

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec

**ESTUDO COMPARATIVO DA SOLUBILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS 17 4
PH PRODUZIDOS PELOS PROCESSOS DE LAMINAÇÃO, MICROFUSÃO E
METAL INJECTION MOULDING RESFRIADOS EM POLÍMEROS**

RAÍ LIMA VIEIRA

Rio Grande

2020

RAÍ LIMA VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DA SOLUBILIZAÇÃO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS 17 4 PH PRODUZIDOS PELOS PROCESSOS DE
LAMINAÇÃO, MICROFUSÃO E METAL INJECTION MOLDS
RESFRIADOS EM POLÍMEROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Mecânica.

Orientador: Prof. Jorge Luis Braz Medeiros, Dr.

Rio Grande

2020

Ficha Catalográfica

V658e Vieira, Raí Lima.

Estudo comparativo da solubilização de aços inoxidáveis 17 4 PH produzidos pelos processos de laminação, microfusão e metal *injection molds* resfriados em polímeros / Raí Lima Vieira. – 2020. 65 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2020.

Orientador: Dr. Jorge Luis Braz Medeiros.

1. 17 4 PH 2. Polímeros 3. Subzero 4. Criogenia I. Medeiros, Jorge Luis Braz II. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA



Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

PPMEC

Ata nº **09/2020** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e quatro dias do mês de julho de dois mil e vinte, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, às quatorze horas, via Videoconferência, a que se submeteu o mestrando **RAÍ LIMA VIEIRA**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **ESTUDO COMPARATIVO DA SOLUBILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS 17 4 PH PRODUZIDOS PELOS PROCESSOS DE LAMINAÇÃO, MICROFUSÃO E METAL INJECTION MOLDS RESFRIADOS EM POLÍMEROS.**

Referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: Luciano Volcanoglo Biehl, Samuel Vinícius Bonato e Alex Fabiano Bueno, sob a presidência do Professor Jorge Luis Braz Medeiros. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Jorge Luis Braz Medeiros: APROVADO
2. Luciano Volcanoglo Biehl: APROVADO
3. Samuel Vinícius Bonato: APROVADO
4. Alex Fabiano Bueno: 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. _____
CPF: 588.871.210-87
 2. _____
CPF: 575.195.100-00
 3. _____
CPF: 000.963.190-97
 4. _____
CPF: 561.810.780-53
- RAÍ LIMA VIEIRA: _____

AGRADECIMENTOS

À minha namorada Tatiane, por ser incrível e estar sempre ao meu lado, me dando forças e enfrentando todas as minhas dificuldades com compreensão e companheirismo.

Ao meu pai Apolinário Vieira, um engenheiro formado pela vida, por todo amor e dedicação, incentivo e confiança investidos em mim durante esses últimos anos, sem nunca ter me deixado faltar nada.

À minha mãe Maritza Lima, por todo amor, carinho, incentivo e preocupação ao longo destes anos, sempre fazendo o possível e o impossível para o meu bem-estar.

Ao meu padrasto Adilson Quevedo, outro engenheiro formado pela vida, por toda amizade, carinho e pelos sábios conselhos que recebi sempre que me deparei com alguma indecisão.

Ao meu irmão Leonardo Vieira, por todo esse amor de irmão, companheirismo e por ser meu melhor amigo, uma pessoa incrivelmente boa, tranquila e divertida, a qual eu me espelho e amo muito!

À minha afilhada Lívia Ferreira, pelo amor e pelas brincadeiras, me fazendo sentir criança novamente.

À minha vó Davina (in memoriam), pelo carinho, preocupação e por toda a ajuda durante esses anos, e à minha vó Geni (in memoriam) por me ensinar a bondade, a fé e a certeza de que um dia nos reencontraremos.

Às minhas dindas Marizilda e Marinilda e aos meus dindos Renato e Nilton, por sempre me tratarem como um filho, pelo incentivo e pela preocupação.

Aos demais familiares, pelo amor, incentivo e pelas divertidas reuniões em família.

Aos meus colegas Hektor Borges, Elias Hoffmann, Angelo Bonamigo, Leonardo Dias, Álvaro Gads, por toda a amizade e ajuda nesses últimos sete anos de faculdade. Sem vocês nada disso teria sido possível.

Aos meus amigos de infância, pelo carinho, pelas divertidas reuniões e por serem as mesmas pessoas sensacionais que conheci há mais de 15 anos atrás.

À Universidade Federal do Rio Grande por todo o suporte e por proporcionar as condições para minha formação tanto como engenheiro como mestre. Aos professores Jorge

Luis Braz Medeiros e Luciano Volcanoglo Biehl, pelas excelentes aulas ministradas, transparecendo a vontade e satisfação em ensinar, e por todo o suporte e compreensão.

RESUMO

O aço 17 4 PH representa uma evolução importante dos aços inoxidáveis, com sua aplicação original à área aeroespacial e automotiva. Os processos de fabricação, siderúrgico, microfusão e Metal Injection Moulding (MIM) representam o maior volume de aplicação deste aço. Neste trabalho foram estudados o comportamento do aço 17 4 PH laminado, microfundido e injetado, após a solubilização em meio de resfriamento base de água-polímero e posterior resfriamento criogênico. Na caracterização inicial verificou-se microestrutura mais homogênea nas amostras laminadas. Já as microestruturas das amostras injetadas apresentaram-se homogêneas, porém com a presença de pequeno volume de porosidades, e as amostras microfundidas apresentaram elevado nível de segregação microestrutural. Após a aplicação do processo de solubilização verificou-se que todas as amostras dos diferentes processos de fabricação apresentaram dissolução dos intermetálicos, porém não apresentando modificações, quanto à presença de segregação, das amostras microfundidas. Em relação a microdureza Vickers, as amostras obtidas pelo processo MIM apresentaram valores mais elevados e com menor desvio padrão. As amostras laminadas apresentaram valores inferiores às obtidas pelo processo MIM e os menores valores foram encontrados nas amostras microfundidas. Os picos de DRX das amostras, após solubilização, mantiveram-se similares, porém com maior intensidade devido à sobreposição dos picos cúbico de corpo centrado e tetragonal de corpo centrado. A partir dos resultados conclui-se que a solubilização em polímeros e aplicação de criogenia foram diretamente influenciados pela condição preliminar dos processos de fabricação. Os mecanismos para melhora dos aspectos de segregação estão associados à conformação mecânica e tratamento térmico, sendo inviáveis nos processos microfundido e MIM, pela presença de anisotropias como porosidade e baixo alongamento.

Palavras- Chave: 17 4 PH, Polímeros, Subzero, Criogenia

ABSTRACT

The steel 17 4 PH represents an important evolution of stainless steels, with its original application to the aerospace and automotive area. The manufacturing processes, steelmaking, microfusion and Metals Injection Molds (MIM) represent the highest volume of application of this steel. In this work we studied the behavior of rolled, micro melted and injected 17 4 PH steel, after solubilization in water-polymer-based cooling media and subsequent cryogenic cooling. In the initial characterization, a more homogeneous microstructure was found in the rolled samples. The microstructures of the injected samples were homogeneous, but with the presence of small porosity volume and the micro melted samples showed a high level of microstructural segregation. After the application of the solubilization process, all the samples of the different manufacturing processes showed dissolution of the intermetallics, but no changes were observed in the presence of segregation of the micro melted samples. Regarding Vickers microhardness, the samples obtained by the MIM process presented higher values and with lower standard deviation. Laminated samples presented lower values than those obtained by the MIM process and the lowest results were found in the micro melted samples. The DRX peaks of the samples, after solubilization, remained similar but with greater intensity due to the overlapping of the peaks, cubic of centered body and tetragonal of centered body. From the results it can be concluded that the solubilization in polymers and application of cryogenics were directly influenced by the preliminary condition of the manufacturing processes. The mechanisms to improve the segregation aspects are associated with mechanical conformation and heat treatment, being unfeasible in the micro melting and MIM processes, due to the presence of anisotropies as porosity and low elongation.

Keywords: 17 4 PH, Polymers, Subzero and Cryogenics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Zonas de tensão dos precipitados.....	20
Figura 2- Precipitados coerentes (a), semicoerentes (b) e incoerentes (c).....	21
Figura 3– Representação de discordância contornando precipitados.	21
Figura 4- Representação de discordância cisalhamento precipitados coerentes.	21
Figura 5- Diagrama de Schaeffler.....	22
Figura 6- Metal Injection Moulding	23
Figura 7- Componentes complexos fabricados por Metal Injection Moulding.....	24
Figura 8- Atomização a gás (a) e atomização a água (b)	25
Figura 9- Difratoograma de amostras do aço 17 4 PH fabricado em atmosfera: de argônio - seção longitudinal (a), de argônio - seção transversal (b), de nitrogênio – seção longitudinal (c), de nitrogênio – seção transversal.....	26
Figura 10- Microestruturas obtidas a partir de amostras de pó A (a) , pó B (b) e pó C (c) com variações nas fases austenita (vermelha), ferrita (amarela) e martensite (azul).	26
Figura 11- Influência do tipo de atomização e tamanho do pó na resistência do aço 17 4 PH	27
Figura 12- Influência da austenita retida na resistência dos materiais.....	29
Figura 13- Influência da austenita retida na tenacidade e ductilidade dos materiais.....	29
Figura 14- Comportamento do filme de vapor	30
Figura 15- Comparação entre processos de resfriamento utilizando óleo (a) e solução aquosa de polímero (b).....	30
Figura 16- Influência da concentração do polímero na microdureza	32
Figura 17- Influência do envelhecimento na resistência a corrosão do aço 17-4 PH.....	33
Figura 18- Microestruturas e inclusões encontradas no aço 17-4 PH.....	34
Figura 19- Mecanismo de difusão da sinterização	35
Figura 20- Estágios de sinterização: antes da sinterização(a), inicial(b), intermediário(c) e final(d).....	35
Figura 21- Estágios de sinterização: inicial (a), intermediário (b), final (c) e superfície de uma fratura(d).....	36
Figura 22- Redução do dimensional no processo de sinterização	36
Figura 23- Efeitos do tratamento subzero na microestrutura dos aços: : 8620H não tratada(a), 8620H endurecida(b), 8620H subzero(c), 8620H temperado(d), 16MnCr5 não tratado(e), 16MnCr5 não tratado(f), 16MnCr5 subzero(g), 16MnCr5 temperado(h),100Cr6 não tratado(i),	

.....	38
Figura 24- Influência do tratamento subzero na microdureza dos aços: 16MnCr5(a), 8620H(b) e 100Cr6(c).....	39
Figura 25- Fluxograma do estudo.....	40
Figura 26- Amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d).....	43
Figura 27- Amostras laminadas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b).....	43
Figura 28- Amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d).....	44
Figura 29- Amostras laminadas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b).....	45
Figura 30- Amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d).....	45
Figura 31- Amostras laminadas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b).....	46
Figura 32- Difratoograma das amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% (a) e solubilizada em polímero 10% + criogenia (b).....	47
Figura 33- Difratoograma das amostras MIM: solubilizada em polímero 10% (a) e solubilizada em polímero 10% + criogenia (b).....	47
Figura 34- Difratoograma das amostras Microfundidas: solubilizada em polímero 10% (a) e solubilizada em polímero 10% + criogenia (b).....	48
Figura 35- Microdureza das amostras laminadas solubilizadas e envelhecidas.....	49
Figura 36- Microdureza das amostras MIM solubilizadas e envelhecidas.....	50
Figura 37- Microdureza das amostras microfundidas solubilizadas e envelhecidas.....	51
Figura 38- Influência da criogenia no aço 17-4 PH Laminado solubilizado em polímero com concentração de 10%.	52
Figura 39- Influência da criogenia no aço 17-4 PH Laminado solubilizado em polímero com concentração de 25%.	52
Figura 40- Influência da criogenia no aço 17-4 PH MIM solubilizado em polímero com concentração de 10%.	53
Figura 41- Influência da criogenia no aço 17-4 PH MIM solubilizado em polímero com concentração de 25%p.....	54
Figura 42- Influência da criogenia no aço 17-4 PH microfundido solubilizado em polímero com	

concentração de 10%.	54
Figura 43- Influência da criogenia no aço 17-4 PH microfundido solubilizado em polímero com concentração de 25%.	55
Figura 44- Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras laminadas	56
Figura 45- Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras MIM.....	57
Figura 46 - Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras Microfundidas	57
Figura 47- Classificação das Referências.....	64
Figura 48 – Classificação das Referências por nível	65
Figura 49- Classificação das Referências por ano	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço 17 4 PH segundo norma ASTM A564	19
Tabela 2 - Composição química das amostras	42
Tabela 3 - Classificação dos artigos segundo percentual <i>Scopus</i>	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CCC – Cúbico de Corpo Centrado

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscópio Eletrônico de Vareadura

MIM – *Metal Injection Moulding*

NASA – *National Aeronautics and Space Administration*

PIM – *Plastic Injection Moulding*

PH – *Precipitation Hardening*

SLM – *Selective Laser Melting*

TCC – Tetragonal de Corpo Centrado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 Aço Inoxidável 17 4 PH	19
3.2 Mecanismos de endurecimento do aço 17-4 PH.....	20
3.3 Diagrama de Schaeffler aplicado em aços inoxidáveis	22
3.4 Metal Injection Moulding E SUA evolução tecnológica.....	23
3.5 Tratamentos Térmicos dos Aços 17 4 PH	28
3.5.1 Solubilização e Intermetálicos.....	28
3.5.2 Solubilização em Polímeros	29
3.5.3 Envelhecimento dos Aços PH	32
3.5.4 Sinterização MIM e Suas Características.....	34
3.6 Tratamentos criogênicos.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Análise Química.....	42
5.2 Análises Microscopia Óptica	42
5.2.1 Análise de Microscopia Óptica das Amostras Laminadas	42
5.2.2 Análise de Microscopia Óptica das Amostras MIM.....	44
5.2.3 Análise de Microscopia Óptica das Amostras Microfundidas	45
5.3 Análises de DRX.....	46
5.3.1 Análise de DRX das amostras Laminadas	46
5.3.2 Análise de DRX das amostras MIM.....	47
5.3.3 Análise de DRX das amostras Microfundidas.....	48

5.4 Análises de Microdureza	49
5.4.1 Influência da solubilização e envelhecimento nas amostras Laminadas.....	49
5.4.2 Influência da solubilização e envelhecimento nas amostras MIM	49
5.4.3 Influência da solubilização e envelhecimento nas amostras Microfundidas.....	51
5.4.4 Influência da criogenia nas amostras Laminadas	51
5.4.5 Influência da criogenia nas amostras MIM	53
5.4.6 Influência da criogenia nas amostras Microfundidas.....	54
5.4.7 Influência da concentração de polímero e criogenia na microdureza	56
6 CONCLUSÕES.....	59
7 SUGESTÕES DE PRÓXIMOS TRABALHOS	60
8 REFERÊNCIAS	61
9 CLASSIFICAÇÃO DAS REFERÊNCIA	64

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente selecionados em projetos de engenharia o qual o material requerido é colocado à prova em condições e ambientes críticos, como altas temperaturas, ambientes corrosivos e esforços mecânicos cíclicos (LIU et al., 2016; SCHÖNBAUER; et al. , 2016, 2017a, 2017b). De acordo com sua microestrutura, os aços inoxidáveis são divididos em famílias (ferríticos, austeníticos, duplex, endurecidos por precipitação e martensíticos), tendo como divergência sua composição química, e consequentemente, sua metalurgia física final após término do processo de fabricação, resultando para cada família diferentes valores em suas resistências mecânicas e suas combinações, sendo responsabilidade do projetista a avaliação custo-benefício entre as propriedades e o custo ao projeto (STOUDT et al., 2017). Além disso, com exceção dos ferríticos e austeníticos, os aços inoxidáveis podem ter suas resistências aprimoradas através de tratamentos térmicos, permitindo a seleção de aços mais baratos.

Entre as diversas técnicas de fabricação dos aços inoxidáveis (como microfundição e laminação), o *Metal Injection Moulding* (MIM) tem ganho espaço no mercado brasileiro na última década, consistindo em uma alternativa na fabricação de aços semelhante ao processo *Plastic Injection Moulding* (PIM) (WU et al., 2015). Utiliza da mistura dos elementos químicos em pó e suas respectivas concentrações necessárias para determinado aço, com um material polimérico, o qual é aquecido e injetado em um molde no formato do componente desejado. Após o término da injeção, é realizado o processo de decapagem, onde todo o polímero é removido e por último é realizado a sinterização. Tal método permite uma alta taxa de produção, alto controle dimensional na fabricação de componentes pequenos e complexos, e densidade próxima do real (HAUSNEROVA et al., 2017).

Dentre as famílias de aços citadas, os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são de extrema importância para projetos em engenharia relacionados à indústria aeronáutica, aeroespacial, militar, nuclear, química e no setor de óleo e gás, devido a sua alta resistência mecânica, alta resistência a corrosão, alta resistência a fadiga e boa soldabilidade alcançadas com tratamentos térmicos, apresentando originalmente baixa resistência ao desgaste, baixa dureza e alta ductilidade. Devido a isto, a aplicação de tratamentos térmicos de solubilização para a homogeneização do elemento de adição, resfriamento para a formação de martensita e o envelhecimento para favorecer a precipitação, aprimora sua resistência pela distorção na matriz e necessidade da tensão em contornar e até mesmo cisalhar os precipitados originados no

envelhecimento. Em especial, o aço inoxidável martensítico endurecido por precipitação 17 4 PH tem como principal característica a adição de 3-5% de cobre, elemento fundamental na formação dos precipitados (DENG et al., 2015; LIU et al., 2016; RASHID et al., 2017; SCHÖNBAUER et al., 2016, 2017b; STOUDT et al., 2017; TIAN et al., 2017; WU et al., 2015; YELI et al., 2017).

Apesar de ter sua resistência mecânica aumentada devido aos tratamentos térmicos, existem regiões pontuais de baixa resistência, oriundas da não transformação completa da matriz austenizada em matriz martensítica com as altas taxas de resfriamento da têmpera, formando a austenita retida, a qual apresenta a resistência mecânica da respectiva matriz, além de reduzir drasticamente à resistência do material a fadiga (LIU et al., 2016). Como é um desvio pontual, ensaios pontuais como microdureza e dureza do material não são efetivos em sua detecção, tornando necessária uma análise mais refinada como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e DRX. Para reduzir e até mesmo eliminar a austenita retida, são utilizadas técnicas de alívio de tensões como criogenia e subzero, as quais consistem em resfriar o material a baixas temperaturas, contraindo os grãos martensíticos, possibilitando completar a transformação da austenita retida em martensita.

Através da pesquisa na literatura sobre o aço inoxidável 17 4 PH, foi identificada a necessidade de um maior conhecimento a respeito do comportamento deste tipo de aço, devido sua complexidade e ampla aplicabilidade no mercado, tendo oportunidade principalmente referente aos seus métodos de fabricação, como a laminação, a microfusão e o *Metal Injection Moulding* (MIM), bem como seu comportamento frente a solubilização em polímeros e ao tratamento criogênico, áreas em que atualmente há pouco material literário disponível.

Diante deste contexto, o trabalho apresenta grande relevância científica pois utiliza conceitos e técnicas pouco conhecidas no mercado metalomecânico brasileiro. O mesmo avaliou o comportamento de um aço inoxidável endurecido por precipitação, entre seus distintos métodos de fabricação, à variação do tratamento térmico de solubilização em solução polimérica, e a aplicação do tratamento de criogenia, avaliando as variações morfológicas e microestruturais, e realizando analogias sobre as correlações à cada etapa.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento morfológico e microestrutural do aço 17 4 PH obtido através dos processos de fabricação de laminação, microfundição e *Metal Injection Moulding* (MIM), na sua condição de fornecimento e após o tratamento de envelhecimento e criogenia.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a composição química de aços obtidos por diferentes processos de fabricação e identificar a influência destes processos na composição química;
- Verificar alterações morfológicas e microestruturais do aço 17 4 PH oriundas do processo de fabricação;
- Verificar alterações morfológicas e microestruturais do aço 17 4 PH devido à diferença de concentração do polímero utilizado na solubilização;
- Verificar as alterações morfológicas e microestruturais do aço 17 4 PH oriundas do tratamento térmico de criogenia.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção tem como objetivo revisar os principais tópicos literários referentes a este estudo.

3.1 AÇO INOXIDÁVEL 17 4 PH

O aço inoxidável 17 4 PH pertence à família dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação, e tem sua resistência mecânica aumentada através de uma sequência de tratamentos térmicos, os quais transformam sua matriz em martensítica e favorecem o surgimento de precipitados (DENG et al., 2015). Em sua composição química há o elemento de adição cobre, em porcentagens na faixa de 3% a 5%, conforme a norma ASTM A564, mostrada abaixo:

Tabela 1 – Composição química do aço 17 4 PH segundo norma ASTM A564

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu
<0,07	<1,00	<1,00	<0,04	<0,03	15,00- 17,50	3,00- 5,00	-	0,15- 0,45	3,00- 5,00

Fonte: Adaptada ASTM A564

Esta família de aço foi desenvolvida em meados do século XIX, mais precisamente na segunda guerra mundial, período em que a escassez de recursos materiais exigiu um alto investimento em pesquisa com o objetivo de desenvolver aços com maior resistência, menor densidade e custo (SLUNDER et al., 1967). Dentre os aços pertencentes a essa família, conhecido por apresentar combinação de propriedades desejáveis, o aço inoxidável martensítico 17 4 PH é utilizado nas mais diversas áreas de engenharia, como no setor nuclear, em desenvolvimentos militares e aeroespaciais e na indústria petroquímica, devido sua ampla combinação de resistências como alta resistência a corrosão, desgaste e fadiga, e por apresentar boa soldabilidade (DENG et al., 2015; LIU et al., 2016; RASHID et al., 2017; SCHÖNBAUER et al., 2016, 2017b; STOUDET et al., 2017; TIAN et al., 2017; WU et al., 2015; YELI et al., 2017). Em geral, apresenta resistência a corrosão comparável à do aço inoxidável austenítico AISI 304 e superior a série 400 dos aços inoxidáveis, resistência mecânica próxima de 1100MPa e dureza atingível de até 40Rc.

3.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO DO AÇO 17-4 PH

O endurecimento desta família de aços não é devido ao carbono, mas devido ao seu mecanismo de precipitação de uma segunda fase, no caso dos aços 17 4 PH o cobre, ocorrido durante sequencias de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, que possibilitam a precipitação de intermetálicos na ordem de 1 a 100nm tendo como parâmetros de controle o tempo e a temperatura.

Os precipitados agem como barreiras perante eventuais discordâncias, forçando-as à contorna-los ou corta-los. Pelo princípio de conservação de energia, as discordâncias seguem o caminho de menor gasto de energia possível, ou seja, se uma discordância encontrar um precipitado grande irá contorna-lo, e caso encontre precipitados pequenos, há a tendência de corta-los (MORANDI, 2019). Com isto, é possível determinar um raio crítico em que a discordância cisalhará ou contornará o precipitado em função de curvas de cisalhamento máximo, conforme mostrado na Equação 1.

$$r_c = \frac{2\mu b^2}{\pi\delta} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

r_c é o raio crítico

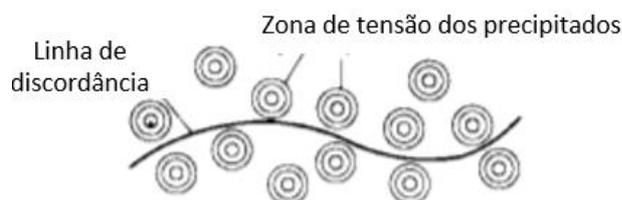
μ é o modo de cisalhamento da matriz

b é o vetor de Burgers da discordância em movimento

δ é a energia por área criada quando o precipitado é cortado

Na Figura 1 é representado o comportamento dos precipitados junto as linhas de discordâncias.

Figura 1 – Zonas de tensão dos precipitados

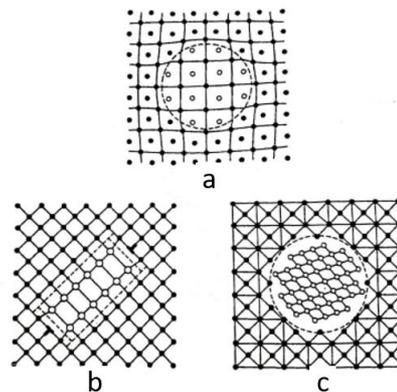


Fonte: SMALLMANN; BISHOP, 1999

Além do aumento da resistência devido à necessidade das discordâncias contornarem ou cortarem os precipitados, ocorre também outro mecanismo que contribui para o aumento das

resistências, que é o surgimento de campos de tensões devido a incoerência dos precipitados perante a matriz, o que também dificulta o deslocamento das discordâncias. Os precipitados são classificados em precipitados coerentes, semicoerentes e incoerentes, de acordo com a sua distribuição na matriz (MARTIN, 1998), conforme mostrado na Figura 2.

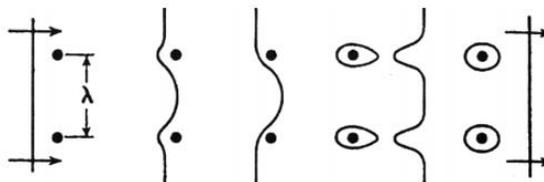
Figura 2- Precipitados coerentes (a), semicoerentes (b) e incoerentes (c)



Fonte: MARTIN, 1998

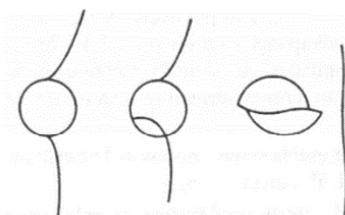
Conforme é percebido na Figura 2, precipitados coerentes geram campos de tensões inferiores e conseqüentemente menores distorções na matriz, sendo cortados ou cisalhados pelas discordâncias. Já no caso dos semicoerentes e incoerentes a discordância necessita contorna-los, seguindo o mecanismo de interação precipitado-discordância de Orowan (MARTIN, 1998). A representação de precipitados sendo contornados e cisalhados é mostrado na Figura 3 e na Figura 4.

Figura 3– Representação de discordância contornando precipitados.



Fonte: MARTIN, 1998

Figura 4- Representação de discordância cisalhamento precipitados coerentes.



Fonte: MARTIN, 1998

3.3 DIAGRAMA DE SCHAEFFLER APLICADO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

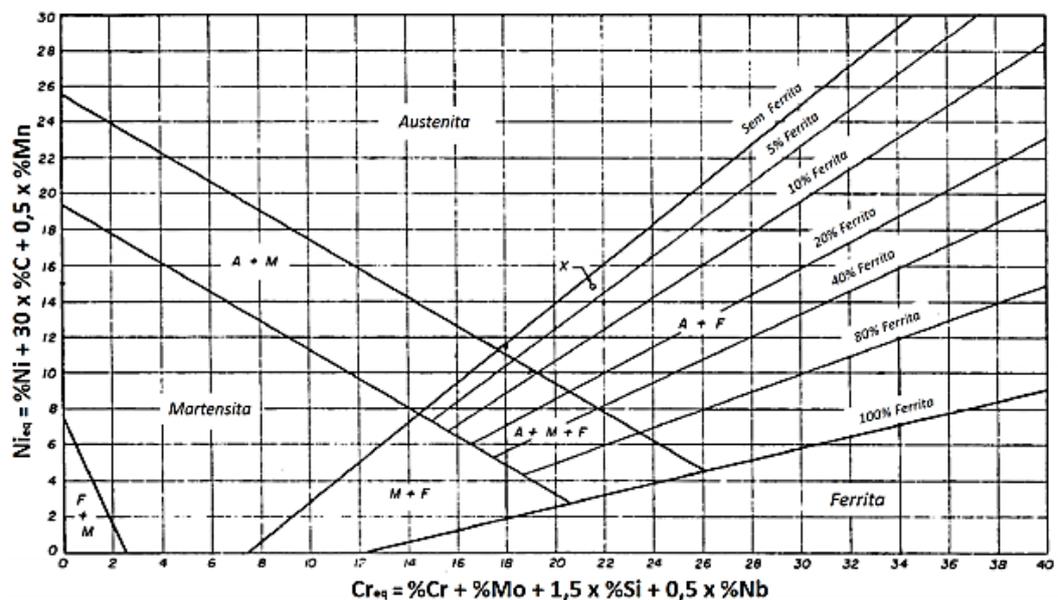
A influência da composição química e da adição de elementos de liga também são fatores de extrema importância na resistência dos aços, tendo influência direta nas microestruturas resultantes e em suas proporções. Através do Diagrama de Schaeffler é possível prever as fases presentes no aço através da análise dos elementos químicos e sua influência na estabilização da ferrita ou austenita, sendo calculado o cromo equivalente e o níquel equivalente (GUIRALDENQ; DUPARC, 2017), conforme mostrado na Equação 2 e na Equação 3.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn \quad (\text{Eq.3})$$

A partir dos valores de Cromo equivalente, níquel equivalente e do Diagrama de Schaeffler, é possível identificar as fases presentes, sendo de extrema importância na seleção de materiais e avaliação de soldabilidade, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5- Diagrama de Schaeffler



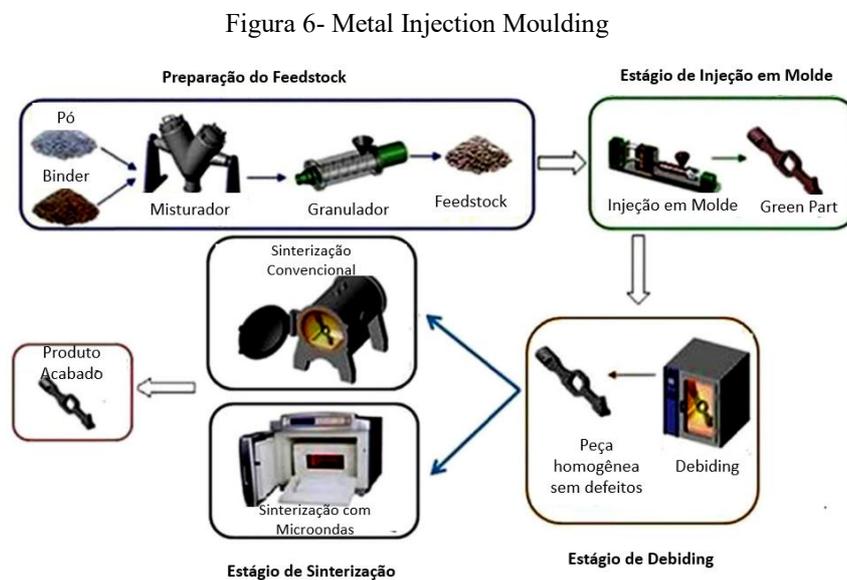
Fonte: GUIRALDENQ; DUPARC, 2017

Para o aço 17 4 PH os valores de cromo equivalente e níquel equivalente são aproximadamente 18,25% e 6,14% respectivamente, tendo então este aço a presença a possibilidade de apresentar ferrita, austenita e martensita.

3.4 METAL INJECTION MOULDING E SUA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA

Os aços inoxidáveis podem ser fabricados por diferentes técnicas, dentre as mais comuns como laminação e microfundição, quanto técnicas mais avançadas como à *Metal Injection Moulding* (MIM), a qual utiliza os princípios de fabricação da *Plastic Injection Moulding* (PIM) e da metalurgia do pó tradicional para fabricação de peças metálicas a partir da injeção em moldes (TODD; SIDAMBE, 2020; WU et al., 2015).

O processo MIM é um de várias etapas, conforme mostrado na Figura 6.



Fonte: SHI et al., 2017

Esta técnica consiste na fabricação de aços através da mistura homogênea de pós dos elementos químicos específicos consistentes na composição química do aço desejável, com um material polimérico chamado de *binder*. Esta mistura é inserida no granulador, tendo como resultado do processo o *feedstock*, o qual deve ter propriedade de fluir suavemente sem segregar nas cavidades e apresentar viscosidade constante durante variações de temperatura. Posterior a isto, o *feedstock* é inserido em uma câmara onde é aquecido em temperatura e pressão que variam de acordo com a composição do aço, e posteriormente injetado em molde no formato e dimensão do componente desejado, formando o *green component*, o qual ainda contém em sua composição o *binder*, o que é indesejável contaminação na composição do aço. Para a remoção é realizada a operação *debinding*, que consiste no aquecimento do *green component* em fornos indutivos, através da inserção em solventes, em atmosfera ácida ou a combinação dos mesmos, sendo o componente após este estágio chamado de *brown component*. Com a retirada do polímero residual, a porosidade remanescente torna-se considerável, sendo realizado a

sinterização, onde ocorre variação dimensional de encolhimento entre 15-20% e conseqüentemente a diminuição de aproximadamente 95% da densidade livre de poros (ADOMAKO et al., 2018; HAUSNEROVA et al., 2017; SHI et al., 2017; TODD; SIDAMBE, 2013).

Esta técnica é um dos mais avançados procedimentos para a fabricação de peças extremamente complexas, tanto na forma quanto no dimensional, sendo possível produzir peças com formatos difíceis e de pequenas dimensões, aplicadas nas mais diversas áreas de fabricação, dentre outros diversos mercados que demandem peças complexas, apresentando baixo custo de produção e altas taxas de produtividade (TODD; SIDAMBE, 2013; TORRALBA, 2012; WU et al., 2015), conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7- Componentes complexos fabricados por Metal Injection Moulding



Fonte: TORRALBA, 2012

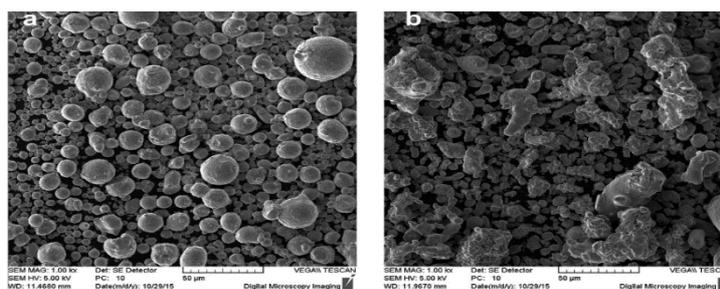
Os pós metálicos utilizados na primeira etapa do MIM são de extrema importância no controle do processo e no resultado das propriedades finais dos componentes fabricados por este método e, em geral, qualquer pó metálico pode ser utilizado desde que possam ser obtidas partículas de pós pequenas, uma boa mistura com as partículas de polímeros utilizadas, ter como resultado da sinterização alta densidade, e que tenham temperaturas de fusão e sinterização altas suficiente para não serem afetadas no processo de *debinding*. Os parâmetros referentes aos pós metálicos são a distribuição do tamanho das partículas, a forma e o tamanho, influenciando diretamente nas propriedades reológicas, no atrito entre partículas e na densidade final (ENGSTRÖM, 2017; TODD; SIDAMBE, 2013).

A distribuição do tamanho de partículas é considerada o parâmetro de maior importância devido sua influência no processo de sinterização e no acabamento final da superfície dos componentes. Durante o processo de fabricação do pó, é impossível garantir que

todas as partículas tenham o mesmo tamanho, devido a isto, a distribuição do tamanho é representada pelas nomenclaturas D10, D50 e D90, seguido do tamanho referência da partícula, por exemplo, a distribuição de partículas D90@15 μ m garante que 90% das partículas do pó estão abaixo do valor de 15 μ m. O tamanho das partículas é de extrema importância para o processo, quanto menor forem as partículas maior é a densidade e homogeneidade do *feedstock*, e maior é a retenção de forma e acabamento final na sinterização. Isso se deve a maior fricção entre elas, já a forma esférica é preferível devido a maior homogeneidade na mistura com o *binder* e também pela facilidade de fluxo durante a injeção do *feedstock* (ENGSTRÖM, 2017; TODD; SIDAMBE, 2013).

Os pós metálicos são fabricados através da técnica de atomização a gás ou a água, tendo cada processo um resultado na forma e dimensão dos pós, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8- Atomização a gás (a) e atomização a água (b)



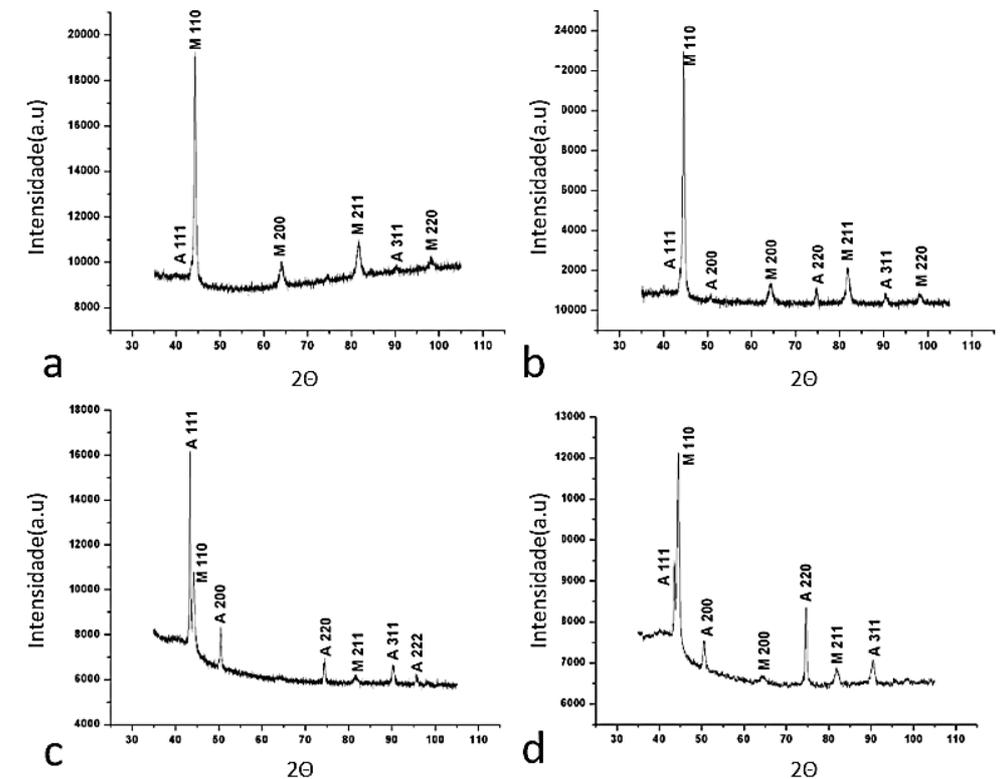
Fonte: HAUSNEROVA et al., 2017

O processo a gás de fabricação resulta em pós metálicos esféricos e com isso uma maior densidade de compactação e menor necessidade da quantidade de *binder* no *feedstock*, uma menor e mais isotrópica redução de tamanho e consequentemente maior densidade durante e após a sinterização, porém apresenta como desvantagens o alto custo, e inferior retenção de forma do *brown component* devido ao deslizamento dos pós em contato após a remoção do *binder*, podendo ser destruído no próprio manuseio ou sob vibração. O processo de atomização a água tem como vantagens o baixo custo de fabricação e melhor retenção de forma após o *debinding* justamente pelo formato não esférico dos pós que esta técnica produz, dificultando o deslizamento, mas como desvantagens apresenta baixa densidade gerada devido a arestas irregulares, ocasionando em uma alta taxa de redução de área (HAUSNEROVA et al., 2017).

O estudo sobre o comportamento mecânico e as microestruturas do aço 17-4 PH produzido por Manufatura Aditiva através da técnica de *Selective Laser Melting* avaliou a influência do método de fabricação dos pós metálicos utilizados e da atmosfera da câmara,

concluindo que nitrogênio e argônio presentes, tanto na atomização do pó quanto na câmara de sinterização influenciam diretamente na resistência mecânica e nas microestruturas finais. O nitrogênio age em prol da estabilização da austenita e conseqüentemente maior presença de austenita retida na microestrutura, enquanto o argônio proporciona maior transformação da austenita em martensita (RAFI et al., 2014), conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9- Difratoograma de amostras do aço 17 4 PH fabricado em atmosfera: de argônio - seção longitudinal (a), de argônio - seção transversal (b), de nitrogênio – seção longitudinal (c), de nitrogênio – seção transversal.

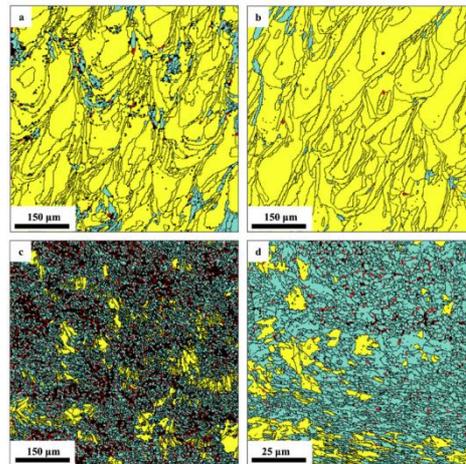


Fonte: RAFI et al., 2014

Um estudo sobre a influência da composição química dos pós metálicos na microestrutura de amostras fabricadas por SLM concluiu que pequenas variações na composição química do pó, principalmente em estabilizadores de ferrita e austenita, resultam em um significativo efeito nas microestruturas presentes na amostra final. A transformação da microestrutura ferrítica para austenítica durante o SLM, a qual ocorre abaixo da temperatura *Solidus*, depende da composição química do pó, tendo então influência direta na microestrutura e na presença de fases (VUNNAM et al., 2019), conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10- Microestruturas obtidas a partir de amostras de pó A (a), pó B (b) e pó C (c) com

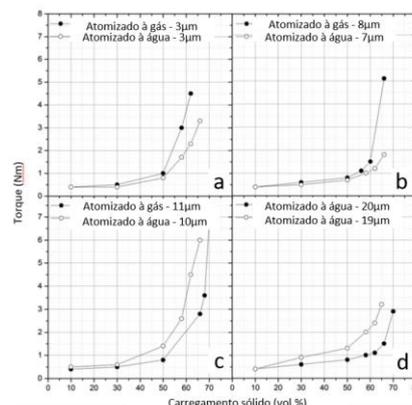
variações nas fases austenita (vermelha), ferrita (amarela) e martensite (azul).



Fonte: VUNNAM et al., 2019

Foram realizadas pesquisas sobre os efeitos causados pela forma e tamanho dos grãos dos pós metálicos nas propriedades reológicas do *feedstock* do aço 17 4 PH, atomizados por água e gás. Em um primeiro momento, obtiveram pós de diferentes tamanhos, atomizados a gás e a água (tendo diâmetro médio de partículas entre 3 e 20 μm), e misturando-os com *binder*, obtendo respectivas viscosidades relativas que foram aplicadas a modelos reológicos para avaliando o carregamento utilizando a relação torque por tempo. Chegou-se a conclusão que em partículas maiores a atomização à gás apresentou melhor comportamento reológico, e para partículas mais finas, o pó atomizado à água apresentou melhor escoamento, evidenciando a influência das características dos pós metálicos na fabricação do *feedstock*, sendo para as partículas mais finas, o tamanho da partícula mais influente do que a forma (HAUSNEROVA et al., 2017), conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11- Influência do tipo de atomização e tamanho do pó na resistência do aço 17 4 PH



Fonte: HAUSNEROVA et al., 2017

3.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS AÇOS 17 4 PH

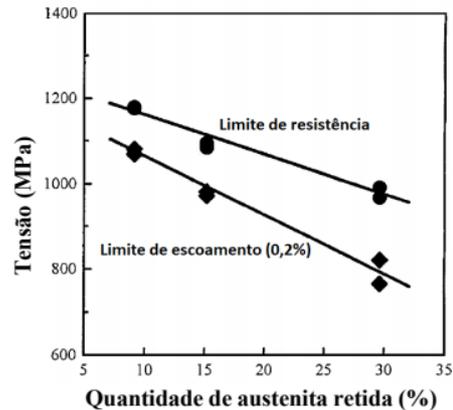
Nos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são realizados diversos tratamentos térmicos como solubilização, têmpera e envelhecimento, para obtenção das propriedades desejadas para determinada aplicação. Ainda, no processo de fabricação por *Metal Injection Moulding*, é aplicado o tratamento térmico de sinterização para densificação do material. Esta seção tem como objetivo revisar os tratamentos térmicos referenciados acima.

3.5.1 SOLUBILIZAÇÃO E INTERMETÁLICOS

O tratamento térmico de solubilização é aplicado aos aços com o objetivo de homogeneizar a matriz aquecendo-os em temperaturas suficientes, resultando na dissolução dos compostos intermetálicos na matriz austenítica, tendo influência direta na resistência e na dureza do aço. Quanto maior for a temperatura de solubilização, maior será a dureza do material e menor sua resistência mecânica, devido a isto, são amplamente utilizados aços na Condição A de solubilização, o qual o aço é aquecido até temperatura de 1040°C e resfriado ao ar ou água durante 30 minutos (SLUNDER et al., 1967). A principal função da solubilização é a obtenção de intermetálicos que serão posteriormente precipitados no envelhecimento.

Com o processo de solubilização, pode haver a formação da austenita retida na microestrutura do material. A formação da austenita retida consiste na não transformação da austenita em martensita durante a solubilização, o que pode ocorrer devido a gradientes de temperatura, ao excesso de tensões compressivas oriundas de expansão e transformação de grãos vizinhos, impedindo que alguns grãos de austenita expandam e transformem-se em martensita e a presença de elementos estabilizadores desta fase, como o níquel. A presença desta fase é extremamente prejudicial à resistência mecânica dos materiais, resultado em áreas pontuais de baixa dureza, e também devido à diminuição a vida em fadiga, conforme mostrado na Figura 12.

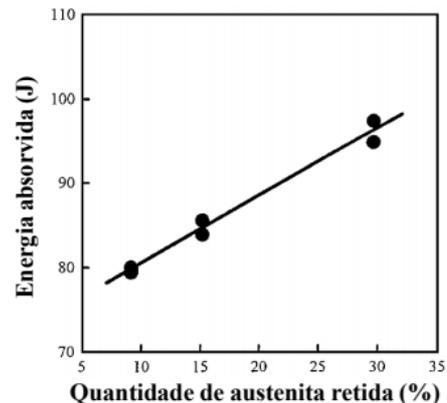
Figura 12- Influência da austenita retida na resistência dos materiais



Fonte: NAKAGAWA; MIYAZAKI, 1999

Apesar disto, a presença de austenita retida aumenta significativamente a ductilidade e tenacidade dos materiais, conforme mostrado na Figura 13, transformando-se em martensita a medida que trincas se dissipam.

Figura 13- Influência da austenita retida na tenacidade e ductilidade dos materiais



Fonte: NAKAGAWA; MIYAZAKI, 1999

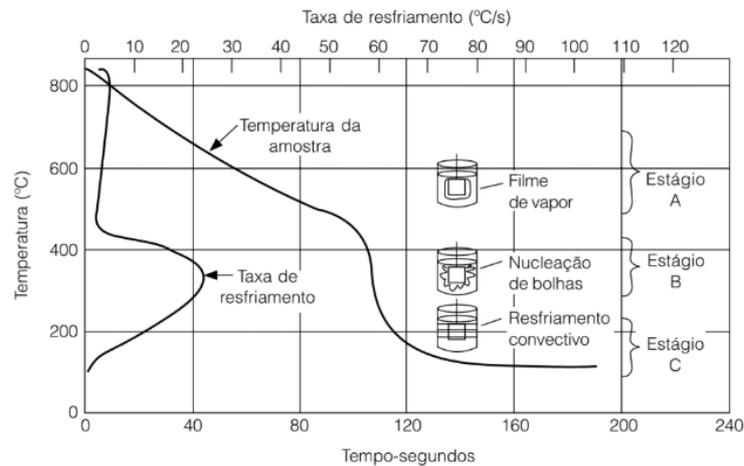
3.5.2 SOLUBILIZAÇÃO EM POLÍMEROS

Após o aquecimento do aço até a temperatura de solubilização, é realizado o resfriamento em meios aquosos que são função de sua composição química e conseqüentemente suas taxas de resfriamento, as quais devem ser altas o suficiente para temperar o material sem que haja trincas, as quais ocorrem devido ao surgimento de tensões residuais oriundas da expansão causada pelo aumento de volume da transformação microestrutural da austenita para martensita, sendo intensificadas pela expansão não uniforme devido ao gradiente de

temperatura ao longo da peça, sendo o maior responsável pela variação das propriedades do material (CANALE et al., 2003)

Ao inserir o aço solubilizado no fluido refrigerante (geralmente água, salmoura ou óleo mineral), um filme de vapor se forma da parte inferior até a parte superior do aço, tendo como característica indesejada a baixa condutividade térmica, reduzindo drasticamente a troca de calor entre o aço e o fluido refrigerante. Além disso, o rompimento do filme de vapor não ocorre de maneira uniforme, sendo a principal origem do gradiente de temperaturas e expansão não-uniforme (SILVA; MEI, 2010). O comportamento do filme de vapor é mostrado na Figura 14.

Figura 14- Comportamento do filme de vapor



Fonte: SILVA; MEI, 2010

Ao analisar o Estágio A, pode-se verificar a formação do filme de vapor o qual apresenta baixa condutividade térmica interpretado pela pequena taxa de resfriamento. A partir deste período, no Estágio B percebe-se uma alta taxa de resfriamento devido ao colapso do filme. Por fim, no Estágio C, o material e o fluido encontram-se em quase equilíbrio térmico, tendo troca térmica convectiva e não havendo significativas taxas de resfriamento.

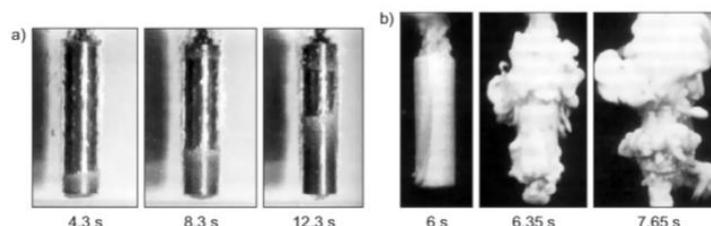
Além dos fluidos refrigerantes utilizados tradicionalmente, a utilização de polímeros aquosos no processo de têmpera tem apresentado ótimo desempenho tanto nas taxas de

Figura 15- Comparação entre processos de resfriamento utilizando óleo (a) e solução aquosa de resfriamento quanto na mitigação do gradiente de temperatura, apresentando taxas de resfriamento maiores do que a do óleo e menores do que a da água, e tendo a formação de um filme de vapor que colapsa instantaneamente, resultando na inexistência de um gradiente de temperaturas e consequentemente menores tensões residuais e chances do material colapsar ao atingir o limite de escoamento, além de oportunizar propriedades mecânicas uniformes ao longo

do material (CANALE et al., 2003), conforme mostrado na Figura 15.

Fonte: CANALE et al., 2003

Na Figura 15(a) é percebido a lenta evolução do colapso do filme de fluido, originado



na parte inferior do material, que neste caso é o óleo mineral. Quando a temperatura da superfície do material atinge a temperatura de ebulição do óleo começam a nuclear bolhas de vapor, as quais aumentam as taxas de resfriamento atingindo o maior valor neste momento, levando para este exemplo 12,3s para atingir metade da área do material. À medida que a temperatura da superfície do material reduz abaixo da temperatura de ebulição do óleo, começa a retirada de calor por convecção, reduzindo drasticamente a taxa de resfriamento para o valor mais baixo do processo. Essa variação na taxa de resfriamento é extremamente deletéria, aumentando distorções e as chances de nucleação de trincas (CANALE et al., 2003; VIEIRA et al., 2019).

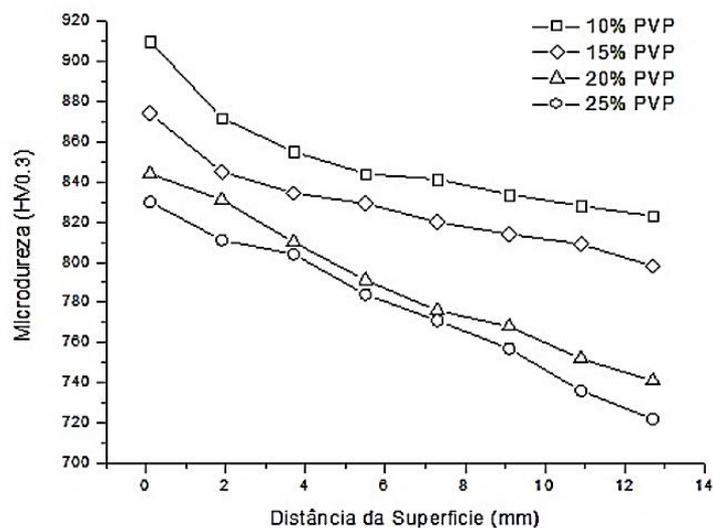
Já no resfriamento em solução aquosa de polímero representado na Figura 15(b), percebe-se a formação de um filme de fluido contínuo durante toda a área do material, o qual é separado da superfície por um filme de vapor superaquecido. Assim como no resfriamento a óleo, à medida que a temperatura na superfície da peça reduz, o vapor superaquecido rompe o fluido de polímero, ocorrendo o colapso instantâneo do mesmo, resultando em um resfriamento uniforme em toda a superfície, reduzindo as distorções e surgimento de trincas. Ao atingir temperatura inferior a temperatura de ebulição da água, começa o resfriamento convectivo, semelhante ao resfriamento a óleo (CANALE et al., 2003; VIEIRA et al., 2019).

Para um resfriamento satisfatório em solução aquosa de polímero é necessário tomar conhecimento dos parâmetros que afetarão diretamente o desempenho. A concentração do polímero utilizado é de extrema importância para o desempenho do resfriamento, tendo a relação de quanto maior a concentração, maior a viscosidade e a espessura do filme de vapor formado, e conseqüentemente menor a taxa de transferência de calor, ou seja, quanto maior a concentração do polímero utilizado, menor a severidade da têmpera. Outro fator importante é o nível de agitação, à medida que a taxa de agitação é aumentada, de maneira mais homogênea o resfriamento ocorre e mais severa é a têmpera. Além disto, como a viscosidade influencia

diretamente na taxa de resfriamento, é necessária atenção na temperatura em que o banho está, para que não ocorram variações de temperatura e conseqüentes variações na viscosidade do polímero que resultariam em um maior gradiente de transferência de calor e novamente maiores distorções e favorecimento de trincas (CANALE et al., 2003; VIEIRA et al., 2019).

Foi realizado um trabalho avaliando a influência da variação da concentração de uma solução polimérica aquosa a base de PVP na têmpera de aços AISI 4140, temperando-o em concentrações de 10%,15%,20% e 25%, concluindo que a variação da concentração não teve efeitos na microestrutura do material, mas que a porção de microestrutura martensítica diminuiu a medida em que a concentração de polímero aumenta, evidenciando e relacionando à redução na taxa de resfriamento a medida que a concentração aumenta, e conseqüente redução na microdureza (VIEIRA et al., 2019), conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16- Influência da concentração do polímero na microdureza



Fonte: VIEIRA et al., 2019

3.5.3 ENVELHECIMENTO DOS AÇOS PH

O tratamento térmico de envelhecimento consiste no reaquecimento do material após a têmpera, com o objetivo de oportunizar a precipitação controlada, tendo como parâmetros do tratamento a temperatura e tempo, sendo o tamanho, a forma e a distribuição função proporcional dos mesmos. Dentre as diversas faixas padronizadas de parâmetros para o tratamento térmico de envelhecimento, a mais utilizada nos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação 17 4 PH é a E480, a qual utiliza temperatura de 480°C e tempo de exposição de 1h

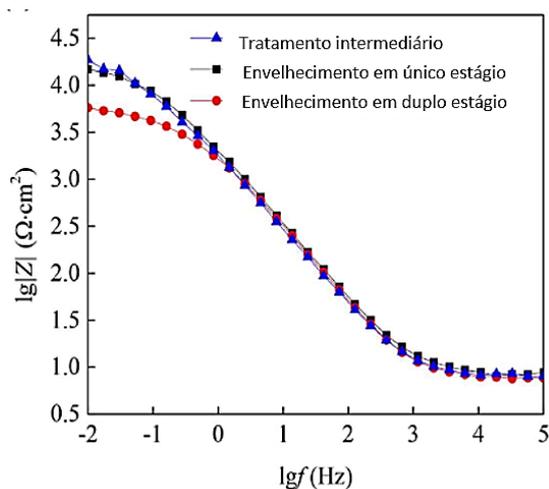
seguido de resfriamento a ar.

Além do envelhecimento, o estado do tratamento E760 também é chamado de superenvelhecimento, e consiste em duas etapas de envelhecimento, a primeira utilizando temperatura de 760°C durante 2 horas e em sequência 620°C durante 4 horas, seguido de resfriamento ao ar, conferindo a este aço alta ductilidade e tenacidade devido ao aumento expressivo do tamanho dos precipitados e transformação de parte da microestrutura martensítica em austenítica.

Diversos trabalhos atuais sobre condições de envelhecimento aplicáveis ao aço 17 4 PH buscam elucidar os meios de aumento de resistência e os efeitos deste tratamento.

Ao avaliar o comportamento do aço 17 4PH referente à corrosão em ambiente marinho junto a aplicação de diferentes condições de envelhecimento e aplicando tensões constantes, através da simulação do ambiente utilizando solução de 3,5% de NaCl, concluiu-se que o comportamento corrosivo dos aços endurecidos por precipitação são controlados principalmente por reações catódicas e que os tratamentos térmicos tem maior influência na resistência a corrosão do que tensões, tendo a aplicação de envelhecimento em duplo estágio (520°C/4h e 550°C/4h) a menor resistência a corrosão do que a utilização de um tratamento térmico intermediário (820°C/0,5h e 550°C/4h) (WU et al., 2019), conforme mostrado na Figura 17.

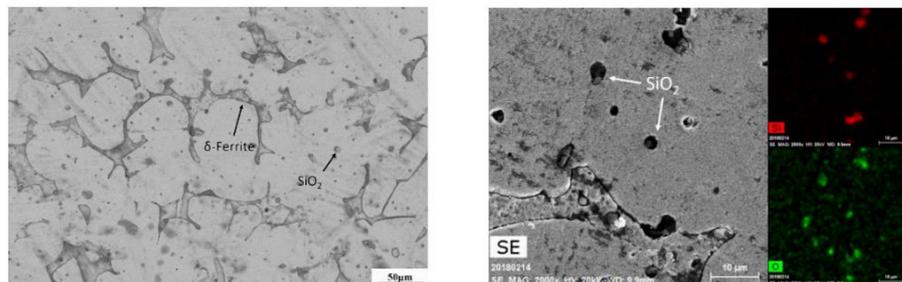
Figura 17- Influência do envelhecimento na resistência a corrosão do aço 17-4 PH



Fonte: WU et al., 2019

Chung e Tzeng (2019) investigaram os efeitos do envelhecimento nos aços 17 4PH realizando o tratamento em temperaturas de 480°C, 520°C e 620°C durante 4 horas em forno de atmosfera controlada de argônio, e resfriadas ao ar. Como resultado geral dos tratamentos, obtiveram imagens de uma matriz composta principalmente de martensita com a presença da fase ferrita dispersa de forma irregular, além da presença inclusões de silício, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18- Microestruturas e inclusões encontradas no aço 17-4 PH



Fonte: CHUNG;TZENG, 2019

O mesmo estudo constatou também que em temperatura de 480°C não houve recuperação e a matriz ainda é martensítica, havendo uma redução na densidade de discordâncias e a presença de precipitados menos que 10nm dispersos na matriz. Em 520°C começa o estado de recuperação, em que as lamelas de martensita começam a se decompor, paralelo a presença de numerosos precipitados de cobre de dimensões entre 10-20nm, sendo seu tamanho função direta da temperatura, e menor densidade de discordâncias se comparado ao envelhecimento em 480°C. Por fim, em 620°C verificou a presença de precipitados entre 40nm-100nm, em sua maioria na forma de bastões, com a presença de uma pequena parcela ainda esférica, sendo raro a presença de discordâncias, concluindo que os precipitados estão diretamente relacionados ao movimento das discordâncias e aumento da dureza, sendo a temperatura de 480°C os melhores valores, ocorrendo o favorecimento do crescimento dos precipitados e conseqüentemente o superenvelhecimento acima desta faixa de temperaturas (CHUNG; TZENG, 2019).

3.5.4 SINTERIZAÇÃO MIM E SUAS CARACTERÍSTICAS

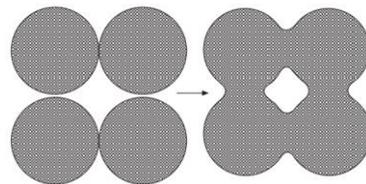
A sinterização é um processo térmico essencial para componentes fabricados através dos conceitos da metalurgia do pó. Até o processo de sinterização, os componentes mantêm suas formas devido ao atrito entre as partículas e a ligação com o *binder*. Com a aplicação da

sinterização, realizado sempre abaixo da temperatura de fusão do material, ocorre através da energia térmica o mecanismo de transferência de massa e difusão das partículas, garantindo ao componente final a sua resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste (ENGSTRÖM, 2017; TODD; SIDAMBE, 2013).

Podemos considerar a sinterização como um processo com estágio inicial, estágio intermediário e estágio final.

O estágio inicial consiste na difusão através de um fluxo viscoso, popularmente chamado de pescoço, conforme mostrado na Figura 19.

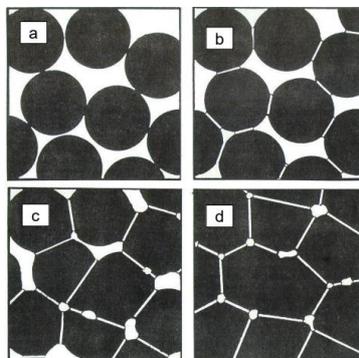
Figura 19- Mecanismo de difusão da sinterização



Fonte: TODD;SIDAMBE, 2013

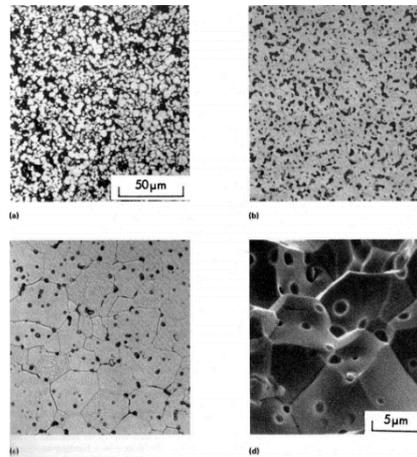
O estágio intermediário consiste no mecanismo único de difusão, tendo uma estrutura de poros ainda conectadas. Nesta etapa ocorre a densificação do material e crescimento dos grãos, e na medida em que a porosidade reduz para aproximadamente 8%, a matriz de poros desestabiliza e colapsa, formando diversos poros em formas arredondadas e esféricas. No estágio final ocorre de maneira mais lenta o crescimento de grão e todos os poros têm a tendência a tornarem-se esféricos, conforme mostrado na Figura 20 e na Figura 21.

Figura 20- Estágios de sinterização: antes da sinterização(a), inicial(b), intermediário(c) e final(d)



Fonte: GERMAN (1991)

Figura 21- Estágios de sinterização: inicial (a), intermediário (b), final (c) e superfície de uma fratura(d).



Fonte: GERMAN, 1991

Devido à grande porcentagem de espaços vazios entre os grãos compactados antes da sinterização, a difusão tem como efeito a redução destes poros e diminuição no dimensional do componente final, geralmente em torno de 15% a 20% (TODD; SIDAMBE, 2013), conforme representado na Figura 22.

Figura 22- Redução do dimensional no processo de sinterização



Fonte: TODD;SIDAMBE, 2013

Mesmo com a redução considerável no dimensional, cerca de 1% a 5% do volume final ainda é composta por espaços vazios (TODD; SIDAMBE, 2013).

3.6 TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS

Um das primeiras utilizações de tratamentos criogênicos na fabricação mecânica data do meio do século XIX, a qual fabricantes de relógios enterravam componentes em cavernas de montanhas sob a neve durante o inverno, obtendo em suas peças maior durabilidade e precisão, havendo menor deformação durante os processos de fabricação. Pesquisas do ano de 1946 já apresentavam como resultado os diversos aprimoramentos que este tratamento térmico possibilita, como a transformação da martensita, estabilização da austenita e aumento

da resistência ao desgaste e dureza em aços rápidos, sendo amplamente utilizado durante a segunda guerra mundial, mas sendo suspenso pela NASA em 1960 devido a alterações identificadas nas propriedades do material utilizado em uma aeronave após retornar do espaço, mas já em 1970 surge o primeiro trabalho contemporâneo considerado em tratamentos criogênicos, reabrindo a discussão sobre este assunto (SLATTER; THORNTON, 2016).

No processo de transformação cristalina da austenita para a martensita no processo de têmpera, devido à grande expansão que ocorre de *Cúbica de Corpo Centrado* (CCC) para *Tetragonal de Corpo Centrado* (TCC) surgem tensões trativas e compressivas, fazendo com que alguns grãos de austenita não sofram tal transformação devido à impossibilidade de expansão por causa da compressão oriunda de grãos vizinhos, tendo como resultado uma matriz com estrutura martensítica e grãos de austenita, estes chamados de austenita retida. A sua presença na matriz é geralmente indesejada, sendo utilizados os métodos de resfriamento de subzero e criogenia, consistindo na inserção do material em fluidos refrigerantes durante longa exposição, tendo o subzero (-80°C) em ultrafreezer e a criogenia o nitrogênio líquido ($-196,7^{\circ}\text{C}$), reduzindo então a temperatura do material para baixo de zero. Como resultado principal tem-se o aumento da resistência ao desgaste e dureza devido formação de pequenos carbeto dispersos na matriz martensítica, e o aumento da vida em fadiga devido a mitigação da austenita retida através do surgimento de tensões compressivas na matriz do material, reduzindo as tensões geradas entre os próprios grãos, oportunizando que a austenita retida consiga se transformar em martensita (KARACA et al., 2019; SOBOTOVA et al., 2016).

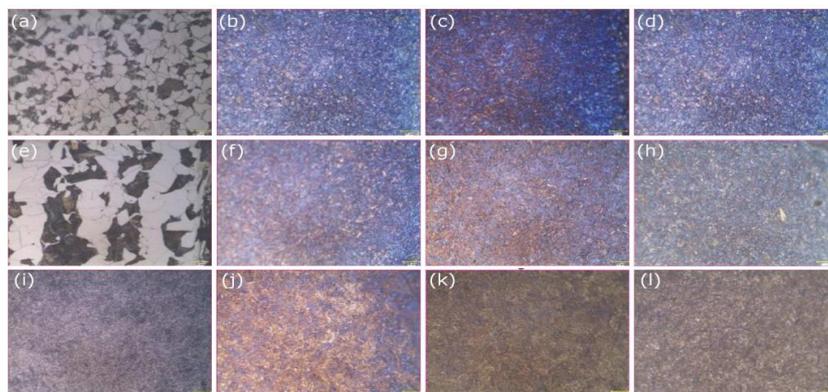
Os parâmetros dos processos de tratamentos criogênicos são a taxa de resfriamento, a temperatura e o tempo de banho, e a taxa de aquecimento ao retirar do banho. Como uma das características principais deste tratamento é a formação de precipitados uniformes e pequenos, e a eliminação quase que total da austenita retida, a aplicação de tratamentos térmicos anteriores ao criogênico, como o revenimento, podem contribuir negativamente devido a difusão parcial do carbono em perlita e cementita, ou do elemento de liga (como no caso do Aço 17 4 PH), ambos aprisionados na martensita, não garantindo a efetividade na formação de precipitados no tratamento criogênico (SLATTER; THORNTON, 2016).

Devido aos resultados obtidos através desses tratamentos e sua ampla gama de aços em que podem ser aplicados, há diversos trabalhos científicos atuais referentes a este tratamento e nos mais diversos materiais, visando os efeitos do tratamento subzero e seus melhores parâmetros e combinações com outros tratamentos térmicos.

Foi investigado os efeitos do tratamento criogênico na morfologia e microestrutura em amostras do aço ferramenta Vanádio 6, realizando o tratamento em temperaturas de -90°C e -196°C durante respectivamente 4 horas e 10 horas, seguido de têmpera dupla à 530°C por 2 horas. Como resultado obteve-se uma matriz martensítica com pequenos carbeto globulares sendo sua quantidade proporcional a temperatura do tratamento e o tempo de exposição, a eliminação completa da austenita retida, uma pequena redução na microdureza, um significativo aumento na resistência a fratura deste aço nas aplicações do subzero em temperaturas de -90°C , além do considerável aumento na resistência ao desgaste devido à combinação do subzero seguido de têmpera em altas temperaturas (SOBOTOVA et al., 2016).

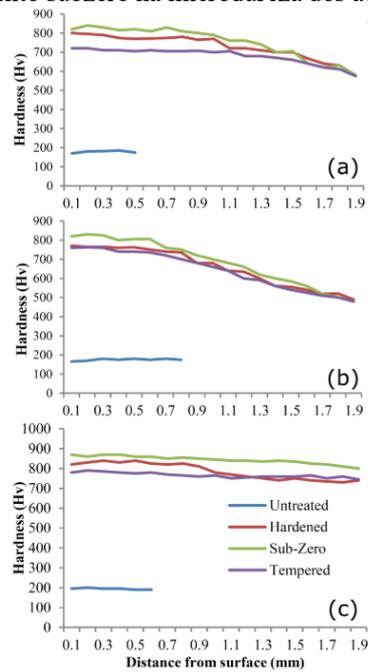
Em outro estudo foi investigado os efeitos do tratamento criogênico em amostras de eixos cames fabricados com os aços 8620H, 16MnCr5 e 100Cr6. Neste estudo foi utilizado a cementação em ambiente gasoso composto por 20% CO, 40% N₂, 40% H₂, a temperatura de 925°C durante 1440 minutos e após isto, reduzido sua temperatura para a temperatura de austenitização 840°C mantendo-a durante 90 minutos e temperando-as em óleo a 60°C durante 30 minutos. Por fim, foi realizado o tratamento subzero a -100°C em nitrogênio líquido durante 210 minutos e temperado novamente a 185°C durante 120 minutos. Como resultado do trabalho constatou a variação da microestrutura destes aços devido ao tratamento subzero, conforme mostrado na Figura 23, e o aumento de 5% da dureza devido a transformação da austenita retida em martensita e precipitação dos carbonetos, Figura 24, a redução da austenita retida entre 60%/65%, e aumento da resistência ao desgaste em todas as amostras devido a diminuição do coeficiente de atrito (KARACA et al., 2019).

Figura 23- Efeitos do tratamento subzero na microestrutura dos aços: 8620H não tratada(a), 8620H endurecida(b), 8620H subzero(c), 8620H temperado(d), 16MnCr5 não tratado(e), 16MnCr5 não tratado(f), 16MnCr5 subzero(g), 16MnCr5 temperado(h), 100Cr6 não tratado(i),



Fonte: KARACA et al., 2018

Figura 24- Influência do tratamento subzero na microdureza dos aços: 16MnCr5(a), 8620H(b) e 100Cr6(c)



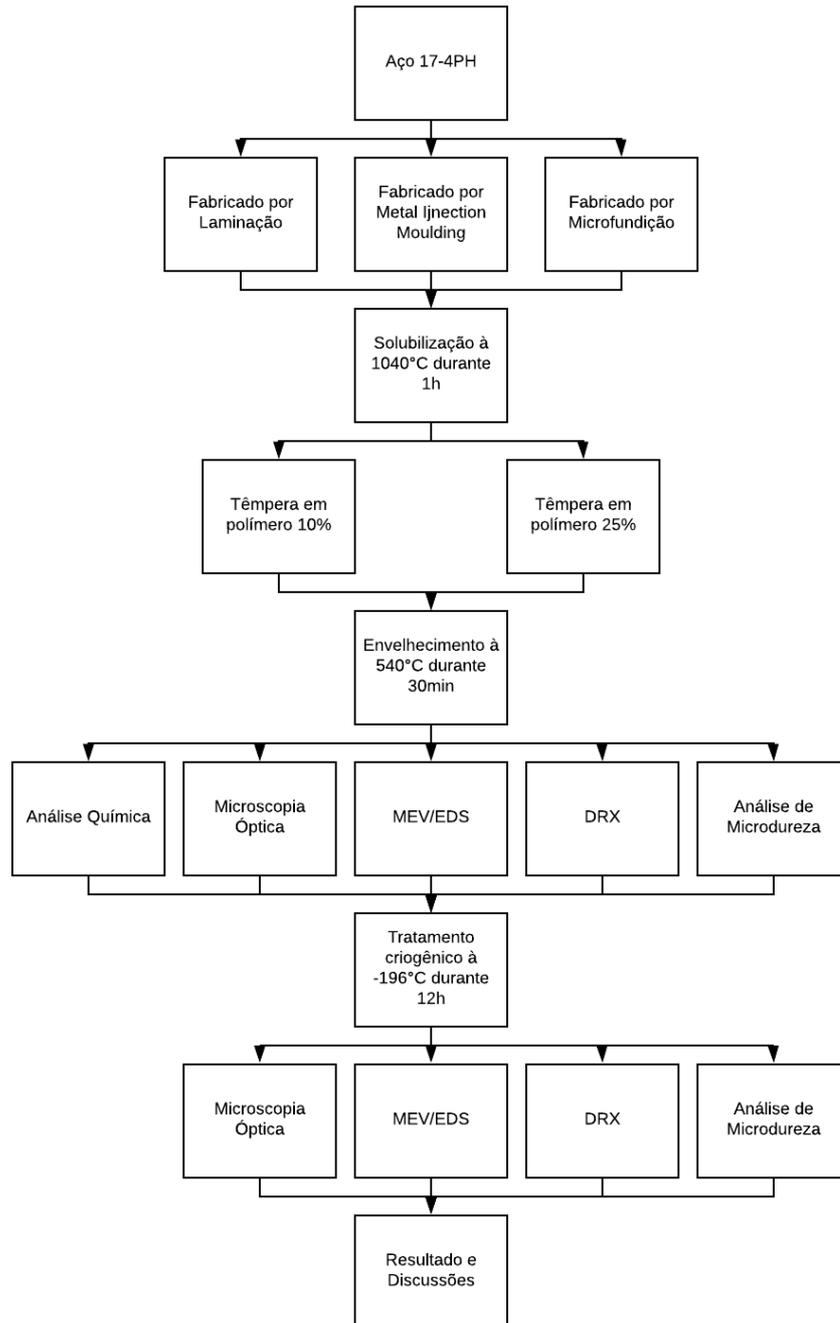
Fonte: KARACA et al., 2018

Foi investigado o comportamento do aço 17-4 PH fabricado por Manufatura Aditiva através da técnica de *Selective Laser Melting* (SLM), após aplicar o tratamento de subzero em temperaturas entre -5°C e -55°C e instantaneamente realizar o ensaio Charpy, construindo um perfil que variou entre as temperaturas de 23°C e -55°C , avaliando assim o comportamento da dureza do aço neste range, concluindo que o aço perde resistência ao impacto conforme a redução de temperatura, mas mantendo positivamente o comportamento de microdureza (RIZA et al., 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento dos materiais e métodos utilizados neste estudo, na Figura 25 é apresentado o fluxograma do trabalho indicando os ensaios realizados.

Figura 25- Fluxograma do estudo



Fonte: Autor

Para a realização deste trabalho foram obtidos exemplares do aço inoxidável martensítico 17 4 PH fabricadas pelos processos de laminação, microfundição e MIM, e cortados em pequenas amostras para a realização das análises. As amostras foram embutidas a quente para facilitar o manuseio e diminuir a probabilidade de abaulamento durante o lixamento.

Inicialmente foi realizada a análise química das amostras para verificar sua composição química e comprovar a classificação do aço adquirido. Foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica Foundry-Master Pro. Em seguida as amostras foram separadas em dois grupos e foi realizado o tratamento térmico de solubilização a 1040°C em todas as amostras durante o período de 1h, e posteriormente o primeiro grupo foi solubilizado em polímero com concentração 10% e o segundo grupo em polímero com concentração 25%, e ambos os grupos envelhecidos em temperatura de 540°C durante 30min.

Após as sequencias de tratamentos térmicos, foi realizado a análise óptica em todas as amostras através do microscópio óptico Olympus GX 51S, capturando imagens das amostras no estado envelhecido, referentes à microestrutura, inclusões, precipitados, austenita retida e defeitos do aço.

Posterior às análises ópticas, foram realizadas as análises de difratometria de raios X (DRX), identificando as principais fases que compõem as amostras solubilizadas em polímero com concentração 10%, e a análise de microdureza Vickers, no microdurômetro HV2 da fabricante Shimadzu, caracterizando um perfil de microdureza para cada amostra.

Após a coleta dos dados dos ensaios realizados, foram analisados e comparadas, verificando as alterações referentes ao seu método de fabricação (laminação, MIM e microfundição), quando comparados entre os grupos, e verificando as alterações referentes à aplicação do tratamento de têmpera em polímero com concentrações diferentes (10% e 25%).

Por fim, foi realizado o tratamento térmico de criogenia à -196,7°C durante o período de 12h, e realizado novamente as análises anteriores em mesma sequência, obtendo novos dados sobre a microestrutura e microdureza. Obteve-se através da comparação dos dados anteriores e posteriores à criogenia, os efeitos quantitativos e qualitativos deste tratamento térmico, tanto entre os métodos distintos de fabricação, quanto entre a influência da diferença de concentração dos polímeros durante a têmpera.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção é direcionada a apresentação dos resultados e discussões, sendo dividida em duas seções: a primeira seção trata dos dados referentes à investigação da variação da concentração do polímero utilizado na têmpera, e a segunda parte reporta os dados após a criogenia, tendo como investigação os efeitos deste tratamento no aço.

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Na Tabela 2 podem ser observadas as composições químicas das amostras obtidas pelos diferentes processos de fabricação. Todos os valores encontram-se dentro das especificações da norma ASTM A 564. Não foram encontrados elementos residuais que atuem significativamente nos aspectos metalúrgicos dos componentes.

Tabela 2 - Composição química das amostras

Amostra	%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Cr	%Ni	%Nb	%Cu
Laminada	0,06	0,8	0,25	0,02	0,002	16,02	4,53	0,18	4,02
Microfundida	0,05	0,7	0,25	0,002	0,002	16,35	4,2	0,17	4,35
MIM	0,04	0,2	0,15	0,002	0,002	15,5	4,02	0,19	3,98
ASTM A 564	<0,07	<1,00	<1,00	<0,04	<0,03	15,00- 17,50	3,00- 5,00	0,15- 0,45	3,00- 5,00

Fonte: Autor

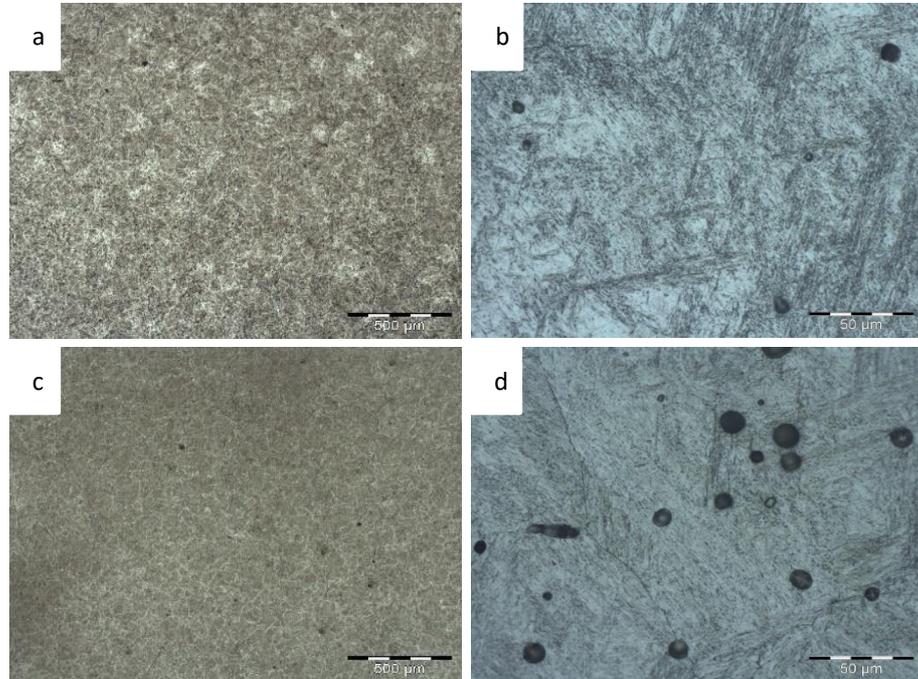
5.2 ANÁLISES MICROSCOPIA ÓPTICA

5.2.1 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS LAMINADAS

A análise óptica das amostras laminadas após a solubilização revelaram a presença de microestrutura martensítica típica de laminação a quente, sendo identificadas em algumas regiões anisotropias significativas e a presença de precipitados de cobre semelhantes as encontradas por Chung e Tzeng (2019), conforme mostrado na Figura 26, não havendo significativas alterações na microestrutura devido à concentração do polímero, corroborando

com o resultado obtido por Vieira et al., (2019).

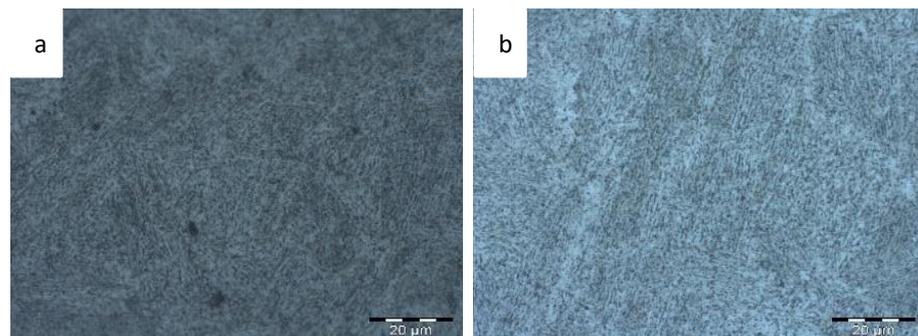
Figura 26- Amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d)



Fonte: Autor

Após o tratamento de criogenia, as amostras foram novamente analisadas no microscópio óptico, evidenciando a presença de precipitados ricos em cobre conforme encontrado por Chung e Tzeng (2019), não havendo significativas diferenças microestruturais entre a solubilização em diferentes concentrações de polímeros, semelhante ao encontrado por Vieira et al., (2019). Ainda, é possível perceber melhor distribuição dos precipitados após o tratamento criogênico, resultado que corrobora com Sonar et al., (2018), conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27- Amostras laminadas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b)

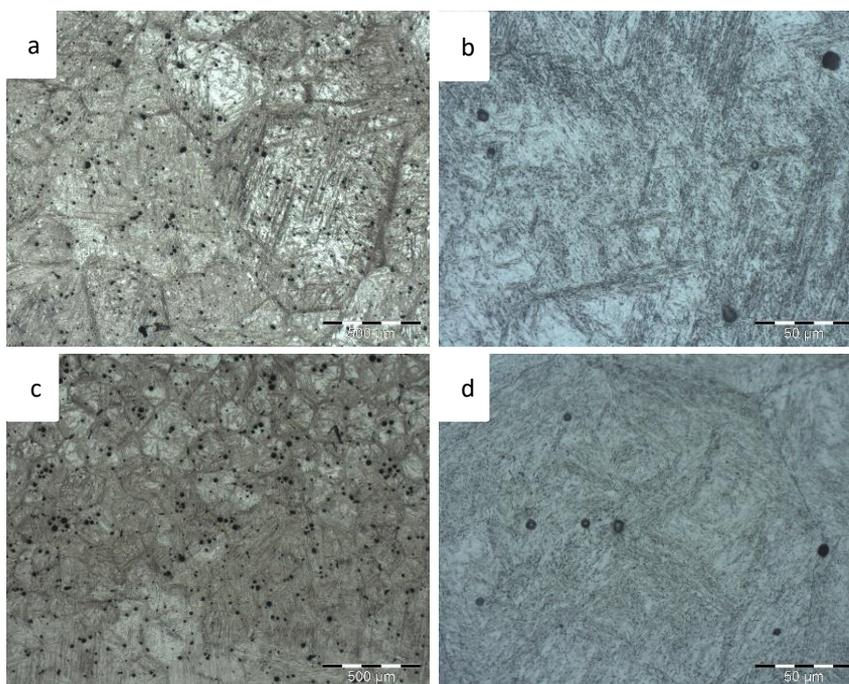


Fonte: Autor

5.2.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS MIM

A análise óptica das amostras MIM após a solubilização revelaram a presença de microestrutura típica do processo *Metal Injection Moulding*, apresentando microestrutura homogênea porém com a significativa presença de poros, corroborando com os resultados obtidos por Mukund et al. (2015), além de microestrutura dendrítica também presenciada por . Além disto, é evidenciado a presença de matriz martensítica e de precipitados de cobre conforme encontrado por Chung e Tzeng (2019) e não havendo significativas alterações microestruturais devido a concentração do polímero, semelhante ao encontrado por Vieira et al., (2019), conforme mostrado na Figura 28.

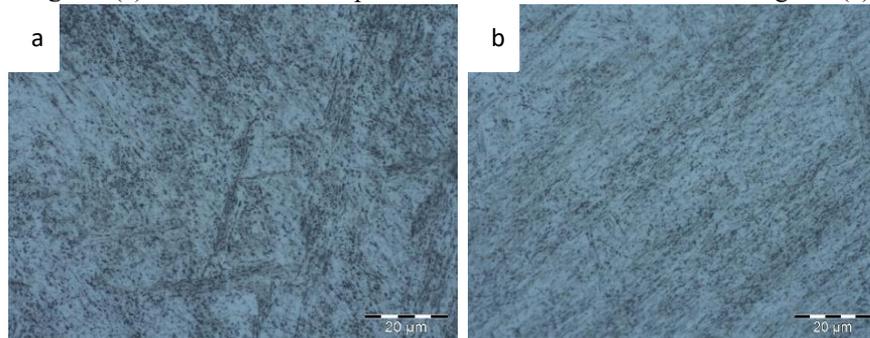
Figura 28- Amostras MIM: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d)



Fonte: Autor

Após o tratamento de criogenia, as amostras foram novamente analisadas no microscópio óptico, onde é possível notar que a solubilização em 10% de polímero resultou em uma maior efetividade na formação de martensita conforme evidenciado por Vieira et al., (2019) se comparado a solubilização em polímero 25%. Não foram encontrados na literatura estudos que correlacionassem a concentração de polímero e seu efeito no tratamento criogênico. Além disto, conforme relatado por Sonar et al., (2019) e Chung e Tzeng (2019) e conforme mostrado na Figura 29, o tratamento criogênico resulta em uma melhor dispersão e uniformidade dos precipitados.

Figura 29- Amostras laminadas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b)

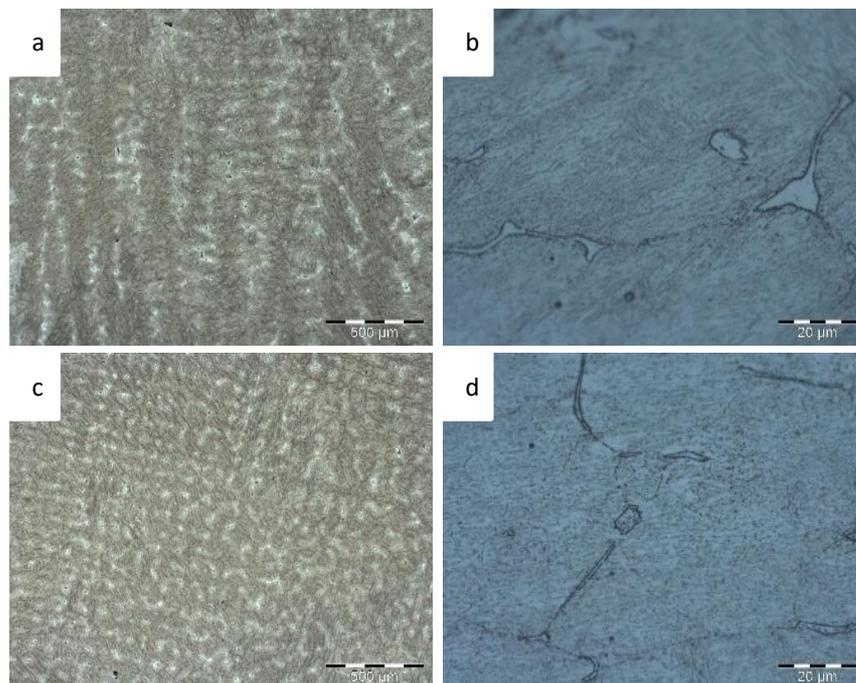


Fonte: Autor

5.2.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS MICROFUNDIDAS

A análise óptica das amostras microfundidas após a solubilização revelaram a presença de microestrutura típica de microfundição, apresentando anisotropias significativas, microestrutura dendrítica e crescimento de grão. Além da presença de precipitados de cobre e de matriz martensítica, foi identificado a presença de fase ferrítica, semelhante às encontradas por Chung e Tzeng (2019), conforme mostrado na Figura 30, não havendo significativas alterações microestruturais devido a concentração do polímero, conforme evidenciou Vieira et

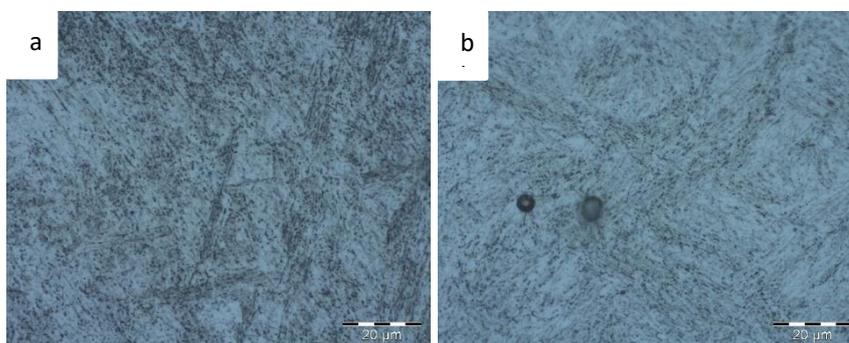
ε Figura 30- Amostras MIM: solubilizada em polímero 10% + envelhecimento (a)(b) e solubilizada em polímero 25% + envelhecimento (c)(d)



Fonte: Autor

Após o tratamento de criogenia, as amostras foram novamente analisadas no microscópio óptico, onde é possível notar que a solubilização em 10% de polímero resultou em uma maior efetividade na formação de martensita conforme resultado obtido por Vieira et al., (2019), e também evidenciar a maior presença de precipitados ricos em cobre, se comparado à solubilização em polímero 25%. Mesmo não sendo evidenciado esta correlação na literatura, este resultado era esperado devido a maior efetividade do resfriamento conforme mostrado na Figura 31.

Figura 31- Amostras microfundidas: solubilizadas em polímero 10% + envelhecimento + criogenia (a) e solubilizadas em polímero 25% + envelhecimento + criogenia (b)



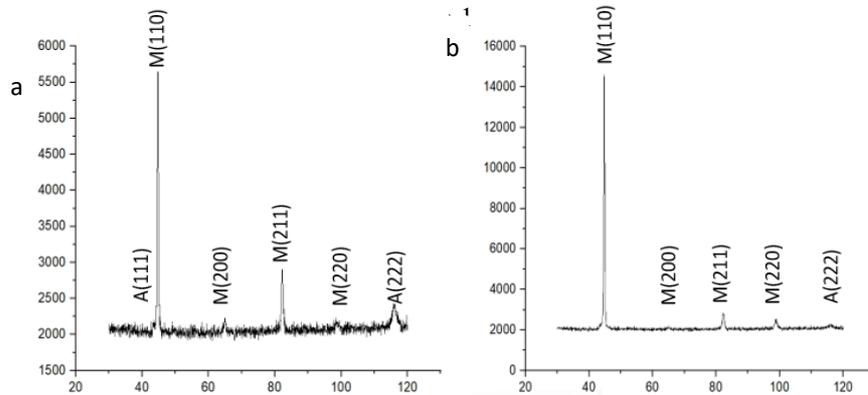
Fonte: Autor

5.3 ANÁLISES DE DRX

5.3.1 ANÁLISE DE DRX DAS AMOSTRAS LAMINADAS

A análise de DRX das amostras laminadas foi realizada com as amostras solubilizadas em polímero 10% devido à maior possibilidade da presença de austenita retida, tendo seu difratograma comparado após o ensaio de criogenia. Os perfis resultantes deste ensaio apresentaram picos característicos do aço 17-4 PH, semelhantes aos encontrados por Zhang et al., (2017), conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32- Difratoograma das amostras laminadas: solubilizada em polímero 10% (a) e



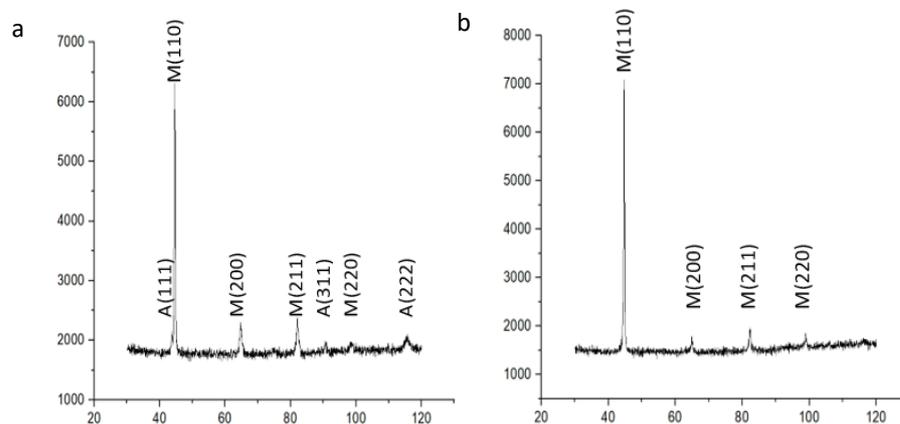
Fonte: Autor

Ao analisar os difratogramas verificou-se devido a criogenia a redução da presença de picos cúbicos de face centrada A(111) e A(222) típicos de austenita após o tratamento de criogenia, tal resultado esperado de acordo com Slatter e Thornton, (2016) e Sonar et al., (2018), apesar de não ter sido suficiente para eliminá-la por completo. Além disto, houve sobreposição dos picos cúbicos de corpo centrado.

5.3.2 ANÁLISE DE DRX DAS AMOSTRAS MIM

A análise de DRX das amostras MIM foi realizada com as amostras solubilizadas em polímero 10% devido à maior possibilidade da presença de austenita retida. Os difratogramas obtidos são característicos deste material e corroboraram com Zhang et al., (2017), e foram comparados após o ensaio de criogenia, conforme mostrado na Figura 33.

Figura 33- Difratoograma das amostras MIM: solubilizada em polímero 10% (a) e solubilizada em polímero 10% + criogenia (b)



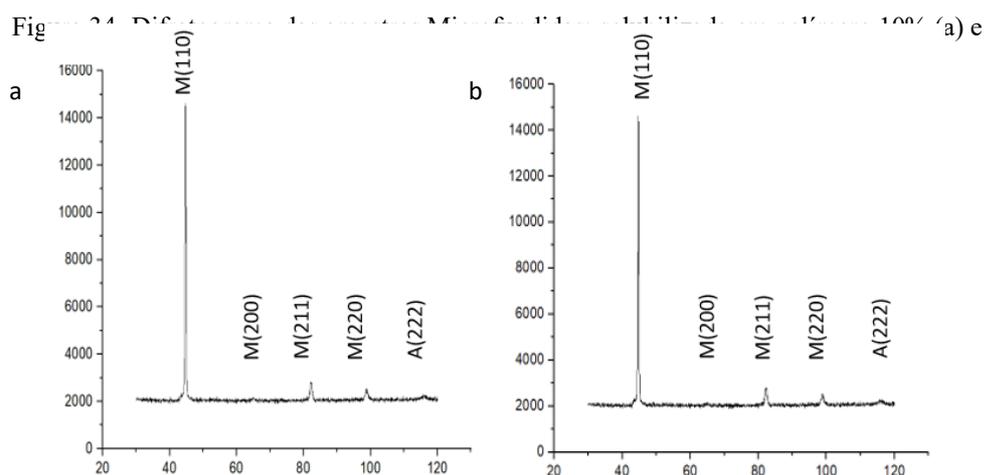
Fonte: Autor

Ao comparar os difratogramas verificou-se a redução da presença de picos cúbicos de face centrada A(111), A(222) e A(311) típicos de austenita após o tratamento de criogenia, corroborando com Slatter e Thornton, (2016) e Sonar et al., (2018), sendo suficiente para eliminá-la por completo. Além disso, houve sobreposição dos picos cúbicos de corpo centrado.

5.3.3 ANÁLISE DE DRX DAS AMOSTRAS MICROFUNDIDAS

A análise de DRX das amostras foi realizada com as amostras solubilizadas em polímero 10% devido à maior possibilidade da presença de austenita retida, apresentando também picos característicos deste tipo de aço corroborando com os resultados de Zhang et al., (2017), tendo seu difratograma comparado após o ensaio de criogenia, conforme mostrado na Figura 34.

Fonte: Autor



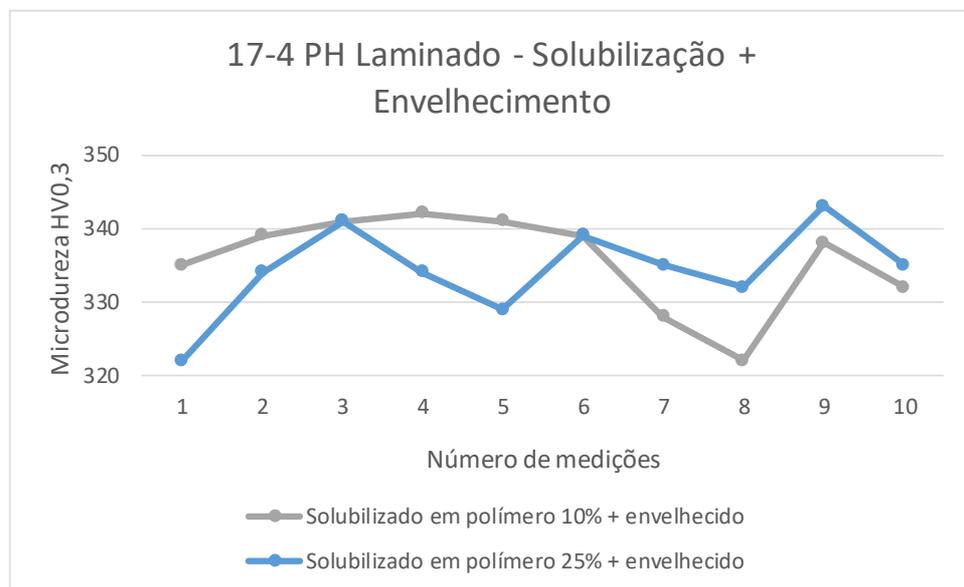
Ao analisar os difratogramas não foi verificado a redução da presença de picos cúbicos de face centrada A(222) típicos de austenita retida, após o tratamento de criogenia, sendo insuficiente para ter efeito de redução ou eliminação por completa. Além disso, houve sobreposição dos picos cúbicos de corpo centrado. Apesar da mesma composição química e mesmos parâmetros dos tratamentos térmicos aplicados, para as amostras microfundidas a criogenia não surtiu efeito na presença das fases, podendo ser necessário uma aplicação de criogenia em maior tempo de exposição. Não foram encontrados na literatura relatos que corroborassem ou contrariassem este resultado.

5.4 ANÁLISES DE MICRODUREZA

5.4.1 INFLUÊNCIA DA SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NAS AMOSTRAS LAMINADAS

As amostras laminadas nas condições de fornecimento apresentaram valores originais na faixa de 300-320 HV_{0,3}. Após a solubilização não houve alterações nesta faixa de valores, porém após o tratamento térmico de envelhecimento detectou-se aumento significativo da microdureza nas amostras, conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35- Microdureza das amostras laminadas solubilizadas e envelhecidas



Fonte: Autor

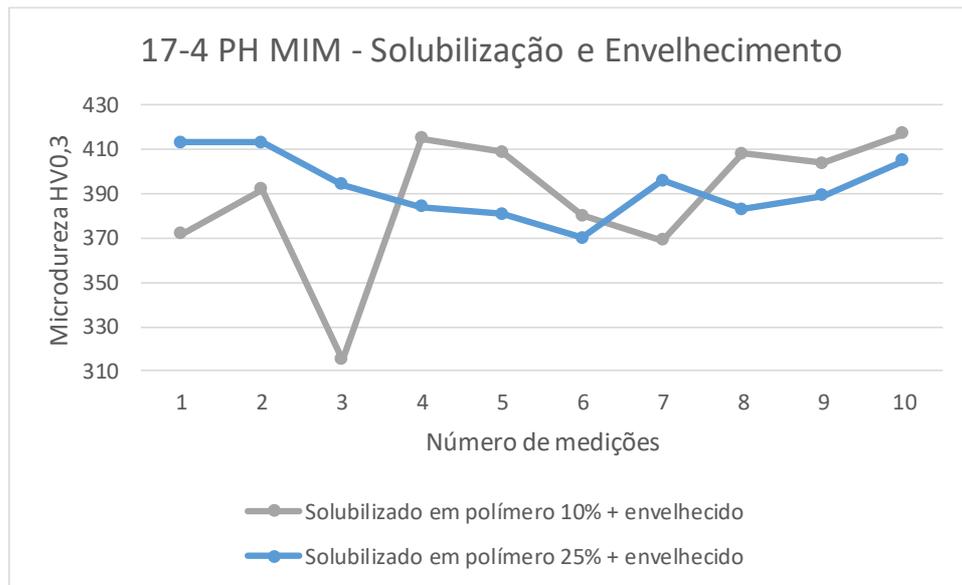
Como pode-se perceber na imagem acima, o tratamento térmico de envelhecimento aumentou os valores de microdureza tanto das amostras solubilizadas em polímero 10% quanto solubilizadas em polímero 25%, atingindo picos entre 340-345 HV_{0,3}. Ambas as condições de solubilização apresentaram vales entre 320-325HV_{0,3}, o que podem ser explicados pela incompleta formação da microestrutura austenítica em martensítica, formando austenita retida, porosidade e também pela possível presença de dióxido de silício, evidenciados neste tipo de aço por Chung e Tzeng (2019).

5.4.2 INFLUÊNCIA DA SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NAS AMOSTRAS MIM

A microdureza das amostras MIM também apresentaram valores originais na faixa de

300-320 HV_{0,3}. Após a realização dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento também foi evidenciado um aumento da microdureza nas amostras envelhecidas, tanto nas amostras solubilizadas em polímero de concentração 10% quanto em 25%, conforme mostrado na Figura 36.

Figura 36- Microdureza das amostras MIM solubilizadas e envelhecidas



Fonte: Autor

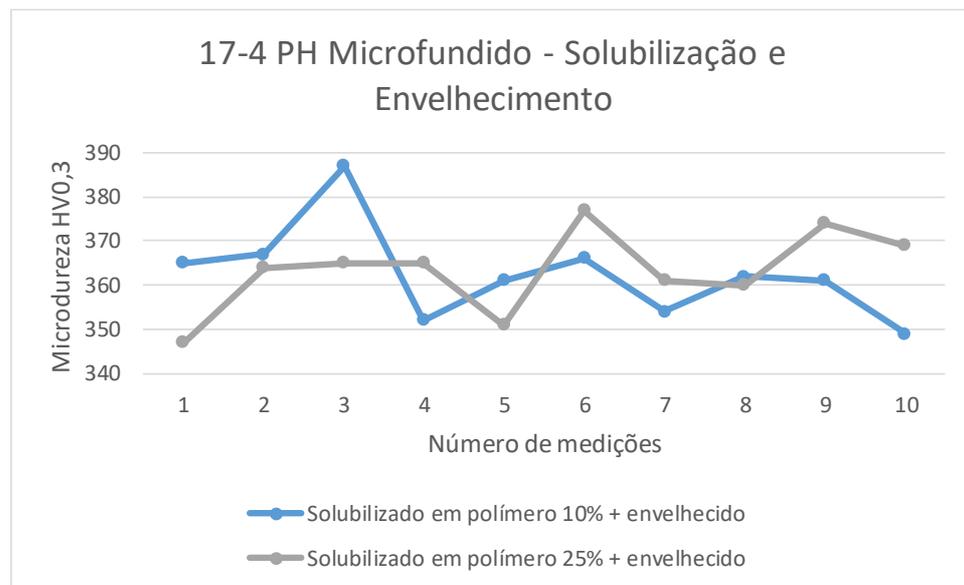
Ao analisar a imagem acima, percebe-se que ambas as amostras, tanto solubilizadas em polímero 10% quanto em polímero 25% apresentaram microdureza entre 415-420 Hv_{0,3}. Além disso, as amostras solubilizadas em polímero com concentração menor apresentaram maiores valores de microdureza, comportamento que corrobora com o estudo de Vieira et al., (2019), sendo explicado pela menor espessura de filme de vapor no contorno das amostras e consequentemente menor gradiente de temperaturas durante o resfriamento. Os vales de microdureza podem ser explicados pela possível presença de austenita retida ou inclusões de silício na microestrutura, presenciados neste tipo de aço por Chung e Tzeng (2019).

Por fim, as amostras fabricadas por MIM apresentam maiores valores de microdureza em comparação a outros processos devido ao menor teor de elementos residuais oriundos do processo de fabricação, resultante da qualidade e assertividade dos elementos e composição química dos pós utilizados, além de uma curva de envelhecimento diferenciada, conforme foi apresentado durante o estudo da arte desta técnica neste trabalho.

5.4.3 INFLUÊNCIA DA SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NAS AMOSTRAS MICROFUNDIDAS

As microdurezas originais mensuradas nas amostras microfundidas também foram na faixa de 300-320Hv0,3, semelhante as amostras laminadas e MIM, e também aumentaram após o processo de envelhecimento, conforme mostrado na Figura 37.

Figura 37- Microdureza das amostras microfundidas solubilizadas e envelhecidas



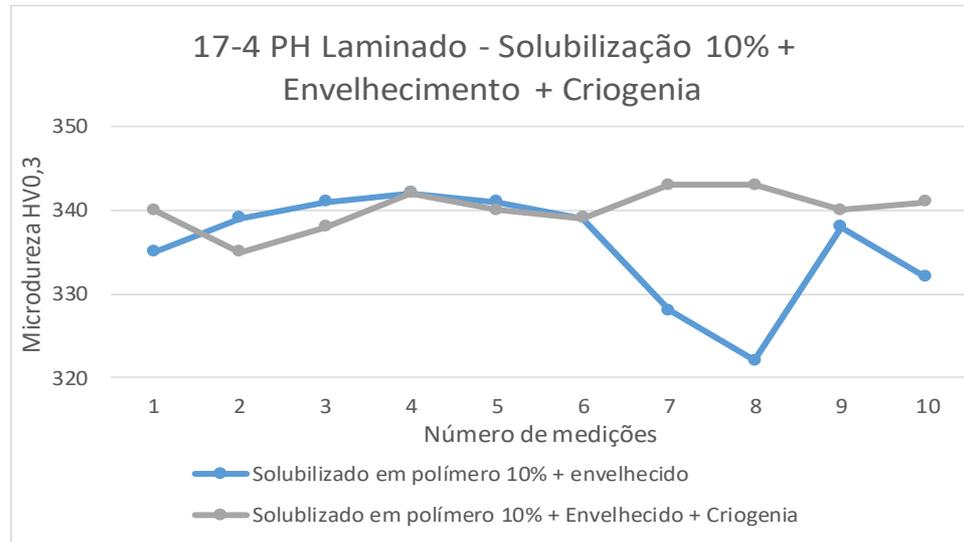
Fonte: Autor

Ao analisar a Figura 37, percebe-se o aumento das microdurezas tanto nas amostras solubilizadas em polímero com concentração 10% quanto em 25%, tendo atingido o pico em 377Hv0,3 em amostras solubilizadas em polímero com concentração 10%. Este comportamento corrobora com o comportamento obtido por Vieira et al.,(2019), e são relacionados também à menor espessura do filme de vapor em contato com a peça e o menor gradiente de temperaturas.

5.4.4 INFLUÊNCIA DA CRIOGENIA NAS AMOSTRAS LAMINADAS

O tratamento térmico de criogenia nas amostras de aço 17 4 PH laminadas solubilizadas em polímero 10% não resultaram em grandes variações na microdureza, conforme mostrado na Figura 38.

Figura 38- Influência da criogenia no aço 17-4 PH Laminado solubilizado em polímero com concentração de 10%.

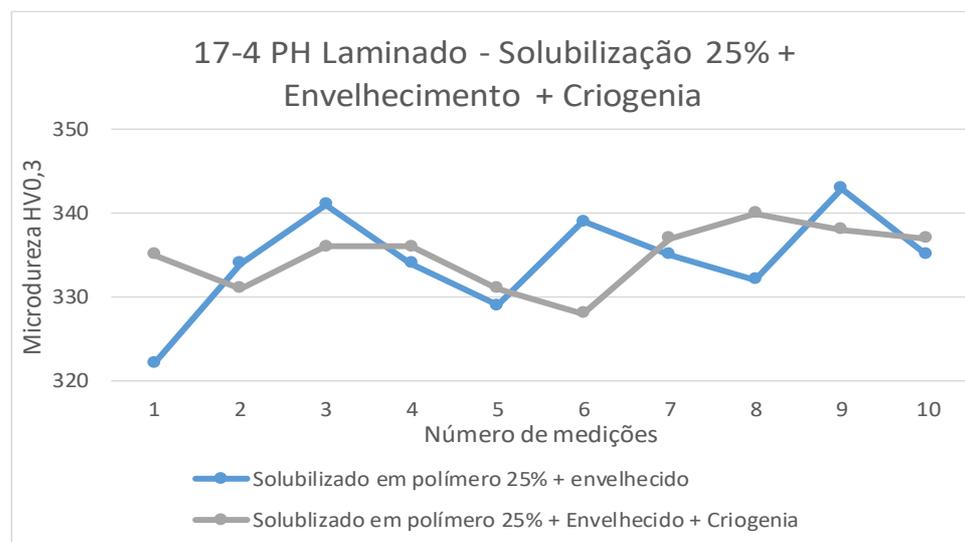


Fonte: Autor

Assim como nas amostras de aço laminados solubilizadas na mesma concentração de polímero, apesar do tratamento criogênico não apresentar aumento significativo na microdureza das amostras, percebe-se uma melhor distribuição e estabilidade de valores, novamente sendo justificado pela melhor distribuição e uniformidade dos precipitados de cobre após a criogenia.

O efeito da criogenia nas amostras do aço 17 4 PH laminado solubilizado em polímero 25% é mostrado na Figura 39.

Figura 39- Influência da criogenia no aço 17-4 PH Laminado solubilizado em polímero com concentração de 25%.



Fonte: Autor

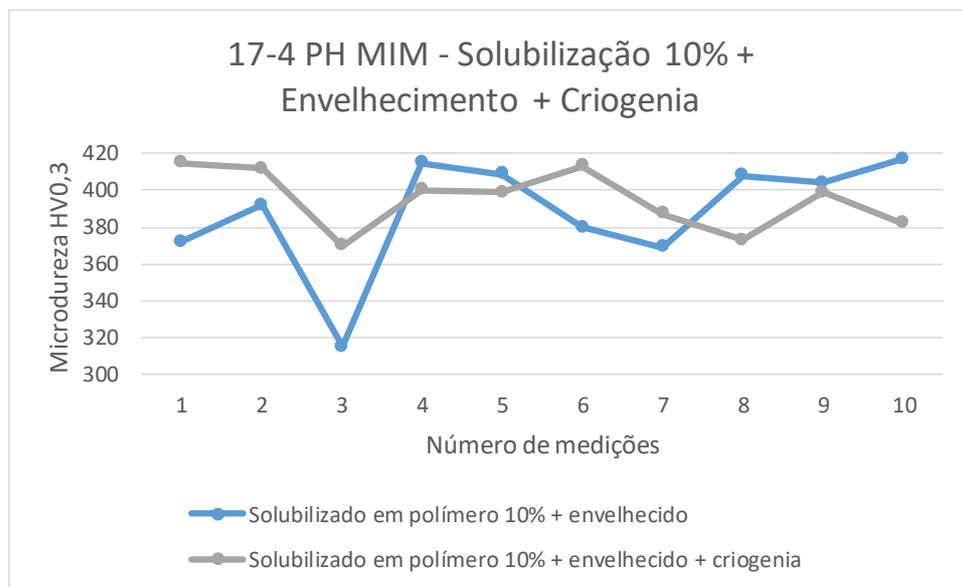
Os valores também não mostraram significativas alterações na microdureza do

material, mas novamente é possível presenciar a melhor distribuição dos valores de microdureza ao longo do material. O comportamento de ambas as amostras corrobora com os relatos de Slatter e Thornton, (2016).

5.4.5 INFLUÊNCIA DA CRIOGENIA NAS AMOSTRAS MIM

O processo de tratamento térmico de criogenia no aço 17 4 PH MIM solubilizado em polímero com concentração 10% apesar de não ocasionar nenhum aumento significativo em picos de microdureza, contribuiu para uma melhor estabilidade nos valores, conforme mostrado na Figura 40.

Figura 40- Influência da criogenia no aço 17-4 PH MIM solubilizado em polímero com concentração de 10%.



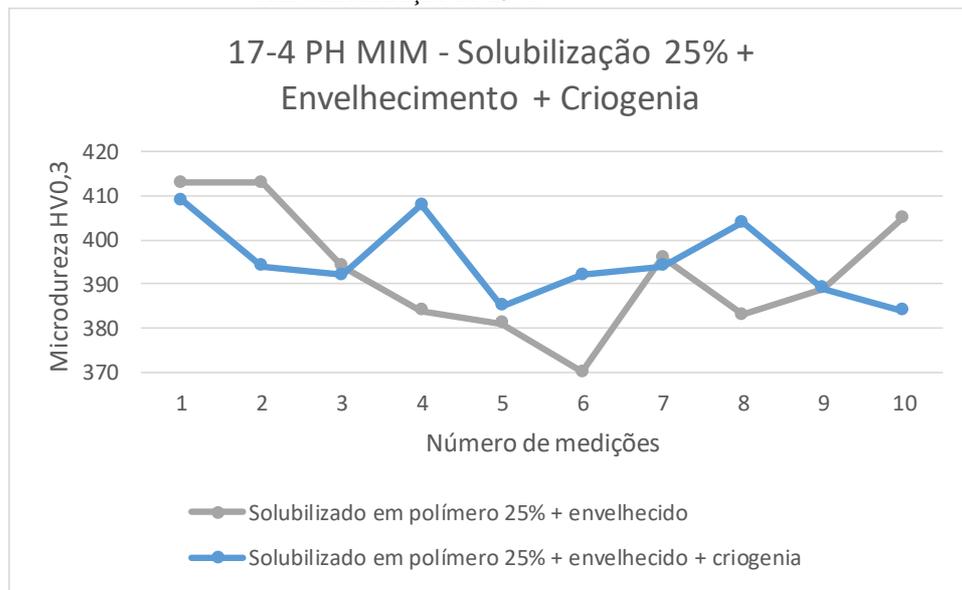
Fonte: Autor

Percebe-se através da Figura 40 que os picos de microdureza mantiveram-se próximos a 420HV_{0,3}, não tendo grande influência devido ao tratamento criogênico. Apesar disto, percebe-se uma melhor estabilização nas curvas de microdureza, tendo o maior vale com valor de microdureza de 370HV_{0,3}, o que pode ser explicado devido ao processo de criogenia permitir a expansão da austenita retida e conseqüente transformação em martensítica, aumentando sua dureza. A melhor estabilização dos valores de microdureza pode ser relacionada também à melhor distribuição, uniformidade e redução de tamanho ocasionado pela criogenia nos precipitados de cobre, entrando em conformidade com Slatter e Thornton, (2016). Não foram encontradas na literatura estudos correlacionando a concentração de polímero utilizado na

solubilização com o tratamento térmico de criogenia.

Para as amostras solubilizadas em polímero com concentração 25%, o comportamento da microdureza devido à criogenia é mostrado na Figura 41.

Figura 41- Influência da criogenia no aço 17-4 PH MIM solubilizado em polímero com concentração de 25%.



Fonte: Autor

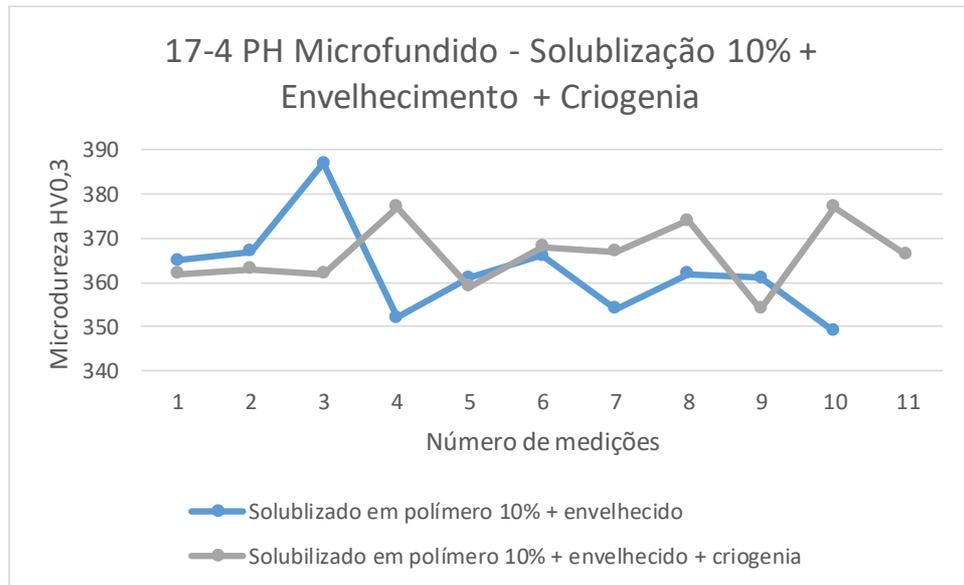
Ao analisar a Figura 41, é possível perceber que assim como nos aços laminados solubilizados em concentração 10%, que a criogenia não resultou em grandes valores em picos de microdureza, mas em uma melhor distribuição ao longo da amostra, o que pode ser explicado pela melhor distribuição, uniformidade e redução de tamanho dos precipitados de cobre, novamente em conformidade com Slatter e Thornton, (2016). Não foram encontradas na literatura estudos correlacionando a concentração de polímero utilizado na solubilização com o tratamento térmico de criogenia.

5.4.6 INFLUÊNCIA DA CRIOGENIA NAS AMOSTRAS MICROFUNDIDAS

A influência da criogenia na microdureza das amostras microfundidas solubilizadas em concentração de polímero 10% é mostrada na Figura 42.

Figura 42- Influência da criogenia no aço 17-4 PH microfundido solubilizado em polímero

com concentração de 10%.

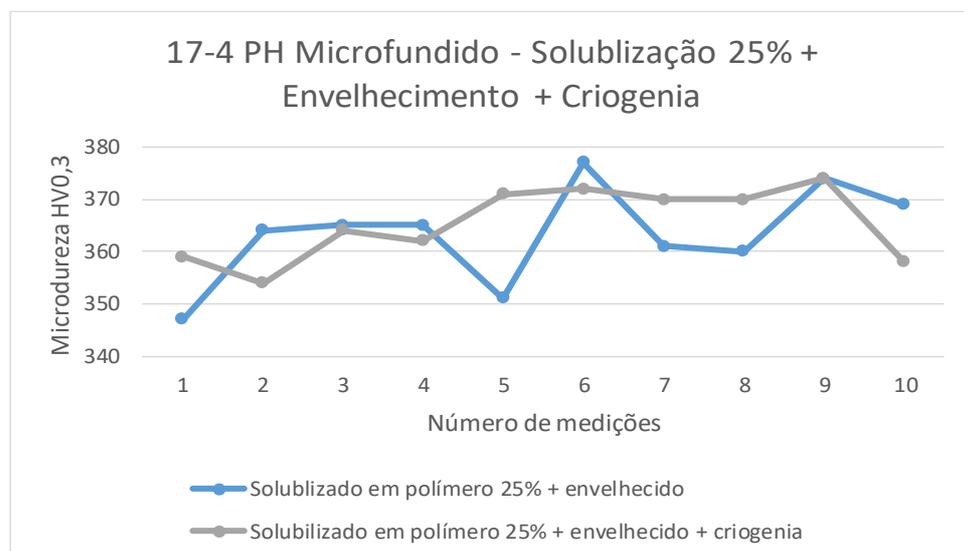


Fonte: Autor

Conforme é observado na Figura 42, não houve significativo aumento, mas há uma tendência a uma melhor distribuição de microdureza, conforme ocorreu nas amostras fabricadas por outros métodos de produção, porém mesmo após a criogenia, as amostras de aço microfundido foram as que mais apresentaram picos e vales recorrentes, o que pode ser explicado pelo maior número de anisotropias presentes oriundo deste processo de fabricação.

Já em nas amostras solubilizadas em polímero 25% é possível perceber uma melhora na distribuição, conforme mostrado na Figura 43.

Figura 43- Influência da criogenia no aço 17-4 PH microfundido solubilizado em polímero com concentração de 25%.



Fonte: Autor

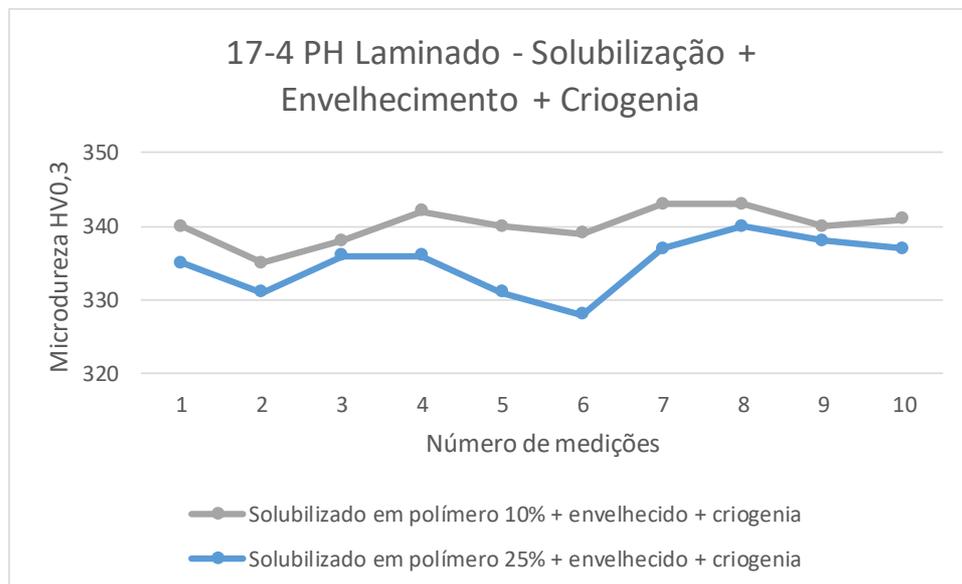
Assim como nas outras amostras, a melhor distribuição pode ser justificada pela melhor distribuição, uniformidade e redução de tamanho dos precipitados de cobre. novamente em conformidade com Slatter e Thornton, (2016). Não foram encontradas na literatura estudos correlacionando a concentração de polímero utilizado na solubilização com o tratamento térmico de criogenia e este processo de fabricação.

5.4.7 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE POLÍMERO E CRIOGENIA NA MICRODUREZA

Com o objetivo de verificar a influência da concentração de polímero utilizado na solubilização sobre a criogenia, o comportamento das amostras solubilizadas em concentrações diferentes frente à criogenia foi avaliado.

A Figura 44 mostra o comportamento das amostras laminadas referente à concentração de polímero e criogenia.

Figura 44- Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras laminadas



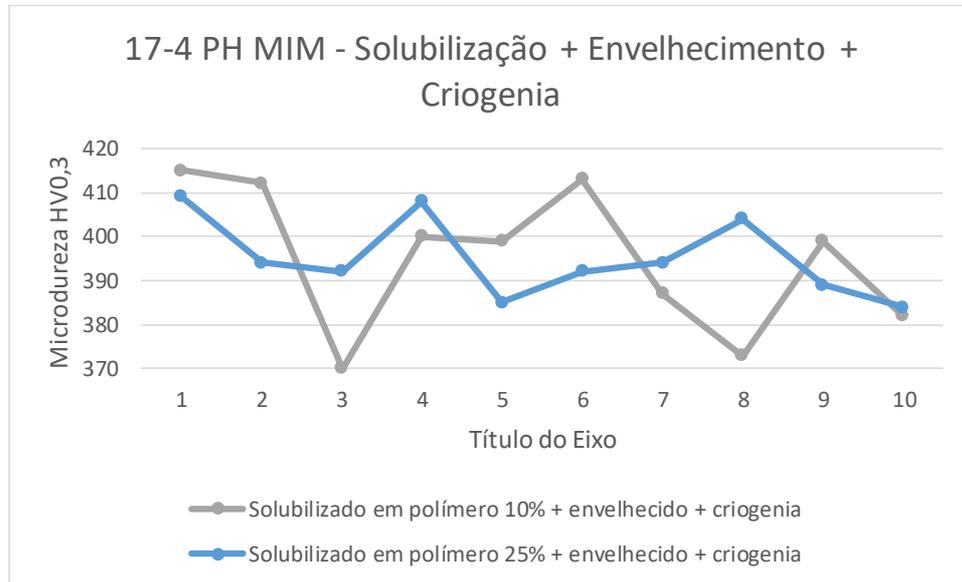
Fonte: Autor

Ao analisar a Figura 44 percebe-se o comportamento de maior microdureza em amostras que foram solubilizadas em 10%, comportamento que vai de encontro com o estudo de Vieira et al., (2019), não tendo a criogenia afetado este comportamento. Não foram encontrados estudos sobre esta correlação na literatura.

Na Figura 45 é mostrado o comportamento das amostras MIM referente a

concentração de polímero e criogenia.

Figura 45- Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras MIM

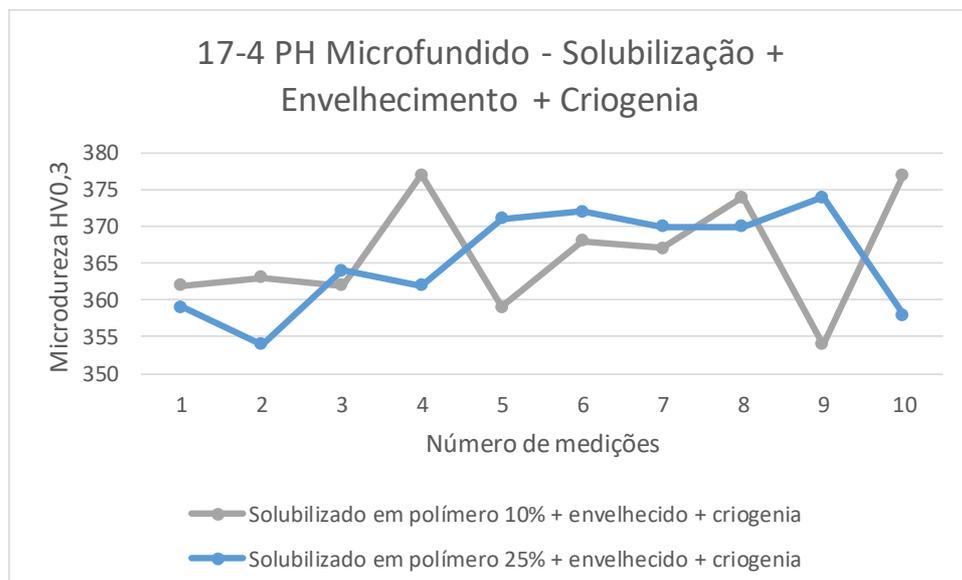


Fonte: Autor

Ao analisar a Figura 45 ambas as amostras apresentaram similaridade no perfil de microdureza, não tendo a concentração de polímero influência no tratamento térmico de criogenia. Não foram encontrados estudos sobre esta correlação na literatura.

Por fim, na Figura 46 é mostrado o comportamento das amostras microfundidas em relação à concentração de polímero e a criogenia.

Figura 46 - Influência da concentração de polímero na criogenia das amostras Microfundidas



Fonte: Autor

Nestas condições, tanto as amostras em polímero 10% quanto 25% apresentaram similaridade nos valores de microdureza, não tendo a concentração de polímero influência no tratamento térmico de criogenia. Não foram encontrados estudos sobre esta correlação na literatura.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões conclui-se que:

- As composições químicas das amostras obtidas pelos diferentes processos de fabricação não apresentaram variações significativas que pudessem ocasionar efeitos deletérios na etapa de solubilização, com isto, os distintos processos de fabricação investigados não apresentaram divergência significativa na composição química do aço.
- As amostras laminadas não apresentaram porosidade e mantiveram microestrutura homogênea.
- As amostras fabricadas por MIM, apresentaram porosidade considerável, mas microestrutura homogênea.
- As amostras microfundidas apresentaram segregações, microestrutura dendrítica e consideravelmente maior volume de anisotropias.
- Detectou-se variações significativas relativas ao nível de porosidade e comportamento microestrutural dos diferentes processos de fabricação.
- A solubilização em diferentes concentrações de solução polimérica não ocasionou alterações microestruturais e nem alterações significativas na microdureza em nenhum dos métodos de fabricação utilizados.
- Com a técnica de DRX verificou-se que os picos apresentaram sobreposição após a solubilização, pela formação de Martensita Tetragonal de Corpo Centrado.
- As microdurezas das amostras não foram significativamente influenciadas pelo resfriamento criogênico.
- Através da técnica de DRX foi verificado que a aplicação dos tratamentos criogênicos ocasionou redução dos picos referentes a austenita nas amostras laminadas e MIM. Para as amostras microfundidas, o tratamento de criogenia não apresentou efeito na mitigação da fase austenítica.

6 SUGESTÕES DE PRÓXIMOS TRABALHOS

- Estudo comparativo da aplicação de tratamentos criogênicos em maiores tempos de exposição.
- Estudo comparativo entre a solubilização ao ar, água, óleo e polímeros em aços Inoxidáveis PH;
- Verificação da resistência à corrosão das amostras, por métodos potenciométricos;
- Determinação do nível de porosidade dos aços MIM e seu efeito na resistência a corrosão.

7 REFERÊNCIAS

- ADOMAKO, N. K.; KIM, J.O.; LEE, S. H.; NOH, K.; KIM, J. H. Dissimilar welding between Ti-6Al-4V and 17-4PH stainless steel using a vanadium interlayer. **Materials Science and Engineering A**, v. 732, p. 378–397, 2018.
- CANALE, L.; TOTTEN, G. E.; CANALE, A. C. Lauralice de Campos Franceschini Canale. v. 2, n. 2, p. 209–214, 2003.
- CHUNG, C. Y.; TZENG, Y. C. Effects of aging treatment on the precipitation behavior of ϵ -Cu phase and mechanical properties of metal injection molding 17-4PH stainless steel. **Materials Letters**, 2019.
- DENG, D.; CHEN, R.; SUN, Q.; LI, X. Microstructural study of 17-4PH stainless steel after plasma-transferred arc welding. **Materials**, v. 8, n. 2, p. 424–434, 2015.
- ENGSTRÖM, S. UFRGS Metal Injection Molding: a review of the MIM process and its optimization. **Degree Thesis**, p. 7–68, 2017.
- GUIRALDENQ, P.; HARDOUIN, O. The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel. **Metallurgical Research and Technology**, v. 114, n. 6, p. 1–9, 2017.
- HAUSNEROVA, B.; MUKUND, B. N.; SANETRNİK, D. Rheological properties of gas and water atomized 17-4PH stainless steel MIM feedstocks: Effect of powder shape and size. **Powder Technology**, v. 312, p. 152–158, 2017.
- KARACA, B.; GUN, T.; DAYANÇ, A.; KUMRUOĞLU, L.C. Property improvement of subzero/cryogenic heat treated camshafts made of 8620H, 16MnCr5 and 100Cr6 steels. **Acta Physica Polonica A**, v. 135, n. 4, p. 800–803, 2019.
- LIU, G.; HUANG, C.; ZOU, B.; WANG, X.; LIU, Z. Surface integrity and fatigue performance of 17-4PH stainless steel after cutting operations. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 182–189, 2016.
- MARTIN, J.W. Precipitation Hardening. **Butterworth Heinemann**, 2^aed., 1998.
- MUKUND, B.; HAUSNEROVA B.; SHIVASHANKAR T.; Development of 17-4PH stainless steel bimodal powder Injection molding feedstock with the help of interparticle spacing/lubricating liquid concept. **Powder Technology**, v. 283, 2015.
- NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI, T. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 34, 1999.
- RAFI, H. K.; PAL, N.; STARR, T.L.; STUCKER, B.E.; Microstructure and Mechanical Behavior of 17-4 Precipitation Hardenable Steel Processed by Selective Laser Melting. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 12, p. 4421–4428, 2014.
- RASHID, R.; MASSOD, S.H.; RUAN, D.; PALANISAMY, S.; RAHAMN RASHID, R.A.; BRANDT, M.; Effect of scan strategy on density and metallurgical properties of 17-4PH parts printed by Selective Laser Melting (SLM). **Journal of Materials Processing**

Technology, v. 249, p. 502–511, 2017.

RIZA, S. H.; ASHOK, A.M.; MASOOD, S.H.; SBARSKI, I.; Sub-zero temperature effect on impact properties of 17-4PH stainless steel processed by selective laser melting. **Solid State Phenomena**, v. 266 SSP, p. 3–7, 2017.

SCHÖNBAUER, B. M.; YANASE, K.; ENDO, M. VHCF properties and fatigue limit prediction of precipitation hardened 17-4PH stainless steel. **International Journal of Fatigue**, v. 88, p. 205–216, 2016.

SCHÖNBAUER, B. M.; YANASE, K.; ENDO, M. The influence of various types of small defects on the fatigue limit of precipitation-hardened 17-4PH stainless steel. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 87, p. 35–49, 2017a.

SCHÖNBAUER, B. M.; YANASE, K.; ENDO, M. Influences of small defects on torsional fatigue limit of 17-4PH stainless steel. **International Journal of Fatigue**, v. 100, p. 540–548, 2017b.

SHI, J.; CHENG, Z.; GELIN, J.C.; BARRIERE, T.; LIU, B.; Sintering of 17-4PH stainless steel powder assisted by microwave and the gradient of mechanical properties in the sintered body. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 91, n. 5–8, p. 2895–2906, 2017.

SLATTER, T.; THORNTON, R. Cryogenic Treatment of Engineering Materials. **Elsevier Ltd.**, 2016. v. 2–3

SLUNDER, J. C.; HOENIE, A. F.; HALL, A. M. Thermal and mechanical treatment for precipitation-hardening stainless steels. v. 651, n. 18, 1967.

SMALLMANN, R. E.; BISHOP, R. J. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. **Butterworth Heinemann**, 6^a ed., 1999.

SOBOTOVA, J.; JURCI, P.; DLOUHY, I. The effect of subzero treatment on microstructure, fracture toughness, and wear resistance of Vanadis 6 tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 652, p. 192–204, 2016.

SONAR T.; LOMTE, S.; GOGTE, C.; Cryogenic Treatment of Metal – A Review; **Materials Today: Proceedings**; 2018.

STOUDT, M. R.; RICKER, R. E.; LASS, E. A.; LEVINE, L. E.; Influence of Postbuild Microstructure on the Electrochemical Behavior of Additively Manufactured 17-4 PH Stainless Steel. **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 69, n. 3, p. 506–515, 2017.

TIAN, J.; WANG, W.; YAN, W.; JIANG, Z.; SHAN, Y.; YANG, K.; Microstructure characteristics of segregation zone in 17-4PH stainless steel piston rod. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, n. 7, p. 718–723, 2017.

TODD, I.; SIDAMBE, A. T. Developments in metal injection moulding (MIM). **Woodhead Publishing Limited**. 2013.

TORRALBA, J. M. Metal injection molding (MIM) of stainless steel. **Handbook of Metal Injection Molding**, n. Mim, p. 393–414, 2012.

VIEIRA, E. R.; BIEHL, L. V.; MEDEIROS, J. L. B.; SILVA, A. B.; SILVA, M. S.; Effects of the variation of the concentration of aqueous polymer solution based on PVP in the quenching of AISI 4140 steel. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

VUNNAM, S.; SABOO, A.; SUDBRACK, C.; STARR, T. L.; Effect of powder chemical composition on the as-built microstructure of 17-4 PH stainless steel processed by selective laser melting. **Additive Manufacturing**, v. 30, n. September, p. 100876, 2019.

WU, M.; ZAO, Z.; WANG, Z.; WANG, C.; LIANG, P.; Corrosion behavior of 17–4 PH stainless steel in simulated marine environment. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 3, p. 461–469, 2019.

WU, M.; HUANG, Z.; TSENG, C.; HWANG, K.; Microstructures, mechanical properties, and fracture behaviors of metal-injection molded 17-4PH stainless steel. **Metals and Materials International**, v. 21, n. 3, p. 531–537, 2015.

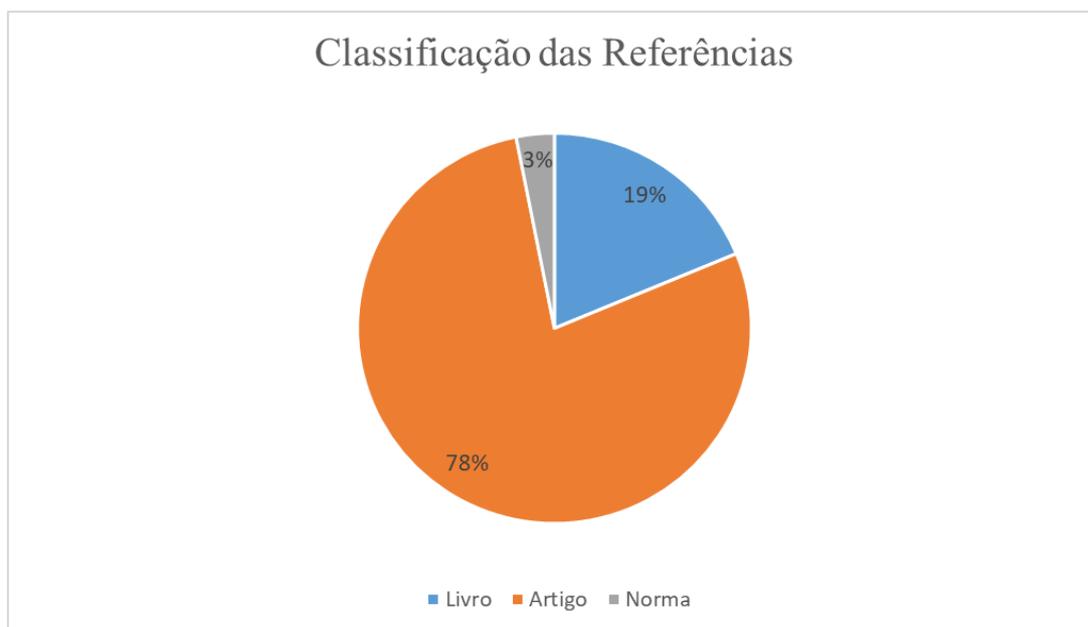
YELI, G.; AUGER, M.; WILFORD, K.; SMITH, G. D. W.; BAGOT, P. A. J.; MOODY, M. P.; Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel: Microstructural characterisation and mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 125, p. 38–49, 2017.

ZHANG, Q., HU, Z.; SU, W.; ZHOU, H.; LIU, C.; YANG, Y.; QI, X.; Microstructure and surface properties of 17-4PH stainless steel by ultrasonic surface rolling technology. **Surface and Coatings Technology**, 2017.

8 CLASSIFICAÇÃO DAS REFERÊNCIA

Para a escrita dessa dissertação utilizou as seguintes referências indicadas na figura 47.

Figura 47- Classificação das Referências



Fonte: Autor

Os artigos utilizados foram qualificados de acordo com o seu percentual determinado pela Scopus. A regra utilizada para determinar a classificação de cada artigo é apresentada na Tabela 3.

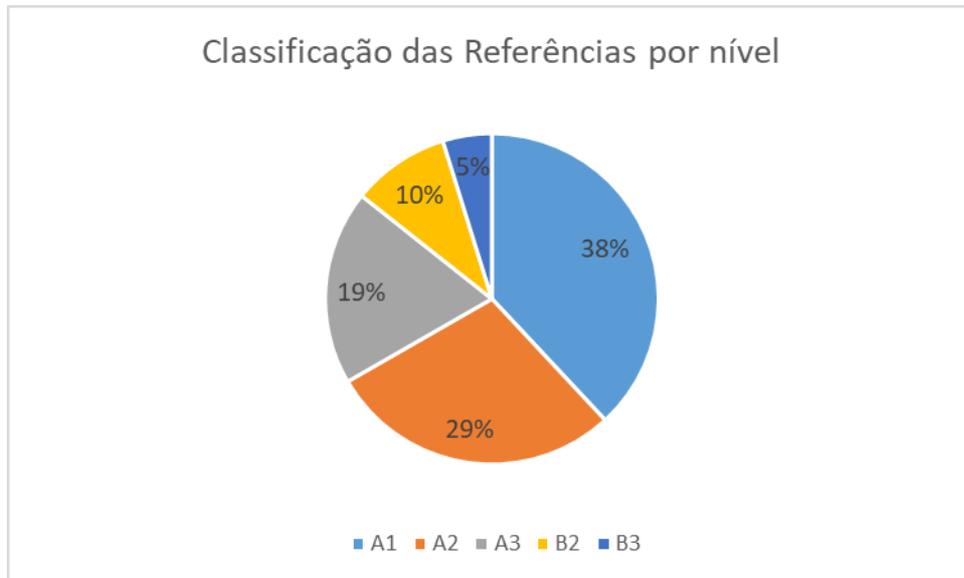
Tabela 3 - Classificação dos artigos segundo percentual *Scopus*

A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
100 - 87,5	87,5 - 75	75 - 62,5	62,5 - 50	50 - 37,5	37,5 - 25	25 - 12,5	12,5 - 0

Fonte: Autor

Com isto, o percentual de artigos é representado na Figura 48.

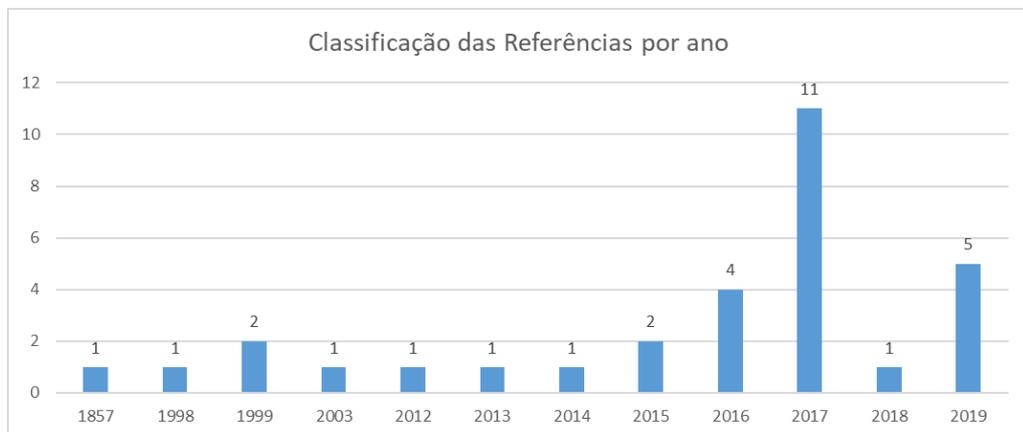
Figura 48 – Classificação das Referências por nível



Fonte: Autor

Os referenciais utilizados foram também foram classificados de acordo com o ano de publicação conforme apresenta a Figura 49.

Figura 49- Classificação das Referências por ano



Fonte: Autor