

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
PPMec

Tárique Hernandez Schneider

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE FE-CR E FE-CR-NI PARA A  
FORMAÇÃO DE LIGAS POR DIFUSÃO**

Dissertação Para Obtenção de Título de  
Mestre em Engenharia Mecânica

Rio Grande  
2016

Tárique Hernandez Schneider

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE FE-CR E FE-CR-NI PARA A  
FORMAÇÃO DE LIGAS POR DIFUSÃO**

Orientador: Luciano Volcanoglo Biehl, Dr

Rio Grande

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
PPMec



Ata nº 03/2016 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos dois dias do mês de março de dois mil e dezesseis, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, às quatorze horas no prédio dois na sala 2219 no campus Carreiros - FURG, a que se submeteu o mestrando **Tárique Hernandez Schneider**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **Sinterização de misturas de pós de Fe-Cr e Fe-Cr-Ni para a formação de ligas por difusão** referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores Telmo Roberto Strohaecker e Jorge Luis Braz Medeiros, sob a presidência do Professor Luciano Volcanoglo Biehl. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Luciano Volcanoglo Biehl: APROVADO
2. Telmo Roberto Strohaecker: APROVADO
3. Jorge Luis Braz Medeiros: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. [Assinatura]  
CPF: 575195100-00
2. [Assinatura]  
CPF: 238962640-87
3. [Assinatura]  
CPF: 538871210-87

Tárique Hernandez Schneider: [Assinatura]

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Professor Luciao Biehl pelo aprendizado e incentivo ao longo de todo o caminho

A todos os professores e técnicos do PPMec, em especial ao Professor Carlos Casanova, pelo auxílio na realização deste trabalho e à Thais Passos pelo suporte e disponibilidade do Laboratório de Metalografia

A todos os colegas do PPMec pelo companheirismo e apoio durante este período.

Agradeço também a toda a equipe do CEME-SUL pelas análises realizadas.

Aos meus amigos de Rio Grande, pela parceria.

Em especial agradeço à minha mãe, Daura e ao meu pai Jorge pelo suporte e dedicação despendidos ao longo de toda a trajetória

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
	<b>2.1 Produção e Característica dos Pós .....</b>	<b>16</b>
	2.1.1 Composição de pós.....	18
	<b>2.2 Misturas dos pós.....</b>	<b>19</b>
	<b>2.3 Compactação.....</b>	<b>20</b>
	2.3.1 Compactação de pós dissimilares .....	21
	<b>2.4 Difusão no Estado Sólido .....</b>	<b>23</b>
	2.4.1 Taxa de Difusão .....	25
	2.4.2 Dependência da Temperatura.....	26
	2.4.3 Caminhos de Alta Difusão.....	28
	<b>2.5 Sinterização na metalurgia do pó .....</b>	<b>28</b>
	2.5.1 Mecanismos de Difusão .....	29
	2.5.2 Formação de ligas via metalurgia do pó.....	32
	2.5.3 Atmosfera de sinterização.....	33
	<b>2.6 Metalurgia do aços inoxidáveis.....</b>	<b>33</b>
	2.6.1 Efeitos da estrutura cristalina na difusão do cromo .....	35
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos.....</b>	<b>38</b>
	<b>3.1 Caracterização dos pós .....</b>	<b>41</b>
	<b>3.2 Preparação das amostras.....</b>	<b>42</b>
	<b>3.3 Compactação.....</b>	<b>42</b>
	<b>3.4 Densidade a verde e curva de compactação. ....</b>	<b>43</b>
	<b>3.5 Densidade a verde.....</b>	<b>43</b>
	<b>3.6 Sinterização .....</b>	<b>44</b>
	<b>3.7 Metalografia .....</b>	<b>45</b>

3.7.1	Ataque Metalográfico.....	46
<b>3.8</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>46</b>
<b>3.9</b>	<b>Dureza por micro-indentação .....</b>	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões .....</b>	<b>48</b>
4.1	Análise dos pós via MEV EDS .....	48
4.2	Análise de DRX.....	50
4.3	Curva de compactação .....	52
4.4	Análises de MEV e mapeamento EDS das amostras sinterizadas 53	
4.5	Microscopia Óptica .....	66
4.6	Dureza por micro-indentação .....	77
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>80</b>
	referências bibliográficas .....	81
	Anexo A - Resultados de Amostras Contemplados Neste Estudo Não Inseridos No Texto Principal.....	87
	Anexo B - Análises de amostras de pré-testes.....	90

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Comparativo da utilização de materiais em diferentes processos ..	15
Figura 2 - Pós de aço inoxidável AISI 316L obtidos por atomização a gás a) e a água b) .....	17
Figura 3 - Curvas de compactação para amostras com diferentes proporções entre partículas duras.....	22
Figura 4 - Exemplo esquemático da formação de poros em misturas de pós com granulometrias diferentes. ....	22
Figura 5 - Coeficientes de difusão em função da temperatura para algumas combinações de materiais.....	27
Figura 6 - Ilustração esquemática da formação do pescoço e os diferentes fluxos de massa envolvidos na densificação.....	30
Figura 7 - Esquema da formação de poros.....	31
Figura 8 - Diagramas binários (a) Fe-Ni e (b) Fe-Cr .....	35
Figura 9 - Diagrama ternário Fe-Ni-Cr, isoterma em 1200°C.....	37
Figura 10 - Fluxograma seguido no trabalho .....	39
Figura 11 - Imagem em MEV dos pós de cromo como fornecido, a), cromo peneirado, b), ferro c) e níquel d).....	48
Figura 12 - Caracterização dos pós via EDS para os pós de a) ferro, b) cromo e c) níquel.....	49
Figura 13 - Drifratograma do pó de ferro .....	50
Figura 14 - Drifratograma do pó de cromo.....	51
Figura 15 - Drifratograma do pó de níquel.....	51
Figura 16 - Curvas de compactação das misturas de pós.....	52
Figura 17 - 80%Fe 20%Cr 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.....	53
Figura 18 - 70%Fe30%Cr 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.....	56

Figura 19 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min. .....	58
Figura 20 - 80%Fe 20%Cr, 1000MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min...60	60
Figura 21 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa, 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c).....62	62
Figura 22- 74%Fe18%Cr8%Ni 1000MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min. .....	64
Figura 23 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	67
Figura 24 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	67
Figura 25 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	67
Figura 26 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	69
Figura 27 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	69
Figura 28 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	69
Figura 29 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	70
Figura 30 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	71
Figura 31 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	71
Figura 32 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	72
Figura 33 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala .....	72

Figura 34 70%Fe 30%Cr 1000MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala .....	73
Figura 35 - Microestrutura de um sinterizado de aço AISI 434L pré-ligado sinterizado em 1200°C e 1400°C. ....	74
Figura 36 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	75
Figura 37 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	75
Figura 38 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala. ....	75
Figura 39 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala .....	76
Figura 40 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.....	76
Figura 41 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa3 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.....	76
Figura 42 - Gráfico das durezas Vickers para as amostras analisadas.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos pós utilizados .....	38
Tabela 2 - Resumo dos experimentos .....	40
Tabela 3 - Espaçamentos atômicos utilizado no cálculo dos picos de DRX. ...	50
Tabela 4 - Composição das amostras na região apresentada(% em peso) ...	54
Tabela 5 - Composição das amostras na região apresentada (% em peso) ..	56
Tabela 6- Composição da amostra na região apresentada (% em peso) .....	58
Tabela 7 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso) .....	60
Tabela 8- Composição das amostras na região apresentada (% em peso) ...	62
Tabela 9- Composição das amostras na região apresentada.....	64
Tabela 10 - Valores de dureza para as amostras .....	78
Tabela 11 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso) ...	87
Tabela 12 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso) ...	88
Tabela 13 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso) ...	89

## RESUMO

A obtenção de componentes de aços contendo cromo, especialmente aços inoxidáveis, é de grande interesse para indústria por aliar as características da liga a um processo de fabricação produtivo e econômico. A possibilidade de obtenção de ligas através da sinterização de uma mistura de pós elementares capazes de gerar tais materiais traz uma enorme flexibilidade, possibilitando controlar sua composição e adequando-a de forma muito mais fácil. Contudo é sabido que ligas envolvendo cromo são de difícil processamento pela metalurgia do pó, uma vez que forma-se uma camada de óxido que impede o contato entre as partículas. Com isso há um grande interesse para desenvolver processo de sinterização capazes de processar estes materiais. O objetivo deste trabalho foi determinar parâmetros e descrever o processo para a sinterização de misturas de pós elementares de Fe-Cr e Fe-Cr-Ni avaliando a capacidade de difusão dos elementos e a possível alternativa de composição de uma liga. Os pós foram analisados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), associada a sonda de Espectrometria de Energia Dispersiva, EDS. Também foram submetidos a análises de difração por raio-x, DRX. Para caracterização mecânica foram realizados ensaios de dureza por micro-indentação Vickers (HV). Foram estudadas três composições, Fe30%Cr, Fe20%Cr e Fe18%Cr8%Ni, submetidas a três cargas diferentes, 800Mpa, 900MPa, e 1000MPa. As amostras foram sinterizadas em atmosfera de argônio em um isoterma de 1200°C três tempos, 60 180 e 360 minutos. Foram analisadas as curvas de compactação para cada uma das misturas. Para a caracterização microestrutural foi utilizada microscopia óptica (MO) e MEV. A análise da dispersão dos elementos foi realizada via mapeamento de EDS. A análise das amostras demonstrou que houve uma completa dispersão dos elementos para as amostras de Fe-20%Cr e Fe30%Cr para tempos de 180 e 360 minutos, com pouca interferência da pressão de compactação. As amostras contendo níquel apresentaram baixa difusão dos elementos para todas as condições analisadas. O trabalho mostrou a capacidade de produção de componentes com ligas de aços inoxidáveis através da mistura de pós elementares seguindo os procedimentos adotados..

**Palavras chave:** sinterização, mistura de pós, cromo, aço inoxidável, difusão

## ABSTRACT

Production of steel components containing chromium, especially stainless steels have long been interesting in industry by joining the alloy features to a productive and cost effective manufacturing process. The possibility of obtaining an alloy by simply sintering a mixture of powders forming such alloys, add a tremendous advantage, making much easier using any of its grades. However, it is well known that chromium containing alloys are difficult to process via powder metallurgy, once it forms an oxide layer which prevents contact between the particles. The objective of this study was determine parameters and describe the process for sintering dissociated elementary powder mixtures of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni evaluating the diffusion capability of the elements and a possible alternative process to obtain this alloys. The powders were analyzed by Scanning Electronic Microscope, associated with Energy Dispersive Spectrometry probe, EDS. They were also analyzed via X-Ray diffraction, XRD. Three compositions were studied, Fe30%Cr Fe20%Cr and Fe18%Cr8%Ni, submitted to different loads, 800Mpa, 900MPa and 1000 MPa. Samples were sintered in argon atmosphere at 1200°C isothermal for 60 180 and 360 minutes. The compaction curves for each mixture were analyzed. For microstructural characterization was used light optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy (SEM). The analysis to characterize the element dispersion was done via EDS mapping. Mechanical characterization was done by Vickers Hardness micro-indentation. The analysis of samples showed that there were a good dispersion of the elements for samples in Fe20%Cr and Fe30%Cr mixtures for times of 180 and 360 minutes with little influence of the compacting pressure. The nickel-containing samples showed low diffusion of the components in all variables. It were shown that, for Fe-Cr mixtures, occurred the formation of an almost fully homogeneous alloys, and that its feasible to produce stainless steel components by admixtures of elemental powder, achieving any intermediate composition as presented.

**Keywords:** sintering, powder mixture, chromium, stainless steel, duffusion alloying

## 1 INTRODUÇÃO

Como processo produtivo, a metalurgia do pó, MP, é extremamente vantajosa, tendo a capacidade produzir componentes com geometrias complexas e boas tolerâncias dimensionais. Isso faz a MP estar presente em componentes críticos para variados segmentos da indústria, (EPMA, 2014) além de minimizar operações posteriores de acabamento, reduzindo a utilização de material e de energia, tornando o processo econômico e sustentável,(UPADHYAYA, 1992).

A sinterização de ligas de pós de ferro é um processo já bem dominado e tem grande aplicação na indústria, principalmente a automobilística. A capacidade de se obter ligas com composições únicas através da mistura de pós elementares a serem difundidos geraria uma flexibilidade enorme no projeto e composição do material, onde esta viria a ser definida de forma muito mais fácil. (NEVES, 2001). Atualmente existe uma crescente demanda na utilização da rota MP em ligas de aços inoxidáveis. Contudo o processamento de ligas a base de cromo é extremamente difícil, pois este tem grande afinidade com o oxigênio formando uma camada de óxidos na superfície das partículas de pós, o que serve de barreira e dificulta o contato entre elas. Assim o mesmo mecanismo que faz este elemento ganhar suas propriedades de resistência à corrosão, acaba sendo um empecilho à sinterização. Esta característica vem sendo apontada em diversos estudos recentes como, Bergman, (2011), Hrubovčáková et. al. (2011) e King et. al, (2007), a fim de melhorar as características desses materiais.

Mais recentemente há um crescente interesse no processamento de ligas de aços inoxidáveis por metalurgia do pó. Como indica Castro et. al, (2014) isto se dá pela necessidade de materiais de alto desempenho, o que demanda melhorar as propriedades do sinterizados, seja por controle de variáveis do processo assim como apontado por autores como Bergman, (2011), Shvab et. al (2013), Kurgan et. al, (2010), Brytan et. al (2009) e Dewidar et. al (2007) que estudam os efeitos de variáveis como atmosfera de sinterização na melhoria de propriedades do componente.

Entretanto estudos para a formação de ligas ou alteração de estruturas, processos estes que demandam maior controle, são escassos. Apesar alguns elementos já serem comercialmente adicionados em forma de mistura ao pó, como

níquel, elementos como Cromo e Manganês têm aplicação extremamente limitada, (BERGMAN, 2011). Mesmo para elementos mais corriqueiros na adição da MP do ferro, como o níquel, não apresentam boa homogeneização, como cita Nabeel, (2004).

Algumas pesquisas no processamento de misturas de pós de ligas aço, (DOBRÄNSKI et. al, 2008) ou até composição de ligas da sinterização de pós dissociados, (NEVES, 2014) vêm sendo realizadas. Contudo desconhece-se um método que possa contornar as dificuldades de processamento de misturas com cromo. Isto é um revés na capacidade produtiva, uma vez que o cromo em especial é um elemento barato e extremamente efetivo em liga com o ferro.(BERGMAN, 2011) A adição de cromo em ligas metálicas é a base para a formação de uma ampla gama de aços resistentes à corrosão, que por si só, em aplicações em MP, são de grande interesse. A possibilidade de obtenção de uma liga de aço inoxidável através da sinterização de misturas de pós dissociados traria grandes vantagens ao processo produtivo. (ASM, 2008)

Este trabalho abordou a sinterização de misturas de pós de ferro, cromo e níquel, onde obteve-se bons resultados. Apresenta uma possível forma obtenção de obtenção de ligas de ferro cromo através da difusão durante a sinterização, uma vez que mostrou-se uma boa homogeneização da liga, As misturas de ferro, cromo e níquel no entanto não apresentaram as mesmas características de dispersão, ficando ainda com regiões com discrepância na concentração dos elementos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de fabricação via metalurgia do pó, MP, consiste em uma sequência de operações que visam produzir um componente coeso a partir de pós metálicos. Essencialmente é caracterizada pela aplicação de temperaturas, suficientes para que haja a difusão de átomos na estrutura, gerando a união das partículas, processo este conhecido como sinterização.(NEVES, 2004). É uma técnica milenar, utilizada a princípio para confecção de itens decorativos de metais como ouro, cobre e bronze, muito antes do desenvolvimento de fornos capazes de fundir estes materiais, (ASM, 2004)

A metalurgia do pó moderna começou com a produção de componentes a partir do pó de platina no século XIX. Nesta época observou-se uma melhora nas propriedades do produto com um pré processamento do pó, que consistia basicamente em compactá-lo, antes de submeter à sinterização, o que definiu o início do processo moderno. (ASM, 2004).

Atualmente a MP é uma técnica que evolui contínua e rapidamente impulsionado pelos contínuos avanços tecnológicos na produção e processamento dos pós e contempla uma ampla variedade de ligas e formas dos componentes. Só na Europa, é responsável por um giro de 6 bilhões de euros e uma produção mundial de 11 milhões de toneladas anuais. (EPMA, 2014)

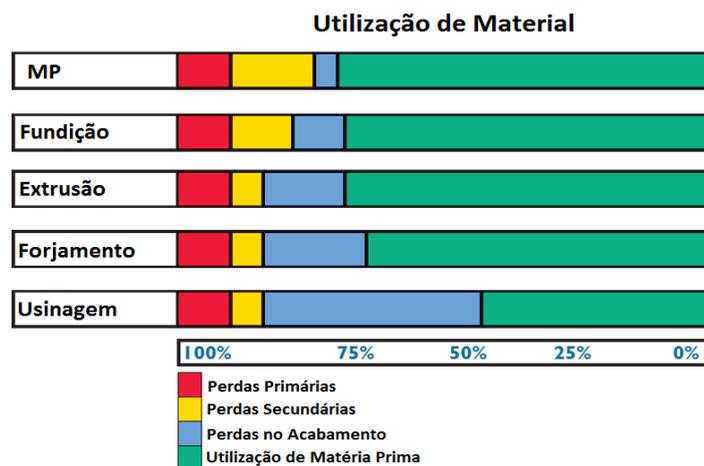
A técnica ainda pode ser descrita basicamente pelos dois processos de compactação e sinterização. Durante a compactação, a tensão aplicada força o contato das partículas que se ancoram, formando um material estruturado, já na forma e dimensões, ou muito próximas, do componente final, chamado de compactado verde. Este processo dá ao material a resistência mecânica necessária para ser operado durante as etapas seguintes. Além disso, maior contato entre as partículas, gerado pela compactação, auxilia a transferência de massa, no processo seguinte. Durante a sinterização, o material é exposto a temperaturas suficientes para que haja a difusão e com a migração de átomos ocorre o desaparecimento das fronteiras entre as partículas e estas se ligam formando um material único. (ASM, 2004).

Na tecnologia da manufatura com pós existem ainda variações das operações básicas, como o *Metal Injection Moulding* e *Hot Isostatic Pressing*,(UPADHYAYA, 1992). Mais recentemente uma nova técnica de fabricação com pós está chamando a atenção pela grande potencialidade, chamada de manufatura aditiva (*Additive Manufacturing*), onde os componentes são produzidos na forma de impressão em 3D.(ZOU, 2014)

Tem como principal característica a capacidade de produzir geometrias complexas com alta precisão, o que habilita o processo para a produção de componentes chamados *near net shape*, ou próximos a sua forma final. Isso faz com que os produtos demandem pouca ou nenhuma operação de acabamento, fazendo da metalurgia do pó um processo econômico, em particular garantindo alto rendimento das matérias primas e baixo consumo de energia.(EPMA, 2014)

Atualmente, segundo EPMA, 2014, aproximadamente 80% dos pós usados são provenientes de reciclagem. Associado a isso os altos níveis de aproveitamento dos materiais comparado com outros tipos de processo, como mostra a figura 1, torna a metalurgia o pó um dos processos de fabricação mais sustentável dentre.

Figura 1- Comparativo da utilização de materiais em diferentes processos



Fonte: Adaptado de EPMA, 2014

## 2.1 Produção e Característica dos Pós

O estudo da MP inicia-se com a etapa de produção do pós, uma vez que as diferentes técnicas produzem pós com composições e morfologias características as quais têm grande influência nas propriedades finais dos componentes. Como sugere Pavan et. al, (2005) estudando aços inoxidáveis de mesma composição e obtidos por processos diferentes, observam-se variações na densidade do compactado verde, na formação dos poros e por conseqüência, na microestrutura do componente. Poquillon et. al., (2002) também demonstra em estudo em pós de ferro, o efeito da morfologia da partícula, associado a diferentes cargas de compactação e aponta grande influência na densidade a verde e na resistência mecânica do componente. Estas características, estão intrinsecamente ligadas ao processo de produção dos pós e devem ser levados em conta no projeto de componentes e no desenvolvimento do processo.

Segundo Upadhyaya, (1992) virtualmente qualquer metal pode ser transformado em pó e agrupa as técnicas de obtenção destes materiais segundo os mecanismos envolvidos no processo em métodos químicos, físicos e mecânicos.

Dentre os métodos químicos estão o processo de redução em estado sólido, como o processo Höganäs de produção de pós de ferro, onde o minério de ferro (magnetita) é moído até a granulometria esperada e então passa por um processo de redução na presença de carbono. (HÖGANÄS, 2013) Os pós de cromo e níquel também podem ser obtidos a partir da redução de seus óxidos.

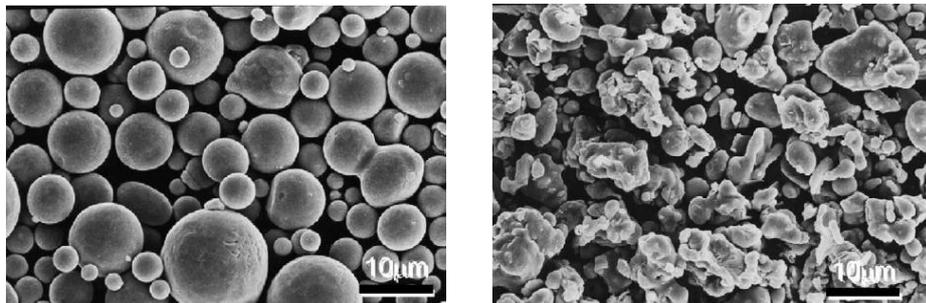
Dos métodos físicos destaca-se o processo eletrolítico, onde o metal é depositado em um cátodo pela ação de uma corrente impressa em um eletrólito. Este processo produz um material mais puro, porém é menos produtivo e mais caro (UPADHYAYA, 1992). Também destaca-se atomização, onde um fluxo de metal fundido é disperso em pequenas partículas por um jato de água - atomização por água - ou de gás - atomização por gás. Neste processo o material utilizado é formado basicamente pela fusão de sucata selecionada, de modo a obter-se a composição desejada, de modo similar a obtenção de ligas contínuas. O material fundido é vazado sobre o jato de gás ou água, dividindo o fluxo em gotas pequenas que solidificam. Com este processo é possível a produção dos pós pré-ligados

(EPMA, 2014). Segundo Höganäs, (2013), 90% do pó de ferro no mundo são produzidos por atomização ou redução.

Os processos mecânicos utilizam moinhos para quebrar o material sólido e são muito pouco utilizados devido a baixa produtividade e a grande contaminação gerada pelo contato entre as partes do metal e às do moinho. (UPADHYAYA, 1992).

Na metalurgia do pó de aços inoxidáveis, as características da partícula e sua composição exercem um papel crítico nas propriedades mecânicas e principalmente na resistência a corrosão. Assim relaciona-se estas propriedades diretamente ao mecanismo de obtenção dos pós. Segundo Pavan et. al, (2005), o efeito das características das partículas, associadas ao processo de fabricação, estão diretamente relacionados com a densificação do material. Seu estudo mostra que com pós aço AISI 316L atomizados por gás, figura 2 a) foi possível atingir densidades de até 99% da densidade teórica, enquanto o mesmo material produzido pelo processo de atomização a água, figura 2 b), e que produz uma partícula muito mais irregular, atingiu densidades de 97% da densidade teórica.

Figura 2 - Pós de aço inoxidável AISI 316L obtidos por atomização a gás a) e a água b)



Fonte: Pavan et. al (2005)

LOU et. al. (2010) demonstra que de forma isolada o processo de produção dos pós tem fundamental importância, ao comparar, de forma similar, pós de aços AISI 316L atomizados a gás e em água e apresentam propriedades diferentes em corrosão. Isto se dá pois o material que apresenta poros superficiais maiores tem por consequência maior área específica, o que influi diretamente na taxa de corrosão.

Outra característica de fundamental importância para o desenvolvimento da estrutura de componentes em MP é a granulometria associada às partículas, principalmente quando aplicadas em misturas de pós. Além de influenciar na compactação, como mostrado a seguir, o tamanho das partículas dita a distância média entre elas e influencia sobremaneira a dispersão dos elementos.(LUND et. al. 1962)

### 2.1.1 Composição de pós

Uma das grandes versatilidades associadas à metalurgia do pó de ligas ferrosas, é a capacidade do controle da composição e por isso, das propriedades da liga após processo de sinterização. Assim, é comum a adição de elementos de ligas na forma sólida à mistura, usualmente carbono, cobre e níquel, cuja presença permite alterar significativamente as propriedades do aço. (HÖGANÄS, 2013)

Narasimhan, (2001) divide a aplicação dos pós em classes com relação aos diferentes mecanismos de formação da liga . Segundo o autor, a aplicação mais simples é a de pós pré-ligados, onde os elementos de liga já estão difundidos no pó, assim o processo de sinterização visa somente a consolidação do material. Entretanto a presença de elementos de liga, torna as partículas mais resistente à deformação, levando a prejuízos no processo de compactação, uma vez que as estas se deformam menos com a aplicação da carga, produzindo componentes menos densos. (NEVES, 2005).

A segunda categoria de aplicação são as de elementos parcialmente ligados, onde há um recobrimento das partículas dos pós de base com uma camada do elemento a ser difundido. O processo de ligar parcialmente os componentes consiste na utilização pós de ferro de alta pureza ou um pó pré-ligado de alta compressibilidade misturado com os elementos de liga na proporção desejada. Esta mistura é então submetida a um tratamento térmico para unir e difundir os elementos de forma superficial, de forma que o núcleo das partículas fique inalterado. A grande vantagem deste processamento é que o material mantém a alta compressibilidade dos materiais puros. Os componentes também têm características distintas, como melhores características em fadiga e em impacto comprado com ligas pré -ligadas de mesma composição. .(HANEJKO et. al. 1995)

Os elementos também podem ser adicionados na forma de misturas de pós, onde a formação da liga ocorre durante a sinterização, que por difusão em estado sólido se propaga e homogeneiza o material. Segundo Narasimhan 2007, a utilização de misturas de pós contribuiu significativamente para o avanço da metalurgia do pó de materiais ferrosos e garante maior flexibilidade, uma vez que é possível um controle maior dos componentes. (HÖGANÄS, 2013)

Nestes casos a peça pode ser sinterizada em estado sólido ou com presença de fase líquida, quando a temperatura de sinterização é suficiente para fundir um dos constituintes. Em ambos os casos há uma mobilidade de átomos durante a sinterização, e por vários mecanismos com discutido posteriormente, ocorre a ligação das partículas e homogeneização do material.

Esta abordagem vem sendo muito estudada recentemente pois é capaz, por exemplo, de produzir aços que seriam impossíveis de se obterem pelo processamento de pós pré-ligados, como é o caso do estudo de Huth et. al. (2009) e Dutra et. al. (2011), que estudam a obtenção de aços endurecíveis por precipitação utilizando um pó pré ligado com os elementos, mas com um nível de carbono muito baixo. Este é adicionado posteriormente na forma de mistura.

## **2.2 Misturas dos pós**

O processamento de misturas de pós, seja para a formação de ligas, adição de partículas dispersas ou, mais comumente, adição de lubrificantes, aplicados para reduzir as forças de extração após a compactação, devem ser iniciados com a mistura dos componentes para garantir que as partículas se dispersem de forma homogênea na matriz. (GERMAN, 1994)

Na adição de componentes para formação de liga, o processo de mistura auxilia enormemente, uma vez que as partículas já bem distribuídas antes do processo de sinterização, devem percorrer caminhos menores por difusão até atingir o equilíbrio total de composição do material.

Lund et al (1962), em estudo de misturas de cobre e níquel para a formação de ligas, aponta também a importância da mistura, que auxilia na distribuição de partículas intrinsecamente desiguais, característica de composições de pós diferentes, bem como na quebra de aglomerados de pós gerados naturalmente

durante o transporte ou armazenagem, por exemplo. O estudo aponta a influência direta destes fatores com a homogeneização do material durante a sinterização.

### **2.3 Compactação**

Segundo Martin et. al. (2003) a compactação tem por objetivo aumentar o grau de contato entre as partículas e gerar alguma resistência mecânica no material para processamentos posteriores. Tem fundamental importância nas propriedades do componente ao determinar as características de densidade e porosidade do material.

Como cita Barbosa, (1999), a compactação pode ser dar de diferentes formas, como por conformação por vibração, compactação isostática ou colagem. Contudo a técnica de compactação uniaxial a frio, mais simples, é comumente utilizada pela simplicidade e baixo custo (NEVES, 2005). Esta consiste na utilização de uma matriz rígida onde a câmara em que ocorre a compactação é formada por punções que se deslocam entre si uniaxialmente. O pó é posicionado entre estes punções onde a carga é aplicada, compactando o pó. (UPADHYAYA, 1992).

Segundo Skrinjar, (2004), o processo de compactação se divide basicamente em três estágios. O primeiro é o assentamento das partículas na câmara, onde ocorre uma movimentação do pó afim de preencher os espaços vazios formado pelas partículas. Neste estágio a força gerada é apenas do atrito interno entre as partículas.

Com o aumento da carga desenvolve-se o segundo estágio, onde as partículas continuam a se reorientarem e se estabilizarem, desenvolvendo deformações elásticas e plásticas. Caracteriza-se pelo envolvimento das partículas por poros conectados, onde a densidade varia entre 60 até 70% da densidade final.

O último estágio é caracterizado pela grande deformação plástica localizada entre as partículas e o surgimento de tensões cisalhantes, que levam à quebra da camada superficial de óxidos, ocasionando uma solda a frio no ponto de contato. O desenvolvimento das tensões que caracterizam este estágio, se devem a forças opostas e assimétricas entre as partículas. Desta forma, partículas irregulares facilitam o aparecimento das tensões cisalhantes favorecendo os mecanismos deste

estágio. No material ocorre o fechamento dos poros entre as partículas e o material começa a se comportar como um sólido poroso. (POQUILLON et al. 2002)

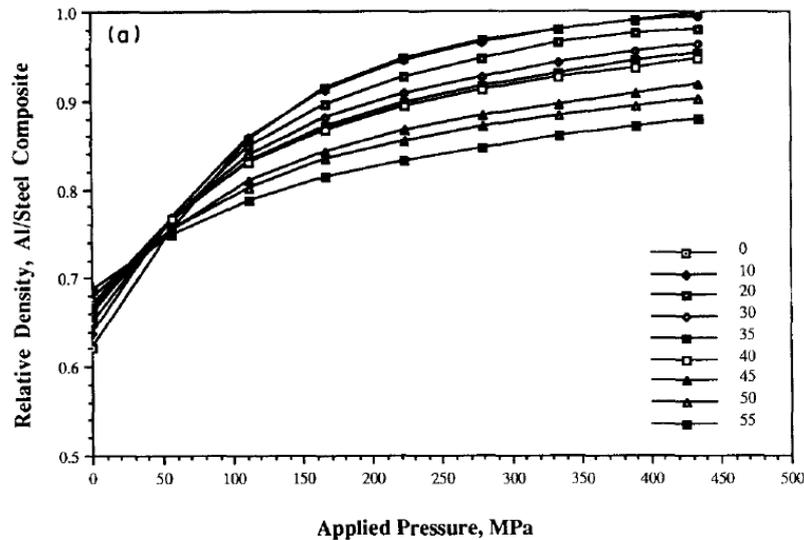
### 2.3.1 Compactação de pós dissimilares

Durante a compactação se desenvolve um complexo estado de tensões no interior do material, mesmo em pós totalmente homogêneos. Como mostram algumas pesquisas, fatores como tamanho da partícula (SKRINJAR, 2004), sua morfologia,(Sánchez et al. 2004) e a diferença de dureza dos constituintes na compactação de misturas de pós (LANGE et al. 1991) têm grandes efeitos nas propriedades dos componentes.

Segundo Lange et al. (1991) a mistura de pós com adição de partículas de maior dureza tem efeito significativo na sua compactação e sinterização. Isto é de particular relevância para este trabalho, uma vez que o cromo têm uma dureza significativamente maior que a do ferro.

O estudo citado sugere que para uma adição de até 20% em volume de partículas duras, a matriz é capaz de absorver e envolver estas partículas, formando uma espécie de inclusão no material. Contudo adições sucessivas mostram que há uma redução da densidade a verde. O autor justifica demonstrando que nestes casos, as partículas duras ao se aproximarem e se encostarem formam uma rede interna, que ancora a carga impedindo sua distribuição ao longo do material e faz com que as partículas de menor dureza tenham pouco contato e fiquem mais isoladas. Isso gera espaços vazios no material e reduz sua densidade a verde. A figura 3 apresenta o comportamento das curvas de compactação com a sucessiva adição de partículas duras resultado do estudo. (LANGE et al. 1991)

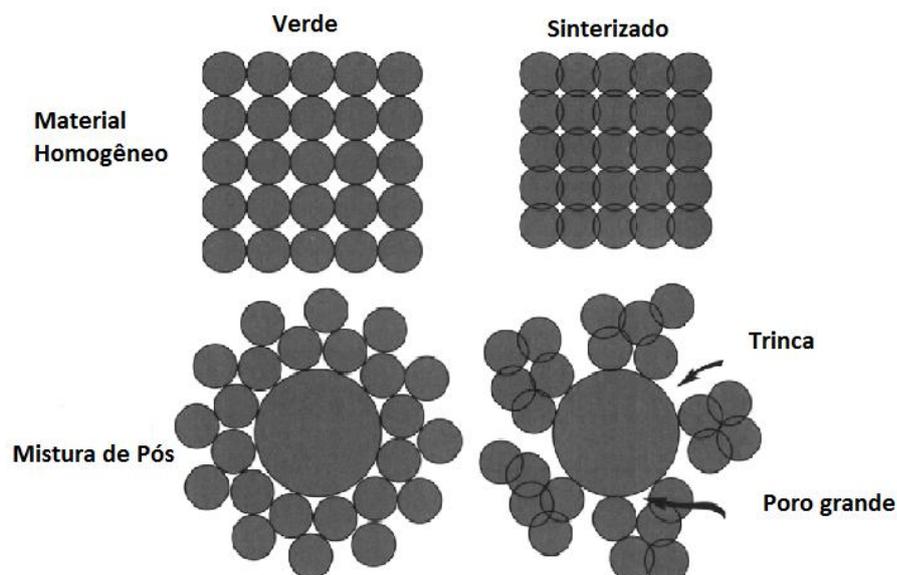
Figura 3 - Curvas de compactação para amostras com diferentes proporções entre partículas duras.



Fonte: Lange et al. (1991)

A influência do tamanho de partícula é estudado por Jernot et.al (1982), onde aponta que pós compostos de partículas com grande diferença de granulometria perdem coesão e afeta diretamente os mecanismos de transporte durante a sinterização indicado esquematicamente na figura 4.

Figura 4 - Exemplo esquemático da formação de poros em misturas de pós com granulometrias diferentes.



Fonte: adaptado de German, R. M (1991)

As deformações aplicadas aos grãos durante a compactação auxiliam também na quebra da camada superficial de óxido, por isso em materiais com maior

afinidade com oxigênio, busca-se aplicar maiores cargas. Contudo, este efeito é associado basicamente à deformação plástica e em materiais mais ligados, como o caso de aços inoxidáveis, a aplicação de cargas maiores não acarreta em grandes deformações nos estágios finais, sendo neste caso, um dos fatores críticos. (HÖGANÄS, 2010)

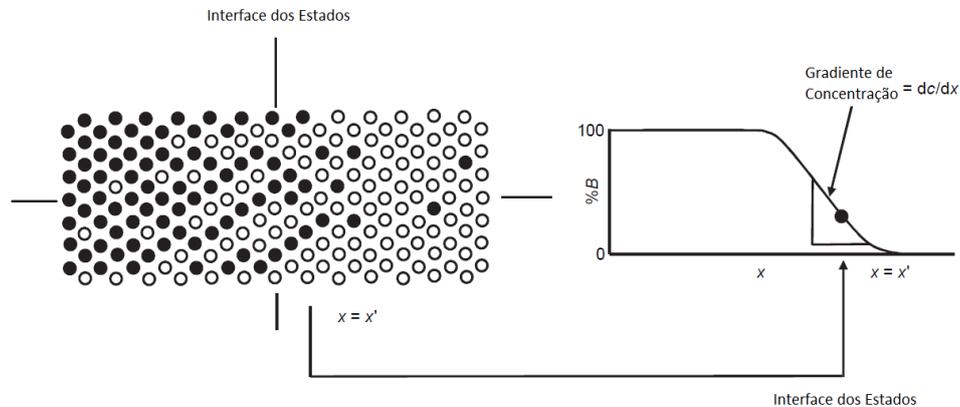
É comum também, para auxiliar na extração do compactado da matriz o uso de lubrificantes misturados ao pó metálico. Isto evita tensões grandes no momento da extração, prevenindo trincas no material e até mesmo sua quebra. O lubrificante também melhora a distribuição de pressão no interior da matriz. A adição de lubrificantes, porém, reduz a área de contato entre as partículas do pó metálico e a densidade do compactado verde (HÖGANÄS, 2010; ASM, 2008).

#### **2.4 Difusão no Estado Sólido**

Segundo (ASKELAND et. al , 2010), difusão no estado sólido consiste no movimento de átomos através do reticulado cristalino. Em materiais sólidos o movimento dos átomos é restringido pela própria estrutura cristalina, onde estes não têm liberdade de movimentação. Contudo, a agitação térmica permite que átomos ganhem mobilidade. Com o aumento da temperatura a amplitude de vibração torna-se maior, distorce o padrão cristalino e faz com que os átomos saiam mais facilmente das posições de equilíbrio, sendo capazes de migrar para outro ponto do reticulado.

A taxa com que ocorre a difusão, ou seja, a quantidade de átomos que se movem por unidade de tempo, está estreitamente ligada à temperatura e ao gradiente de concentração. Neste caso a difusão ocorre para diminuir a energia livre do sistema, assim átomos das regiões mais concentradas difundem-se mutuamente para diminuí-la, em ambos os estados, atingindo um o equilíbrio, como mostrado esquematicamente na Figura 4, (ASM, 2004).

Figura 4 - Diagrama esquemático exemplificando a propagação de átomos por difusão entre dois elementos



Fonte: ASM (2004)

Segundo KANG (2005) e ASM (2004), a difusão pode ser classificada em dois mecanismos principais. Difusão intersticial ocorre em átomos suficientemente pequenos, como carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio, que podem se localizar nos espaços entre os átomos, no reticulado cristalino. A difusão ocorre com um átomo se movendo de uma posição para outra. Para este movimento ocorrer, o átomo deve passar por uma região de alta energia, até chegar ao outro interstício, devendo distorcer a estrutura cristalina no caminho. Como citam Askeland et. al (2010) e ASM (2004), a diferença de energia da posição onde há a máxima distorção no reticulado e a energia da posição inicial, equivale à energia de ativação da difusão intersticial. Observa-se que o posicionamento dos átomos na rede, sua estrutura cristalina, influi sobremaneira no deslocamento dos átomos entre interstícios. De maneira geral, maiores fatores de empacotamento demandam maiores distorções na rede, tornando conseqüentemente mais difícil a difusão.

O segundo tipo é a difusão substitucional. Átomos difundidos substitucionalmente ocupam o espaço de átomos do material de base. Somente alguns átomos, com características específicas podem se difundir desta forma. Estas características podem ser descritas por quatro princípios qualitativos básicos, conhecida como regras de Hume-Rothery, que são o tamanho relativo entre os átomos de base e o substituto, sua afinidade química, a valência relativa entre eles e o fator de reticulado, que é a característica da estrutura cristalina, (ASKELAND et. al, 2010) e (ASM, 2004).

O modelo mais aceito de difusão de átomos de forma substitucional ocorre com a migração de átomos para vazios na rede. Assim átomos saem de suas posições e ocupam estas regiões. Com isso este tipo de movimentação atômica depende da existência de vazios na rede cristalina, que sempre existirão para sólidos policristalinos. Como a formação de vazios também está relacionada com a temperatura, esta surge mais uma vez como um facilitador da difusão. A energia de ativação para este tipo de difusão é a soma das energias de formação do vazio e a de deslocamento do vazio, ou do átomo, (ASM, 2004).

Existe uma relação entre a temperatura de fusão do material e a energia de ativação para difusão, isto porque maiores temperaturas de fusão ocorrem em materiais com energia de ligação atômica mais alta, aumentando também a energia necessária para a deformação da rede cristalina, (ASM, 2004).

A difusão ocorre constantemente em materiais homogêneos, onde não há gradientes de concentração. Esta é chamada de auto-difusão e não afeta a composição do material, (CALLISTER et. al, 2009).

#### 2.4.1 Taxa de Difusão

A taxa na qual átomos se difundem em um material pode ser expressa em termos de fluxo por área ( $J$ ). Este é definido como a quantidade de átomos passando através de uma superfície de área unitária, (ASM, 2004).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Onde,

$J$ = Fluxo e átomos por unidade de área.

$D$ = Coeficiente de difusão ou difusividade do elemento.

$c$ = Concentração do soluto.

$x$ = Distância.

Esta expressão é conhecida como primeira Lei de Fick, onde  $D$  é a difusividade, representando a facilidade que os átomos têm de se difundirem no material. A derivada  $\frac{dc}{dx}$ , representa o gradiente de concentração, neste caso em uma única direção espacial. O sinal negativo sugere que a movimentação dos átomos é contrária ao gradiente, (ASKELAND et. al , 2010).

A primeira lei de Fick equaciona o fluxo de átomos para gradientes fixos de concentração, ou seja, as concentrações nos estados não mudam com o tempo. Porém em situações reais, à medida que ocorre a difusão há um equilíbrio de concentrações, reduzindo o gradiente. Para definir esta situação utiliza-se a segunda lei de Fick, (ASM, 2004).

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dc}{dx} \right) \quad (2)$$

Segundo (ASM, 2004), as leis de Fick têm soluções para vários sistemas e ajudam a prever processos difusionais na formação de ligas.

#### 2.4.2 Dependência da Temperatura

A temperatura tem grande influência no processo de difusão e é relacionada como uma equação de Arrhenius, (ASM, 2004).

$$D = D_0 e^{Q/RT} \quad (3)$$

Em que,

$D$ = Difusividade.

$D_0$ = Constante de difusividade para um dado sistema.

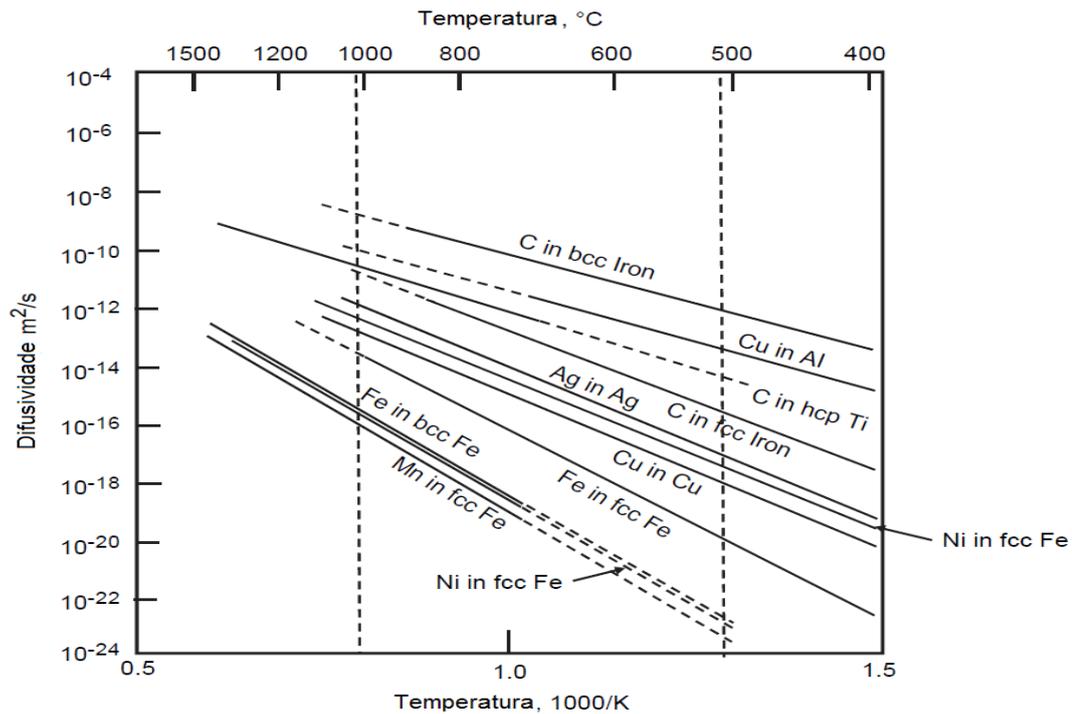
$Q$ = Energia de ativação para o processo de difusão .

$R$ = Constante ideal dos gases.

$T$ = Temperatura.

Nesta equação,  $D_0$  é a constante do sistema em difusão,  $Q$  é a energia de ativação do processo,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura. A figura 5 exemplifica o comportamento da difusividade de vários elementos em relação à temperatura.

Figura 5 - Coeficientes de difusão em função da temperatura para algumas combinações de materiais



Fonte: (ASM, 2004).

Um experimento simples, que evidencia os efeitos das diferentes taxas de difusão entre dois materiais distintos, segundo Cahn et. al., (1996), consiste em submeter duas placas de materiais metálicos diferentes, metal A e B por exemplo, postas em contato entre si e submetidas a um ciclo térmico, que possibilite uma difusão suficiente entre estas. Através de marcadores na região de contato, indica-se a posição inicial da interface entre os dois metais e por análise de composição a distribuição dos elementos. Demonstra-se assim um gradiente de composição, como exemplificado no gráfico da figura 4. Contudo a diferença de difusividade entre os dois elementos desloca a posição inicial da interface na direção do elemento de menor difusividade. Por exemplo, se a difusividade do metal A,  $D_A$  for maior do que de B,  $D_B$ , os átomos de A penetram mais rapidamente na estrutura de B do que o inverso. Isso desloca a fronteira dos dois metais para o lado de B, ou seja, esta se aproximada extremidade livre da placa B, que não foi afetada pela difusão. Este e

comportamento chama efeito Kirkendall e é um marco no entendimento da difusão em materiais.

### 2.4.3 Caminhos de Alta Difusão

A difusão ocorre de forma muito mais rápida em superfícies livres do que no interior do reticulado. Isto porque há uma estrutura aberta na superfície onde não há átomos restringindo o movimento. Assim haverá maior fluxo de átomos em interfaces de grãos ou em contato de duas superfícies, nas mesmas condições, do que no interior do reticulado, (ASM, 2004).

## 2.5 Sinterização na metalurgia do pó

Sinterização pode ser descrito como um processo termodinâmico no qual o pó metálico, compactado ou não, é transformado em um composto coeso, submetendo-o a temperaturas inferiores ao de fusão da liga por completo, mas suficientes para que, por difusão ocorra a união das partículas e o material adquire sua forma sólida através da redução de sua área específica, (NEVES, 2005, FURUKAVA, 1999)

Na metalurgia do pó, a sinterização objetiva além da agregação do pó a obtenção da microestrutura final do componente, como tamanho do grão, porosidade e distribuição de fases e de elementos, através do controle de suas variáveis, (KANG, 2005).

Segundo Fedorchenko, (1967) em seu estudo sobre difusão, a energia entregue para a formação de um contato metálico pode ser representada pela energia de superfície da partícula, a energia contida no reticulado, a energia da deformação das partículas, provenientes do processo de compactação e por último a energia térmica fornecida ao material na sinterização.

Assim o processo de sinterização pode ser definido segundo sua principal característica, a energia fornecida ao compactado. Isso se reflete no tempo e temperatura de encharque do processo. Maiores temperaturas proporcionam mais mobilidade aos átomos e, como visto, há aumento o fator de difusão, fazendo aumentar o fluxo de átomos difundido. O tempo do processo influencia no desenvolvimento da sinterização, refletindo basicamente na abrangência da difusão. Tempos maiores de encharque geram uma união melhor no material, com o

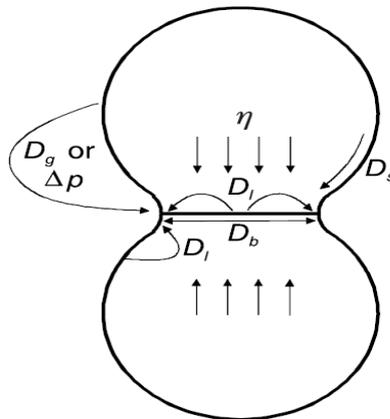
desenvolvimento dos contatos entre as partículas, seguido da redução da porosidade, assim como melhor distribuição dos elementos. Associado a isso o material se torna mais contínuo, com uma maior área de contato entre partículas, e como indicam as equações de Fick, com o aumento da área há um aumento na transferência total de matéria. (ASM, 2008).

### 2.5.1 Mecanismos de Difusão

Quando um compactado homogêneo de pós metálicos atinge aproximadamente metade de sua temperatura absoluta de fusão, tem início o processo de sinterização. Isso gera a ligação entre as partículas e se desenvolve com a formação de pontes de material, chamadas de "pescoços", nas regiões de contato entre estas, (SLOTWINSKI et al. 2014). A principal força motriz, que age durante maior parte do processo é a tendência de redução da energia total de superfícies. Isto se reflete pela redução de áreas de interface, associadas principalmente aos poros e às fronteiras de grão. (SWINKELS et al, 1980).

Ashby, (1974) definiu diferentes mecanismos de transporte de massa característicos, associados a esta dinâmica e que agem ao longo do desenvolvimento da sinterização, desde a formação do pescoço até a densificação final. São estes, a difusão volumétrica de superfície, ou migração de vazios, difusão em fronteiras de grão, difusão superficial, escoamento plástico, causado por tensões superficiais e tensões residuais, e evaporação\condensação de átomos na interface. O esquema na figura 6 mostra o desenvolvimento dos mecanismos de difusão na região de contato entre partículas, considerando-as como esferas. (KANG, 2005)

Figura 6 - Ilustração esquemática da formação do pescoço e os diferentes fluxos de massa envolvidos na densificação.



Fonte: Kang, (2005)

O estudo de Ashby, (1974) é usado de guia no processo de sinterização, relaciona os seis mecanismos de transporte de matéria e os divide em mecanismos que não contribuem para a densificação do material - transporte de vapor, difusão superficial e escoamento plástico - e mecanismos que contribuem para a densificação do material - difusão de fronteiras de grãos e difusão volumétrica. (JERNOT et. al, 1982)

Estes vários mecanismos de transferência podem ocorrer paralelamente, porém é de difícil determinação a forma dominante. Isto porque a dinâmica de transferência se altera ao longo do processo. Durante a sinterização ocorrem vários estágios onde atuam diferentes mecanismos de transporte e diferentes forças motrizes de movimentação, como por exemplo, o aumento da área de contato no pescoço gera a redução na energia da superfície, devido a diminuição da curvatura, alterando assim seu potencial. Outro fator é o equilíbrio de concentrações dos elementos que diminuem o potencial de difusão, como descrito na lei de Fick. (Cahn et. al., 1996).

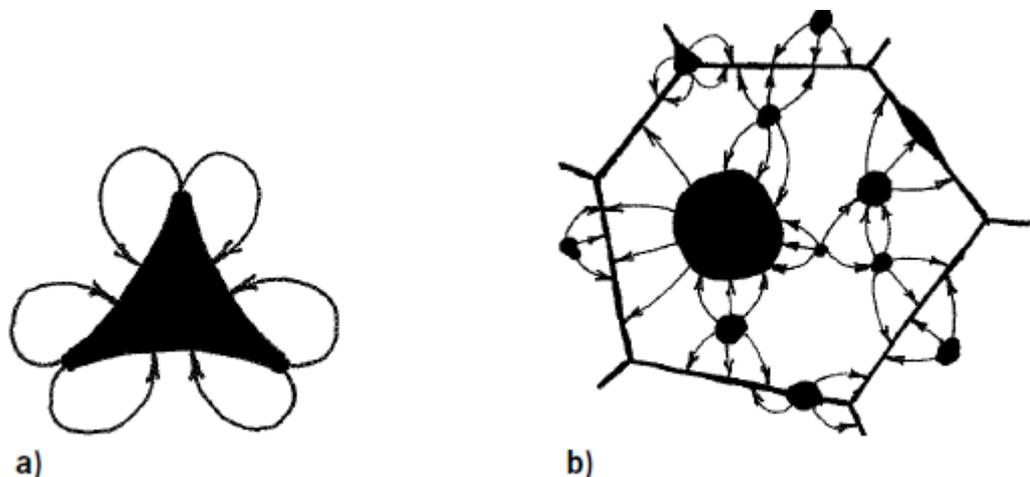
Ainda segundo Jernot et. al, (1982), a avaliação do processo e identificação dos mecanismos dominantes, auxilia na previsão da microestrutura resultante no material. Assim para obtenção de componentes mais ou menos densos, bem como as características associadas à difusão, deve-se observar para o processo quais dos mecanismos serão dominantes.

Segundo Furukava, (1999), existem diversas teorias que tentam descrever os processos de sinterização, mas devido à complexidade envolvida são poucos os estudos concretos sobre o assunto.

De uma forma mais macroscópica os mecanismos de transporte de massa têm o efeito de acabar com a fronteira entre as partículas formando uma superfície mais regular (MURPHY, 2002). Neves, (2005) divide o desenvolvimento da estrutura da ligação do particulado em três etapas. Na primeira ocorre a formação do pescoço, que pode ser descrito por fatores geométricos. Neste estágio as partículas começam a se unir através dos pontos de contato, formando pontes que servirão de caminho para o fluxo de massa entre as partículas. Os mecanismos de transporte de átomos estão diretamente relacionados a esta geometria, (KANG, 2005)

O segundo estágio se desenvolve com maior tempo de sinterização e caracteriza-se pelo rearranjo das superfícies dos grãos, figura 7. Após a formação do pescoço ocorre a delimitação de uma região vazia entre os grãos ligados, definindo os poros, figura 7 a). Nos estágios iniciais estes poros têm superfícies muito irregulares e, associado a isso, uma grande energia de distorção na superfície. A medida em que ocorre a difusão há a tendência destes poros assumirem uma forma menos energética, tornando-se mais arredondados, figura 7 b), mais estáveis. Ao longo da sinterização os poros tendem a migrar e se agruparem, saindo do interior do grão e formando poros maiores, normalmente ancorados em outras superfícies.

Figura 7 - Esquema da formação de poros



Fonte: HÖGANÄS, (2010)

No terceiro estágio, com os poros já bem definidos, o processo de densificação é muito mais lento e há um aumento no tamanho do grão.

O resultado do processo de ligação das partículas, densificação do material e desenvolvimento dos poros causam a redução da superfície específica interna do material, causando um aumento na densidade, e tem um efeito significativo nas suas propriedades mecânicas. (MURPHY, 2002; PAVAN et. al, 2005). Além disso, em ligas de aços inoxidáveis, a estrutura interna do sinterizado tem efeito significativo nas propriedades de resistência a corrosão. A redução de área interna reduz significativamente a reatividade química do material. (OTERO et. al, 1998),

### 2.5.2 Formação de ligas via metalurgia do pó

Para formação de ligas por metalurgia do pó, onde a homogeneização da composição ocorre durante a sinterização, os átomos devem difundir e homogeneizar do interior de um grão para outro. Este fenômeno se inicia nos pescoços entre partículas de materiais diferentes, ainda nos estágios iniciais, como aponta Cahn et. al. (1996) sendo, por isso muito depende desta área de contato grão-grão. Como os átomos precisam percorrer caminhos mais longos a fim de se distribuírem igualmente no material, esta difusão de mais longo alcance demanda mais tempo e energia no processo de sinterização.

Pelas leis de Fick, o próprio gradiente de concentração induz uma tendência de equilíbrio de composição em difusão, porém isso se manifestaria nos estágios mais iniciais da difusão, onde o gradiente é maior e a medida que o processo ocorre, essa força motriz diminui.

A própria tendência de equilíbrio de composições torna o entendimento ainda mais complexo pois as difusividade dos elementos sofrem alterações devido a variação de concentração, pela estrutura cristalina e também pela deformação imposta nos grãos.(ASHBY, 1974).

Somado a isso, os efeitos da baixa compactação gerado pela dissimilaridade dos pós tornam o processo mais desafiador.

### 2.5.3 Atmosfera de sinterização

A utilização de atmosferas controladas no processo de sinterização se dá principalmente para evitar que durante o processo, em altas temperaturas, se forme uma camada de óxidos sobre a superfície dos grão. Isso dificulta o contato entre as partículas e o desenvolvimento dos poros, fazendo a consolidação não ocorrer de forma adequada. (BARBOSA, 1999)

Como citam BRYTAN et. al (2009), em especial para aços inoxidáveis a atmosfera de sinterização é de fundamental importância no desenvolvimento das propriedades mecânicas e de corrosão destes materiais. A sinterização destes aços com alto teor de cromo é um fator crítico, pois o cromo tem grande afinidade com oxigênio, formando uma camada superficial de óxidos.(BERGMAN, 2011)

Segundo Bergman, (2011) para o processamento de ligas com tendência a formação de óxidos a sinterização é a parte mais complicada no processamento dos componentes, por isso deve-se ter cuidado especial na escolha da atmosfera usada durante o processo.

Por isso é essencial utilização de atmosferas inertes, que impeçam a formação desta camada durante encharque em alta temperatura, ou usar gases que fomentem o processo de redução desses óxidos. Além disso King et.al (2005) explica que faz-se necessária para a sinterização de aços inoxidáveis a utilização de temperaturas maiores, na ordem de 1200°C e maiores tempos para que os óxidos se dissolvam.

## 2.6 Metalurgia do aços inoxidáveis

As ligas de aço têm ampla utilização como material de construção, em especial pela grande capacidade de controle de suas propriedades, tornando-as particularmente versáteis como material de construção. Em relação às propriedades mecânicas esse efeito é ainda mais pronunciado, (ASM, 2004). Segundo, Smallman et. all. (2007), a adição de elementos à liga de aços tem como objetivo melhorar as propriedades da liga ou inserir uma propriedade inexistente a ela.

Um fator metalúrgico de fundamental importância é a característica de que o ferro sofre transformações alotrópicas dependendo da temperatura em que se

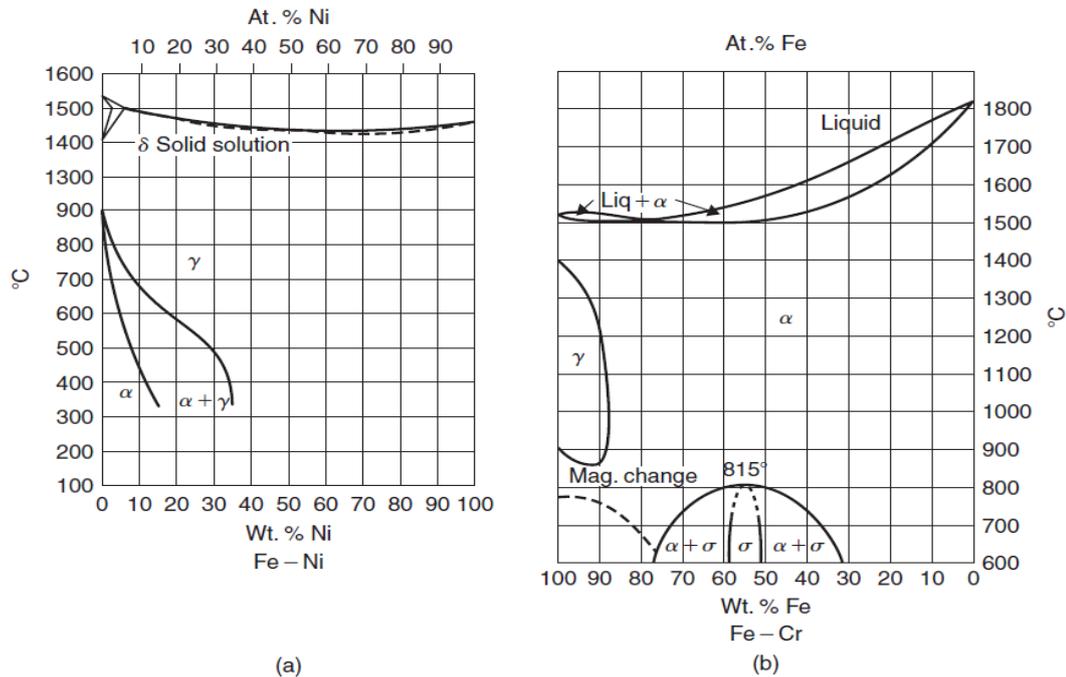
encontra. Ferro puro cristaliza a partir de 1540°C, assumindo uma estrutura cúbica de corpo centrado, CCC, chamado de ferro  $\delta$ . Em temperaturas mais baixas, no intervalo entre 1395°C e 912°C, a estrutura muda para cúbica de face centrada, CFC, austenita ( $\gamma$ ). Abaixo de 912°C a estrutura volta a ser cúbica de corpo centrado ferro ( $\alpha$ ). (ASM 2004)

Com adição de elementos na estrutura cristalina a energia de ligação dos átomos no reticulado cristalino é alterada e, por consequência o equilíbrio das fases. Estas alterações de estrutura são de fundamental importância para entender as propriedades mecânicas e metalúrgicas dos aços, especialmente em ligas inoxidáveis. (CAHN et. al, 1996)

Segundo Smallman et. al. (2007) aços de baixa e média liga, contendo até cerca de 5% de ligantes, tem sua composição basicamente definida para propriedades como temperabilidade. Cromo e manganês, por exemplo, aumentam a temperabilidade do aço. O níquel aumenta a resistência da ferrita e diminui a queda de dureza no revenimento.

A adição de quantidades maiores de elementos de liga alteram as características da transformação alfa gama. Devido a suas características, metais de transição como o cromo reduzem a formação do campo austenítico, como observa-se no diagrama de fases da figura 8 b) . Já metais como níquel, (CFC), favorecem a formação da estrutura mais compacta e por consequência estabiliza o campo austenítico, figura 8 a). Isso permite que esta fase seja estável a temperatura ambiente e deu origem à categoria de aços austeníticos. (ASM, 2008)

Figura 8 - Diagramas binários (a) Fe-Ni e (b) Fe-Cr



Fonte: Smallman et. all. (2007)

As ligas de aços inoxidáveis têm entre 12 a 30% em massa de cromo, o que aumenta significativamente sua resistência à corrosão. Isto se dá pela formação de uma camada de óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , na superfície do material, que o passiva. Com o controle da proporção entre elementos ferritizantes e austenitizantes na liga, é possível obter diferentes microestruturas no material. Esta é uma característica que define a classificação dos aços inoxidáveis. Assim estes aços podem ser divididos em austeníticos, ferríticos, martensíticos, Dúplex, que possuem microestrutura ferrítica e austenítica e os aços inoxidáveis endirecíveis por precipitação.

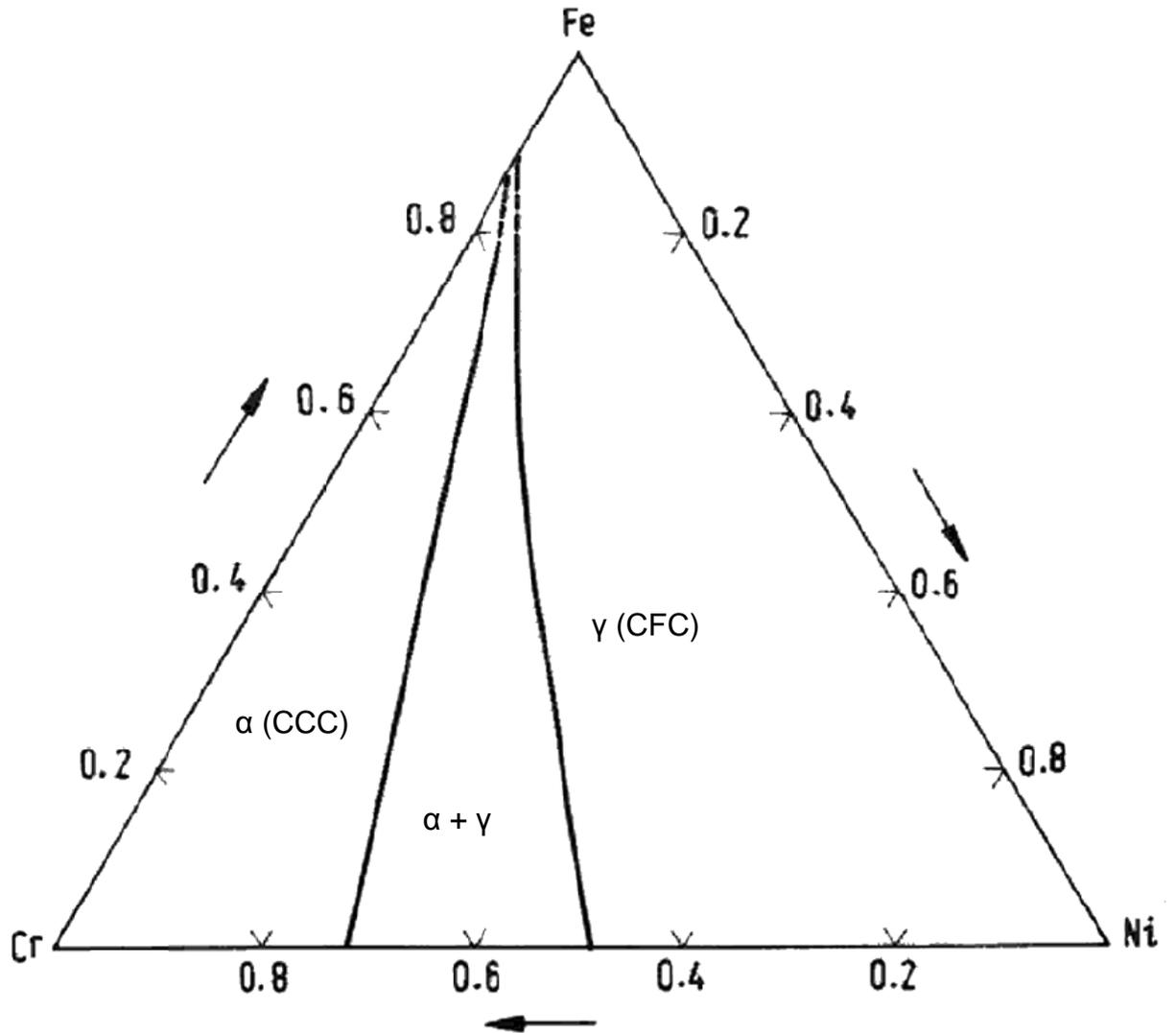
### 2.6.1 Efeitos da estrutura cristalina na difusão do cromo

Como já citado, a alteração da estrutura cristalina do material tem efeitos diretos sobre a propagação de os átomos. Quando se trata da dispersão de um elemento sobre o outro, este efeito fica ainda mais complexo, como demonstra Bowe et. al (1970), onde estudam diferentes composições presentes no reticulado de ligas de aço e sua relação com a difusão do cromo, mostrando que este exibe grandes alterações

Davies et. al (1967) demonstram em estudo da deposição de cromo sobre aços com diferentes composições que o rearranjo de átomos no interior do material ocorre em concentrações específicas, em torno de 13% para 1000°C. Segundo Drewett, (1969), como pode-se observar pelo diagrama Fe-Cr, em temperaturas entre 825 e 1300°C, um sistema de difusão cromo-ferro vai exibir uma região de transição de fases ditada pela concentração relativa destes elementos.

Drewett, (1969), mostrou que, considerando um aço austenitizado e uma fonte constante de cromo, à medida que o cromo se difunde e aumenta sua concentração no interior da estrutura do aço, neste estado CFC, e o altera para CCC. O estudo revela também que, para temperaturas de 1200°C, a difusão de cromo na fase  $\alpha$  é 45% maior do que em ferro  $\gamma$ . Assim, sob um aquecimento isotérmico há uma descontinuidade da difusão do cromo sobre o aço. Jha et. al (2001) demonstram também, em estudo de difusão de cromo em superfícies de aços, que preferencialmente o ferro tende a se propagar para o interior da camada depositada de cromo em detrimento da difusão do cromo no substrato, quando atingida a composição crítica para mudança de estrutura para CCC. O mesmo estudo mostra que a adição de um terceiro elemento aumenta a solubilidade do cromo em estruturas CFC, como o caso do níquel, assim como mostrado pelas linhas de solubilidade no diagrama ternário em isoterma de 1200°C da figura 9, Isso causa uma rejeição deste elemento das estruturas CCC, e fica acumulado na fase  $\gamma$ .

Figura 9 - Diagrama ternário Fe-Ni-Cr, isoterma em 1200°C



Fonte: Adaptado de ANSARA et. al (1985)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados para este estudo pós elementares de ferro, cromo e níquel comerciais, onde as características granulométricas e de composição, fornecidas pelos fabricantes, são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Características dos pós utilizados

Pó	Fornecedor	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Composição	
Cromo	Citra do Brasil	Inferior a 300	Cr	C(Máx)
			98	0.01
Ferro	Höganäs (ASC 100.29)	Inferior a 150	Fe	C(Máx)
			99	0.01
Níquel	Citra do Brasil	Inferior a 27	Ni	C(Máx)
			99,98	0,008

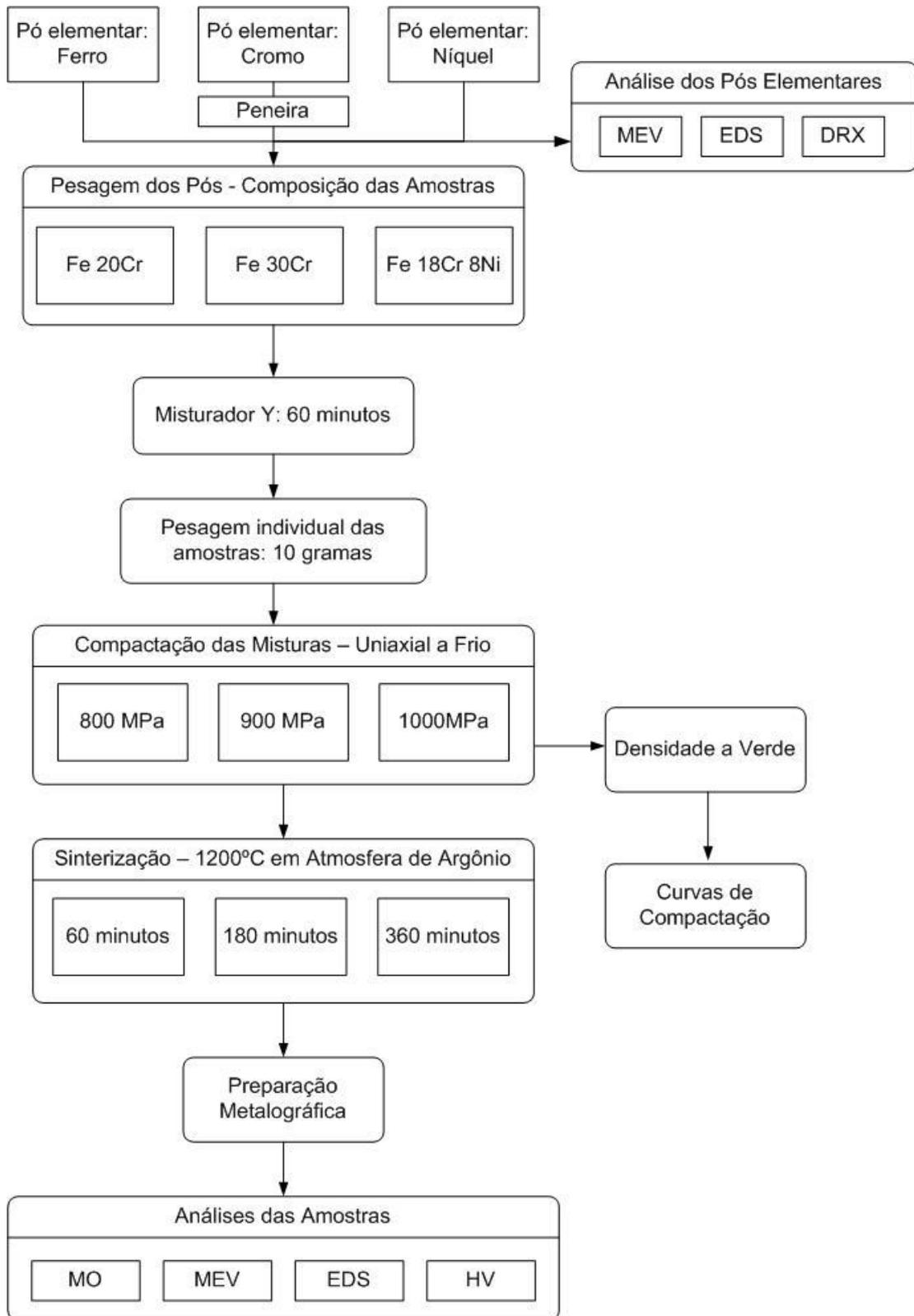
Fonte: Próprio autor

Estudos preliminares, conduzidos a fim de validar o conceito deste trabalho, demonstraram a incompatibilidade granulométrica do cromo, assim como fornecido, com os demais elementos. Como citado no item 2.1, a presença de pós com tamanhos diferentes dificultam o processo tanto de sinterização quanto de homogeneização dos componentes. Com isso o pó de cromo foi submetido a um processo de peneiramento em malha granulométrica 100. Com isso a granulometria média das partículas foi reduzida a valores inferiores a  $150\mu\text{m}$ .(ASTM-B214)

Excetuando o cromo, os materiais empregados neste estudo foram utilizados sem nenhum outro tipo de processamento.

A figura 8 apresenta um fluxograma esquemático dos processos adotados no desenvolvimento deste trabalho.

Figura 10 - Fluxograma seguido no trabalho



Fonte: Próprio autor

A seguir apresenta-se na tabela 2 um resumo das amostras identificando cada uma das variáveis.

Tabela 2 - Resumo dos experimentos

<b>Carga (MPa)</b>	<b>Mistura ( % em massa)</b>	<b>Tempo (Minutos)</b>
1000	80%Fe 20%Cr	60
		180
		360
	70%Fe 30%Cr	60
		180
		360
	74%Fe 18%Cr 8%Ni	60
		180
		360
900	80%Fe 20%Cr	60
		180
		360
	70%Fe 30%Cr	60
		180
		360
	74%Fe 18%Cr 8%Ni	60
		180
		360
800	80%Fe 20%Cr	60
		180
		360
	70%Fe 30%Cr	60
		180
		360
	74%Fe 18%Cr 8%Ni	60
		180
		360

Fonte: Próprio autor

### 3.1 Caracterização dos pós

Segundo Slotwinski et. al, (2014) a necessidade de caracterizar os pós aplicados em processos de fabricação, garantido propriedades previsíveis e com repetibilidade. Com isso os pós utilizados, primeiramente foram submetidos a análises de Espectrometria de Energia Dispersiva associado a um Microscópio Eletrônico de Varredura, para demonstrar a morfologia das partículas do pós e suas respectivas composições. O equipamento utilizado foi um JEOL JSM - 6610LV, do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul, CEME-Sul da FURG.

Em seguida foi realizada uma análise de Difração de Raios-X (DRX), para uma caracterização complementar da composição. Foi utilizado o equipamento Bruker D8 Advance também do CEMESUL-FURG. Os parâmetros utilizados foram, ânodo de cobre e comprimento de onda  $\lambda=0,15406$  nm. O passo aplicado foi de  $0,02^\circ$ .

Os resultados dos padrões de difração foram apresentados juntamente com a posição esperada dos picos para cada elemento em sua respectiva estrutura cristalina. Este cálculo envolve primeiramente a determinação das distâncias interplanares para cada sistema h,k,l, segundo a equação para sistemas ortorrômbicos, equação (4) . A posição esperada dos picos para cada um desses sistemas foi obtida a partir da equação de Bragg, equação (5). A posição angular onde ocorrer a sobreposição de ondas, ou um pico no difratograma é representada por um valor inteiro da ordem de difração, n (BRANDON et. al, 2008).

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{a}\right)^2 \quad (4)$$

onde,

$d$  = distância interplanar

$h, k, l$  = índices de Miller para o sistema

$a$  = parâmetro de rede do material

$$n = 2d\lambda \sin \theta \quad (5)$$

onde,

$n$  = ordem de difração

$d$  = distância interplanar do sistema

$\lambda$  = comprimento da onda incidente

$\theta$  = ângulo de incidência do feixe

### 3.2 Preparação das amostras

As amostras foram confeccionadas pesando-se individualmente cada pó, seguindo a proporção proposta. Foi utilizada uma balança analógica marca Sartorius com resolução de 0,1mg. Este equipamento foi aferido com pesos padrão e apresentou um desvio de 0,2mg para pesagem de 1g e 0,3mg para pesagens de 10g.

O procedimento consistiu em pesar grupos de 90 gramas para cada composição, representando uma série de ensaios.

Os pós foram então inseridos em um misturador Y e misturados por 60 minutos a 45 RPM para distribuição homogênea dos componentes. Em seguida cada mistura foi pesada em amostras de 10 gramas para compor os corpos de prova.

### 3.3 Compactação

A fase de compactação das amostras se deu seguindo o processo de aplicação uniaxial da carga sobre uma matriz rígida de aço, com diâmetro interno  $\Theta=18,75\text{mm}$ . Foi utilizada uma prensa manual, com capacidade de 30 toneladas, devidamente aferida.

O procedimento adotado seguiu as recomendações da norma ASTM B925-15 seção 7, onde identifica o procedimento para a confecção de amostras de MP, a saber:

- O punção inferior, menor, foi inserido na matriz apoiado pelo espaçador elástico.
- O pó foi inserido na cavidade em seguida o punção superior.
- A montagem foi posicionada na prensa e aplicada uma carga de 1 tonelada, para apoiar a matriz e remover o espaçador.
- A carga é aplicada até seu valor final em uma taxa de aproximadamente 20MPa/segundo, não excedendo 10 segundos de permanência.
- A pressão é retirada, o punção inferior é removido e um espaçador superior é posicionado para a extração do compactado, realizada no mesmo equipamento

### **3.4 Densidade a verde e curva de compactação.**

A curva de compactação foi determinada para o pó de ferro, como recebido e para misturas de 10, 20 e 30% de cromo. O processo consistiu na compactação das amostras, segundo o processo descrito, com cargas crescentes de 700 a 1000MPa. Para cada amostra foi determinada sua densidade a verde e em seguida seus valores localizados em um gráfico correspondentes à carga aplicada, para cada uma das composições.

Para a determinação da curva do ferro, foram levantadas as densidades correspondentes às tensões de 700 800 900 e 1000 MPa e comparado com os valores fornecidos pelo fabricante.

Para as misturas de cromo foram levantadas as densidades para as cargas envolvidas no estudo de 800, 900 e 1000MPa.

### **3.5 Densidade a verde**

A densidade a verde de cada composição para uma dada carga aplicada foi realizado segundo a norma ASTM 962-15, que determina o procedimento de obtenção de densidade do compactado verde de componentes produzidos via metalurgia do pó com poros abertos na superfície, como segue.

- Após o processo de compactação as amostras foram pesadas sendo este o peso  $A$ .

- Em seguida foram imersas em óleo 5W-30 a 180°C por 4 horas, para impregnação e fechamento dos poros da superfície, como descreve o procedimento 9.5.8 da referida norma.
- Após impregnadas as amostras foram pesadas e o peso tomado como  $B$ .
- Em seguida as amostras foram pesadas em água a 24°C(+0,5°C), suportadas por um fio de cobre de 0,1mm a pelo menos 25mm da superfície da água, lendo-se  $C$ .
- A densidade,  $D_g$ , é calculada segundo a equação (6)

$$D_g = \frac{A\rho_a}{B-C} \quad (6)$$

onde,

$D_g$  = Densidade do compactado verde.

$A$  = Peso do compactado.

$\rho_a$  = Densidade da água na temperatura em que foi realizada a leitura.

$B$  = Peso do componente impregnado.

$C$  = Peso do componente imerso em água.

Foram realizadas três repetições para cada ponto das curvas e cada medida foi realizada três vezes em cada uma das amostras.

### 3.6 Sinterização

Após o processo de compactação, as amostras foram identificadas e conduzidas para o processo de sinterização.

A sinterização dos componentes ocorreu em um forno mufla, modelo EDG - 3000, figura com capacidade de aquecimento até 1200°C em atmosfera de argônio 99% de pureza fornecido pela empresa White-Martins.

O forno foi acionado, programado para aquecer até a temperatura de sinterização, para todas as amostras 1200°C, já inertizado com argônio. Atingida a temperatura as peças foram inseridas no forno,

Para evitar oxidação em altas temperaturas, as amostras foram posicionadas sobre uma chapa de aço ASTM 304, com conteúdo de cromo similar, para evitar corrosão a alta temperatura ou a segregação dos componentes (HUTH et al, 2009). O gás vazado a 4 l/min. A taxa de aquecimento foi medida posicionando-se um termopar auxiliar diretamente acima das amostras, controlado por um termômetro digital ICEL Manaus modelo TD-880, com resolução de 0,1°C e referenciado em 1200°C, segundo certificado de calibração. Observou-se que as amostras levaram aproximadamente 10 minutos para atingirem a temperatura final.

Foram mantidas no forno pelo tempo descrito de cada amostra, 60 180 e 360 minutos.

Transcorrido o tempo determinado as peças foram removidas do forno, ainda na temperatura de sinterização e deixadas para resfriarem ao ar.

### **3.7 Metalografia**

A preparação das amostras sinterizadas para análise consistiu primeiramente em submetê-las por 5 minutos a um lixamento mais grosseiro, com granulometria ISO P120 em processo manual, para remoção da camada mais externa de óxidos e outros subprodutos da sinterização.

Em seguida foi aplicada a técnica padrão de metalografia para o lixamento mais fino, com uma sucessão de lixas com granulometrias sucessivamente menores, a saber ISO P240, ISO P500 e ISO P1000, seguindo recomendações da segundo apêndice X2 da norma ASTM B933.

As peças lixadas foram submetidas a um banho de solução de ácido nítrico (Nital) a 2% por 1 minuto para remover o material acumulado nos poros e evidenciá-los.

O polimento foi realizado em pasta de diamante de granulometria 4µm em politriz manual por 5 minutos seguida de um polimento fino com pasta de diamante granulometria 1µm por 3 minutos.

### 3.7.1 Ataque Metalográfico

O ataque metalográfico variou dependendo das condições de preparação da amostra. As amostras de Fe-Cr foram atacadas com reagente Vilella por 60 segundo. O material com adição de níquel foi atacado com reagente água régia por 10 segundos.

### 3.8 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras polidas e sem ataque foram submetidas a análises em microscopia eletrônica, no equipamento JEOL JSM - 6610LV do CEME-SUL da FURG, em imagens com a técnica de elétrons retroespalhados. Como depende da interação inelásticas a imagem diferencia características como massa atômica dos elementos. Assim esta técnica permite a diferenciação pela tonalidade da imagem obtida, de regiões com diferentes elementos, elementos mais leves aparecem mais escuros os mais pesados mais claros (BRANDON et. al 2008).

Associada às imagens foi realizado um mapeamento da amostra por Espectrometria de Energia Dispersiva,(EDS), onde a imagem é varrida e mapeada em relação aos elementos de interesse. Assim gera-se uma imagem correspondente à micrografia onde a cor e intensidade de cada pixel identifica o elemento e o número de contagens obtidas.

### 3.9 Dureza por micro-indentação

Testes de dureza por micro-indentação Vickers foram realizados nas amostras para a caracterização mecânica e auxiliar na avaliação da distribuição dos componentes.

Os ensaios foram realizado em um equipamento Shimadzu, modelo HMV-2T, devidamente aferido e foi realizado de acordo com os procedimento ditados pelas normas ASTM E384, para a realização de testes de dureza e ASTM B933, para realização de testes de micro indentação em componentes produzidos por metalurgia do pó.

O procedimento consistiu em realizar nas amostras, polidas e limpas conforme descrito no apêndice X2 da ASTM B933, ensaios com carga de 100 gf, aplicadas por 10 segundos. Para cada amostra foram tomadas medidas em 10

pontos distintos, aleatoriamente distribuídos ao longo da amostra. Conforme sugere a norma referida, as indentações foram feitas em regiões de material mais contínuo, evitando as regiões muito próximas a poros. Os resultados foram apresentados em um gráfico com a média das medidas feitas em cada amostra associada ao desvio padrão.

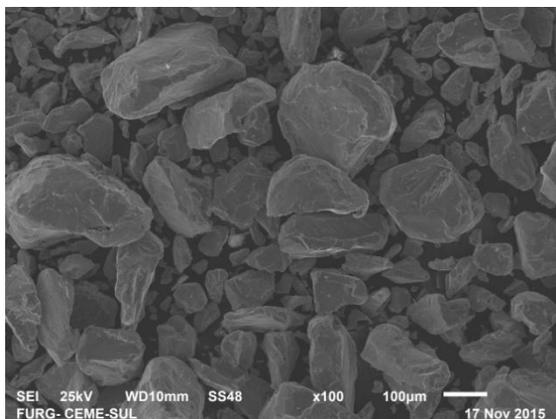
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados das análises dos pós elementares utilizados neste trabalho.

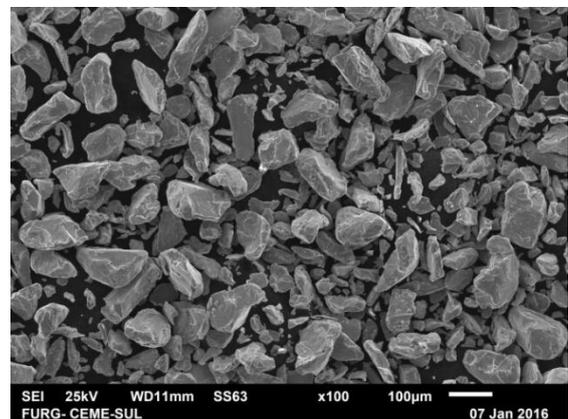
### 4.1 Análise dos pós via MEV EDS

A figura 11 apresenta uma imagem em MEV das partículas dos pós de ferro, cromo, como fornecido e depois de peneirado, e níquel, respectivamente.

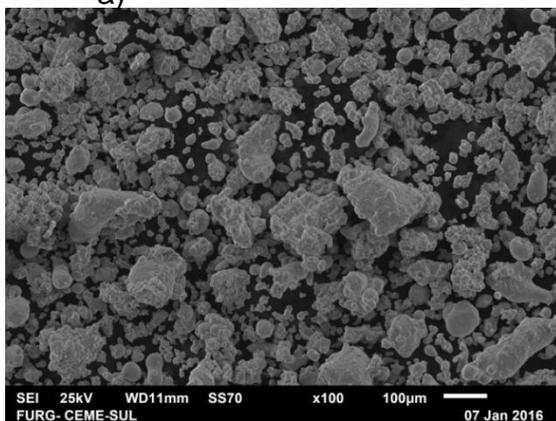
Figura 11 - Imagem em MEV dos pós de cromo como fornecido, a), cromo peneirado, b), ferro c) e níquel d).



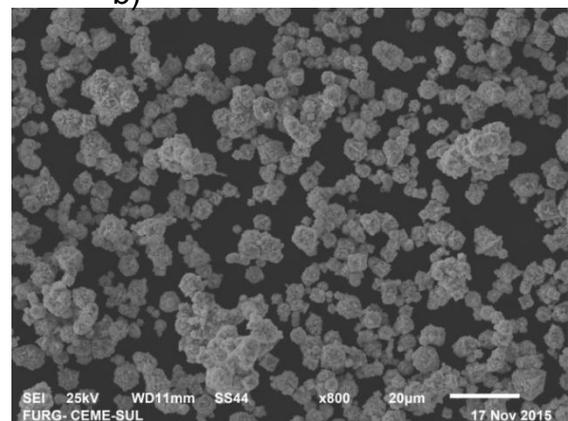
a)



b)



c)



d)

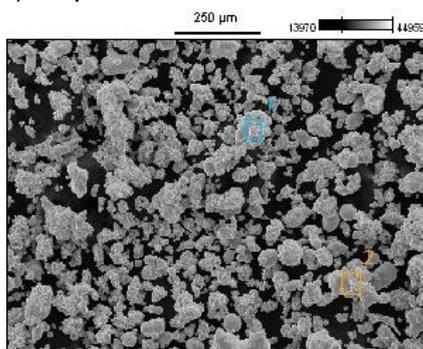
Fonte: Próprio autor

É possível comparar a ordem de grandeza entre os pós de cromo peneirado, a), após o peneiramento, b), e o de ferro c) que passam a ter tamanhos similares de grão . O pó de níquel apresenta um tamanho de partícula bem inferior a ambos.

Conforme citado no item 2.1, a morfologia e o grau de homogeneidade das partículas tem um importante efeito sobre as características dos compactados. Também importante para o processo é a forma dos grãos. Como citado no estudo de Martin et. al, (2004) demonstram que formas irregulares são mais suscetíveis à deformação, o que gera maior contato entre as partículas e maior densidade.

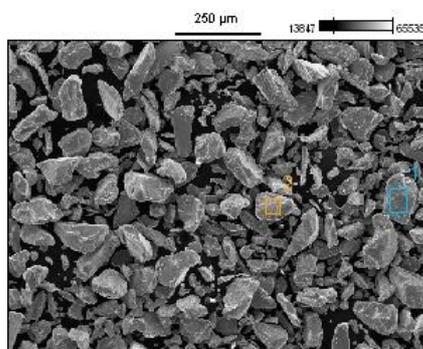
A figura 12 - apresenta o resultado da análise da composição dos pós com a técnica de EDS.

Figura 12 - Caracterização dos pós via EDS para os pós de a) ferro, b) cromo e c) níquel.



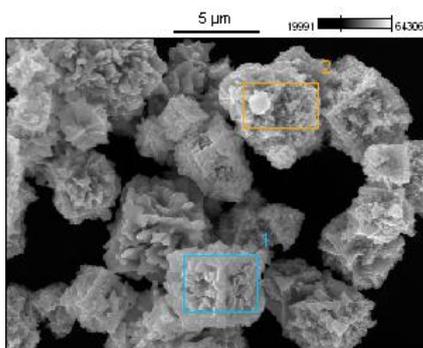
a)

	O-K	Al-K	Si-K	Mn-K	Fe-K
Região 1	0.50	0.98	0.26	0.71	97.55
Região 2	0.00	0.71	0.20	0.51	98.58



b)

	O-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K
Região 1	4.88	0.77	0.19	93.63	0.53
Região 2	7.34	0.58	0.24	91.24	0.59



c)

	O-K	F-K	Al-K	Cr-K	Ni-K
Região 1	0.00	2.12	0.66	0.00	97.21
Região 2	0.00	1.96	0.60	0.21	97.22

Fonte: Próprio autor

A análise da composição confirma as informações preliminares sobre os pós e mostra, que há um bom grau de pureza nos componentes

Deste resultado também é importante ressaltar na composição do cromo a grande presença de oxigênio, como já discutido.

#### 4.2 Análise de DRX

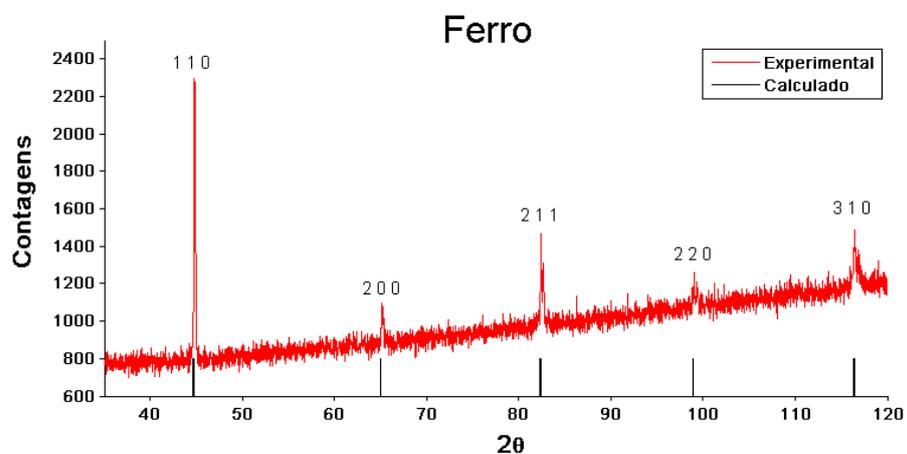
As figuras 13, 14 e 15 que seguem apresentam o resultado da análise por DRX dos pós estudados de ferro, cromo e níquel, respectivamente. Juntamente com o padrão apresenta-se a posição esperada dos picos indicadas pelas barras pretas na parte inferior, seguindo a equação 5 e calculadas com informações de espaçamento atômico obtida de bases de dados ICSD e são sumarizados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Espaçamentos atômicos utilizado no cálculo dos picos de DRX.

Elemento	Espaçamento atômico (Å)	Ficha catalográfica (ICSD)
Fe	2,8665	52258
Cr	2,8845	52244
Ni	3,5243	52231

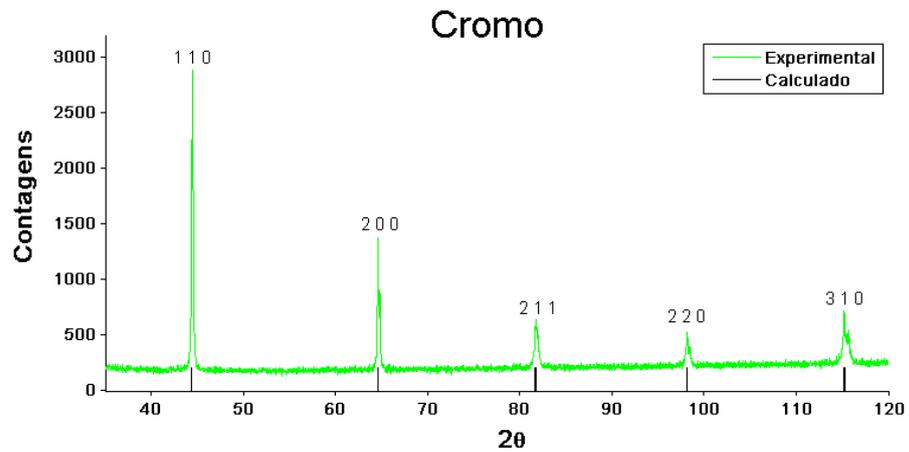
Fonte: Próprio autor

Figura 13 - Drifratograma do pó de ferro



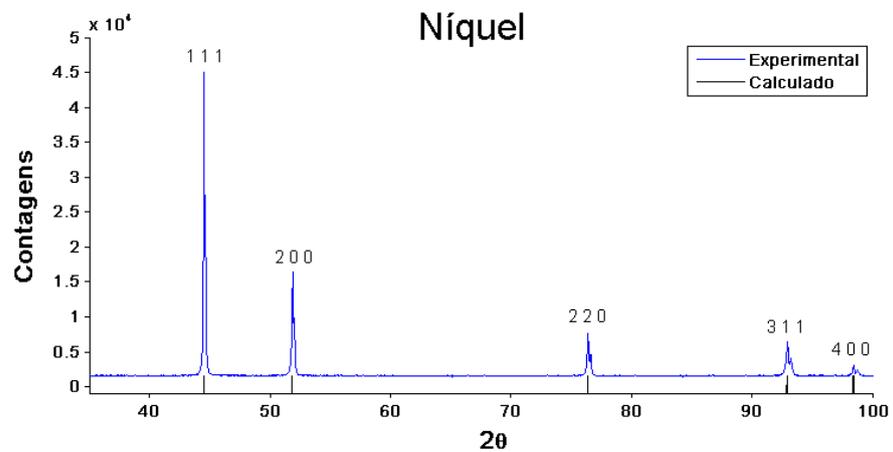
Fonte: Próprio autor

Figura 14 - Difratoograma do pó de cromo



Fonte: Próprio autor

Figura 15 - Difratoograma do pó de níquel



Fonte: Próprio autor

No padrão de difração do pó de ferro, figura 13, observa-se que a formação dos picos coincide com a posição calculada. Contudo há um alargamento dos picos causado possivelmente pelo tamanho mais grosseiro da partícula (BRANDON et. al, 2008).

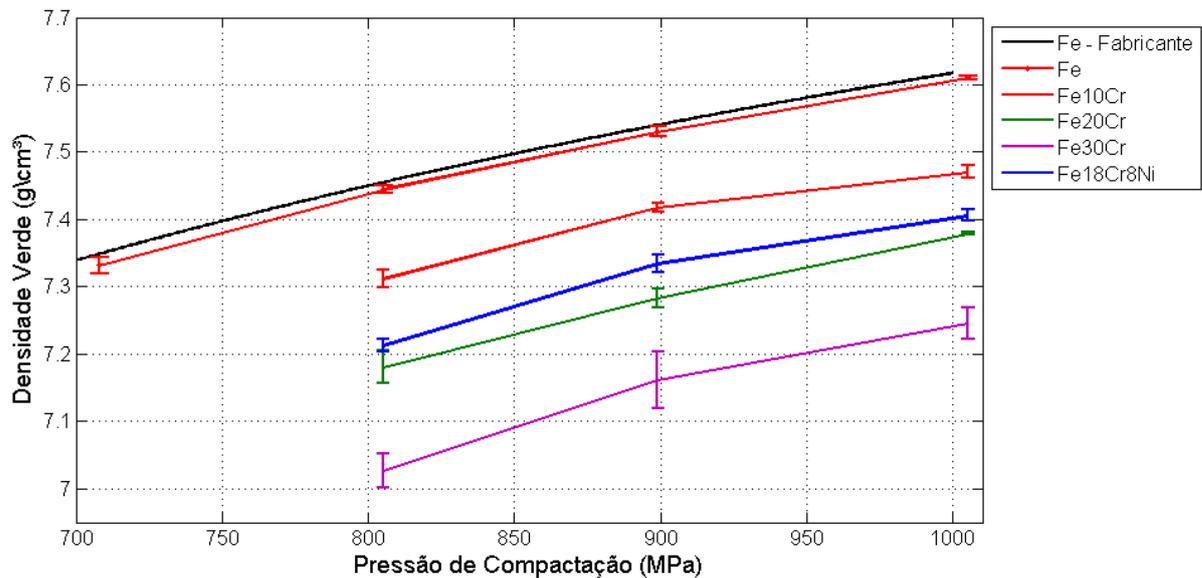
Na Figura 14, os padrões de dispersão do cromo também se aproximam do calculado e observa-se um menor alargamento dos picos, causado pelas partículas menores e mais regulares. Isso também é observado no difratograma do níquel,

Figura 15, que apresenta picos muito bem definidos condizentes com o padrão calculado.

### 4.3 Curva de compactação

A figura 16 a seguir apresenta os resultados das curvas de compactação para o pó de ferro e as misturas Fe10Cr, Fe20Cr, Fe30Cr e Fe18Cr8Ni.

Figura 16 - Curvas de compactação das misturas de pós



Fonte: Próprio autor

Comparando-se o resultado de compactação do ferro puro com os dados fornecidos pelo fabricante, é possível observar que houve uma grande proximidade dos resultados.

A análise das diferentes misturas mostram uma tendência de decaimento das densidades quanto maior for a proporção adicionada de cromo. Contudo a curva se mantém com os mesma tendência. Este resultado pode ser comparado com o da figura 3. As curvas do estudo apresentam comportamento muito similar aos aqui obtidos, uma vez que o cromo tem uma dureza superior à do ferro.

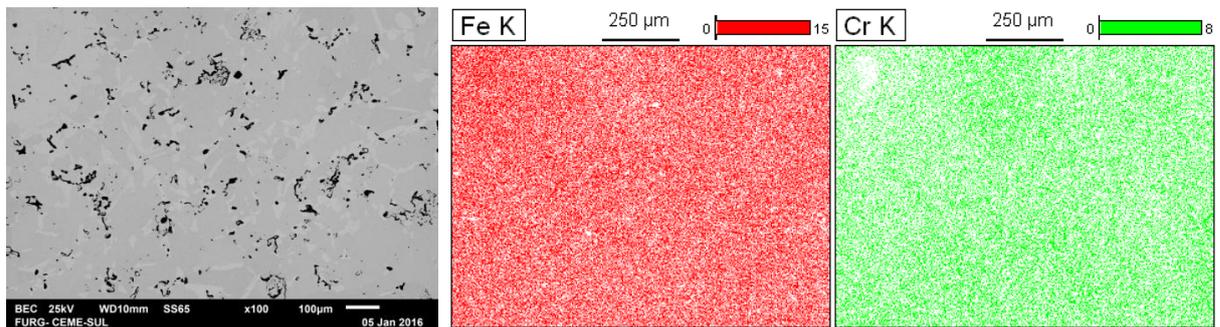
A curva da mistura com níquel localizou-se um pouco acima da mistura com 20% de cromo. Este efeito também era esperado uma vez que as partículas de níquel são menores do que às dos outros componentes e, como visto na sessão 2.2, conseguem se alijar nos poros causados pelo ancoramento e ajudam a densificar o material.

#### 4.4 Análises de MEV e mapeamento EDS das amostras sinterizadas

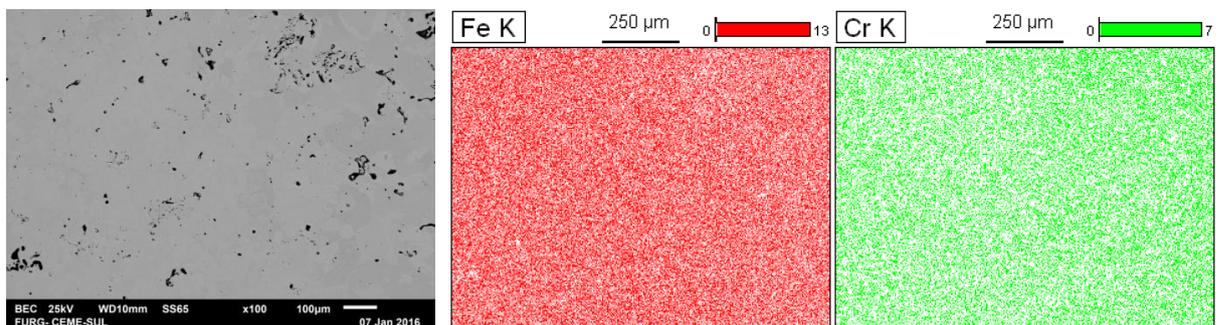
A seguir apresentam-se os resultados das análises das amostras por microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento da região via EDS, onde apresenta-se a imagem da região da amostra analisada obtida pela variação de elétrons retroespalhados seguida pelo mapeamento dos elementos de interesse na mesma região fotografada.

A figura 17, mostra as análises para amostra de mistura Fe20Cr, compactadas em 800MPa e sinterizadas a 1200°C por 60 minutos (a), 180 minutos (b) e 360 minutos (c). A tabela 4 mostra a composição para cada uma das amostras na região analisada.

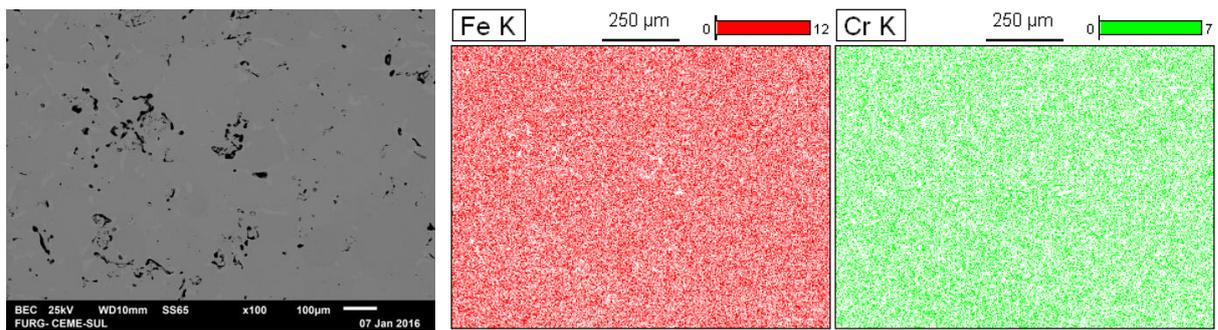
Figura 17 - 80%Fe 20%Cr 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



a)



b)



c)  
Fonte: Próprio autor

Tabela 4 - Composição das amostras na região apresentada(% em peso)

Amostra	O-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K
60 min	0.00	0.32	0.51	7.39	91.78
180 min	0.23	0.35	-	15.01	84.41
360 min	0.64	0.63	0.11	17.57	81.05

Fonte: Próprio autor

A partir da análise das micrografias para a série de amostras apresentada pode-se primeiramente fazer uma análise quando a porosidade do material, onde pode-se notar pelos pontos escuros.

Na Figura 17 a) nota-se a presença de mais regiões escuras comparadas com as amostras de maior tempo de imersão. Isso deve-se ao fato de que maiores tempos permitem um maior grau de sinterização e os vazios vão coalescendo e se fechando como já citado. Neste sentido, nota-se uma grande diferença na amostra com 60 minutos de imersão para a de 180 minutos, figura 17 b). Contudo a comparação da amostra de 180 minutos com a de 360, figura 17 c), não faz distinção evidente do grau de sinterização, sugerindo que o processo de união das partículas tenha sido estabilizado.

É importante notar também que a distribuição de partículas desigual em compactados heterogêneos formam bolsões vazios principalmente nas regiões de proximidade dos grãos mais duros, como já abordado.

A análise das distribuições dos elementos mostra que houve uma progressão na distribuição e homogeneização dos elementos. Na figura 17 a), já pode-se identificar a presença de cromo ao longo de toda a região analisada, contudo há

uma má distribuição, representada por regiões de menor intensidade do mapa de cromo em verde e por consequência de maior intensidade no mapa do ferro.

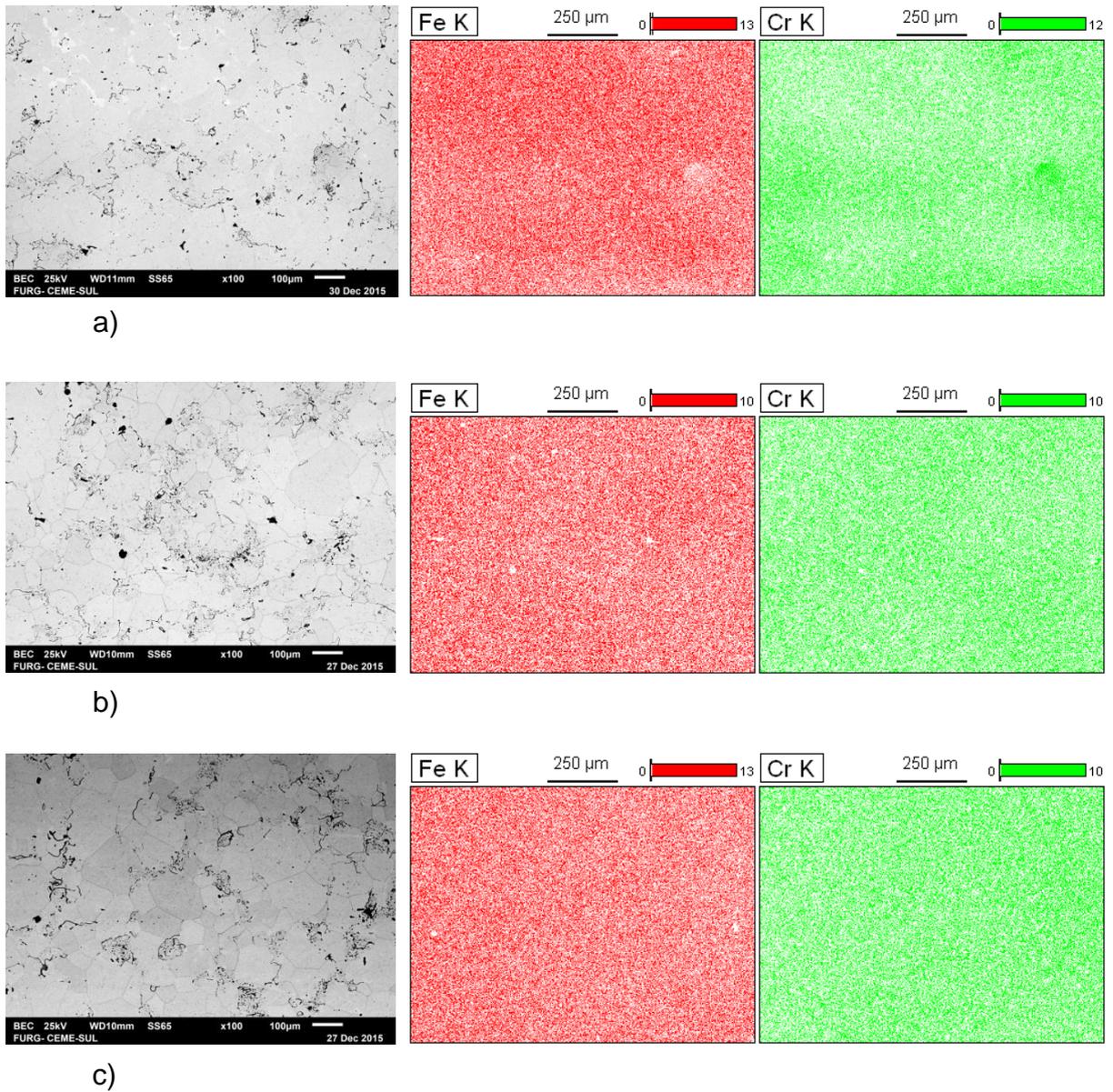
Na amostra com 180 minutos de forno, existe uma melhor distribuição dos elementos, apresentando uma região muito sutil de diferenças de concentração. Já a análise da amostra com 360 minutos não apresenta distinção clara entre os elementos, sugerindo uma miscibilidade quase total tanto do ferro no cromo como do caminho inverso.

A tabela 4 apresenta a composição da região analisada, onde percebe-se na amostra a 60 minutos uma discrepância na composição. Isso possivelmente se deve ao fato do cromo ter se propagado por um caminho mais curto, uma vez que a mistura envolve grãos proporcionalmente grandes em relação à região analisada, como mostrado na figura 11, onde apresenta-se os pós de cromo e ferro sob a mesma magnificação utilizada nas presentes análises. Isso significa que mesmo uma mistura bem homogeneizada ainda é discreta. Como não houve a dissolução total dos elementos o quadro analisado capturou uma região mais rica em ferro, apesar de que a mistura global tenha uma proporção diferente.

A análise de composição da amostra a 180 minutos também tem uma discrepância, porém menor e a amostra a 360 minutos se aproxima da proporção global.

A figura 18, a seguir, de modo similar mostra o mapeamento de EDS da região das amostras de Fe<sub>30</sub>Cr a 800MPa em 60, 180 e 360 minutos, figura 18 a) b) e c) respectivamente e suas composições são apresentadas na tabela 4.

Figura 18 - 70%Fe30%Cr 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Composição das amostras na região apresentada (% em peso)

Amostra	O-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K
60 min	-	0.39	0.19	26.81	72.61
180 min	0.96	0.34	-	31.94	66.77
360 min	0.70	0.38	-	29.25	69.67

Fonte: Próprio autor

Comparando-se as micrografias obtidas, de forma idêntica é notada a progressão dos poros, conforme maior tempo de forno. As amostras encharcadas por 180 minutos, figura 18 b) já observa-se a estabilização destes, que assumem sua característica forma arredondada. Observa-se também que os poros nas amostras de 180 e 360 minutos, figura 16 c), são maiores dos que os apresentados nas amostras de mesmo tempo para a mistura de 20% de cromo. Isso pode ser explicado novamente pelo ancoramento que as partículas mais duras geram sobre a matriz e que aumenta com o aumento sua proporção.

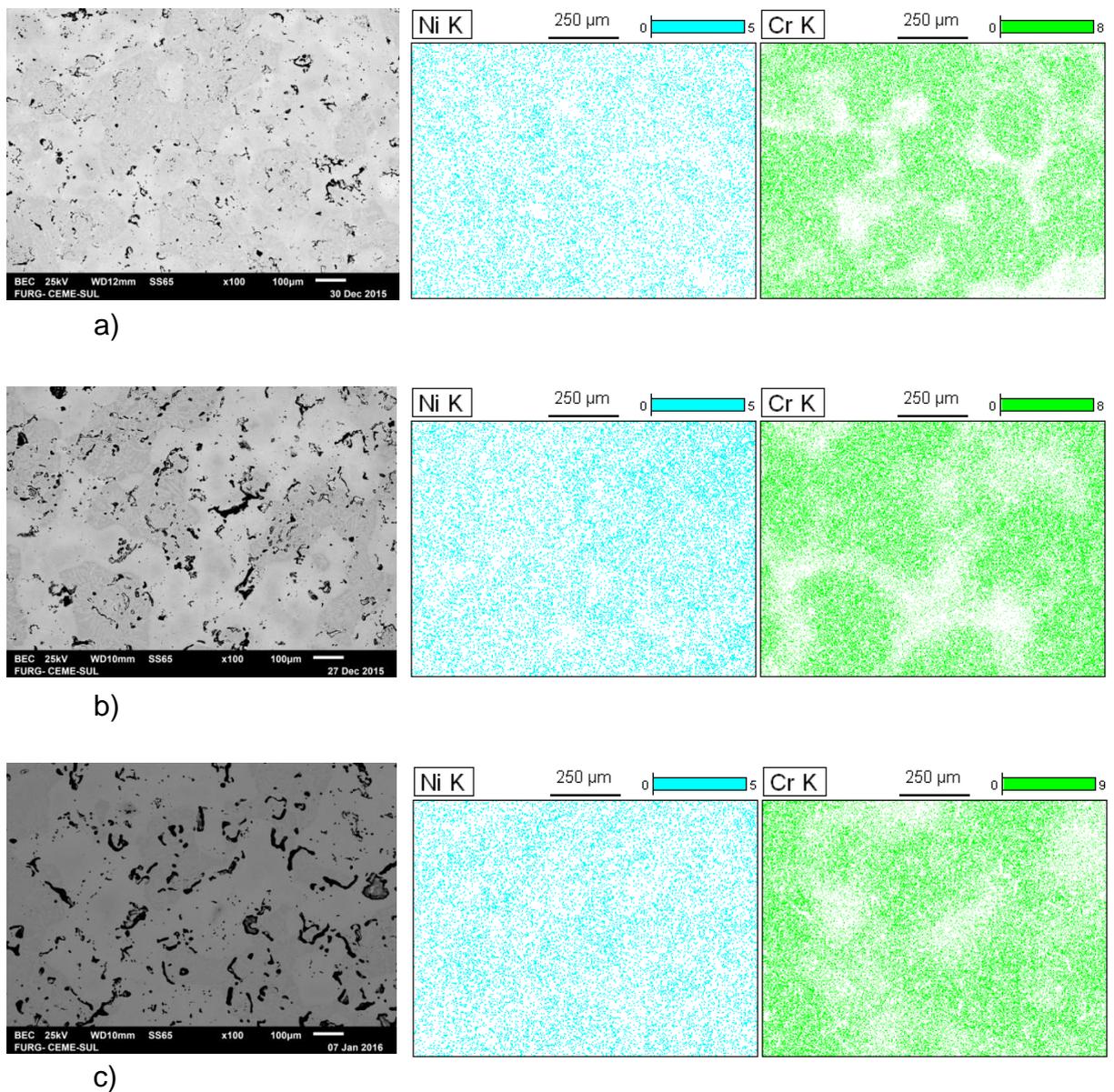
A análise dos mapeamentos de EDS dos elementos mostram regiões de discrepância de concentração, bem evidenciado no mapa do cromo, onde aparecem bem aparentes regiões de alta concentração. Comparando este resultado com a figura 17 a), seria esperado a mistura com maior cromo apresentar mais desigualdade de distribuição, novamente pela falta de densificação, como se comprova.

A amostra com 180 minutos de forno apresenta uma boa dispersão com regiões muito tênues de desigualdades. Já a amostra com 360 minutos de forno obteve boa dispersão sem heterogeneidades aparentes. Resultados similares à amostra anterior, com 20% cromo.

Na tabela 5 apresenta-se as proporções dos elementos de liga da região analisada e observa-se que estão dentro do esperado, segundo a composição da mistura.

A figura 19 apresenta os resultados das microanálises nas amostras de Fe18Cr8Ni a 800MPa em 60, 180 e 360 minutos, figura 19 a) b) e c) respectivamente, expondo agora a distribuição do níquel no mapeamento EDS e suas composições são apresentadas na tabela 4.

Figura 19 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6- Composição da amostra na região apresentada (% em peso)

Amostra	O-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
60 min	0.83	0.52	0.23	18.46	72.62	7.34
180 min	1.17	0.35	0.26	17.55	72.57	8.10
360 min	1.99	1.48	-	18.00	70.96	7.44

Fonte: Próprio Autor

As análises das micrografias das amostras contendo níquel apresentadas, evidenciam uma elevada porosidade e pouca evolução do processo de sinterização, independentemente do tempo de forno. Considerando que a mistura contém apenas 18% em peso de cromo e ainda a adição de partículas mais finas, seria de se esperar um material menos poroso e mais denso, como é evidenciado na curva de compactação. Por isso se esperaria um material mais semelhante ao mostrado na figura 17.

Evidencia-se também, mesmo para o maior tempo de forno, grandes vazios alongados, que sugerem que o processo de densificação já citado não ocorreu de forma apropriada. Uma vez que apresentou uma densidade a verde melhor do que a amostra com 20% de cromo.

Esse efeito sugere que não houve uma difusão adequada dos materiais, que fosse suficiente para agrupar e fechar os poros. Isso é respaldado pela presença de padrões com diferentes tonalidades na micrografia, bem evidenciado na figura 19 b), o que indica que as regiões mais escuras sejam mais ricas em elementos mais leves, como o cromo.

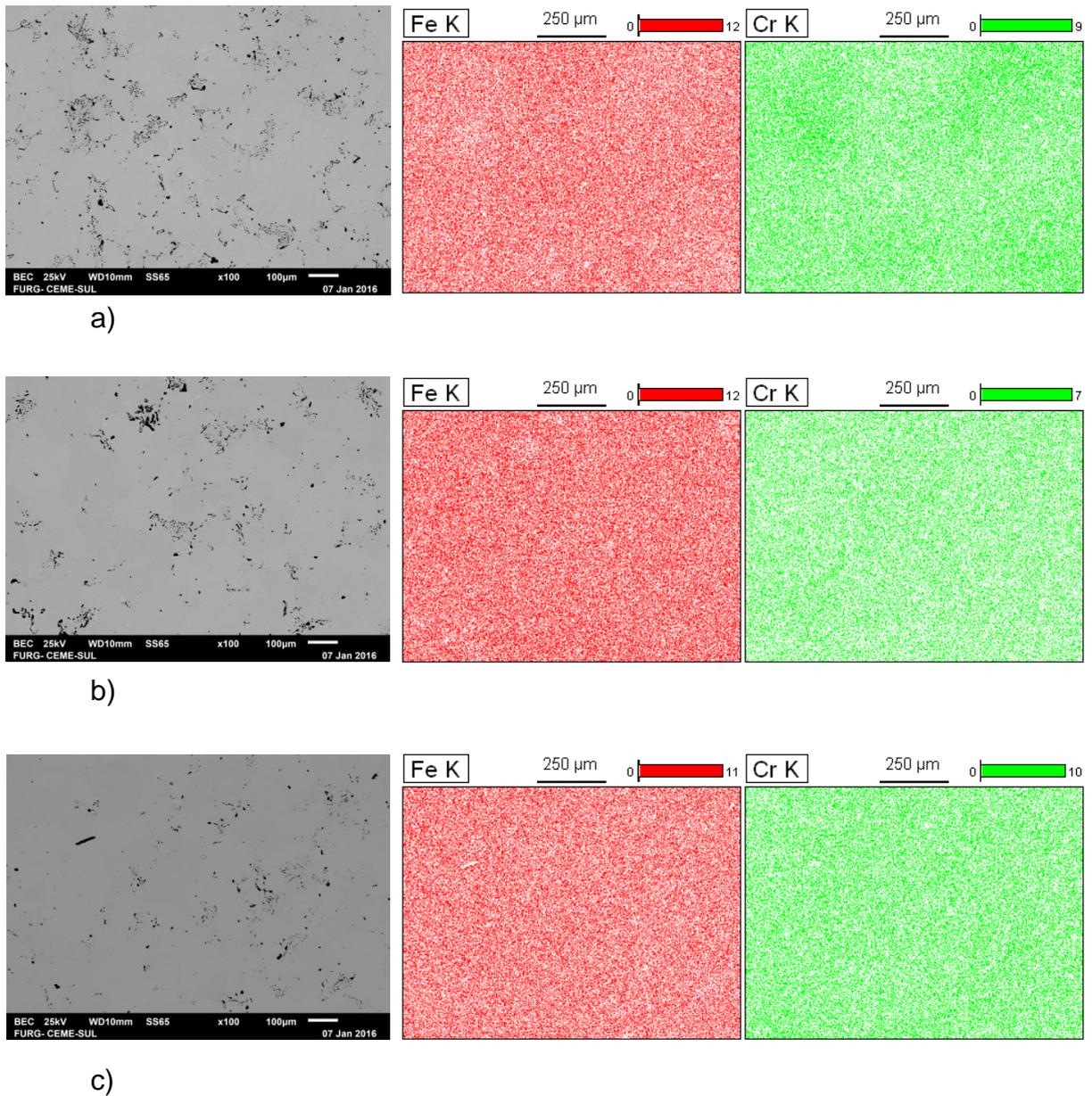
Os mapas de EDS comprovam que houve baixa disseminação no cromo e pouca evolução da microestrutura, tomado a sequência de tempos de sinterização apresentados. Mesmo no maior tempo de imersão, existem regiões com completa ausência de cromo.

O mapeamento do níquel mostra sua distribuição mais homogênea, contudo deve-se lembrar que a granulometria deste material é substancialmente menor do que a dos outros componentes, o que faria se distribuir melhor, mesmo em estado verde. Ainda assim pode-se notar que houve um padrão apresentando regiões de segregação. em todos os tempos de forno.

Os resultados quantitativos apresentados na tabela 6 mostram as proporções dentro do esperado para a amostra.

De forma similar a figura 20 apresenta os resultados das análises para as amostras Fe 20%Cr 1000MPa 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c). Na tabela 7 apresentam-se as composições para as respectivas áreas analisadas.

Figura 20 - 80%Fe 20%Cr, 1000MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso)

Amostra	O-K	Al-K	Cr-K	Fe-K
60 min	-	0.56	24.18	75.26
180 min	0.54	0.39	18.24	80.83
360 min	-	0.24	22.83	76.93

Fonte: Próprio autor

A análise dos resultados apresentados na figura 20, mostram uma melhora significativa na evolução do processo de sinterização. Observa-se já na micrografia da amostra aquecida por 60 minutos, 21 a), quando comparada com a figura 19 a), de mesma composição e mesmo tempo de sinterização, uma diferença quanto a distribuição de poros. Estes se apresentam em menor quantidade e melhor distribuídos.

Isso pode ser explicado pela diferença de cargas aplicada, que foi suficiente para aproximar mais as partículas, acelerando os processos iniciais de sinterização.

As amostras de 180 e 360 minutos, figura 20 b) e c), apresentam também uma boa progressão, representando para a amostra de maior tempo uma porosidade muito reduzida.

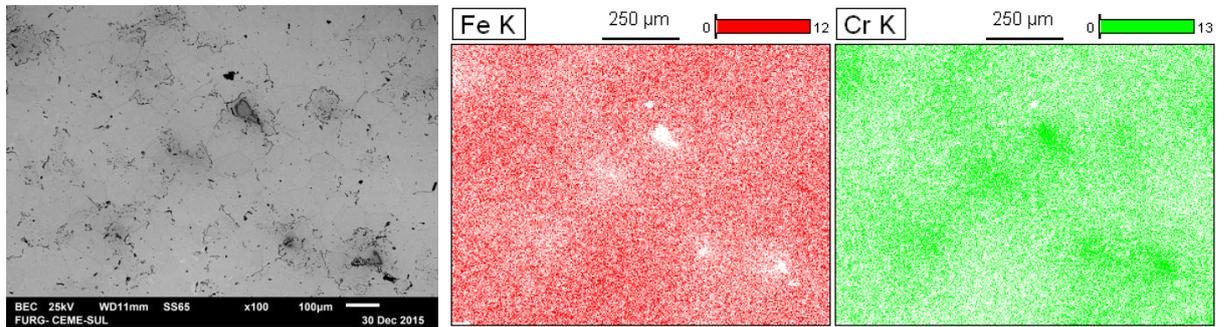
Analisando a distribuição do cromo, na figura 20 a) e comparando com sua respectiva associada com menor tensão figura 17 a), evidencia-se que houve uma distribuição melhor, apesar de 60 minutos serem insuficientes para a homogeneização, uma vez que ainda é nítida a presença de regiões de maior concentração.

As amostras de 180 minutos já apresentam uma distorção muito boa. Já a amostra de 360 minutos demonstra uma homogeneização quase completa do cromo.

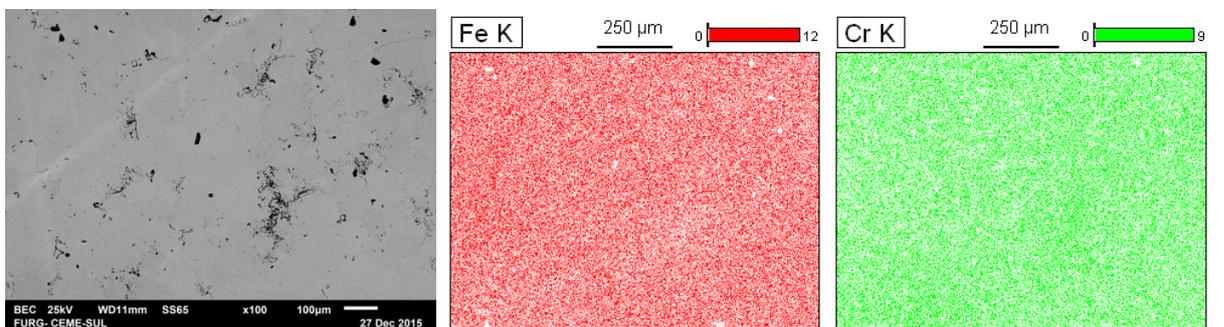
A análise das proporções na tabela 6 evidencia também pouco desvio da composição esperada.

A figura 21 apresenta os resultados da amostra 70%Fe 30%Cr 1000MPa 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c), seguida da tabela 8, com as proporções relativas à mesma amostra.

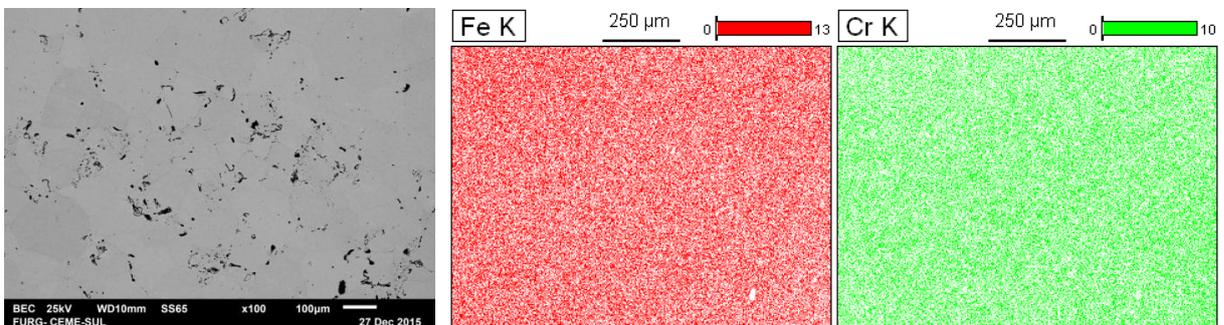
Figura 21 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa, 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c).



a)



b)



c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8- Composição das amostras na região apresentada (% em peso)

Amostra	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K
60 min	0.51	0.27	30.02	69.21
180 min	0.67	0.76	28.43	70.14
360 min	0.66	0.33	29.40	69.61

Fonte: Próprio autor

Observando-se as micrografias apresentadas nota-se na figura 21 a) também uma matriz com menos poros, quando comparada com a figura 19 a), de forma similar ao ocorrido com a amostra anterior. Notam-se ainda regiões, mais escuras sugerindo a presença majoritária de cromo nessas regiões.

Da mesma forma, observa-se nas amostras com maior tempo de forno uma melhor estrutura comparando-se com as amostra compactadas em 800MPa.

Os mapeamentos obtidos para a amostra de 60 minutos de forno, apresentam ainda uma grande diferença de concentração nas regiões. Comparando-se esta amostra com a figura 18 a) notam-se os mesmos padrões de dispersão.

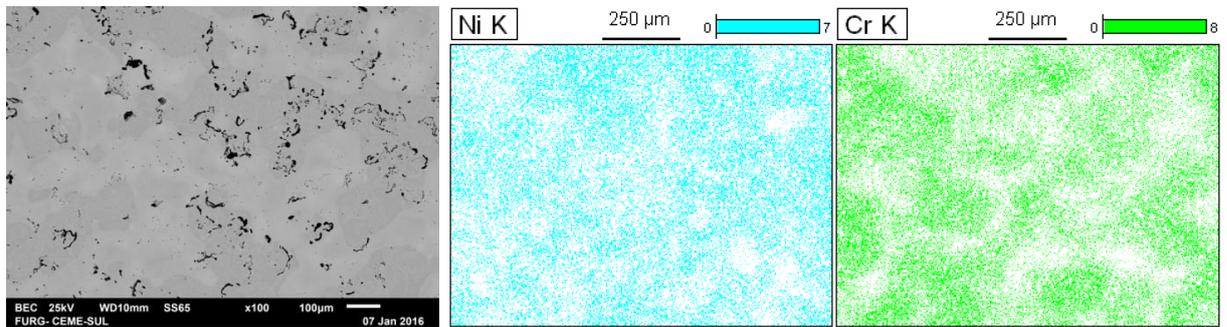
A amostra sinterizada por 180 minutos, figura 21 b) apresenta uma grande solubilidade do cromo. Ainda assim é possível notar uma pequena região com maior concentração. Esta região é mais evidente no mapeamento do ferro para a mesma amostra, onde o excesso de cromo é representado pelas regiões brancas. Contudo quando comparada à amostra equivalente compactada a 800 MPa, nota-se que houve uma melhor distribuição.

Na figura 19 c), amostra sinterizada por 360 minutos, apresenta uma miscibilidade entre ferro e cromo muito grande não sendo possível distinguir regiões com diferenças de concentração. Em ambos os mapeamentos é possível observar uma grande homogeneidade da amostra. Quando comparada com a amostra compactada a 800MPa nota-se que, já esta apresentava boa solubilidade,

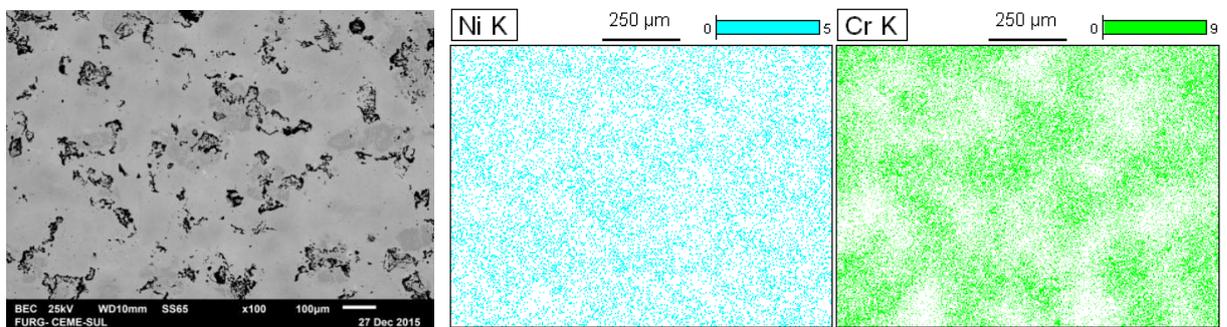
A análise da composição apresentada na tabela 6 desvios muito pequenos da composição esperada.

De forma idêntica figura 22 apresenta os resultados da micrografia em MEV e mapeamento de EDS da amostra 74%Fe18%Cr8%Ni. A tabela 9 em seguida apresenta as composições para as amostras sinterizadas em 60 180 e 360 minutos a), b) e c) respectivamente

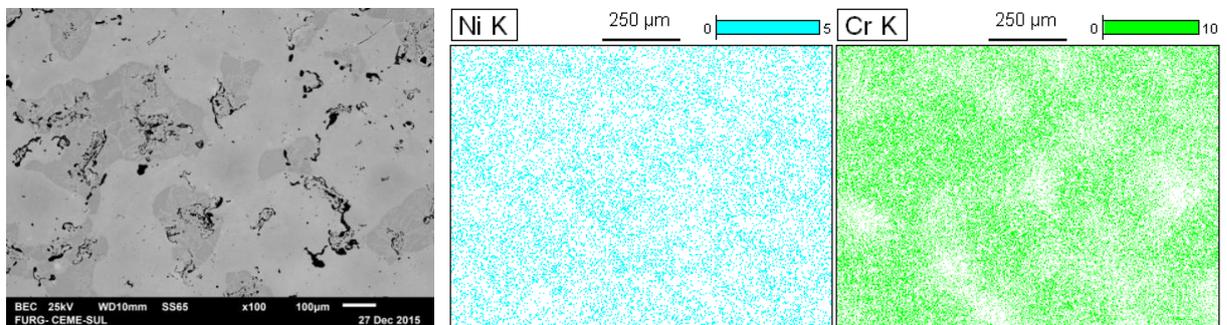
Figura 22- 74%Fe18%Cr8%Ni 1000MPa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



a)



b)



c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9- Composição das amostras na região apresentada

Amostra	O-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
60 min	1.12	0.60	0.12	18.35	72.21	7.60
180 min	0.47	0.38	0.16	16.38	75.04	7.56
360 min	0.97	0.49	-	18.19	73.10	7.25

Fonte: Próprio autor

As micrografias para a amostra apresentada na figura 20 mostram novamente que não houve uma boa evolução do processo de sinterização, caracterizada principalmente por poros alongados, o que sugere que o material não apresentou os estágios finais de sinterização, como discutido na seção 2.5. Esta característica é observada em todas as amostras que contêm níquel, tanto as compactadas a 800 MPa quanto as de 1000MPa

De forma similar, a observação das micrografias também é possível distinguir regiões com tonalidades diferentes, sugerindo diferença de composição.

A análise dos mapas de EDS confirmam o padrão apresentado na figura 18. onde aparecem regiões totalmente sem cromo, sugerindo que este foi incapaz de se propagar. O mapeamento do níquel apresenta também a característica já apresentada antes. Na figura 22 a) é possível identificar nitidamente que este elemento não se propagou, ficando concentrado em pequenas áreas

Como observado na tabela 9 as proporções também se mantiveram dentro do esperado.

De uma forma geral, os mapeamentos mostraram que para a adição de cromo, os tempos fizeram total diferença para a boa homogeneização do material. Mesmo em tensões de compactação mais baixas é possível notar que houve uma boa difusão dos elementos para os tempos de 180 e 360 minutos para as amostras com 20 e 30% de cromo.

As amostras contendo cromo e níquel no entanto não apresentaram bons resultados quanto a difusão dos elementos, independente das variáveis encontradas.

Uma possível explicação para os resultados apresentados é que, além da adição de níquel, a diferença que se observa entre as misturas contendo níquel é que este muda a estrutura cristalina da liga. Como visto, há solubilidade do cromo na estrutura CFC com o aumento do níquel, como visto no diagrama da figura 9. Isso faz que cromo se difunda mais devagar como demonstrado.

Como mostrado na figura 8 a), a presença do níquel em solução com o ferro-cromo apresenta uma estrutura basicamente austenítica, CFC, para as composições

e temperaturas aqui apresentadas. Já amostras que continham cromo, apresentariam estrutura CCC.

Como apresentado, a mudança da estrutura de um componente tem efeito significativo nos valores de difusividade de um sistema. Como apresentado por Williams et. al, (1987) , há uma facilitação da difusão do cromo em estruturas CCC.

Como apresentado na seção 2.5.2, Davies et. al(1967) demonstrou que há uma descontinuidade da taxa de propagação do cromo quando este está sendo difundido em ferro em alta temperatura, CFC.

Desta forma, as amostras quando inicialmente aquecidas apresentavam uma difusão de cromo (CCC) em ferro austenitizado (CFC). A medida em que o processo ocorre a propagação do cromo altera a estrutura para CFC, como mostra o diagrama Fe-Cr da figura 7. Assim nestas regiões em que o fluxo de átomos é maior há uma maior taxa de difusão.

De forma contrária, as amostras com níquel apresentam regiões de estrutura CFC. Com isso pode-se deduzir que, para as mesmas condições onde o cromo se difunde, a presença de níquel impede a homogeneização.

#### **4.5 Microscopia Óptica**

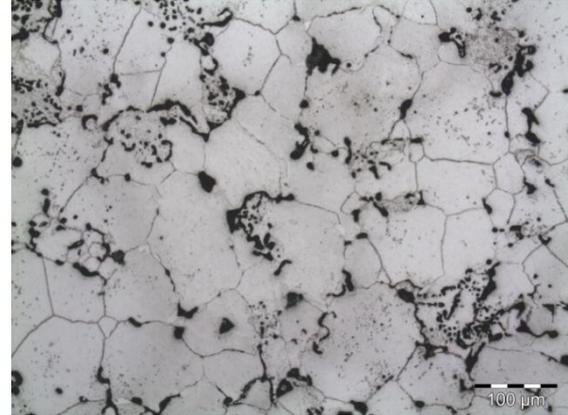
As imagens a seguir apresentam as micrografias obtidas das respectivas amostras, segundo procedimento já discutido. Para a amostra contendo cromo somente as amostras compactadas a 1000MPa serão discutidas pela pouca diferenciação entre as amostras compactadas em 800MPa

As figuras 23 24 e 25 apresenta a micrografia da amostra 80% Fe 20%Cr em 800MPa a 60, 180 e 360 minutos respectivamente.

Figura 23 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

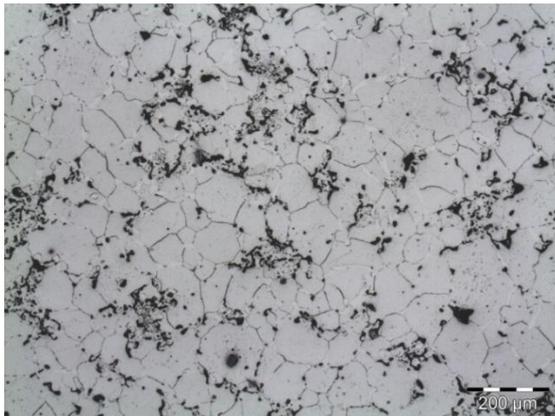


a)

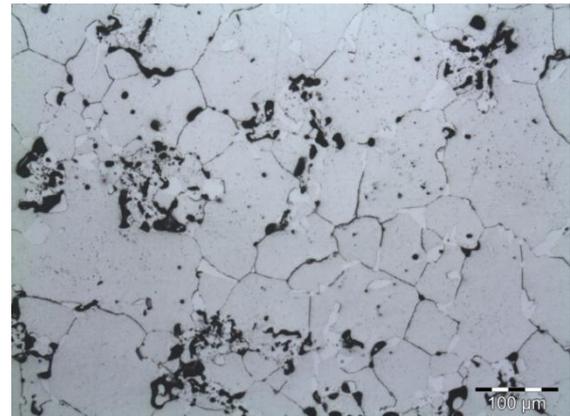


b)

Figura 24 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

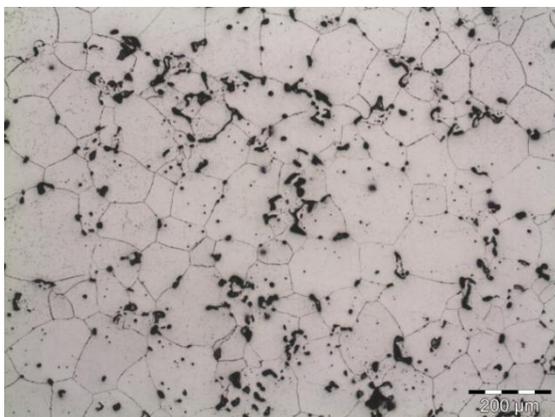


c)

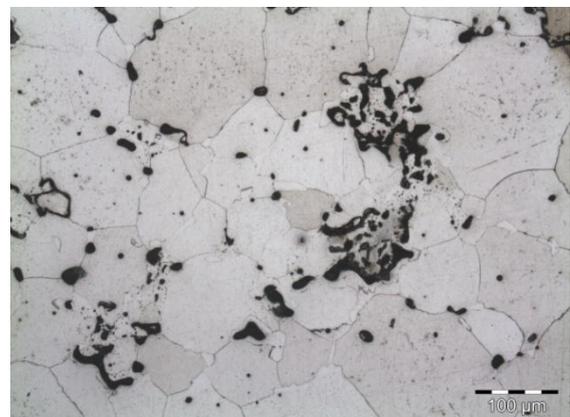


d)

Figura 25 - 80%Fe 20%Cr 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.



c)



d)

Fonte: Próprio autor.

A análise por microscopia óptica apresenta uma progressão da microestrutura desenvolvida seguindo a variável de tempo de sinterização.

A amostra sinterizada por 60 minutos apresenta uma porosidade alta, com os poros mais alongados, já demonstrado pela micrografia eletrônica. Nesta figura fica evidente o contorno na fronteira dos pós de ferro e cromo, onde apresentam vazios grandes seguindo o contorno da partícula, o que já foi apontado como resultado da dissimilaridade entre os materiais. Observa-se também regiões com os poros mais bem definidos, possivelmente oriundos do fechamento entre a interface de partículas de ferro entre si.

Com o ataque químico, na imagem 23 a) é possível observar que existem regiões onde as fronteiras de grão ficaram muito bem definidas e regiões mais claras onde não é possível distingui-las. Isso se dá pela diferença de concentrações de cromo onde as regiões de maior concentração reagem menos à presença do ácido do que as regiões onde a fronteira do grão é mais aparente.

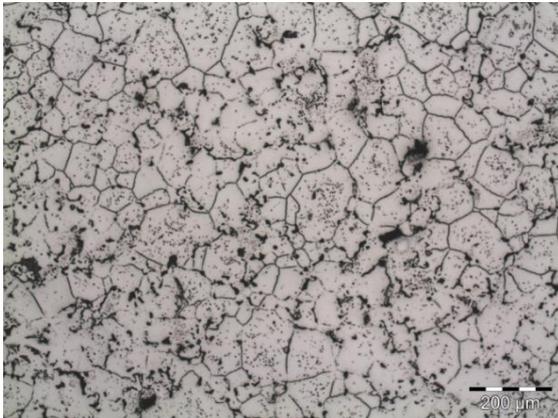
A imagem da figura 24 b) dá um detalhamento maior da microestrutura, onde fica evidente a presença de vazios nas interfaces das partículas de ferro e cromo.

Nas figuras 24 e 25, observa-se uma evolução com a imersão mais prolongada no forno. Na amostra a 180 minutos observa-se uma expressiva melhora na quantidade observada de poros, onde estes tenderam se movimentar e coalescer em regiões mais específicas. Contudo é bem distinta ainda a fronteira entre os grãos de ferro e cromo em algumas regiões. Nesta amostra nota-se que a microestrutura é mais homogênea em relação à anterior.

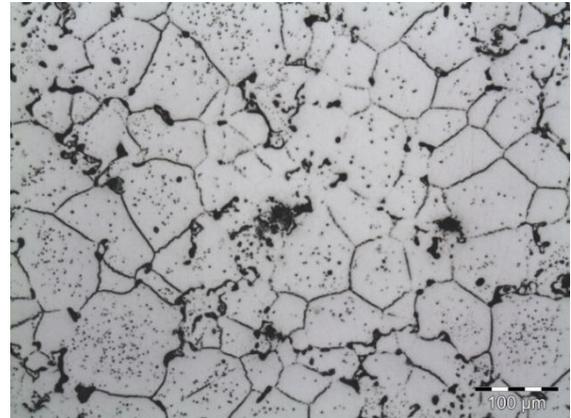
A amostra sinterizada por 360 minutos apresenta uma microestrutura muito homogênea, com poros bem definidos, muito similar à microestrutura de um sinterizado de aço ferrítico pré ligado.

As figuras 26, 27 e 28 apresentam as micrografias para a mistura Fe<sub>30</sub>Cr 800MPa sinterizadas por 60, 180 e 360 minutos, respectivamente

Figura 26 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

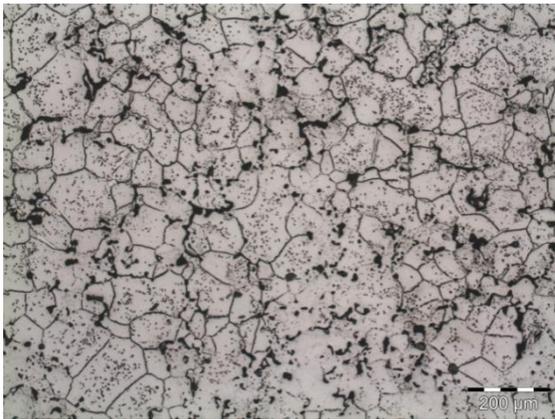


a)

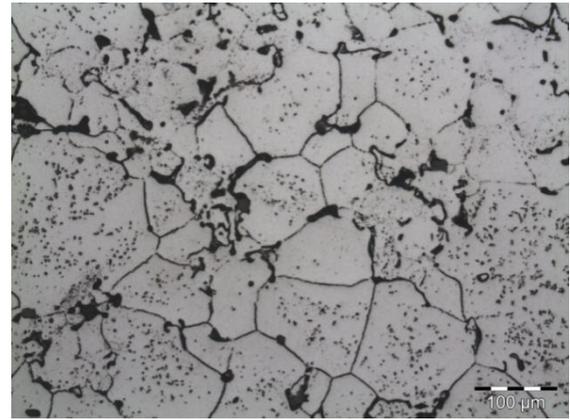


b)

Figura 27 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

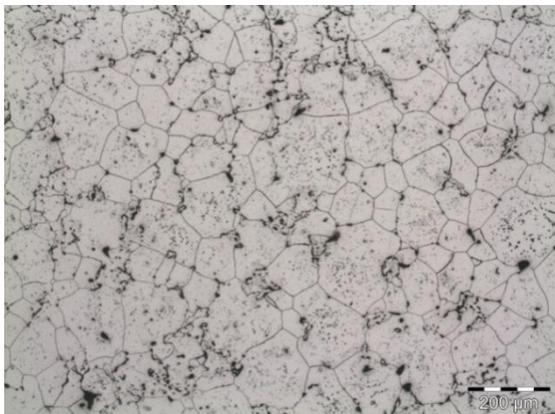


a)

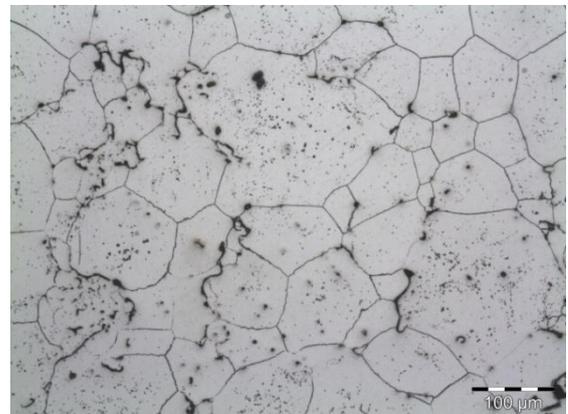


b)

Figura 28 - 70%Fe 30%Cr 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.



a)



b)

Fonte: Próprio autor.

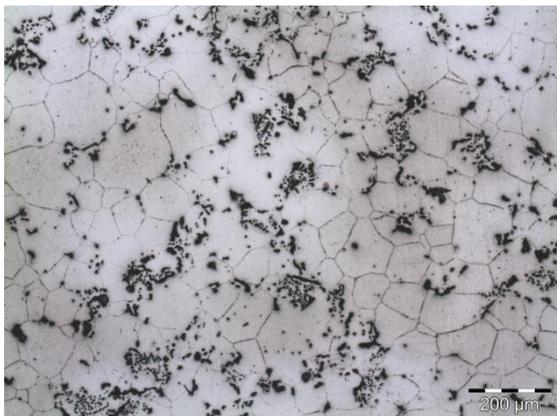
De modo similar pode-se analisar as figuras anteriores, quanto à evolução do processo. Para a amostra de 60 minutos percebe-se novamente a presença de regiões mais claras sugerindo predominância do cromo. Fica evidente também, principalmente na figura 26 a), uma desigualdade acerca do tamanho dos grãos, onde aparenta-se que em regiões de mais cromo os grãos são menores.

Isso possivelmente se deve ao fato de que, na medida em que o cromo se difundia, ocorria a alteração da fase  $\gamma$  para  $\alpha$ , no ponto em que a região atingia uma composição crítica para a dada temperatura. Isso fez com que os grãos recém nucleados não tivessem tempo de coalescer.

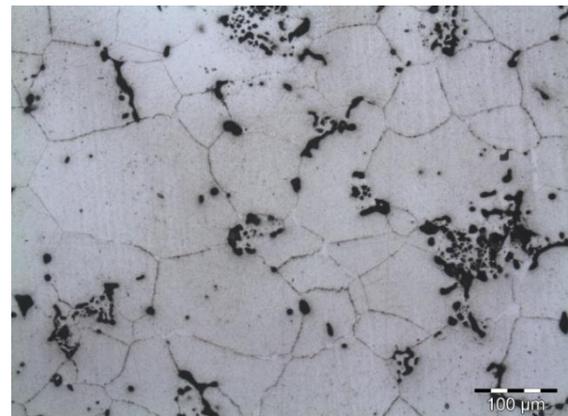
A amostra sinterizada por 180 minutos ainda apresenta uma microestrutura muito porosa e com grãos de ferrita desiguais. Já na amostra de 360 minutos apresenta uma estrutura muito mais homogênea, com grãos de ferrita mais bem estabelecido e vazios menos aparentes.

As figuras a seguir mostram as micrografias para as amostras 80%Fe 20%Cr 1000MPa sinterizadas por 60, 180 e 360 minutos, figuras 29, 30 e 31 respectivamente.

Figura 29 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

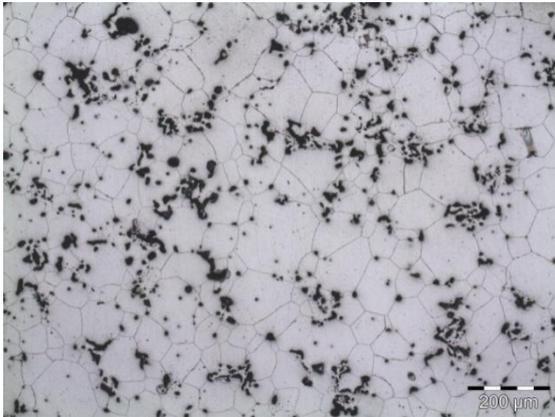


a)

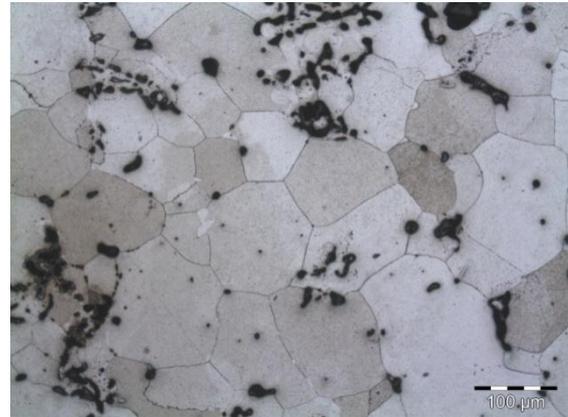


b)

Figura 30 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.



a)

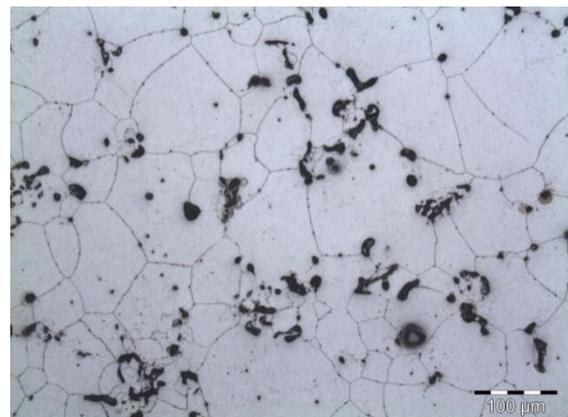


b)

Figura 31 - 80%Fe 20%Cr 1000MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.



a)



b)

Fonte: Próprio autor.

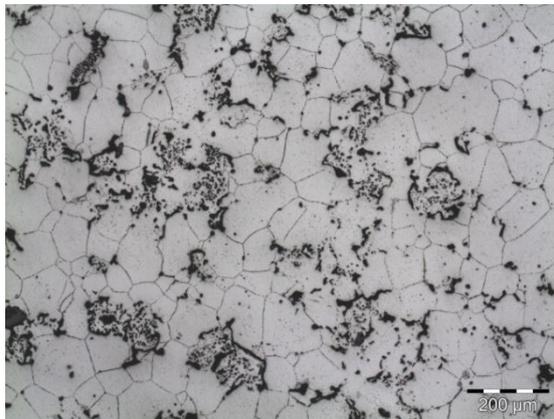
As imagens das amostras compactadas em 1000MPa mostram uma grande diferença na microestrutura quando comparado com a amostra de 800MPa. Nota-se que há a presença de poros grandes, mas mais isolados. É possível diferenciar nitidamente também as regiões com predominância de cromo, mais claras, onde os contornos dos grãos não são nítidos.

A figura 30 a) apresenta uma visível evolução quando comparada com a figura anterior. As regiões com predominância de cromo já aparecem mais dispersas e a amostra tem uma microestrutura bem definida.

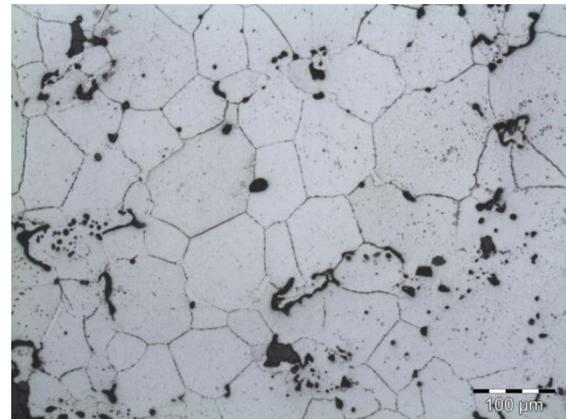
A amostra de 360 minutos apresenta uma microestrutura bem homogênea, e também se assemelha muito com a microestrutura de um aço inoxidável ferrítico pré-ligado.

As figuras a seguir apresentam os resultados das amostras das misturas 70%Fe30%Cr 1000MPa, figuras 32, 33 e 34, sinterizadas em 60, 180 e 380 minutos, respectivamente.

Figura 32 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

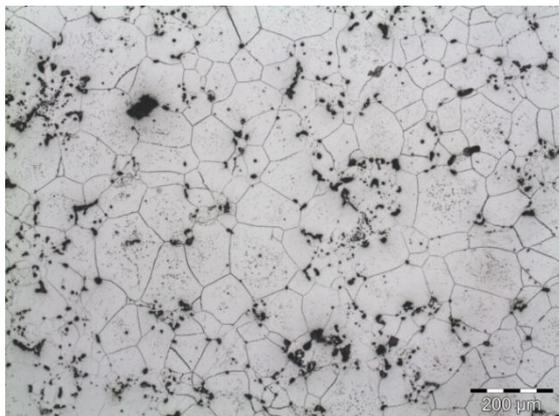


a)

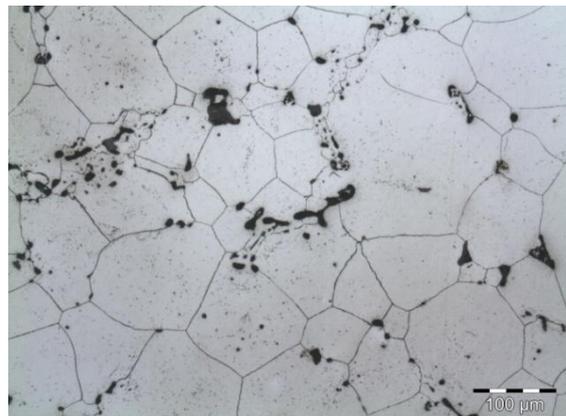


b)

Figura 33 - 70%Fe 30%Cr 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala

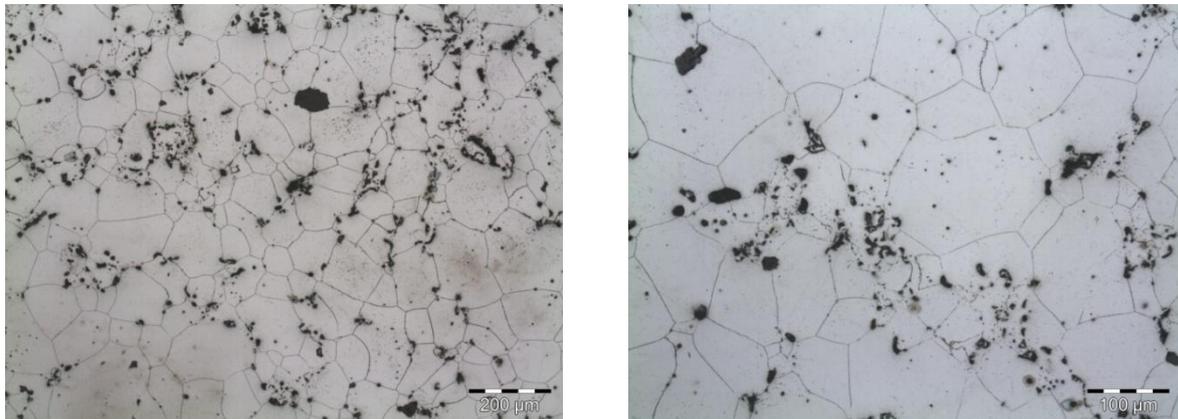


a)



b)

Figura 34 70%Fe 30%Cr 1000MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala



a)

b)

Fonte: Próprio autor.

Pelas imagens apresentadas, de forma similar pode-se observar para as amostras de 60 minutos figura 30, grandes vazios nas interfaces de cromo e ferro e as mesmas estruturas mais claras sugerindo maior presença de cromo.

Na sequência, a amostra com 180 minutos apresentou uma progressão similar às anteriores, bem como a amostra com 360 minutos

A figura 34 b) mostra em detalhe uma região onde os grão são predominantemente pequenos, possivelmente pela nucleação tardia da fase, como já citado.

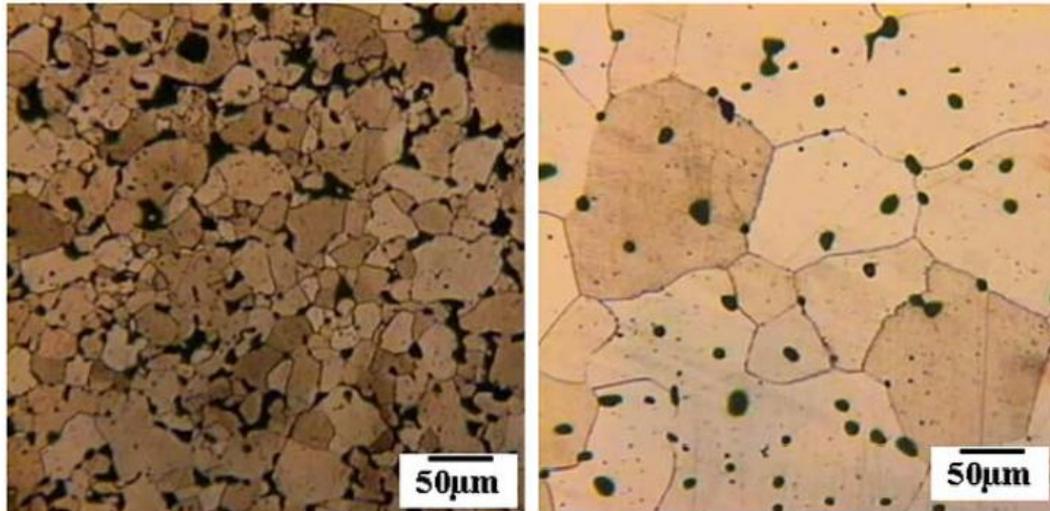
A análise das micrografias discutidas mostram que, novamente para os tempos maiores, de 180 e 360 minutos, as amostras apresentaram maior consistência assim como comprovado nas análises químicas.

É possível notar de uma forma melhor do que pela microscopia eletrônica a evolução de poros e da microestrutura, que deixam evidente o feito da carga aplicada, onde percebe-se que houve uma melhora na porosidade do material em cargas mais altas.

Os resultados das micrografias por microscopia óptica mostram resultados similares aos obtidos pelo processo de sinterização convencional de ligas de aços inoxidáveis ferríticos, como os obtidos por Upadhyaya et. al (2009) e Panda et.al

(2006). Para fins de comparação a figura 35 apresenta a micrografia de um componente obtido nesses estudos. Trata-se de um aço AISI 434 L, com 17%Cr Segundo o autor as amostras foram sinterizadas em atmosfera de hidrogênio por 60 minutos em 1200°C (a) e 1400°C (b)

Figura 35 - Microestrutura de um sinterizado de aço AISI 434L pré-ligado sinterizado em 1200°C e 1400°C.



a)

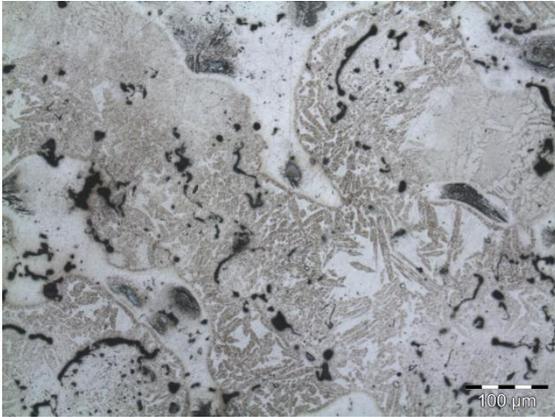
b)

Fonte: Upadhyaya et. al 2009

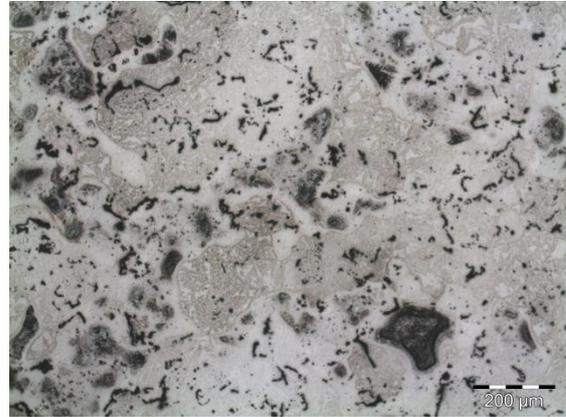
A imagem com as micrografias obtidas observa-se grande semelhança quanto a microestrutura. As amostras sinterizadas por 360 minutos de misturas de Fe-Cr, apresentaram grande similaridade tanto na estrutura dos grãos quanto na formação dos poro, comparada com a figura 35 b).

As figuras 36 a 41 seguir serão apresentados os resultados obtidos para as misturas Fe18Cr18Ni. As figuras 36, 37 e 38 mostram os resultados das micrografias para a mistura compactada em 800MPa, sinterizados por 60 180 e 360 minutos respectivamente. As amostras compactadas em 1000MPa são apresentadas nas figuras 39, 60 minutos, figura 40, 180 minutos e figura 41, 360 minutos.

Figura 36 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

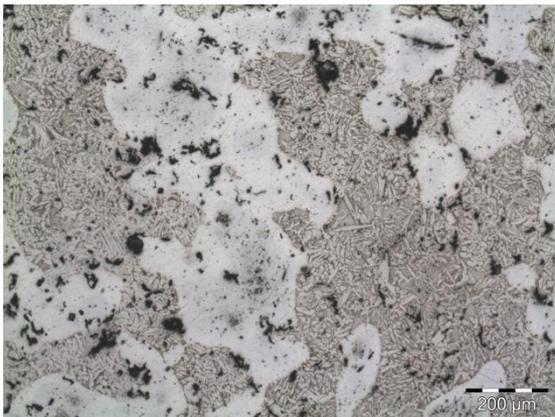


a)

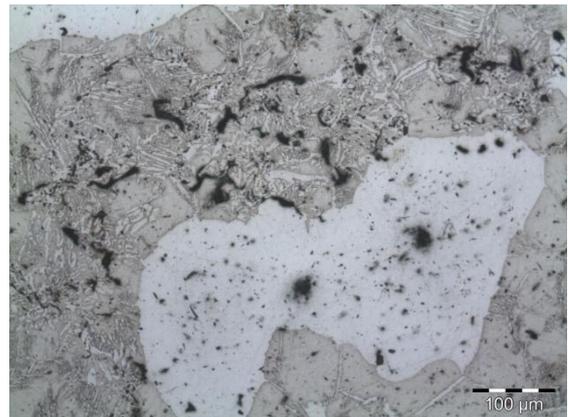


b)

Figura 37 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.

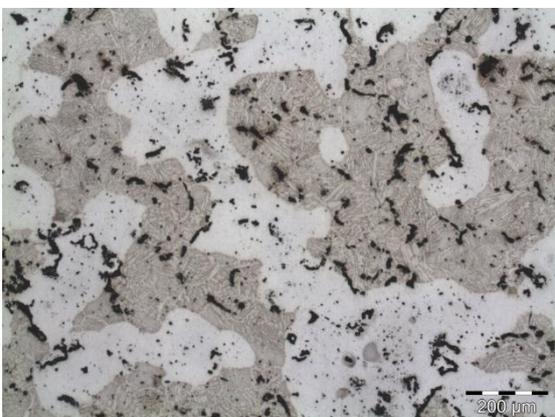


c)

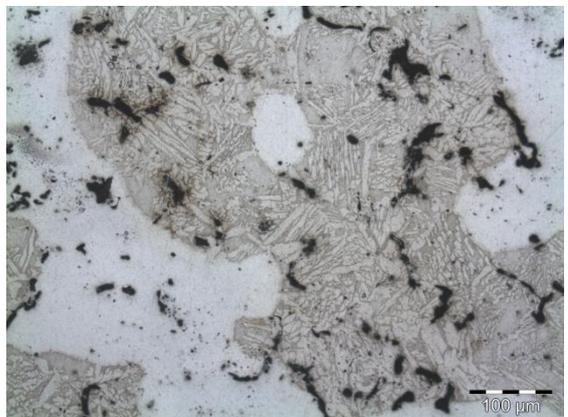


d)

Figura 38 - 74%Fe18%Cr8%Ni 800MPa 360 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala.



c)



d)

Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala

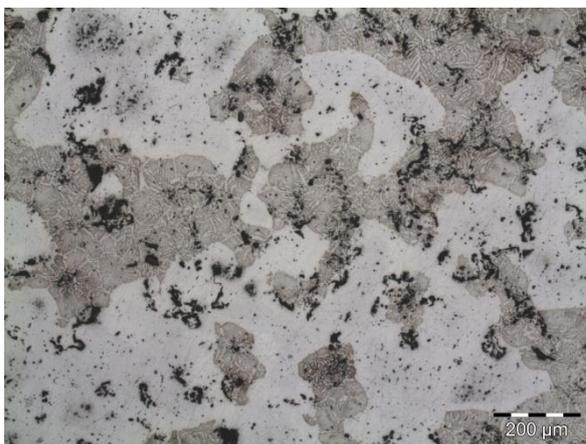


a)

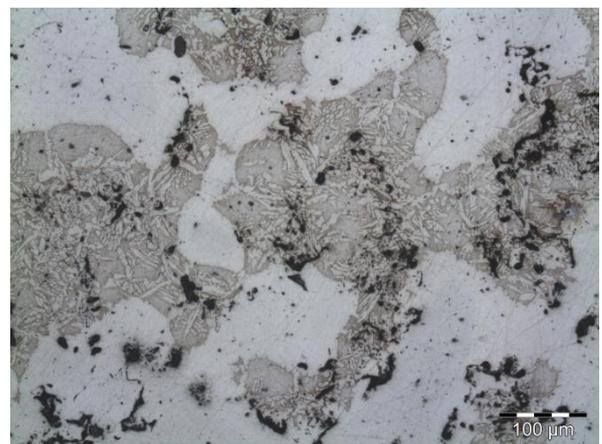


b)

Figura 40 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa 180 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala



a)

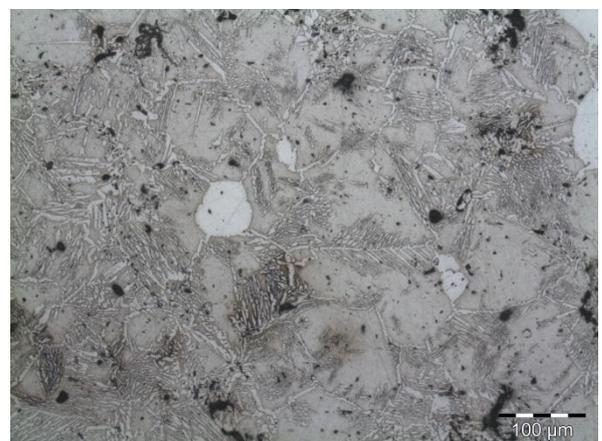


b)

Figura 41 - 74%Fe 18%Cr 8%Ni 1000MPa3 60 minutos em duas magnificações diferentes conforme escala



a)



b)

Fonte: Próprio autor

Com as análises de MEV e EDS já discutidas, pode-se deduzir que a micrografia das amostras contendo níquel seriam muito heterogêneas, o que é confirmado pela análise das figuras 34 a 39.

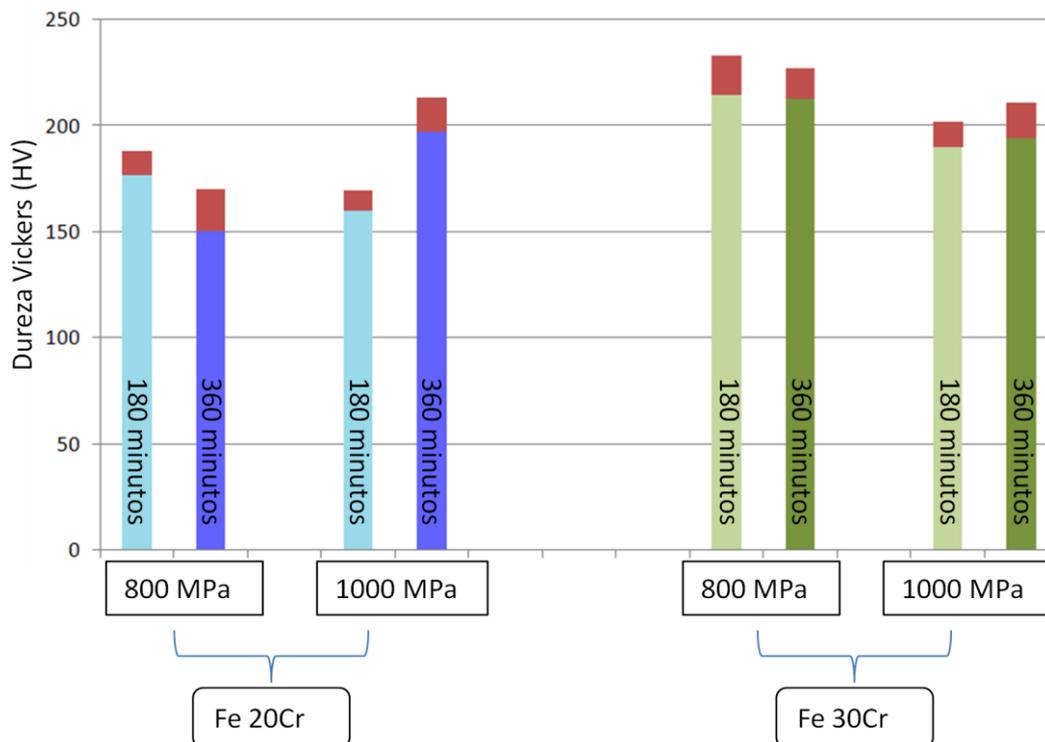
Em todas as micrografias apresentadas foram encontradas microestruturas semelhantes. Formando padrões aciculares na fronteira do grão. Segundo ASM, (2008) esta é uma característica da ferrita Widmanstatten, onde esta tende a crescer em formas de placas nas fronteiras do grão.

As análises das amostras confirmam que não houve progresso no desenvolvimento da difusão, apresentando grande porosidade tanto para variações de tempo quanto de pressões. Isso possivelmente de deu pois as temperaturas empregas foram abaixo

#### 4.6 Dureza por micro-indentação

A figura a seguir apresenta a distribuição da médias das durezas obtidas nos pontos analisados sobre as amostras das misturas de Fe<sub>20</sub>Cr e Fe<sub>30</sub>Cr, para as duas tensões de compactação analisadas, 800 e 1000MPa.

Figura 42 - Gráfico das durezas Vickers para as amostras analisadas.



Fone: Próprio autor

A tabela 10, a seguir, apresenta discriminados os valores médios de dureza Vickers (HV) e os desvios padrão associados a cada amostras.

Tabela 10 - Valores de dureza para as amostras

Mistura	Tensão	Tempo	HV	Desvio
Fe 20Cr	800 MPa	180	176,67	11,85
		360	150,72	19,55
	1000MPa	180	160,04	9,64
		360	197,06	16,39
Fe 30Cr	800 MPa	180	214,34	18,97
		360	212,86	14,22
	1000MPa	180	190,2	12,08
		360	194,34	16,92

Fonte: Próprio autor

A análise destes gráficos mostra que há uma boa dispersão dos valores de dureza em todas as amostras, onde as médias de todas elas fecharam em uma faixa estreita de valores. É possível observar também que houve muito pouco desvio dos valores de dureza dentro da mesma amostra.

Este resultado sugere que mesmo em amostras de menor tempo e tensão de compactação houve uma distribuição de cromo suficiente para não gerar grandes alterações no perfil de dureza. Os resultados dos desvio padrão indicam a mesma situação para as amostras individuais, ou seja, dentro da mesma amostra, mesmo naquelas sinterizadas com as piores condições, não foi identificada diferenças significativas de composição.

Em uma análise similar Neves (2015), mostra o efeito da segregação do cromo no perfil de dureza, onde dentro de uma mesma amostra, pontos de regiões onde não houve a homogeneização apresentam grandes discrepâncias nos resultados.

Os resultados também estão de acordo com valores obtidos com valores esperados de ligas de aços com composição similar obtidos por processos convencionais.(ASTM, 2004)

## 5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos destacar que:

- Para misturas de Fe-Cr houve uma boa difusão do cromo para os tempos de 180 e 360 minutos.
- Para misturas de Fe-Cr mostrou-se que o tempo de sinterização de 60 minutos apesar de o cromo difundir é insuficiente para homogeneização completa, segundo os resultados de EDS
- As micrografias obtidas por microscopia óptica apresentaram em todas as amostras estruturas muito similares às aquelas esperadas de aços de mesma composição obtidos por processos convencionais.
- As amostras sinterizadas por 60 minutos contudo apresentam ainda assim, algumas regiões tênues de diferença de estrutura, concordando com os resultados de EDS.
- As amostras sinterizadas por 360 minutos obtiveram excelente dispersão e apresentaram microestrutura muito similar às aquelas de materiais pré ligados, sugerindo a formação da liga, tanto com quanto com 30% de cromo.
- Os resultados de dureza confirmam que em todas as amostras houve dissolução do cromo e alcançaram valores muito próximos aos esperados.
- A tensão de compactação não teve influência significativa nos resultados observados de difusão do cromo no ferro
- A tensão de compactação teve influência maior na formação dos poros e na formação da estrutura final do sinterizado.
- As misturas de Fe-Cr-Ni não apresentaram uma dispersão adequada para nenhuma das variáveis estudadas, possivelmente associados às baixas faixas de temperaturas empregadas neste estudo, quando comparado com o processamento convencional de ligas similares.
- Pode-se afirmar com este estudo que, as variáveis e procedimentos aqui aplicados, fornecem condições para a formação de ligas de Fe-Cr, com adição de até 30% deste último e suficiente para a caracterização de ligas aço inoxidável, por mistura de pós elementares dissociado e ligados através de difusão

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que este estudo demonstrou uma boa difusão de cromo em mistura com ferro, em mistura de pós, sugere-se, afim de estabelecer o processo:

- Realizar ensaios mecânicos e de corrosão a fim de caracterizar por completo o material obtido e afirmar a possibilidade de produção da liga de aço inoxidável.
- Estudar de forma mais aprofundada a difusão no sistema Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, através de pares de difusão simulando o processo descrito.
- Conduzir mais experimentos para melhor identificação dos mecanismos envolvidos na sinterização de misturas de Fe-Cr-Ni.
- Aumentar os valores dos parâmetros de tempo e temperatura das misturas de Fe-Cr-Ni, buscando uma melhor difusão.
- Analisar os fatores econômicos envolvidos na obtenção da ligas pelo método apresentado, comparando com métodos tradicionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASHBY, M . **A First Report On Sintering Diagrams**, Acta Metallurgica, Vol 22, 1974
- ASKELAND, D. R. FULAY, P. P. BHATTACHARYA, D. K, **Essentials of Materials Science and Engineering**, SI Edition, Second Edition, Cengage Learning, 2010
- ASM, **ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications**. ASM International, 1998
- ASM, **Elements of Metallurgy and Engineering Alloys**. ASM International 2004
- ASM, **Powder Metallurgy Stainless Steels**. ASM International, 2008
- ASM, **Stainless Steels for Design Engineers**. ASM International, 2008
- ASTM International, **ASTM B925 Standard Practices for Production and reparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens**, West Conshohocken, USA, 2008
- ASTM International, **ASTM B933 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Powder Metallurgy (PM)Materials**, West Conshohocken, USA, 2015
- ASTM International, **ASTM B962 Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle**, West Conshohocken, USA, 2015
- ASTM International, **ASTM B214 Standard Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders**, West Conshohocken, USA, 2015
- ASTM, **Handbook of Comparative World Steel Standards**, Third Edition, ASTM 2004
- BARBOSA,L.P, **CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO DE FILTROS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 SINTERIZADOS**. Tese (Doutorado Em Ciências Na Área De Engenharia Nuclear - Materiais), Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999

BERGMAN, O. **Key Aspects of Sintering Powder Metallurgy Steel Prealloyed with Chromium and Manganese**, THESIS FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY, Sweden, 2011

BRANDON, D. KAPLAN W.D. **Microstructural Characterization of Materials**, 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley and Sons, 2008 .

BRYTAN, Z. Dobrzański, L. A. Actis Grande, M. Rosso, M. **Characteristic of vacuum sintered stainless steels**, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 33, Issue2, 2009

CAHN, R. W; HAANSEN, P. **Physical Metallurgy Volume 3**, Fourth Edition, Elsevier, 1996

CALLISTER, W. D; RETHWISH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, Eighth Edition, WILEY 2009.

CASTRO, F. SAINZ, S. LINDSLEY, B. JAMES. W. B. **The Effect Of Sintering Conditions And Composition On The Mechanical Property Response Of Cr Containing PM Steels**. *Presented at Euro PM2007 Toulouse, France 15-18 October 2007*

DAVIES, G. A, PONTER, A. B. AND I. A. MENZIES, I.A. **The Diffusion Of Chromium In Iron And Low Carbon Steels**, ACTA METALLURGICA, VOL. 15, 1967

DEWIDAR, M. M. YOON, H.C. LIM, J. K. **Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review**, Metals and Materials International, Vol12(3), pp 193–206, 2006

DOBRÄNSKI, L. A; BRYTAN, A. **Properties of duplex stainless steels made by powder metallurgy**, 2007.

DREWETT, R. **Diffusion coatings for the protection of iron and steel**, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Vol. 16, N. 6, pp. 10 - 14, 1969

European Powder Metallurgy Association - EPMA, Annual Report 2014, Disponível em <[http://www.epma.com/doc\\_details/382-annual-report-2014](http://www.epma.com/doc_details/382-annual-report-2014)>, Acessado em: Janeiro/2016

European Powder Metallurgy Association - EPMA, Introduction to Powder Metallurgy, **Disponível em** <[http://www.epma.com/doc\\_details/247-introduction-to-powder-metallurgy](http://www.epma.com/doc_details/247-introduction-to-powder-metallurgy)>, **Acessado em: Janeiro/2016**

FEDORCHENKO, I. M. SKOROKHOD, V. V. **Theory And Practice Of Sintering**, Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No. 10(58), pp. 29-50, October, 1967

FURUKAVA, M., **Sinterização de Aço Inoxidável Reforçado com Partículas Nanométricas de Carbetto de Nióbio - NbC** - Tese (Doutorado em Ciências w Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 1999

GERMAN, R.M. **Prediction of Sintered Density for Bimodal Powder Mixtures**, Metallurgical Transactions A, VOL. 23A, p. 1455, 1991

HANEJKO, F. G. RUTZ, H.G ENGSTROM, U. JOHANSSON, B **PROPERTIES OF DIFFUSION BONDED ALLOYS PROCESSED TO HIGH DENSITIES**, PMTech95, 1995.

HÖGANÄS, **Handbook for sintered components**, HÖGANÄS, 2010,

HUTH, S. THEISEN, W. **Diffusion alloying – a new manufacturing method for PM tool steels**, Powder Metallurgy, Vol. 52, N. 2, 2009.

JERNOT, J.P. CHERMANT, J.L. DESCHANVRES, A. MORDIKEB. L., **Sintering Diagrams For Cobalt, Nickel And Iron** Mat. Res. Bull., Vol. 17, pp. 815-822, 1982.

JHA, R. HAWORTH, C. W. ARGENT, B.B. **The Formation of Diffusion Coatings on some Low-Alloy Steels and their High Temperature Oxidation Behaviour: Part 1 Diffusion Coatings**. Calphad, Vol. 25, No. 4, p. 651-665, 2001.

KANG, S. J. L., **Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure**. Elsevier, 2005

KING, P. LINDSAY, B. **CHROMIUM STEELS FOR HIGH PERFORMANCE PM APPLICATIONS**, Hoeganaes Corporation, *Presented at PowderMet, 2007* Skrinjar, O. Larsson, P. **Cold compaction of composite powders with size ratio. 52**, 1871–1884 2004

KURGAN, N. VAROL, R. **Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials**. Powder Technology, Vol. 201, pp 242–247, 2010

LANGE, F. F. ATTERAAS, L. ZOK, F. PORTER, J.R. **DEFORMATION CONSOLIDATION OF METAL POWDERS CONTAINING STEEL INCLUSIONS**, Acta metall. mater., Vol. 39, pp 209–219, 1991

LUND, J.A. IRVINE, W.R. MACKI, V. N. **STUDIES OF THE SINTERING AND HOMOGENIZATION OF NICKEL-COPPER COMPACTS**, Powder Metallurgy, Vol. 10, 1962

LOU, J. LI, M. HE, H. LI, L. J. **EFFECT OF ATOMISATION MEDIUM ON SINTERING PROPERTIES OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL BY ELIMINATING INFLUENCE OF PARTICLE SHAPE AND PARTICLE SIZE**, Powder Metallurgy, Vol. 53 2010

MARTIN, C. L. BOUVARD, D. SHIMA, S. **Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method**. Journal of the Mechanics and Physics of Solids Vol. 51, p. 667 - 693, 2003

MARTIN, C. L. BOUVARD, D. **Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method**. Acta Materialia, Vol. 51, 373–386, 2003

MURPHY, T. F. **MEASURING DEGREE-OF-SINTERING USING METALLOGRAPHIC METHODS**, World Congress on Powder Metallurgy & Particular Material, 2002

NARASIMHAN, K. S. **Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy**, Materials Chemistry and Physics, Vol. 67, pp 56–65, 2001

NEVES, M.D.M, **SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS DE LIGAS DE FERRO PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS**. Tese (Doutorado Em Ciências

Na Área De Engenharia Nuclear - Materiais), Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005

NEVES, E. B , **SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS ELEMENTARES DE UMA LIGA DE FE-22,5CR-5,5NI**, Dissertação(Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande - Furg, Rio Grande, 2015

OTERO, E. PRADO, A. UTRILLA, M.V. SAENZ, E. ÁLVAREZ, J.F. **CORROSION BEHAVIOUR OF AISI 293L AND 205L STAINLESS STEELS PREPARED BY POWDER METALLURGY IN THE PRESENCE OF SULPHURIC AND PHOSPHORIC ACID**, Corrosion Science Vol 40 No 8 pp 1421-1434, 1998.

PANDA, S. S. SINGH, V. UPADHYAYA, A. & AGRAWAL, D. **Sintering response of austenitic ( 316L ) and ferritic ( 434L ) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces**, Scripta Materialia, Vol.54 pp 2179–2183, 2006

PAVAN SURI , RYAN P. KOESKI, RANDALL M. GERMAN, **Microstructural evolution of injection molded gas and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering** Materials Science and Engineering: A, Vol. 402, Issues 1–2, p. 341–348, 2005

POQUILLON, D., LEMAITRE, J., TAILHADES, P. & LACAZE, J. **Cold compaction of iron powders — relations between powder morphology and mechanical properties Part I: Powder preparation and compaction. 126, 65–74 (2002).**

SAMAL, P. K. HU, B. HAUER, I. MARS, O. **OPTIMIZATION OF CORROSION RESISTANCE AND MACHINABILITY OF PM 316L STAINLESS STEEL**, Presented at PowderMet2007, 2007.

SÁNCHEZ, F. BOLARÍN M. A. M. MOLERA, P. MENDOZA, J.E. OCAMPO, M. **RELATIONSHIP BETWEEN PARTICLE SIZE AND MANUFACTURING PROCESSING AND SINTERED CHARACTERISTICS OF IRON POWDERS**, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol.23 N°1, pp 35 - 40.

SLOTWINSKI, E. J. GARBOCZI, J. A. STUTZMAN, P. E. FERRARIS, C. FWATSON, . S. S. PELTZ, M. A. **Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing**, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 119 (2014)

SWINKELS, F. B. & ASHBY, M. E. **A Second Report On Sintering Diagrams**, Acta Metallurguca, Vol 29. pp. 259 to 281, 1980

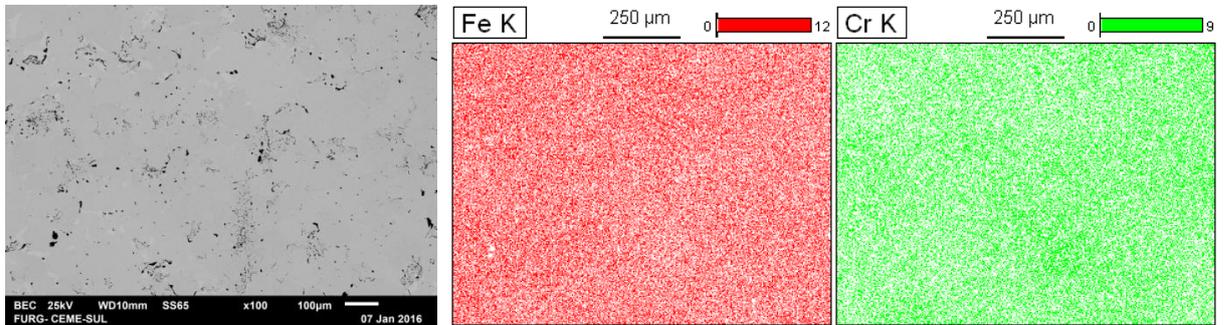
UPADHYAYA, G.S, **Powder Metallurgy Technology**, CAMBRIDGE INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHING, 1992

WILLIAMS, P. I. FAULKNER, R. G. **Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies**, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE Vol. 22, pp 3537-3542, 1987

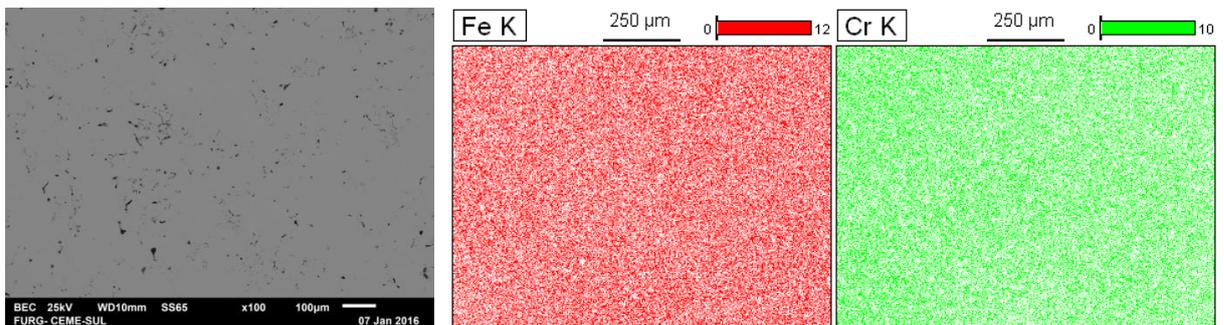
ZOU, Y. **CHARACTERIZATION OF THE POROSITY AND PORE BEHAVIOR DURING THE SINTERING PROCESS OF 420 STAINLESS STEEL SAMPLES PRODUCED WITH GAS-AND WATER-ATOMIZED POWDER USING POWDER BASED 3-d PRINTING**, University of Pittsburgh, 2014 -mastering thesis

**ANEXO A - Resultados de Amostras Contemplados Neste Estudo Não Inseridos No Texto Principal.**

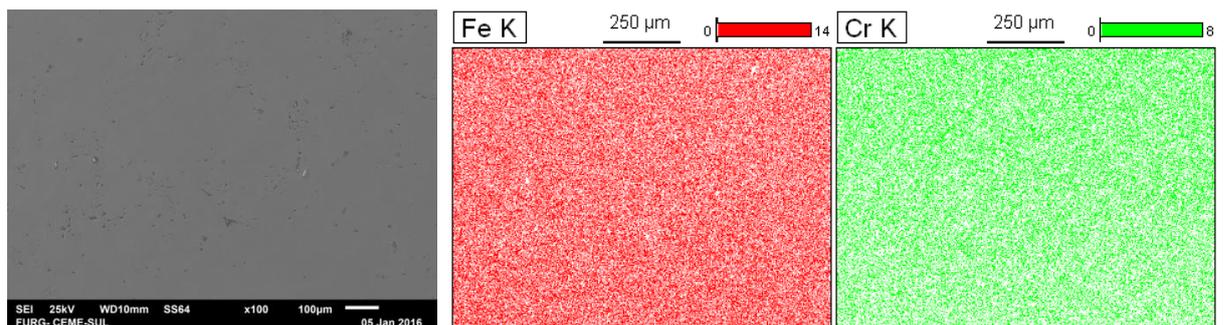
Fe 20%Cr 800Mpa, (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min.



a)



b)



c)

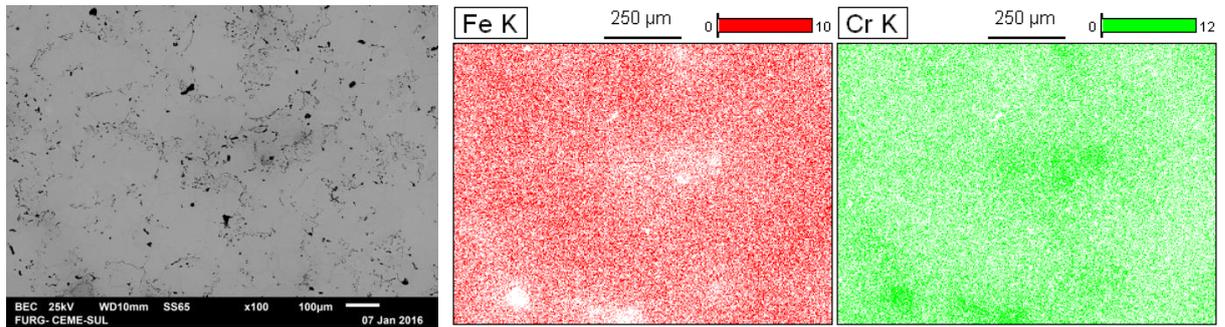
Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso)

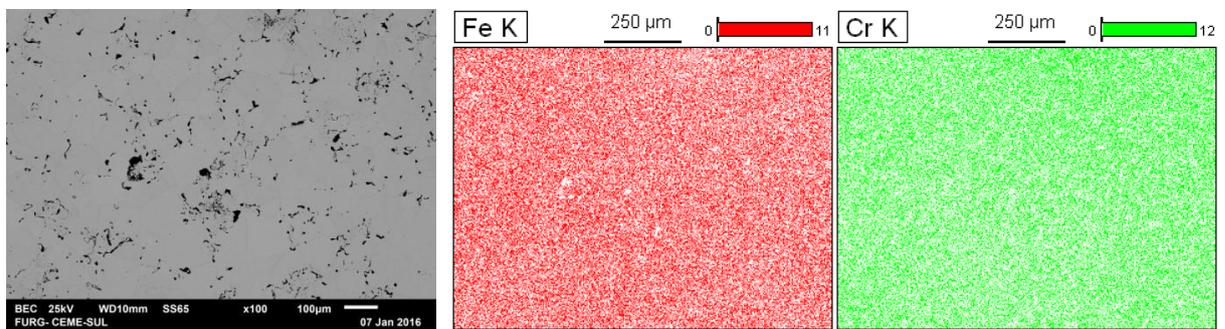
Amostra	O-K	Al-K	Cr-K	Fe-K
60 min		0.56	24.18	75.26
180 min	0.54	0.39	18.24	80.83
360 min		0.24	22.83	76.93

Fonte: Próprio autor

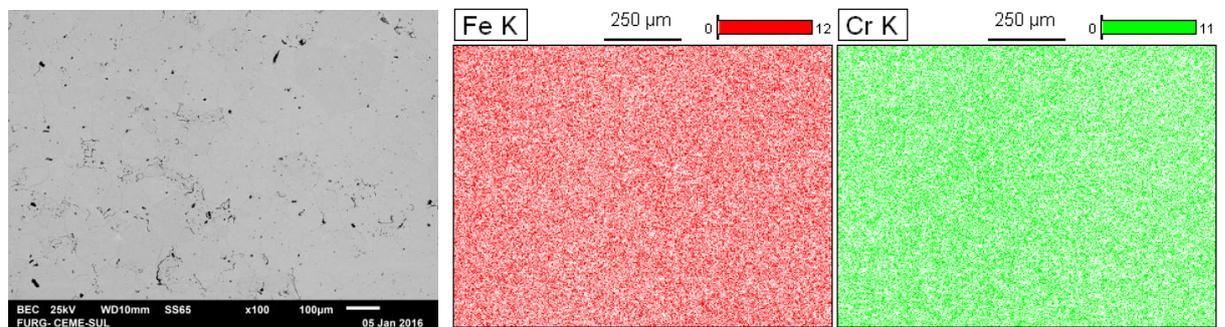
Fe 30%Cr 800Mpa 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c).



a)



b)



c)

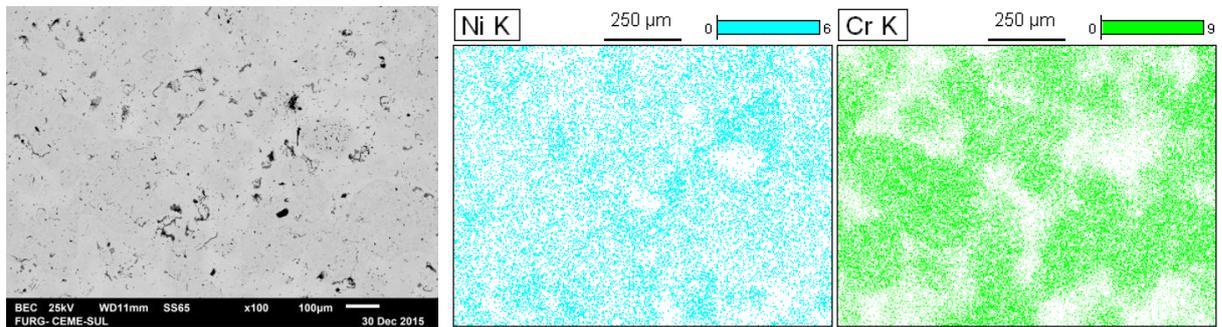
Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso)

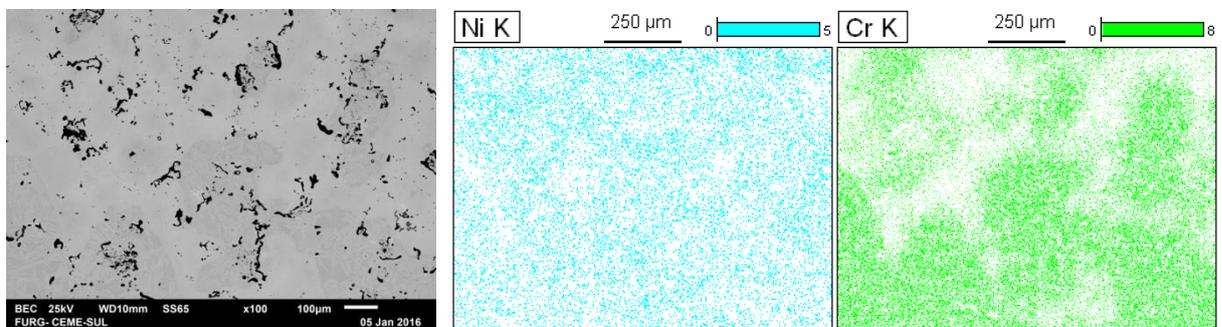
Amostra	O-K	Al-K	Cr-K	Fe-K
60 min	-	0.56	24.18	75.26
180 min	0.54	0.39	18.24	80.83
360 min	-	0.24	22.83	76.93

Fonte: Próprio autor

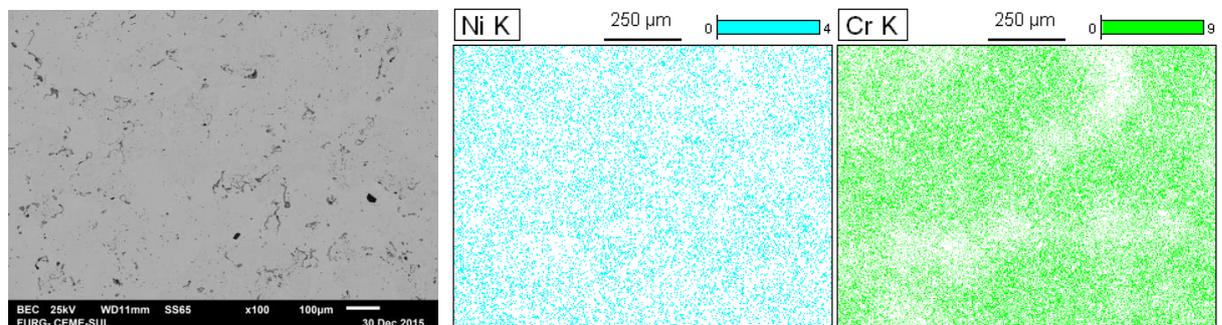
Fe 18%Cr8%Ni 800Mpa 60, (a), 180, (b), e 360 minutos, (c).



a)



b)



c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Composição da amostra na região apresentada (% em peso)

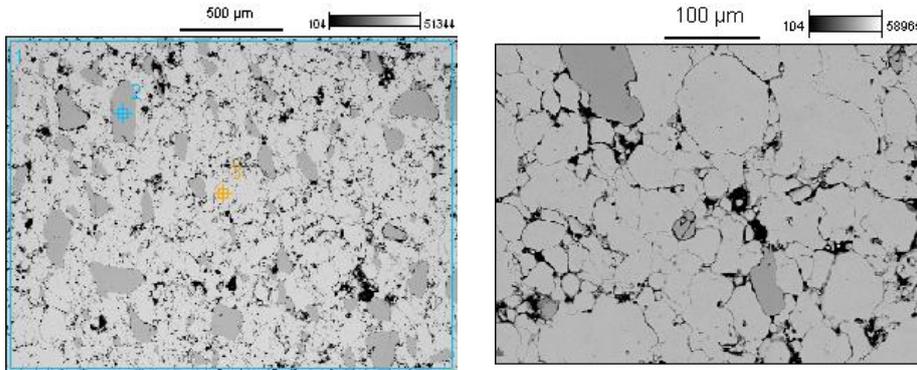
Amostra	O-K	Al-K	Cr-K	Fe-K
60 min	-	0.56	24.18	75.26
180 min	0.54	0.39	18.24	80.83
360 min	-	0.24	22.83	76.93

Fonte: Próprio autor

**ANEXO B - Análises de amostras de pré-testes**

**Compactado verde.**

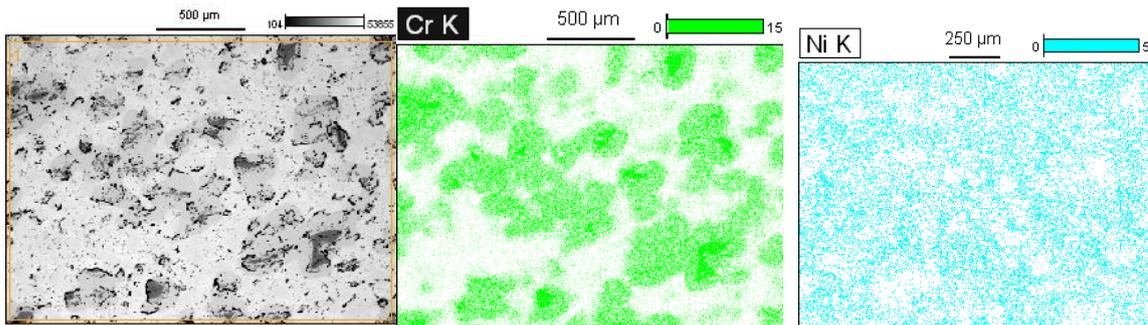
Mistura Fe30Cr



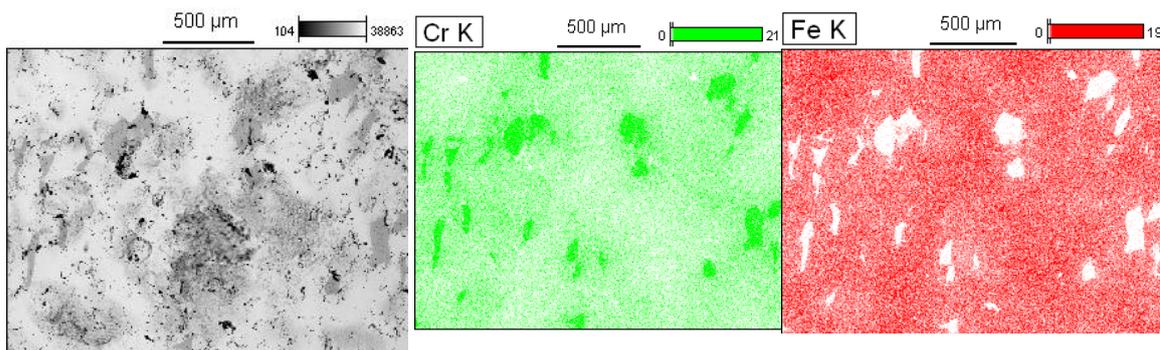
	Cr-K	Fe-K
Área 1	12.69	87.31
Ponto 2	99.37	0.63
Ponto 3	1.06	98.94

**Sinterizados: 600 MPa 1200°C 120 minutos**

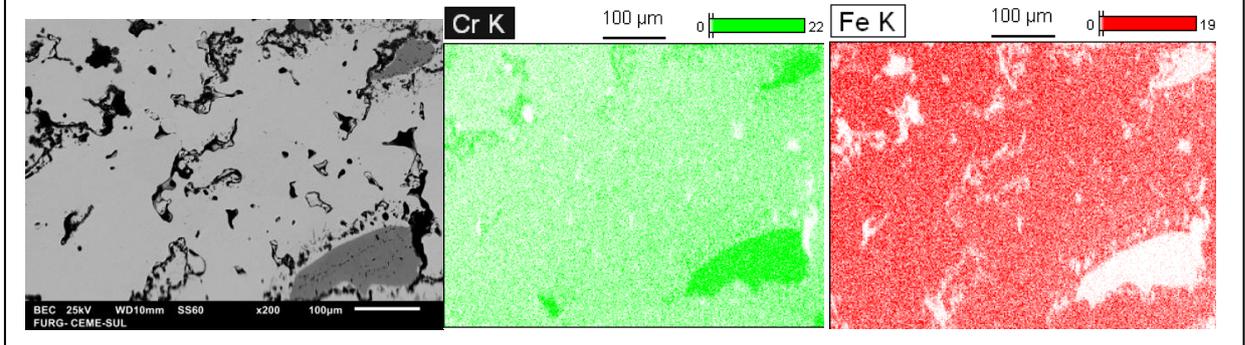
MISTURA - Fe18Cr8Ni



MISTURA - 316L10Cr

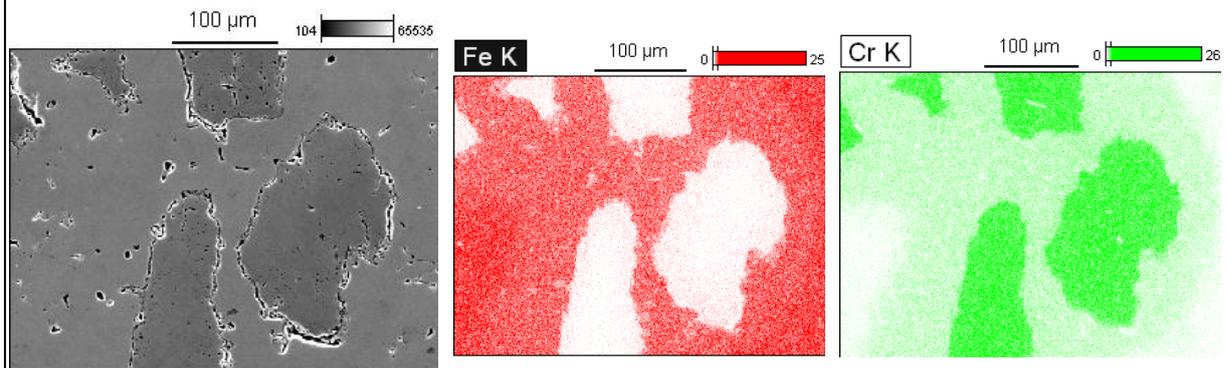


MISTURA : Fe30Cr



Sinterizados: Atmosfera de H2 1350°C,

MISTURA: Fe30Cr 600Mpa 840 minutos



MISTURA: 316L10Cr - 600MPa

