fases menos ativas na superfície, o comportamento dos vários filtros tenderia a se aproximar.

Pode-se concluir, portanto, que a influência da pressão de compactação no comportamento dos filtros apresentou dependência do tempo de exposição ao meio agressivo.

#### **4.3.4.4 - Efeito da área interna dos poros nas curvas de polarização**

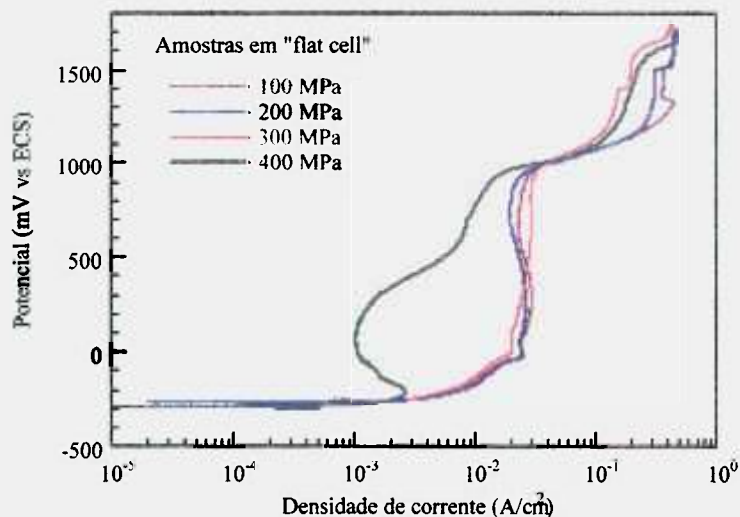
Um dos problemas observados nos estudos de corrosão de materiais porosos, através de técnicas eletroquímicas, consiste na determinação da área real em contato com o eletrólito. Este problema é particularmente importante no caso de filtros, para os quais a porosidade é uma característica necessária. Nesses casos, a área interna dos poros, que é desconhecida, entra em contato com o meio corrosivo e também é atacada.

Grande número de eletrodos utilizados em caracterizações quanto à corrosão, por ensaios eletroquímicos, são preparados através de embutimento em resina. A resina utilizada, pode preencher parcial ou totalmente os poros do material ensaiado.

relação à área real em contato com o eletrólito, que ocorre em aplicações práticas. A área interna dos poros abertos, que não é considerada nos ensaios com amostras embutidas, é geralmente bastante significativa, particularmente no caso dos filtros, que possuem na sua maioria poros abertos e interconectados.

Para se investigar o efeito da área interna dos poros no comportamento eletroquímico dos filtros, foram preparadas amostras por embutimento em resina e outras foram montadas em "flat cell". A montagem das amostras dos filtros em uma "flat cell", permite que o eletrólito penetre nos poros dos filtros e, conseqüentemente, que a área interna dos poros seja exposta ao ataque corrosivo. Por sua vez, os filtros ensaiados após embutimento a frio, tiveram os poros preenchidos com a resina, uma vez que o embutimento foi realizado por impregnação a vácuo. Nestes casos, as densidades de corrente resultantes da polarização corresponderam apenas à superfície metálica externa ("esqueleto") das mesmas. Uma vez que a área interna dos poros era desconhecida, utilizou-se como área nas medidas de densidade de corrente, a área da superfície externa do filtro, delimitada pela "flat cell". Embora tenha se tentado estimar a área dos poros através de porosimetria de mercúrio, problemas experimentais impediram a obtenção desta medida.

A figura 40 mostra o efeito da pressão de compactação nas curvas de polarização dos filtros produzidos com pó de granulometria correspondente a (210-105)  $\mu\text{m}$ , ensaiados em "flat cell", após 190 horas de imersão em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.



**Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica mostrando o efeito da pressão de compactação, para os filtros produzidos com pó de maior granulometria e ensaiados solução aerada  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em "flat cell".**

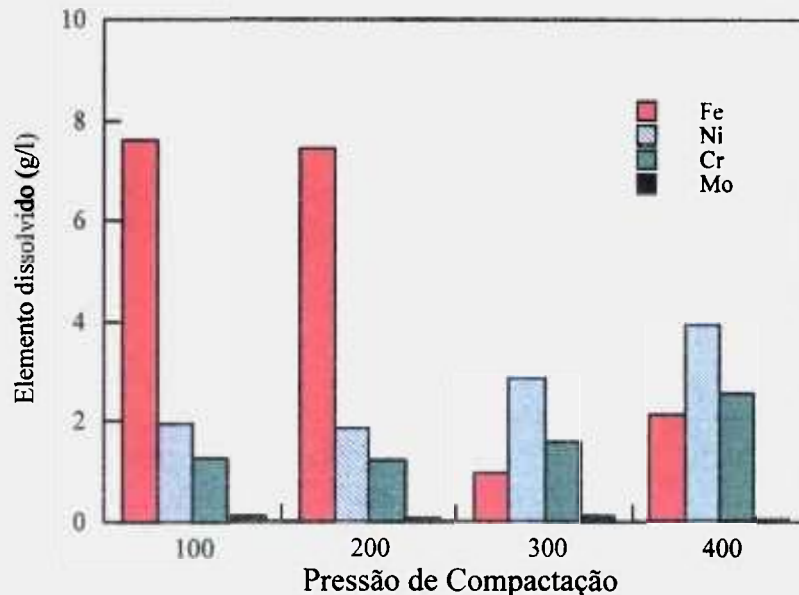
Verifica-se que os filtros compactados entre 100 e 300 MPa apresentaram comportamentos similares, indicando que a pressão de compactação teve pouca influência na faixa de 100 a 300 MPa, quando a área interna dos poros foi exposta ao eletrólito. Uma densidade de corrente limite da ordem de  $3 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> foi atingida, para baixas sobretensões, por estes filtros. Apenas o filtro compactado a 400 MPa apresentou densidades de corrente inferiores aos demais, e uma pequena redução na densidade de corrente, em potenciais de aproximadamente -200 mV (ECS). Esta redução não representou a formação de uma camada passiva, considerando-se os altos valores de densidade de corrente após a redução ( $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>). Esta densidade de corrente limite pode ter sido causada por uma reação controlada por difusão e/ou devido à elevada queda ôhmica, considerando-se as altas correntes envolvidas.

As mais altas taxas de dissolução associadas aos filtros de menor densidade, ocorreria pela mais fácil renovação do meio no interior dos poros, além do fácil acesso de oxigênio, resultando em corrosão generalizada. Portanto, é possível que para os filtros com maior porosidade a forma predominante de corrosão tenha sido corrosão generalizada, dentro e fora dos poros. É importante lembrar que os filtros ficaram imersos por 190 horas, antes da realização do ensaio, e, portanto, a área interna dos poros foi atacada, ocorrendo um aumento significativo na dimensão destes.

Os poros mais estreitos dos filtros compactados a 400 MPa tornariam a renovação do eletrólito no interior dos poros mais difícil, favorecendo a formação de células de concentração que, por sua vez, resultariam em predominância da corrosão de forma localizada, nos filtros de maior densidade. Além da difusão mais difícil de oxigênio para dentro do poro, a difusão das espécies dissolvidas para fora destas regiões também seria mais difícil, causando um acúmulo destas espécies dentro dos poros e, eventualmente, a precipitação de um produto de corrosão na superfície, uma vez o produto de solubilidade deste ter sido excedido. Isto poderia ser responsável pelo decréscimo na densidade de corrente observado a cerca de -200 mV (ECS).

A literatura<sup>[73]</sup> sugere que deve existir uma relação entre o tipo de corrosão (generalizada ou localizada) e a fração média de porosidade. Aços com porosidade superior a 15 % foram associados com corrosão generalizada, enquanto que amostras com menor porosidade corroeram de forma localizada.

Após os ensaios de polarização, foram recolhidas alíquotas da solução, e estas foram analisadas quimicamente por ativação com neutrons. A figura 41 mostra os resultados obtidos, referentes aos teores dos principais elementos da liga presentes na solução, após o término dos ensaios de polarização mostrados na figura 40.



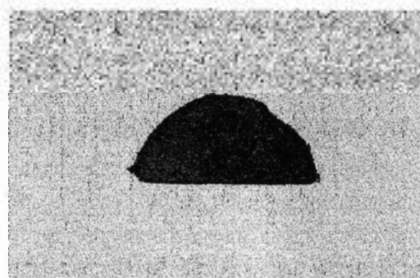
**Figura 41 - Teores dos principais elementos dissolvidos dos filtros fabricados com pó mais grosseiro, durante o ensaio de polarização.**

Observa-se que para os filtros compactados a 100 e 200 MPa, o elemento presente em teores mais elevados em solução foi o ferro, que é o principal elemento de liga. Entretanto, para os filtros compactados a 300 e 400 MPa, observou-se que em solução, os elementos em maiores concentrações foram o Ni e o Cr, seguidos então pelo Fe. Isto pode ter ocorrido pelo fechamento progressivo dos poros dos filtros de maiores densidades, devido, provavelmente, a precipitação de compostos insolúveis de ferro, os quais devem ter ficado retidos nos poros.

Uma vez que os poros dos filtros compactados a 300 e 400 MPa são menores, a renovação de solução do exterior é mais difícil. Pode então ter ocorrido um aumento do teor de íons de ferro no interior dos poros, até exceder-se o limite de solubilidade, ocorrendo a precipitação do composto. Isto explicaria os menores teores de ferro nas soluções onde os filtros compactados a 300 e 400 MPa foram expostos. Os compostos de níquel e cromo, provavelmente devido a maior solubilidade em relação aos de ferro,

apresentam-se em maiores concentrações nas soluções nas quais os filtros compactados a 300 e 400 MPa ficaram imersos.

Após o término do ensaio de polarização, as amostras foram removidas da solução e fotografadas, sendo mostradas na figura 42.



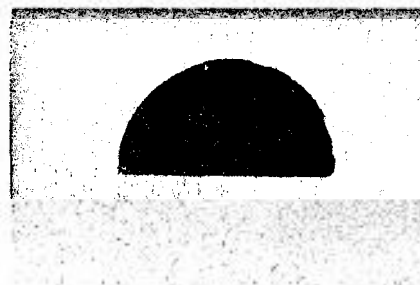
**100 MPa**



**200 MPa**



**300 MPa**



**400 MPa**

**Figura 42 - Amostras dos filtros após ensaio em "flat cell".**

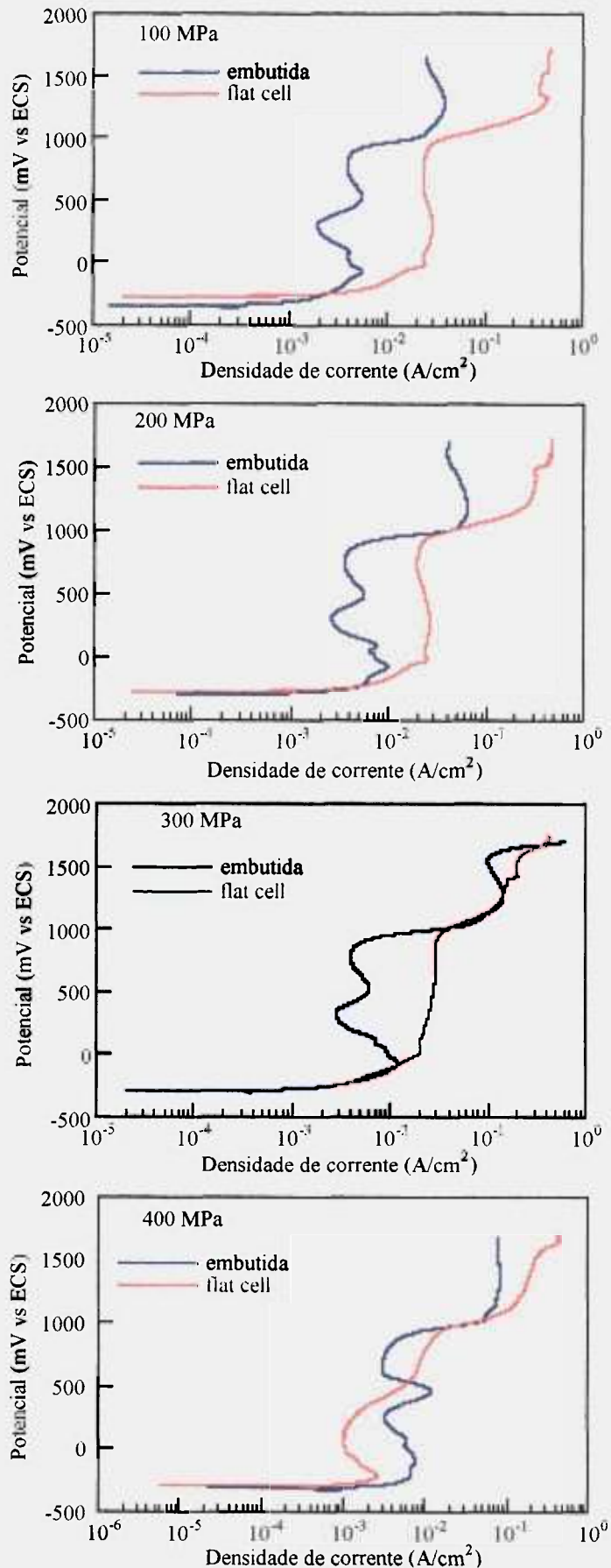
Pode ser verificado, nesta figura, que o filtro que apresentava alguma integridade após o ensaio, foi o compactado a 400 MPa, enquanto que os outros filtros mostravam um alto grau de desintegração.

A figura 43 permite a comparação entre as curvas de polarização das amostras embutidas por impregnação a vácuo e ensaiadas em "flat cell", após 190 horas de repouso na solução de ensaio. Para o cálculo da densidade de corrente, utilizou-se a área externa das amostras. Como mencionado previamente, a área real não foi utilizada nos cálculos, por ser desconhecida.

A diferença entre as curvas de polarização das amostras embutidas e das ensaiadas em "flat cell" é evidente. As densidades de corrente baseadas na área externa, correspondentes às amostras ensaiadas em "flat cell", foram bem superiores às das embutidas, para a maioria das pressões de compactação, com exceção da pressão correspondente a 400 MPa. Uma das causas para esta diferença, pode, portanto, ter sido a área significativamente maior, em contacto com o eletrólito, para as amostras ensaiadas em "flat cell", em relação às embutidas, lembrando que no caso das amostras embutidas, apenas a área da superfície externa foi exposta ao meio agressivo.

O formato das curvas de polarização dos dois tipos de amostras (embutida e "flat cell") também foi bem diferente, indicando que apenas uma correção de área não resultaria em curvas de polarização similares para as duas condições. Enquanto que vários picos anódicos foram verificados nas curvas de polarização das amostras embutidas, estes não foram observados nas curvas de polarização das amostras ensaiadas em "flat cell".

Os picos observados nas curvas de polarização das amostras embutidas, foram atribuídos ao enriquecimento de precipitados/fases menos ativas, na superfície dos filtros com o tempo de imersão. A ausência dos picos para os filtros ensaiados em "flat cell", por sua vez, pode ter sido causada pela intensa corrosão dentro dos poros dos filtros.



**Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmica (direção direta) dos filtros ensaiados em "flat cell" e embutidos, após 190 horas de imersão em solução aerada.**

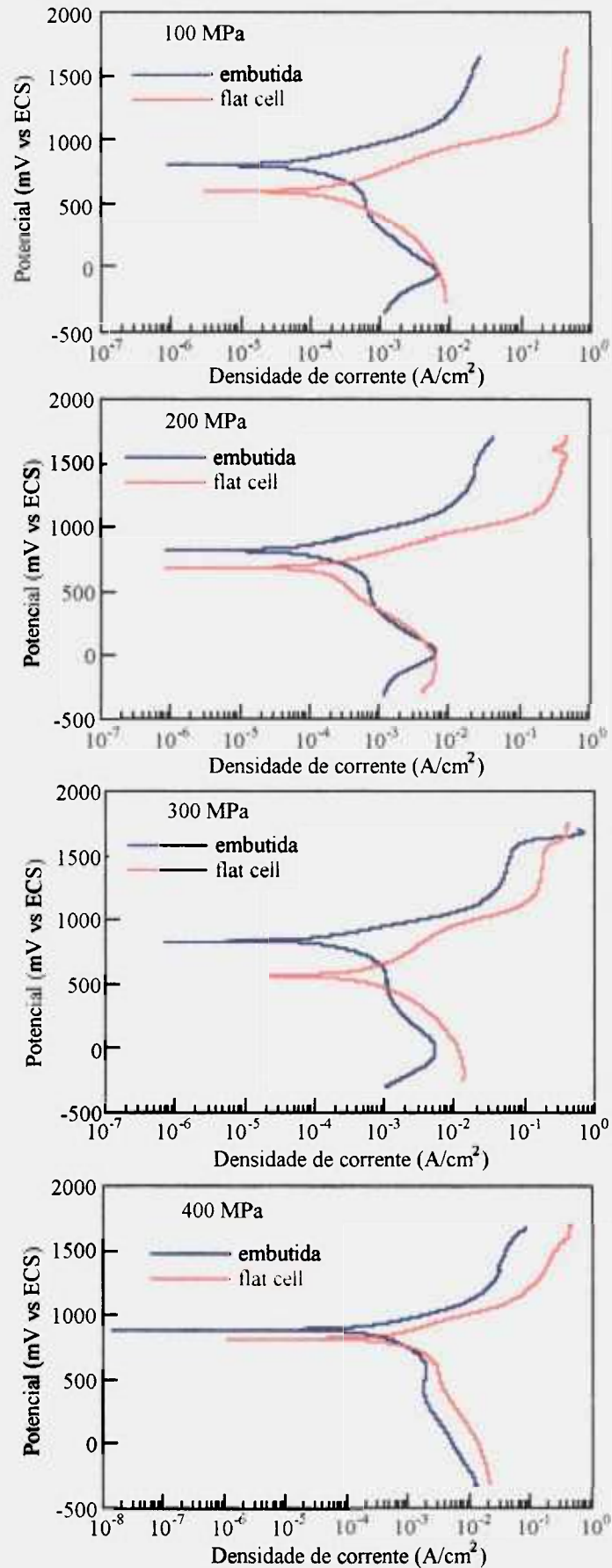
É provável que a corrosão tenha ocorrido de forma generalizada, nos casos onde o oxigênio e a solução tiveram fácil acesso, devido a poros mais largos. Nos filtros com poros mais estreitos, devido ao mais difícil acesso de oxigênio e da solução ao interior dos poros, é provável que a corrosão em frestas, causada por células de concentração, tenha predominado. Qualquer que tenha sido a forma de corrosão para os filtros ensaiados em "flat cell", as altas taxas de corrosão impediram a identificação dos picos nas curvas de polarização, os quais devem ter sido causados pela presença de heterogeneidades, como precipitados, na microestrutura. Isto é, a corrosão intensa nos poros abertos, resultaria no "mascaramento" dos outros efeitos e predominaria sobre as demais formas de corrosão.

Dentro da fresta, as amostras de aço sensitizado também sofrem corrosão intergranular, e os filtros com maior teor de carbono, apresentariam maior tendência a esta forma de corrosão. Dayal e Gnanamoorthy<sup>[79]</sup> observaram que amostras sensitizadas de aço AISI 316, que apresentavam maior susceptibilidade à corrosão em frestas, também apresentavam corrosão intergranular dentro da fresta.

As polarizações das amostras ensaiadas em "flat cell" foram realizadas nas direções direta e reversa. A direção reversa é mostrada na figura 44.

Na direção reversa também foram observadas menores densidades de corrente para as amostras embutidas em relação às ensaiadas em "flat cell". Observa-se que à medida que a fração de porosidade diminui (aumento na densidade), a diferença no comportamento eletroquímico também diminuiu, indicando uma menor influência da área interna dos poros, como pode ser verificado no filtro compactado a 400 MPa, o qual apresentou densidades de corrente mais próximas para as duas condições das amostras, embutidas ou ensaiadas em "flat cell".

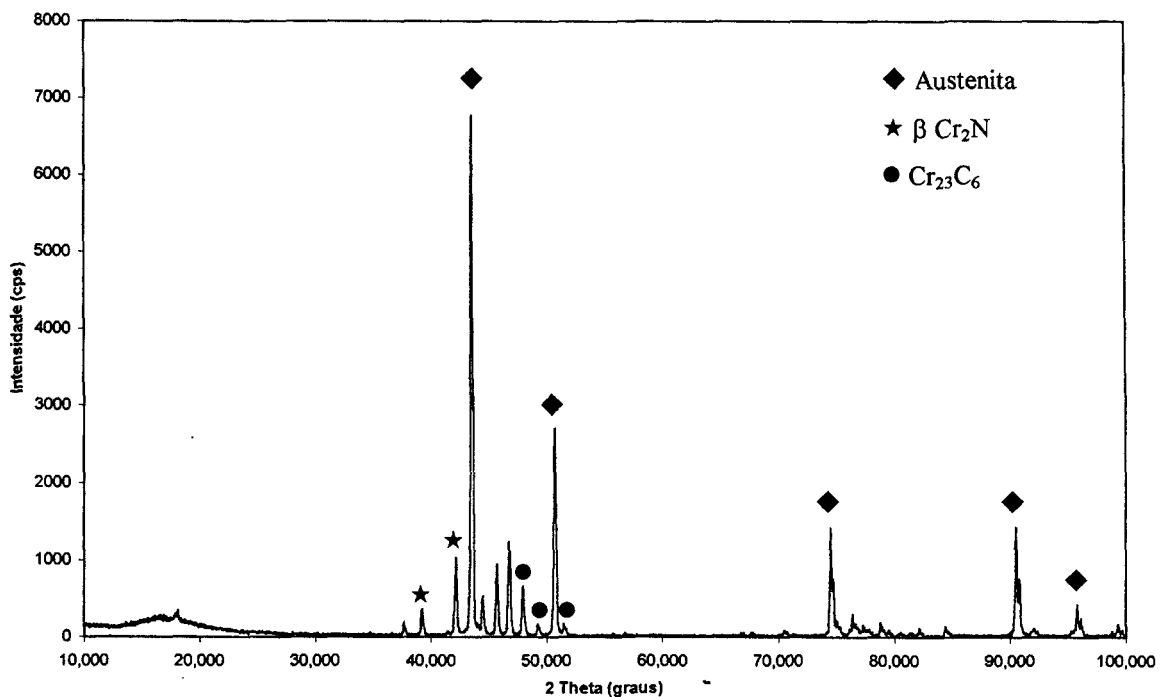
Um pico foi observado em potenciais de cerca de  $-50$  mV (ECS) na polarização reversa, para os filtros compactados entre 100 e 300 MPa e ensaiados após embutimento. Este pico tem sido associado na literatura<sup>[40]</sup> à presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . A literatura relata um rápido aumento na corrosão do aço inoxidável AISI 316L quando o teor de nitrogênio excedeu 0,4 %, este aumento sendo ainda mais rápido para aços com teores superiores a 0,45 %<sup>[40]</sup>.



**Figura 44 -** Curvas de polarização potenciodinâmica (direção reversa) dos filtros ensaiados nas condições após embutimento e em "flat cell" em solução aerada.

O teor de nitrogênio do filtro produzido com pó de maior granulometria e compactado a 400 MPa foi de 0,44 %, e este foi o menor entre os filtros estudados. Coincidentemente a curva de polarização deste filtro não apresentou o pico característico do  $\text{Cr}_2\text{N}$ , conforme mostra a figura 44.

A presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$  foi comprovada pela análise por difração de raios-X, após a extração de precipitados. A figura 45 mostra o difratograma obtido dos precipitados extraídos. Foram identificados os seguintes precipitados:  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (onde  $\text{M} = \text{Cr}$ ) e  $\text{Cr}_2\text{N}$ .



**Figura 45 - Difratograma dos precipitados extraídos do filtro fabricado com pó de maior granulometria e compactado a 300 MPa.**

Os resultados apresentados indicaram que a influência da área interna dos filtros, tanto na forma da curva, como nos valores de densidade de corrente, é bastante relevante, e portanto deve ser considerada quando materiais sinterizados com frações elevadas de porosidade aberta, caso dos filtros, são ensaiados.

#### 4.3.4.5 Considerações finais

Muitos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento realizados em metalurgia do pó tiveram como objetivo produzir materiais com menor porosidade, visando principalmente a obtenção de materiais com melhores propriedades de resistência à corrosão. Atualmente

materiais com baixas porosidades são produzidos com resistência à corrosão comparáveis às dos materiais produzidos por metalurgia convencional. Todavia, filtros de aço inoxidável produzidos por metalurgia do pó têm como exigência a presença de porosidade aberta. Estas porosidades, dependendo de suas dimensões, podem atuar como frestas. Geralmente, nos aços inoxidáveis sinterizados, os poros abertos são pontos de início de um ataque em fresta. Se a combinação de solução, geometria da fresta e taxa de corrosão resultarem em condições bastante agressivas, a ativação do aço inoxidável ocorrerá, e a corrosão propagará como corrosão galvânica, devido à célula de concentração formada. Isto inclui a dissolução do metal (processo anódico) na superfície pobre em oxigênio (nas frestas) e o processo catódico na superfície onde oxigênio tem livre acesso.

#### 4.3.4.6 Mecanismo proposto

Para a corrosão em frestas causadas pelos poros no meio ácido adotado neste estudo, propõe-se o seguinte mecanismo:

Inicialmente tem-se a dissolução anódica do metal, segundo:



Em seguida, devido à hidrólise dos íons metálicos, de acordo com:



ocorreria uma acidificação local.

Dentro da fresta, esta acidificação é controlada pela redução de íons  $H^{+}$ , segundo:



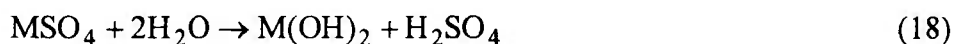
e pela redução de oxigênio, segundo:



A redução do oxigênio na fresta é retardada pela difusão limitada de oxigênio. A acidificação na fresta deve portanto ser controlada pelo balanço entre a reação anódica e as reações catódicas. A difusão de oxigênio por sua vez é determinada pela geometria da fresta. Quanto mais estreita a fresta, maior a dificuldade para difusão das espécies reagentes.

A menor disponibilidade de oxigênio e a hidrólise dos íons metálicos nas frestas, causam um aumento significativo das cargas positivas no interior desta, e a migração de íons negativos é requerida para manter o balanço de cargas. Ambos, os íons e um baixo pH, aceleram a corrosão em fresta, enquanto que na superfície externa as reações catódicas protegem a superfície.

Dentro da fresta, uma elevada concentração de íons de ferro e a presença de sulfato devido à migração, poderiam resultar na precipitação de sulfatos. A hidrólise do sulfato metálico, segundo:



por sua vez, poderia resultar na formação de hidróxidos insolúveis e ácido livre, resultando num processo autocatalítico.

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES

1. Os filtros investigados neste trabalho apresentaram contaminação durante o processo de fabricação, o pó de partida estando dentro da especificação AISI 316L e o filtro dentro da especificação AISI 316.

2. A contaminação dos filtros e a exposição a altas temperaturas durante o processo de sinterização, causou a sensitização destes, sendo identificados carbonetos e nitretos nos filtros estudados. Em consequência da sensitização do aço, ocorreu corrosão intergranular e degradação da propriedade de resistência à corrosão. Uma condição metalúrgica ótima do material, principalmente baixo teor de impurezas, deveria ser assegurada, evitando-se contaminações que causassem a sensitização do material.

3. A granulometria do pó de partida teve efeito no comportamento de resistência à corrosão, verificando-se menor resistência à corrosão para os filtros produzidos com pó de menor granulometria. Uma vez que os pós utilizados eram de mesma procedência e composição química, esta diferença foi atribuída à maior dificuldade de remoção do aglomerante/lubrificante durante a pré-sinterização, e maior área de contato com a atmosfera de sinterização para os filtros produzidos com o pó de menor granulometria. Consequentemente, estes filtros apresentariam maior contaminação durante o processo de fabricação, o que de fato foi comprovado por análise química.

4. A presença de maiores teores de oxigênio no meio de ensaio aerado em relação ao meio desaerado, resultou em menores densidades de corrente para a maioria dos filtros ensaiados no meio aerado. Este efeito foi atribuído à influência do oxigênio na formação e restauração de uma camada na superfície do filtro que retardou o fenômeno de corrosão (inibidora da corrosão). Esta camada todavia não se apresentou como uma camada passiva altamente protetora.

5. O tempo de imersão no meio corrosivo antes da realização do ensaio de polarização, teve efeito significativo na resposta à polarização, tendo sido indicado um provável enriquecimento de fases menos ativas na superfície dos filtros, como

precipitados, com o tempo de exposição ao meio, pelo aparecimento e desenvolvimento de vários picos nas curvas de polarização.

6. Os resultados mostraram comportamentos muito diferentes entre os filtros ensaiados com a área interna dos poros exposta ao meio corrosivo ("flat cell"), e com exposição apenas da área externa (embutidos por impregnação à vácuo). Estes resultados apontaram para a importância de se utilizar nos ensaios de caracterização de filtros condições mais próximas da reais, isto é, com exposição da área interna dos poros.

7. As densidades de corrente das amostras ensaiadas em "flat cell" foram bem superiores às dos filtros embutidos por impregnação a vácuo, os quais tiveram os poros preenchidos com resina. Nas curvas de polarização dos filtros ensaiados com exposição da área interna, não se observou o aparecimento de picos que foram identificados nas curvas de polarização das amostras embutidas. Propôs-se que a corrosão intensa dentro dos poros, provavelmente de forma generalizada nos filtros de menor densidade, e em frestas (poros), nos filtros de maior densidade, causou o "ocultamento" destes picos, os quais devem ter sido resultantes de heterogeneidades do material, como precipitados.

8. O aumento na pressão de compactação causou uma redução na taxa de corrosão dos filtros, sendo isto verificado pelos ensaios gravimétricos e eletroquímicos. É provável que o aumento na densidade dos filtros (diminuição na porosidade) cause em uma mudança na forma de corrosão de generalizada para localizada.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterizar as fases presentes através de análise microestrutural e outros métodos como metalografia ótica, difração de raios-X, microscopia eletrônica e análise por microsonda. Investigar a distribuição entre as diversas fases, as quantidades individuais e seus parâmetros de rede, utilizando-se técnicas químicas e/ou eletroquímicas para separação das fases pela dissolução seletiva.
2. Determinar a área interna dos filtros por BET, porosimetria de mercúrio e metalográfica, comparando os resultados das diversas técnicas visando a possíveis correções em ensaios de materiais com elevado teor de porosidade aberta.
3. Fazer a sinterização dos filtros a vácuo, para evitar a contaminação destes com nitrogênio e conseqüentemente formação de nitretos, e investigar o efeito no comportamento de corrosão.
4. Estudar o efeito do tratamento térmico de passivação em temperaturas entre 350 e 500 °C, por cerca de 20 a 30 minutos, analisando a película de óxido formada e seu efeito no comportamento de corrosão.
5. Investigar o efeito da contaminação de carbono (baixos teores) no comportamento dos filtros, uma vez que esta contaminação algumas vezes é inevitável.
6. Aplicar inibidores de corrosão que formem filmes protetores na área interna (superfície dos poros) e externa dos filtros, e estudar o efeito destes no comportamento de corrosão.
7. Investigar a viabilidade dos filtros como suporte para catalizadores, pelo revestimento destes com eletropolímeros que podem atuar como catalizadores de reações.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] MOLHOTRA, S. N.; RAMAKRISHNAN. Corrosion behavior of PM stainless steel filters. *MPR*, vol. 46 n° 11, p.48-51, 1991.
- [2] SAMEH, A. ALI.; ACHE, H. J. Production techniques of fission molybdenum 99. *Radiochimica Acta*, n° 41, p.65-72, 1987.
- [3] High Porosity Sintered Materials. *Technical Bulletin from Hoeganaes Corporation* 1990.
- [4] MÜLLER, A. L. Filter elements of highly porous sintered metals. *Powder Metallurgy International*, vol. 14, n° 2, 1982.
- [5] OTERO, E.; PARDO, A.; UTRILLA, V.; SÁENZ, E.; PÉREZ, F. J. Localized corrosion phenomena study in AISI 304 L and 316 L stainless steel prepared by powder metallurgy. *12<sup>th</sup> International Corrosion Congress* Corrosion Specific Issue, vol. 3B, p 2037-2044, 1993.
- [6] ITZHAK, D.; EGHION, E. An anodic behavior study of an analogical sintered system of austenitic stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Corrosion Science*, vol. 24, n° 2 p. 145-152, 1984.
- [7] ROLL, K. H. History of Powder Metallurgy. in :*Metals Handbook*, vol. 7, 9<sup>a</sup> edição p. 14-24.
- [8] HIRSCHORN, J. S. *Introduction to Powder Metallurgy*. American Powder Metallurgy Institute, New York, NY, p.28, 1969.
- [9] KLAR, E.; FESKO, J. W. Atomization in: *Metals Handbook*, Powder Metallurgy vol. 7, 9<sup>a</sup> edição, p.25.
- [10] SALGADO, L.; AMBRÓZIO, F. F.; NEVES, M. D. M.; POLA, E. J. G.; RIBEIRO, O. C. S. Characterization of Ni-Cu alloy powders produced by the atomization process. *Materials Science and Engineering*, A 133, p. 692-627, 1991.
- [11] WANG, W. F. Oxygen content and metallography of atomized 304 L stainless steel powder. *Powder Metallurgy*, vol.37, n° 1, p 33, 1994.

- [12] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N. J., p. 78,129, 132, 1984.
- [13] POLA E. J. G. *Desenvolvimento e Caracterização de Filtros de Aço Inoxidável AISI 316 L*. São Paulo: 1993. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [14] CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*, 66ª edição, CRC press inc. Boca Raton, Flórida, p. B-109, B-160, C-273, F-33, 1986.
- [15] REINSHAGEN, J. H.; BOCKIUS, T. J. Stainless steel based P/M alloys with improved corrosin resistance. *Advences in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 3, p. 19-30, 1995.
- [16] ASHBY, M. F. A first report sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, vol.22, p 275-289, 1974.
- [17] VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido. *Cerâmica*, nº 30 p. 95-102, 1984.
- [18] MAAHN, E.; JENSEN, S. K.; LARSEN, R. M.; MATHIESEN, T. Factores affecting the corrosion resistance of sintered stainless steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, p.253-271, 1994.
- [19] DAVIS, J. R. *ASM Soecialty Handbook Stainless Steel*. ASM International p. 96, 97, 98, 1994.
- [20] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. *Aços Inoxidáveis Austeníticos Microestrutura e Propriedades*. Editora Hemus, p12, 1994.
- [21] VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência dos Materiais*, Editora Edgar Blücher Ltda, p.240, 1970.
- [22] COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. Câmara Brasileira do Livro, p. 302, 305, 1988.
- [23] GENTIL, V. *Corrosão*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 3º edição p. 47, 66, 67, 1996.

- [24] LARSEN, R. M.; THORSEN, K. A. Equilibria and kinetics of gas-metal reactions during sintering of austenitic stainless steel. *Powder Metallurgy*, vol. 37, nº 1, 1994
- [25] STOUSUY, A. Green and sintered properties of 316 L and other high alloys. *Technical Bulletin from Hoeganaes Corporation*, Riverton N. J. p. 13-17, 1969.
- [26] FRISK, K.; JOHANSSON, A.; LINDBERG, C. Nitrogen pick up during sintering of stainless steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 3, p. 167-181, 1992.
- [27] RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e Seu Controle*. Editora Hemus, p 15,16, 1989.
- [28] MAREK, M. I. *Metals Handbook*, Corrosion, vol. 13, 9ª edição, p.17.
- [29] OLTRA, R.; KEDDAN, M. Principles of electrochemical investigation of stainless steels. *Les Editions de Physique les Ulis*, p. 185-212, 1993.
- [30] WALLÉN, B.; OLSON, J. Corrosion resistance in aqueous media, in: *Handbook of Stainless Steels*, MacGraw-Hill Book Company, cap. 16, p. 16-3, 16-4, 16-8, 1977.
- [31] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; TIZIANI, A. Effects of process conditions on the corrosion behavior of sintered AISI 316 L stainless steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 7, p. 273-282, 1994.
- [32] RAGHU, T.; MALHOTRA, S. N.; RAMAKRISHNAN, P. Corrosion behavior of sintered austenitic stainless steel filters in sulfuric acid solutions. *Brit. Corrosion Journal*, nº 2, p. 109-116, 1988.
- [33] KLAR, E.; SAMAL, F. K. Effect of density and sintering variables on the corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, part 11, p.11-3, 1995.
- [34] KALISH, H. S.; MAZZA, E. N. An evaluation of dissociated ammonia and hydrogen atmospheres for sintering stainless steel. *TMS - AIME*, vol. 203, p. 304-310, 1995.
- [35] SANDS, R. L.; BIDMESD, G. F.; OLIVER, D. A. The corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 2, p 73-83, 1966.

- [36] HO-YI, L.; YIKUN, W.; CHUANXI, L.; YI, D. Influence of dew point on surface reaction of austenitic stainless steel powder during sintering. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 3, p. 363-369, 1992.
- [37] TIKKANEN, M. H.; STOSUY, A. TUNTURI, P. How to increase the corrosion resistance of stainless steel P.M. parts. *Technical Bulletin Hoeganaes Corp.*, Riverton, N.J., 1967.
- [38] LEI, G.; GERMAN, R. M.; NAYAR, H. S. Influence of sintering variables on the corrosion resistance of 316 L stainless steel. *Powder Metallurgy International*, vol. 15, n° 2, 1983.
- [39] NOVAK, C. J. Structure and constitution of wrought austenitic stainless steel. *Handbook of Stainless Steel*, McGraw-Hill Book Company, cap. 4, p. 4-53, 1977.
- [40] KLAR, E.; SVILAR, M.; LALL, C.; TEWS, H. Corrosion resistance of austenitic stainless steel in commercial furnaces. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, p. 411-426, 1992.
- [41] SALGAVO, G.; SINIGAGLIA, D. The behavior of AISI 304 stainless steel in 0,1 M HCL at room temperature - III. The effect of sensitization. *Corrosion Science*, vol. 23, n°, p. 1073-1084, 1983.
- [42] JAGANNATHAN, V.; MOZHI, T. A.; CLARK, W. A. T.; WILDE, B. E. The simulation of intergranular attack of AISI304 stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, vol. 27, n° 6, p. 555-559, 1987.
- [43] BÉRANGER, G.; CHARBONNIER, J. C. Intergranular corrosion of stainless steels. in: *Stainless Steels*, Les Editions de Physique, Les Ulis, p. 405-424, 1993.
- [44] ITZHAK, D.; HARUSH, S. The effect of Sn addition on the corrosion behavior of sintered stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, vol. 25, n° 10, p. 883-888, 1985.
- [45] PELED, P.; ITZHAK, D. The effect of Ni addition on the corrosion behavior of sintered stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, vol. 28, n° 4, p. 327-332, 1988.

- [46] PELED, P.; ITZHAK, D. The corrosion behavior of double pressed, double sintered stainless steel containing noble alloying elements. *Corrosion Science*, vol. 30, nº 1, p. 59-65, 1990.
- [47] PELED, P.; ITZHAK, D. The surface composition of sintered stainless steel containing noble alloying elements exposed to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> environment. *Corrosion Science*, vol. 32, nº 1, p. 83-90, 1991.
- [48] FEDRIZZI, L.; MOLINARI, A.; DEFLORIAN, F.; TIZIANI, A.; BONARA, P. L. Corrosion study of industrially sintered copper alloyed 316 L austenitic stainless steel. *Br. Corros. Journal*, vol. 26, nº 1, 1991.
- [49] SHARON, A.; MELMAN, N.; ITZHAK, D. Corrosion resistance of sintered stainless steel containing nickel based additives. *Powder Metallurgy*, vol. 37, nº 1 p. 67-71, 1994.
- [50] MATHIESEN, T.; MAAHN, E. Effect of morphology on the corrosion behavior of sintered 316 L stainless steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, part 11, p. 11-19, 1995.
- [51] REEN, O. W.; HUGHES, O. G. Evaluation stainless steel powder metal parts. *Precision Metal*, part I: Corrosion Testing, p.38-40, 1977.
- [52] RAGHU, T.; MOLHOTRA, S. N.; RAMAKRISHNAN, P. Corrosion behavior of porous sintered type 316 L austenitic stainless steel in 3% NaCl solution. *Corrosion*, vol.45, nº 9, p.698-704, 1989.
- [53] SEAH, K. H. W.; THAMPURAN, R.; TEOH, S. H. The influence of pore morphology on corrosion. *Corrosion Science*, vol. 40, nº 4/5, p. 547-556, 1998.
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL ASTM B- 212 .
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL ASTM B- 213
- [56] SMITH, D. W.; BROWN, E. A.; SMUGERESKY, J.E.; McCABE, T. J. Characterization of controlled density P/M structures for filtration applications. *Progress in Powder Metallurgy*, vol. 41, p. 653-667, 1985.
- [57] KHAN, M. H. Calculation of porosity in sintered P/M materials. *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, vol. 15, nº 4, 1979.

- [58] INTERNATIONAL STANDARD ISO 4003. Permeable sintered materials – Determination of bubble test pore size. 1977.
- [59] WASBURN, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore size in porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, vol. 7, p. 115-116, 1921.
- [60] PADILHA A. F. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. Anais do 38º Congresso ABM, p.299-318, São Paulo, 1983.
- [61] ROSSI, J. L. *Efeito de tratamentos mecanotérmico na fluência de aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio*, São Paulo: 1983. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [62] AMBS, H. D.; STOSUY, A. The powder metallurgy of stainless steels, in: *Handbook of Stainless Steel*, MacGraw-Hill Book Company, cap. 29, p. 29-7, 1977.
- [63] PETERSON, J. E., SAMLL, W. M. Evaluation of metal powder using Arnald density meter and Hall flowmeter. *Powder Metallurgy*, vol. 37, nº 1 p. 37-41, 1994.
- [64] ANDREOTTI, E. Green and sintered properties of 316 L and other high alloys, in: *Technical Bulletin from Hoeganaes Corporation*, p. 27-31, 1969.
- [65] NAYAR, H. S. Production sintering atmospheres in: *Metals Handbook*, vol. 7, 9ª edição, p. 339 - 350.
- [66] ROSSO, M.; MORANDI, O. Properties of P/M stainless steel sintered in dry hydrogen atmosphere. *Congresso Internacional de Metalurgia do Pó*, Águas de Lindóia, M-4, 1997.
- [67] JONES, R. M. F. The effects of processing variables on the properties of type 316 L powder compacts. *Progress in Powder Metallurgy*, vol. 30. P. 25-50, 1979.
- [68] RO, D. H.; KLAR, E. Corrosion behavior of PM austenitic stainless steels, in: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 13, Metal Powder Industries Federation, p. 247-287, Princenton, N.J., 1981.
- [69] NAYAR, H. S.; GERMAN, R. M.; JOHNSON, W. R. The effect of sintering on the corrosion resistance of 316 L stainless steel. *Industrial Heating*, p. 23-26, 1981.

- [70] SVILAR, M.; AMBS, H. D. Precipitation during the sintering of austenitic stainless steel and their effect on corrosion. *Progress in Powder Metallurgy*, vol.43, p. 163, 1987.
- [71] JANIK-CZACHOR, M.; LUNARSKA, E.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Effect of nitrogen content in a 18 Cr – 5 Ni – 10 Mn stainless steel in chloride solutions. *Corrosion-Nace*, vol. 31, nº 11 p. 394-398, 1975.
- [72] BARBOSA, L. P.; COSTA, I.; AMBROZIO, F. A. F. Efeito da área superficial de aços inoxidáveis em contacto com eletrólito no comportamento de polarização. *13º CBECIMAT*, MECO 611, p. 626-633, Curitiba, Pr., 1998.
- [73] GÓMES, F.; GARLLARDO, J. M.; HERRERA, E. J.; SORIA, L. Properties of 316 L stainless steel sintered under different condition. *PM World Congress High Alloy Steels*, vol. 3, p.489-494, Granada, 1998.
- [74] PHELPS, E. H.; VREELAND, D. C. *Corrosion*, vol. 13, p.619t-624t, 1957.
- [75] WENDT, J. L.; CHIN, D-T. The A. C. corrosion of stainless steel – II. The polarization of SS 304 and SS 316 in acid sulfate solutions. *Corrosion Science* vol 26, nº 10, p.901-915, 1985.
- [76] VOELTZEL; PLATEAU, J. *Academie des Sci.*, 3, 2156, 1963.
- [77] CALANDRA, P. F. O desenvolvimento de novas ligas inoxidáveis resistentes à corrosão para indústrias de processamento. *IIº Simpósio Sul-Americano de Corrosão Metálica*, ABC, I.B.P., p.175-192, Rio de Janeiro, 1977.
- [78] EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENAUTTI, H. The application of the impedance method to the study of corrosion and passivation of iron and Fe-Cr alloys. *7º Congresso Internacional de Corrosão Metálica*, p.1977-1988, Rio de Janeiro, 1978.
- [79] DAYAL, R. K.; GNANAMOORTHY, J. B. *Of the Ninth Int. Cong. Met. Corros.* Vol.3, p.141, 1984.