

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Desenvolvimento e Análise da Influência da Oxinitrocarbonetação e Acabamento Intermediário nas Propriedades Metalúrgicas e Mecânicas de Aços Inoxidáveis MIM**

**Jorge Luis Braz Medeiros**

Tese para a Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Desenvolvimento e Análise da Influência da Oxinitrocarbonetação e Acabamento Intermediário nas Propriedades Metalúrgicas e Mecânicas de Aços Inoxidáveis MIM**

Jorge Luis Braz Medeiros

Engenheiro Metalúrgico

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2015

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação

Orientador: Professor Dr. Afonso Reguly – UFRGS – RS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker – UFRGS - RS

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos – IFRS

Prof. Dr. Toni Roger Lima – FAURGS - RS

Prof. Dr. Carlos Peres Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Todos os direitos reservados. É proibido a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, do autor ou do orientador.

Jorge Luis Braz Medeiros possui graduação em engenharia metalúrgica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul e mestrado em ciência e tecnologia dos materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade federal do Rio Grande do Sul.

#### **Ficha Catalográfica**

Medeiros, Jorge Luis Braz

Desenvolvimento e Análise da Influência da Oxinitrocarbonetação e Acabamento Intermediário nas Propriedades Metalúrgicas e Mecânicas de Aços Inoxidáveis MIM / Jorge Luis Braz Medeiros – 2015.

Orientador: Afonso Reguly

Tese de Doutorado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS – BR.

1. Oxinitrocarbonetação; 2. MIM; 3. Tratamento termoquímico. 4. Microdureza; 5. Corrosão. 6. Difração de raios – X; 7. Tensões Residuais. I. Reguly, Afonso.

Esta tese é dedicada às minhas filhas Alane  
e Luciane, que representam o principal motivo pela  
busca do aperfeiçoamento.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Afonso Reguly, pela orientação, confiança e ensinamentos.

Ao prof. Dr. Telmo Strohaecker por todas as oportunidades, apoio e confiança.

Aos engenheiros e amigos Jorge Py Velloso e Arloí M. Cardoso, pelo incentivo, apoio e exemplo.

Aos Engenheiros e amigos Octávio M. Teichmann, Marcelo S. Cóser e Francisco S. Netto pelo grande apoio e amizade.

Ao amigo Prof. Dr. Carlos Martins pelo apoio, ensinamentos, amizade e consideração.

Ao Dr. Luciano Biehl, pela amizade, apoio e incentivo.

A todos os colegas do Lamef e Forjas Taurus, a quem respeito muito!

Ao amigo Laerte Baggio pela dedicação. Aos amigos Pablo, Juliano, Luis, Joao e Altamir.

Aos Doutores Tiago Falcatte e Rafael Nunes pela grande disposição em ajudar.

Aos meus pais, irmãos, esposa e filhas por todo o incentivo.

*“Para conhecermos os amigos é necessário  
passar pelo sucesso e pela desgraça.*

*No sucesso, verificamos a quantidade.*

*Na desgraça a qualidade”.*

*Confúcio*

## RESUMO

O desenvolvimento de componentes com geometrias complexas e funcionalidade superficial representa um grande desafio científico atual. O processo Metal Injection Molding (MIM) tem representado, nos últimos anos, uma grande alternativa para a produção de aços com estas características e elevada produtividade. Existe uma crescente demanda referente ao estudo e utilização de aços inoxidáveis MIM e a melhora de suas propriedades mecânicas e metalúrgicas superficiais. Com a aplicação de engenharia de superfície é possível obter aumento da microdureza superficial, da resistência ao desgaste, da vida em fadiga e da resistência à corrosão. Uma das características emblemáticas dos aços MIM é seu maior volume de porosidade, quando comparado aos aços obtidos pelos processos convencionais. Destaca-se que o volume de porosidade pode ter efeito negativo em relação à resistência mecânica e à corrosão nestes aços. O volume de porosidade também colabora para que componentes produzidos por este processo sejam fortemente influenciados, por efeitos de erosão de bordas, e dificuldade de difusão uniforme, em regiões com furação, inibindo a homogeneização das camadas de compostos e difusão. Neste trabalho objetivou-se desenvolver as ligas em aços inoxidáveis a partir de pós metálicos aglutinados com polímeros e pesquisar as propriedades metalúrgicas e mecânicas superficiais, obtidas a partir da aplicação de tratamento termoquímico de Oxinitrocarbonetação (QPQ), nos aços inoxidáveis MIM AISI 316L e 17-4 PH e o efeito do acabamento intermediário jateado na resistência a corrosão, que representa modificação deste processo. Os ciclos de difusão utilizados foram referendados a partir de tempos de 30, 60 e 120 minutos utilizando-se temperatura de nitrocarbonetação 570°C e de oxidação 380°C. As avaliações das propriedades das amostras oxinitrocarbonetadas foram realizadas em ensaios de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers, polarização potenciodinâmica anódica, difração de raios - X (para determinação das fases na camada de compostos) e difração de raios - X (para determinação de tensões residuais). Os resultados obtidos demonstraram efetivo aumento da microdureza superficial, formação de camada de compostos monofásica, melhora da resistência a corrosão e tensões residuais compressivas na superfície dos aços AISI 316 L e 17 4 PH MIM.

**Palavras-chave:** Aços Inoxidáveis MIM. Oxinitrocarbonetação. Porosidade. Propriedades.



## ABSTRACT

The development of components with complex geometries and surface functionality is a current scientific challenge. There is an increasing demand related to the study and use of stainless steel Metal Injection Molding (MIM) and the improvement of their surface mechanical and metallurgical properties. With the application surface engineering it is possible to obtain increased surface hardness, wear resistance, fatigue life and corrosion resistance. One of the iconic features of MIM steels is its largest volume of porosity, when compared to conventional steels. It is noteworthy that the volume of porosity may have a negative effect on the mechanical and corrosion resistance. The volume porosity also contributes to components produced by this process are strongly influenced by edge effects of erosion and uniform diffusion regions difficulty with drilling, inhibiting the mixing of compounds and diffusion layers. Other research has shown that high volumes of porosity may be associated with the presence of corrosive pitting progressively accentuate the deterioration of these materials. In this work we were researched surface metallurgical and mechanical properties of the thermochemical treatment application Oxinitrocarburizing- QPQ in stainless steel AISI 316L ME and 17 4 PH and the effect of the intermediate blasted finish on the corrosion resistance. Assessments of properties of the samples Oxinitrocarburizing by QPQ process were carried out in optical microscopy tests, scanning electron microscopy, Vickers hardness, anodic potentiodynamic polarization, diffraction X - ray (determination of the phases in the compound layer), and - ray diffraction x (residual stresses).The results demonstrated effective increase of the surface hardness, forming a single phase compound layer improves the corrosion resistance and compressive residual stresses on the surface of steels AISI 316 L and 17 4 PH MIM.

**Key Words:** Stainless Steels. Oxinitrocarburizing, QPQ.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes MIM com diferentes geometrias e dimensões .....	22
Figura 2 - Efeito da adição de diferentes elementos químicos no limite de resistência dos aos inoxidáveis.....	26
Figura 3 - Diagrama de Shaeffer-Delong, correlacionando Cr e Ni equivalente com os diferentes tipos de aços inoxidáveis.....	27
Figura 4 - Faixa de austenita na temperatura ambiente em aço inoxidável austenítico com 18% Cr (LULA – 1986).....	28
Figura 5 - Efeito dos diferentes teores de Ni na formação da austenita, em diferentes temperaturas (LULA – 1986, OCHOA-2012).....	29
Figura 6 - É apresentado esquematicamente à formação de “anéis” ao redor de precipitados.....	30
Figura 7 - Porosidade com diferentes dimensões e geometrias em amostra de aço 17 4 PH. Ataque reativo de Vilela .....	33
Figura 8 - Etapas de atomização de aços (KELLING).....	35
Figura 9 - Pó com textura irregular. Imagem em MEV (KRELLING).....	35
Figura 10 - Relação da densidade com diferentes propriedades mecânicas em diversos materiais e meios de fabricação.....	37
Figura 11 - Pós de aço inoxidável atomizado em água, observado em M.E.V.....	39
Figura 12 - Feedstock de aço AISI 316 L típico do processo MIM observado em MEV.....	39
Figura 13 - Material injetado (a), pré-sinterizado (c) e sinterizado (c), (BASF, 2012).....	40
Figura 14 - Variações nas dimensões e densidade relativa de simulação de amostras de aço inoxidável MIM com utilização de software de elementos finitos (FANG, 2015).....	41
Figura 15 – Desenho esquemático da remoção de polímero com vapor de gás de aço Nítrico (BASF, 2012).....	42
Figura 16 – Evolução da remoção de polímero com efeito do tempo (BASF, 2012).....	43
Figura 17 - Evolução dimensional de componente injetado até o produto metálico.....	44
Figura 18 - Ciclo de sinterização de aço inoxidável austenítico MIM.....	45

Figura 19 - Obtenção de matéria prima, injeção, pré sinterização e sinterização (BASF, 2012).....	46
Figura 20 - Forno contínuo, incluindo pré sinterização e sinterização (BASF, 2012)....	46
Figura 21 - Corpos de válvulas oxinitrocarbonetados (QPQ) em corpos de válvulas.....	48
Figura 22 - Diagrama de Lehrer, associando potencial de nitretação e fases existentes...	52
Figura 23 - Saliências em aços inoxidáveis com morfologia esférica (a) e pontos agudos em (b). Imagens obtidas em MEV.....	54
Figura 24 - Deteriorização do substrato (a) e (b) e superficial (c) e de componente após superaquecimento.....	55
Figura 25 - Interações que podem ocorrer pelo bombardeamento iônico na superfície das amostras nitretadas à plasma (ASM HANDBOOK, 1994).....	55
Figura 26 - Comparativo entre processo de deposição e oxinitrocarbonetação (QPQ), referente à resistência a corrosão (HEF, 2010).....	57
Figura 27 - Regiões formadas nos tratamentos termoquímicos de difusão de nitrogênio..	58
Figura 28 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, com as regiões passiva e transpassiva anódica e catódica.....	60
Figura 29 – Efeitos de contorno na formação de tensões residuais.....	62
Figura 30 – Fluxograma de materiais e ensaios utilizados no trabalho.....	64
Figura 31 – Misturador para a obtenção da massa metal-polímero.....	65
Figura 32 – Injetora Arbor com sistema de injeção à vácuo.....	66
Figura 33 – Espectrômetro de emissão óptica (a) e carbono sensor (b), para a determinação da composição química dos aços.....	67
Figura 34 - Forno à vácuo marca TAV, com pressão de resfriamento com nitrogênio de até 12 atmosferas.....	68
Figura 35 - Identificação dos dois sentidos, longitudinal (a) e transversal (b) da realização dos ensaios em 3 pontos para determinação das tensões residuais, com a técnica de DRX.....	72
Figura 36 - Microestrutura do aço AISI 316L, contornos de grão austeníticos e porosidades. Ataque reativo de Villela .....	74
Figura 37 - Microestrutura do aço 17 4 PH. Ataque reativo de Villela.....	74
Figura 38 - Análise de imagens de amostra de aço AISI 316 L.....	75

Figura 39 - Nível de porosidade do aço 17 4 PH.....	75
Figura 40 – Observa-se substrato, camada de compostos e porosidade. Ataque reativo de amostra tratada por 30 minutos. Ataque reativo de Villela.....	77
Figura 41 – Observa-se substrato, camada de compostos e porosidade amostra trattada durante 60 minutos. Ataque reativo de Villela.....	77
Figura 42 – Visualiza-se substrato, camada de compostos e porosidade Amostra Tratada durante 120 minutos. Ataque reativo de Villela.....	78
Figura 43 - Visualiza-se substrato, camada de compostos e porosidade Amostra tratada durante 30 minutos. Ataque reativo de Villela.....	79
Figura 44 - Visualiza-se substrato, camada de compostos e porosidade Amostra tratada durante 60 minutos. Ataque reativo de Villela.....	79
Figura 45 - Visualiza-se substrato, camada de compostos e porosidade Amostra tratada durante 120 minutos. Ataque reativo de Villela.....	80
Figura 46 - Visualiza-se acabamento superficial da camada de compostos polida.....	80
Figura 47 - Imagem de MEV da camada de compostos na condição jateada.....	81
Figura 48 - Comparação entre as microdurezas médias superficiais dos aços AISI 316 L e 17 4 PH, em HV <sub>0,05</sub> .....	83
Figura 49 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço AISI 316 L MIM, com difusão por 30 minutos.....	83
Figura 50 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço AISI 316 L MIM, com difusão por 60 minutos.....	84
Figura 51 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 316 L MIM, com difusão por 120 minutos.....	84
Figura 52 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 30 minutos.....	85
Figura 53 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 60 minutos.....	85
Figura 54 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 120 minutos.....	86
Figura 55 - Fases encontradas em análise de difração de raios – X nas amostras AISI316 L MIM oxinitrocarbonetada, com jateamento intermediário (ângulo 2 Theta, graus x intensidade cps). Amostra oxinitrocarbonetada por 120 minutos, com jateamento intermediário.....	87

Figura 56 - Fases encontradas em análise de difração de raios – X nas amostras 17 4 PH MIM oxinitrocarbonetada, com jateamento intermediário (ângulo 2 Theta, graus X intensidade, cps). Amostra oxinitrocarbonetada por 120 minutos, com jateamento intermediário.....	88
Figura 57 - Curvas de Polarização aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	89
Figura 58 - Curva de polarização do aço 17 4 PH.....	90
Figura 59 - Avaliação da repetibilidade aço 17 4 PH.....	90
Figura 60 - Comparativo $E_{corr}$ e $I_{corr}$ , no aço inoxidável 17 4 PH.....	91
Figura 61 – Comparativo da polarização entre os aços AISI 316 L e 17 4 PH.....	91
Figura 62- Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM AISI 316 L oxinitrocarbonetada por 30 minutos.....	92
Figura 63 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM AISI 316 L, oxinitrocarbonetada por 60 minutos.....	93
Figura 64 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM AISI 316 L, oxinitrocarbonetada por 120 minutos .....	93
Figura 65 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM 17 4 PH, oxinitrocarbonetada por 30 minutos.....	94
Figura 66 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM 17 4 PH oxinitrocarbonetada por 60 minutos.....	94
Figura 67 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM 17 4 PH oxinitrocarbonetada por 120 minutos.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnica de obtenção de pós metálicos e suas propriedades.....	37
Tabela 2 - Processos de fabricação e comportamento de tensões geradas.....	62
Tabela 3 - Ciclos aplicados para a produção das amostras de aço inoxidáveis.....	66
Tabela 4 - Rugosidade do substrato e após jateamento com microesfera de vidro.....	69
Tabela 5 - Composição química dos aços inoxidáveis obtidos no processo M.I.M.....	73
Tabela 6 - Volume de porosidade da amostra AISI 316 L.....	76
Tabela 7 - Volume de porosidade do aço 17 4 PH.....	76
Tabela 8 - Rugosidade média do material padrão e das amostras oxinitrocarbonetadas, com jateamento intermediário.....	76
Tabela 9 - Espessuras da camada de compostas verificada por microscopia.....	78
Tabela 10 - Valores de microdureza superficial, obtidas nas amostras de aço AISI 316 L MIM, com diferentes tempos de difusão. Microdurômetro automático, marca Qness, modelo Q10 A. Resolução 0,5µm.....	81
Tabela 11 - Valores, de microdureza superficial, obtidas nas amostras de aço 17 4 PH MIM, com diferentes tempos de difusão. Microdurômetro automático, marca Qness, modelo Q10 A. Resolução 0,5µm.....	82
Tabela 12 - Resumo dos resultados encontrados para nos aços AISI 316 L e 17 4 PH, oxinitrocarbonetados nos tempos 30,60 e 120 minutos (A, B e C).....	95
Tabela 13 - Resumo dos valores das tensões residuais, espessura da camada e microdureza superficial máximos encontrados para nos aços 316 L e 17 4 PH, oxinitrocarbonetados nos tempos 30,60 e 120 minutos (A, B e C).....	96

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Densidade MIM .....	33
Equação 2 - Lei de Fick .....	50
Equação 3 - Expressão de Arrhenius .....	50
Equação 4 - Etapa I da dissociação da amônia .....	51
Equação 5 - Etapa II da dissociação da amônia .....	51
Equação 6 - Etapa III da dissociação da amônia .....	51
Equação 7 - Etapa final da dissociação da amônia .....	51
Equação 8 - Potencial de Nitrogênio .....	56
Equação 9 - Origem do Carbono no processo Oxinitrocarbonetação .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
Creq	Cromo Equivalente
D	Coefficiente de Difusão
D <sub>0</sub>	Difusividade do Material
DRX	Difração de Raios – X
E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosão
Fe <sub>2-3</sub> .(N,C)	Fase Epsilon
Fe <sub>4</sub> N	Fase Gama Linha
FPCC	Fases Formadas na Camada de Compostos
HV	Microdureza Vickers
I <sub>corr</sub>	Corrente de Corrosão
MDM	Microdureza Máxima
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MIM	Metal Injection Molding
MO	Microscópio Óptico
Nieq	Níquel Equivalente
PC	Profundidade da Camada Oxinitrocarbonetada
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Q	Energia de Ativação
QPQ	Quench Polish Quench



R	Constante Universal do Gases
Ref.	Referência
RCGR	Resultados das Curvas de Polarização Grupo
RCPG	Resultados das Curvas de Polarização Geral
Rug.	Rugosidade
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
$\alpha'$	Martensita Expandida
Ra	Rugosidade Média
S	Austenita Expandida
$\rho_a$	Densidade da água na temperatura do teste – g/cm <sup>3</sup> .
A	Massa do espécime no ar – g;
C	Massa do espécime na água – g;
E	Massa do metal de suspensão na água - g;
T	Temperatura

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	24
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	25
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	27
3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECIDOS POR PRECIPITAÇÃO.....	30
3.4 EFEITO DA POROSIDADE NOS AÇOS INOXIDÁVEIS MIM.....	32
3.5 ATOMIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AÇO.....	34
3.6 AÇOS INOXIDÁVEIS MIM.....	38
3.7 POROSIDADES NOS AÇOS MIM .....	41
3.8 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE.....	47
3.9 EFEITO DO NITROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	48
3.10 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	49
3.11 NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO.....	49
3.12 NITRETAÇÃO GASOSA.....	50
3.13 NITRETAÇÃO À PLASMA.....	53
3.14 OXINITROCARBONETAÇÃO QPQ.....	56
3.15 FORMAÇÃO DA CAMADA DE COMPOSTOS.....	57
3.16 MECANISMOS DE CORROSÃO.....	59
3.17 TENSÕES RESIDUAIS.....	61
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	64
4.1 MATERIAIS E FLUXOGRAMA.....	64
4.2 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS .....	65
4.3 INJEÇÃO DE AÇOS MIM .....	65
4.4 ANÁLISE QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	67
4.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	67
4.6 TRATAMENTO TÉRMOQUÍMICO DE OXINITROCARBONETAÇÃO.....	68
4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE MICRODUREZA.....	69
4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	70
4.9 AVALIAÇÃO DO GRAU DE POROSIDADE.....	70
4.10 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DETECÇÃO DE FASES.....	71
4.11 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X TENSÕES RESIDUAIS.....	71
<b>5 RESULTADOS</b> .....	73
5.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	73
5.2 MICROESTRUTURA, NÍVEL DE POROSIDADE E RUGOSIDADE DO SUBSTRATO.....	73
5.3 NÍVEL DE POROSIDADE DO SUBSTRATO.....	75
5.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA CAMADA DE COMPOSTOS.....	76
5.5 MICRODUREZA SUPERFICIAL E PERFIL DE MICRODUREZA.....	81
5.6 PROFUNDIDADE DA CAMADA OXINITROCARBONETADA.....	83

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ANÁLISE DE FASES.....	86
5.8 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO.....	89
5.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X TENSÕES RESIDUAIS.....	92
5.10 RESULTADOS GERAIS.....	95
<b>6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>98</b>
6.1 METALOGRAFIA.....	98
6.2 MICRODUREZA SUPERFICIAL E PERFIL DE MICRODUREZA.....	101
6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	102
6.4 TENSÕES RESIDUAIS.....	103
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>106</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>107</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis representam uma revolução histórica na área de tecnologia dos materiais. Com o seu advento, houve uma significativa redução da necessidade de substituição de componentes, devido a patologias associadas aos diferentes processos corrosivos. Os mecanismos principais relativos à resistência a corrosão dos aços, vinculam-se a formação de camada superficial de óxido de Cr, com comportamento cerâmico, que cria uma “barreira” superficial, minimizando ou evitando o processo natural de oxidação do Fe.

Estes aços são tipicamente utilizados na indústria automobilística, têxtil, de petróleo, farmacêutica, aeroespacial entre outras, tendo ainda aplicações criogênicas, em diferentes áreas.

Uma recente tecnologia, que tem se destacado em aplicações em componentes de pequenas dimensões e geometrias complexas, pela redução de custos e com grande estabilidade dimensional, é o processo de injeção de metais (MIM). Este processo se caracteriza pela utilização conjugada de pós metálicos como materiais base e polímeros como aglutinantes. A partir destes elementos é formando uma mistura binária (pó metálico - polímeros) com viscosidade suficiente para que seja possível a aplicação em processos de injeção.

Os pós metálicos utilizados são obtidos desde a atomização dos mais diferentes tipos de metais base, balanceados quimicamente que são refundidos e atomizadas com água ou ar, originando partículas de características homogêneas. Na etapa seguinte estes pós de aço são misturados aos polímeros formando um material composto (feedstock). Este é injetado em moldes especiais com as dimensões podendo variar desde micrometros, até milímetros, sendo os projetos dos moldes preliminarmente estudados por *softwares* a base de elementos finitos.

Após a injeção à remoção dos polímeros é realizada por processos químicos e térmicos, finalizando-se com a contração das peças em elevadas temperaturas, na etapa de sinterização.

Os produtos metálicos gerados, tem características similares aos obtidos por processos convencionais de manufatura, porém com maior volume de porosidade.

Pode ser destacado que existe um potencial aplicado a pesquisas científicas relacionadas ao efeito do maior volume de porosidade, no comportamento dos aços inoxidáveis M.I.M.

De uma forma geral os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco principais divisões. Os ferríticos, austeníticos, duplex, endurecidos por precipitação e martensíticos. Suas características principais associam-se ao seu balanço químico, onde elementos estabilizadores das diferentes fases atuam diretamente na obtenção de cada classe.

Os aços inoxidáveis MIM representam o estado da arte para a tecnologia dos aços inoxidáveis, sendo as aplicações mais usuais, nos austeníticos, martensíticos e endurecidos por precipitação. Devido às características dos aços inoxidáveis austeníticos, de apresentarem baixa dureza superficial e de núcleo, eles são aços propensos a apresentarem processos de erosão e degradação superficial. Os aços 17 4 PH também são suscetíveis a estes mecanismos de degradação superficial, porém com menor intensidade devido aos seus mecanismos de endurecimento por tratamento térmico.

O efeito da degradação superficial, nos aços inoxidáveis MIM, pode ser acentuada quando existe associação de passivação superficial deficiente e elevada porosidade do substrato. O comprometimento do filme passivante ainda pode ser acentuado por processos térmicos ou químicos ou contínua absorção de hidrocarbonetos, nas câmaras de sinterização. O efeito prejudicial dos hidrocarbonetos na superfície dos aços inoxidáveis, tem maior intensidade em componentes com maior massa pelo maior volume de polímero extraído pelo processo térmico. Para que seja minimizada a influência da presença de hidrocarbonetos que podem originar atmosfera com fonte de carbono no processo de sinterização é recomendado a adição de hidrogênio e monitoramento do ponto de orvalho na câmara (BASF, 2012).

Na figura 1 observa-se componentes de diferentes dimensões produzidos pela tecnologia MIM, com aplicações em aços inoxidáveis.

**Figura 1 - Componentes MIM com diferentes geometrias e dimensões, produzidos em aços inoxidáveis**



**Fonte: BASF (2012)**

Alguns estudos, tem sido realizados, para a obtenção de melhor desempenho superficial dos aços inoxidáveis MIM. Mas existem lacunas significativas em relação a aplicação de tratamento termoquímico de oxinitrocarbonetação nestes aços. A oxinitrocarbonetação consiste na difusão de Nitrogênio e Carbono em meio líquido, objetivando-se a formação de camada monofásica, minimizando o efeito de elevadas tensões interfaciais, quando da formação de camada de compostos polifásicas. Na etapa final de processamento ocorre oxidação originando a presença de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) na superfície.

Nos aços endurecidos por precipitação, existe uma possível correlação entre a temperatura de envelhecimento e a temperatura de oxinitrocarbonetação, sendo possível a realização da oxinitrocarbonetação e envelhecimento em uma mesma temperatura. A vantagem desta aplicação nos aços 17 4 PH, está na formação de uma transição mais “suave” entre a camada de compostos, camada de difusão e núcleo. Comparando-se com a dureza de núcleo, existe a redução do efeito de transição abrupta de dureza entre a camada de difusão, de compostos, com a do substrato. Este comportamento pode ser importante em aplicações, que apresentem esforços tangenciais às arestas, onde a resistência requerida do substrato sustente o conjugado.

A mesma metodologia pode de ser aplicada nos demais aços inoxidáveis MIM, salientando-se a necessidade de criterioso controle em relação à zona de fragilização destes aços, cujas temperaturas podem ocasionar a redução da resistência à corrosão e ao impacto.

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da Oxinitrocarbonetação e acabamento intermediário jateado (com microesferas de vidro) nas propriedades mecânicas e metalúrgicas de amostras produzidas em aço inoxidável AISI 316 L e 17 4 PH MIM.

Foram escolhidas estas duas classes de aços inoxidáveis pelo fato dos mesmos apresentarem mecanismos de endurecimento diferenciados. Desta forma é possível verificar a efetividade do tratamento termoquímico superficial em aços com substratos que apresentam fases, propriedades mecânicas e metalúrgicas diferentes.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAIS**

O presente trabalho visa avaliar a influência do tratamento termoquímico de Oxinitrocarbonetação na melhoria das propriedades mecânicas e metalúrgicas de aços inoxidáveis MIM. Estes apresentam como características inerentes maior percentual de porosidade, quando comparados com os aços convencionais. Para tal foram utilizados substratos de aços inoxidáveis MIM, austeníticos AISI 316 L e endurecidos por precipitação 17 4 PH.

Objetiva-se conhecer à eficiência da oxinitrocarbonetação e do acabamento superficial intermediário, no sistema substrato-superfície, em relação à microdureza superficial, resistência à corrosão em meios agressivos, formação da camada de compostos e tensões residuais.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Avaliar o efeito da difusão de nitrogênio e carbono no endurecimento superficial dos aços inoxidáveis MIM.

Desenvolver procedimentos de aplicação de revestimentos protetores especiais, com vistas a aplicações em substratos metálicos em meios agressivos.

Verificar se existem diferenças significativas no comportamento dos aços inoxidáveis MIM, em relação ao acabamento intermediário padrão e jateado.

Analisar o efeito da difusão de Nitrogênio e Carbono, associado ao acabamento intermediário e formação de magnetita na distribuição de tensões residuais superficiais.

Verificar o comportamento da camada de compostos e sua relação com a microdureza superficial dos aços estudados.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

As primeiras aplicações dos aços inoxidáveis ocorreram na década de 1910, sendo utilizados nas áreas médica e de alimentos (OCHOA, 2007).

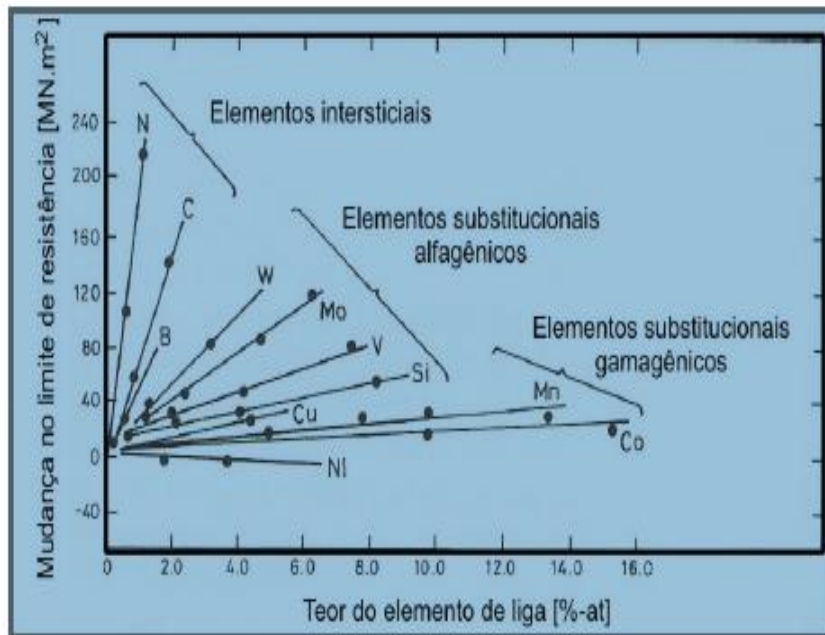
Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que apresentam em seu balanço químico no mínimo 11% de Cr. A interação do Cr com o oxigênio forma uma camada superficial de características cerâmicas que lhe confere resistência à corrosão. Esta camada de óxido de Cr tem capacidade de “impermeabilizar” o substrato e minimizar ou anular a interação do substrato com qualquer tipo de eletrólito, e pode ser formada naturalmente, em contato com oxigênio ou através de processos eletroquímicos (LO, et al., 2009).

A formação da camada de óxido de Cr por processos naturais tem menor efetividade, quando comparada com processos convencionais de passivação. Esta camada apresenta, em geral nanômetros de espessura e apresentam forma compacta (NINGSHEN, 2007).

Destaca-se que a base para o estudo das interações da composição química, dos diferentes tipos de aços inoxidáveis é obtida através dos diagramas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, sendo que a adição de outros elementos contribui para a modificação das propriedades inoxidáveis do substrato e/ou da superfície (LO; SHEK; LAI, 2009; FERNANDES, 2012).

A adição de elementos de liga também pode influenciar diretamente no equilíbrio das fases presentes nos aços inoxidáveis, agindo na estabilização da ferrita ou na austenita, sendo estes elementos classificados como alfa-gênicos (Cr, Mo, Ti, Al, V) e gama-gênicos (Ni, Mn, N, C, Cu), podendo ainda atuar com formadores de nitretos ou carbeto (OCHOA, 2007). A influência do Nitrogênio, Carbono e demais elementos químicos, na resistência mecânica dos aços inoxidáveis, quando adicionados em solução sólida, pode ser visualizada na figura 2 (LEVEY-BENEKKON, 1995). Os elementos intersticiais nitrogênio e carbono apresentam maior efetividade no aumento da resistência mecânica dos aços inoxidáveis, quando comparadas com os elementos substitucionais (LEVEY, 1995).

**Figura 2 - Efeito da adição de diferentes elementos químicos no limite de resistência dos aos inoxidáveis**



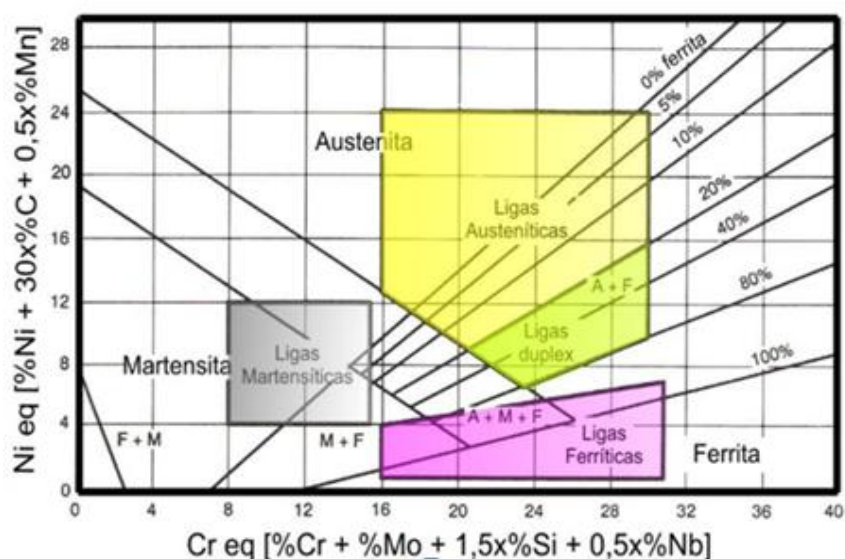
**Fonte: Marshall (1984)**

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias, sendo eles ferríticos, austeníticos, duplex, endurecidos por precipitação e martensíticos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994).

Um diagrama representativo da influência dos elementos químicos na obtenção das diferentes classes de aço inoxidáveis, desenvolvido preliminarmente para os processos de soldagem, porém com boa aplicabilidade para os demais processos de fabricação é o diagrama de Schaeffer-Delong. Nele podem ser verificadas as “fronteiras” entre os aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, duplex e martensíticos, fazendo uma correlação com os teores de Cr e Ni equivalentes, conforme a figura 3.

Este diagrama apresenta limitações como a falta da taxa de resfriamento e temperaturas, sendo que alguns autores consideraram coeficientes de ajustes para minimizar estas deficiências (BADESHIA, et al, 2006).

**Figura 3 - Diagrama de Shaeffer-Delong, correlacionando Cr e Ni equivalentes com os diferentes tipos de aços Inoxidáveis**



Fonte: DAVIS, J.R. Stainless Steel (1996)

### 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos são caracterizados por apresentarem estabilização da austenita, na temperatura ambiente. O fator vinculado a presença, em sua composição química, de elementos gamagênicos, principalmente Ni contribui para a presença predominante desta fase. Estes aços apresentam boa conformabilidade, em diferentes faixas de temperaturas e boas propriedades criogênicas.

Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada, sendo não magnéticos e apresentam maior número de variações nas composições químicas, entre os aços inoxidáveis.

Nos processos de conformação mecânica exigem uma severa necessidade de controle de temperaturas para que não haja comprometimento das propriedades frente à corrosão.

Na figura 4, pode ser observado o diagrama Fe-Ni-Cr, e a faixa de estabilização da austenita na temperatura ambiente, para um aço inoxidável austenítico com 18% Cr.

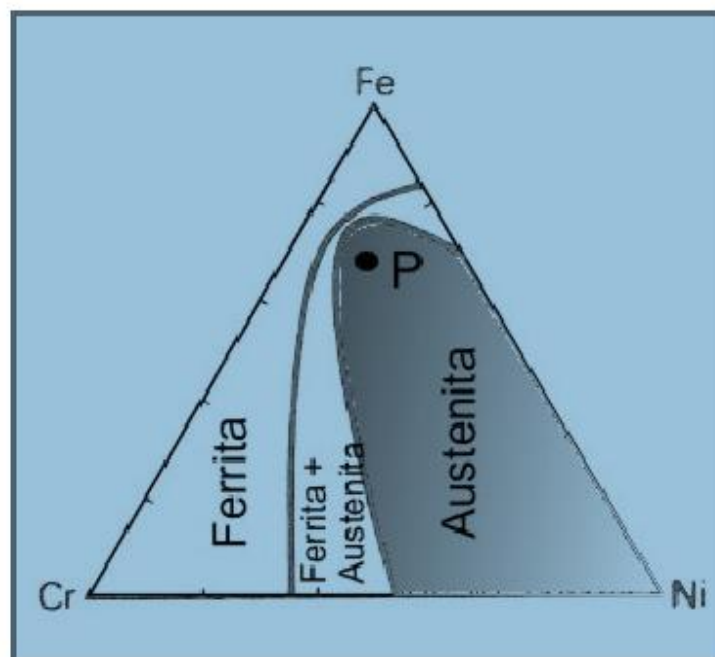
Os teores de níquel atuam favoravelmente na estabilização da austenita, assim com a presença de elementos residuais gamagênicos.

Com a utilização do diagrama ternário Fe-Ni-Cr é possível mapear o comportamento de solidificação das ligas, identificando a formação de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e transição entre os mesmos (OCHOA, 2007). Na figura 5 pode ser visualizado o efeito do teor

de Ni, na formação da austenita em diferentes temperaturas. A adição de Ni também contribui para o aumento da resistência a corrosão sob tensão. Já a adição de Mo e N favorecem o aumento da resistência à corrosão por pite e por fresta.

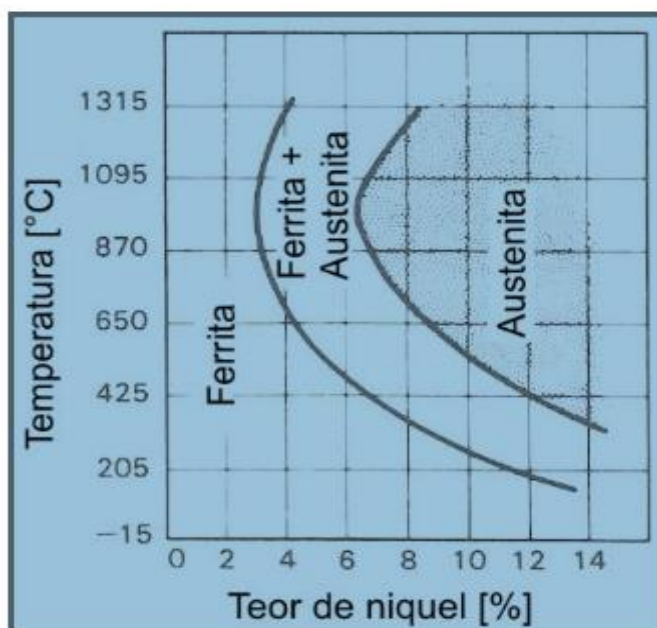
Estes dados referentes a composição química facilitam o entendimento de quanto o balanço químico colabora para a obtenção das requeridas propriedades frente à corrosão e a formação de fases (FERNANDES, 2012).

**Figura 4 - Faixa de austenita na temperatura ambiente em aço inoxidável austenítico com 18% Cr**



Fonte: LULA (1986)

**Figura 5 - Efeito dos diferentes teores de Ni na formação da austenita, em diferentes temperaturas**



Fonte: LULA (1986)

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam baixa dureza e reduzida resistência ao desgaste com limite de resistência máximo na faixa de 550-580 MPa. A resistência mecânica é obtida de forma predominante por deformação plástica e apresentam alongamento superior a 55% (SHI, et al., 2011).

Podem ser utilizados desde temperaturas criogênicas até temperaturas elevadas como, por exemplo, em dispositivos utilizados em tratamentos térmicos e termoquímicos (SCHWEITZER, 2007).

Os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis a sensitização, quando do aquecimento em temperaturas propícias à precipitação de carbonetos de Cr. Quando da aplicação destas temperaturas o Cr tende a migrar para junto dos contornos de grão originando regiões empobrecidas deste elemento. Formam-se predominantemente carbonetos e nitretos, junto aos contornos de grão. A partir desta ocorrência existe a diminuição do teor de Cr, em determinadas regiões, junto aos contornos de grão e na interface dos precipitados. A formação de regiões empobrecidas de Cr, origina como consequência a corrosão intergranular. Para minimização desta migração indesejável e a formação de nitretos e carbonetos, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis austeníticos com menores teores de

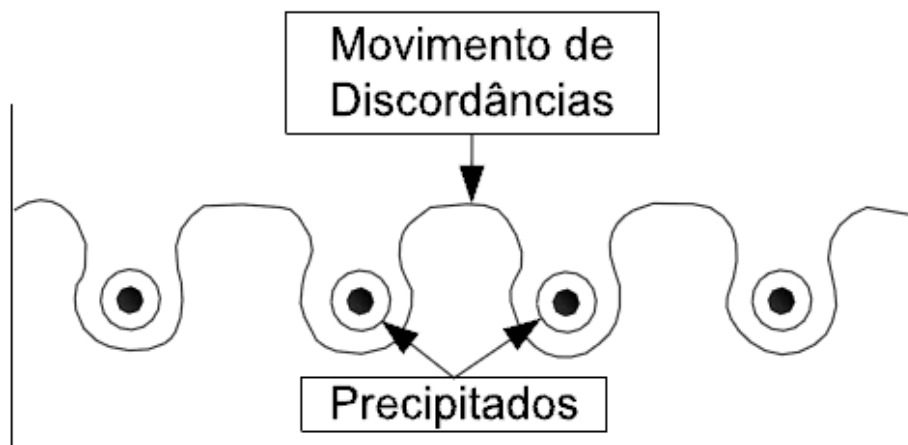
carbono. Nesta condição a tendência a formação de carbonetos de Cr é minimizada de forma significativa, sendo os aços desta classe mais utilizados os aços AISI 304 L e 316L (LI; PENG, 2008).

### 3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECIDOS POR PRECIPITAÇÃO

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são utilizados na indústria automobilística, aeroespacial, em reatores nucleares, na área médica, odontológica e de petróleo. O aumento da resistência mecânica desta classe de aços é obtida através de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento (LI, et al., 2008). Geralmente na condição solubilizadas as ligas endurecidas por precipitação atuam em condições mais adequadas para os processos de usinagem, além de ser condição preliminar à precipitação. Estes aços apresentam comportamento ferromagnético, sendo os da classe 17 4 PH, os mais empregados industrialmente.

Os mecanismos de endurecimento por precipitação estão associados a ancoragem do movimento das discordâncias, formando barreiras para seu deslocamento (DIETER, 1982). Na adjacência dos precipitados existe a formação de “anéis” que gradativamente vão sendo contornados, porém formando continuamente novos “anéis” que acabam mutualmente se anulando, mas criando constantemente novas barreiras (OROWAN, 1948 apud BERNARDELLI, 2008). Na figura 6 é apresentado esquematicamente a formação de “anéis” ao redor dos precipitados.

**Figura 6 - Apresentação esquematicamente à formação de “anéis” ao redor dos precipitados, que irão conter o movimento das discordâncias**



Fonte: Adaptado de BERNARDELLI, E. (2007)

Ainda pode ser destacado que no endurecimento por precipitação a interação entre as partículas e a matriz é fundamental para o endurecimento. O tamanho e o volume dos precipitados contribuem para que ocorra aumento ou não da resistência mecânica, desta classe de aços. Existe uma linearidade entre pequenos precipitados, em elevados volumes com o aumento da resistência mecânica e maiores precipitados e pequenos volumes com a redução da resistência mecânica (REED HILL, 1982).

Os aços endurecidos por precipitação apresentam dureza e resistência mecânica mais elevada, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex (LI, et al, 2008).

Entre os aços endurecidos por precipitação destacam-se os 17 4 PH por sua elevada resistência mecânica, sendo que a mesma está relacionada à precipitação de partículas de cobre, em uma matriz martensítica. O aumento da temperatura de envelhecimento contribui para a diminuição da resistência mecânica, da dureza e aumento da ductibilidade (LI, et al, 2008).

Os mecanismos de solubilização e envelhecimento baseiam-se no aquecimento até a temperatura de solubilização, onde os átomos de soluto entram em solução, com posterior resfriamento rápido originando supersaturação. Destaca-se que à supersaturação contribui para redução do tamanho de grão e diminuição de fenômenos de segregação (ASM HANDBOOK, 1994). Posteriormente o material é novamente aquecido, em temperaturas significativamente mais baixas do que as temperaturas de solubilização, originando precipitações que ocasionam aumento da resistência mecânica, podendo a resistência mecânica e a ductibilidade serem ajustadas pelas diferentes temperaturas de envelhecimento aplicadas (CALLISTER, 2002).

O envelhecimento ocorre associado a fenômenos de nucleação e crescimento de partículas. O crescimento ocorre pela difusão dos átomos dissolvidos em solução sólida supersaturada, sendo que para a precipitação é necessário certo tempo para formação de precipitados estáveis (PORTER, 1981).

Os precipitados podem ser originados nos defeitos cristalinos como discordâncias, contornos de grão e impurezas ou formarem-se de forma espontânea, pela variação na composição do soluto (BERNARDELLI, 2007).

As taxas de corrosão nos aços inoxidáveis 17 4 PH tendem a ser maiores, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos em meios agressivos. Esta característica é

associada ao fato de maior disponibilidade de carbono, nesta classe de aço o que os tornam mais propícios a formarem carbonetos. A camada passivada apresenta-se com baixa espessura e baixa estabilidade e em condições adversas pode apresentar fortes mecanismos de corrosão. Aspectos termodinâmicos e de cinética das reações são responsáveis pela manutenção das propriedades passivantes.

Os principais tipos de corrosão que podem degradar os aços 17 4 PH são por pite, intergranular, fresta e sob tensão. Todas estas associadas à heterogeneidade ou instabilidade da camada passivada. Porém processos de erosão podem ser representativos na degradação superficial dos aços inoxidáveis 17 4 PH (OCHOA, 2007; SEDRIKS, 1996).

No caso de aços, que preliminarmente apresentam maior volume de porosidade, a correlação entre esta, com meios corrosivos representam grande potencial de degradação dos materiais base (KANCHANOMA, et. Al, 2009).

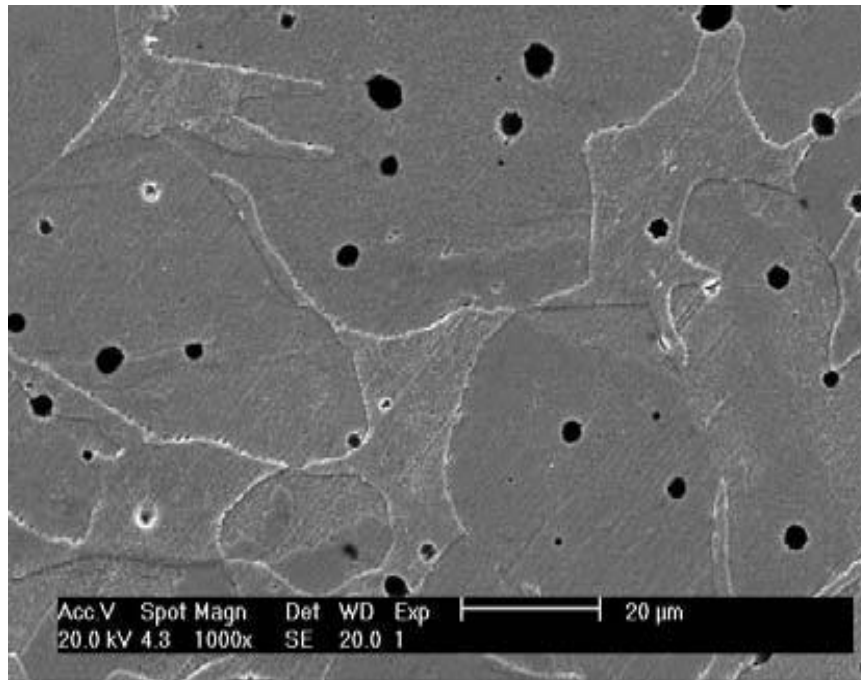
#### 3.4 EFEITO DA POROSIDADE NOS AÇOS INOXIDÁVEIS MIM

Nos últimos anos a produção de aços pelas técnicas de metalurgia do pó tem contribuído de forma significativa na produtividade de componentes de dimensões reduzidas e geometrias complexas. Recentes adventos, no processo MIM, tem ocasionado a possibilidade de injeção de componentes de até 250g. Esta tecnologia caracteriza-se pelo maior volume de porosidade e pela possibilidade de segregação de seus elementos comprometendo a resistência a corrosão entre outras propriedades, quando comparado aos aços convencionais (CASTRO, et al., 2003; DEMERS, et al., 2015).

As porosidades devido à ocorrência de irregularidades superficiais são favoráveis ao aumento da área superficial exposta aos meios agressivos gerando células de concentração de tensões, junto a porosidade, e provocando a redução da passivação nestas regiões. Na figura 7, pode ser observado a presença de porosidade no aço 17 4 PH produzido pelo processo MIM. A geometria das porosidades pode apresentar variações sendo caracterizadas pela forma como homogênea ou heterogênea. As condições das geometrias e união entre poros adjacentes, colabora para a redução drástica da resistência mecânica dos componentes, quando da sua ocorrência concomitante.



**Figura 7 - Porosidade com diferentes dimensões e geometrias em amostra de aço 17 4 PH. Ataque reativo de Vilela.**



Fonte: COSTA (2004)

Devido a estas características particulares, do processo MIM, existem normas que tornam efetivos e confiáveis a realização dos ensaios e estudos das condições especiais para a aplicação de materiais produzidos com esta tecnologia.

O acabamento superficial depende da densidade, condições das ferramentas de injeção, tamanho das partículas, e processo de sinterização. Os componentes produzidos pelo processo MIM geralmente apresentam menos de 7 % de porosidade. A causa destas porosidades pode ser determinada através de análises por microscopia identificando-se, pela morfologia, a origem das porosidades (MPIF STANDARD 35, 2009).

A densidade destes materiais se relaciona diretamente com o volume de porosidade, sendo a equação 1 utilizada como referência para a determinação da mesma.

$$D = A \cdot \rho_a \div A - C + E \quad (1)$$

Onde:

D - Densidade – g/ cm<sup>3</sup>;

A - Massa das espécimes no ar – g;

C - Massa do espécime na água – g;

E - Massa do metal de suspensão na água - g;

$\rho_a$  - Densidade da água na temperatura do teste – g/cm<sup>3</sup>.

### 3.5 ATOMIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AÇO

A atomização é um processo de fabricação de pós metálicos, em longa escala, a partir da pulverização de um filete de metal líquido que sofre ação de fluxo gasoso ou líquido sob elevada pressão (NEVES, 2005).

A elevada velocidade de resfriamento das partículas contribui para a presença de baixa segregação e uniformidade da geometria das mesmas. Os pós produzidos por atomização apresentam granulometria das partículas e composição química homogêneas o que contribui decisivamente para a qualidade final dos produtos obtidos pela metalurgia do pó (ALLER; LOUZADA, 1999).

As características dos pós metálicos, utilizados na fabricação de componentes por metalurgia do pó, são responsáveis pelas propriedades finais destes produtos como capacidade de escoamento, densidade, variação dimensional e propriedades mecânicas (NEVES, 2005).

Na atomização realizada com água, o material metálico, após sua fusão em fornos elétricos e vazamento do metal líquido pelo fundo de um distribuidor é pulverizado com a aplicação de água sob elevada pressão.

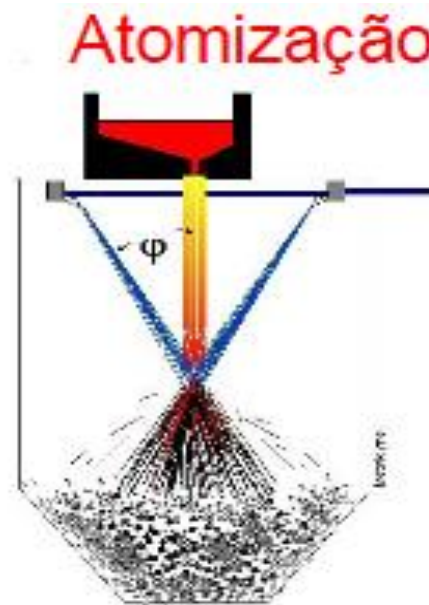
Na figura 8 pode ser visualizado processo de atomização para obtenção de pós metálicos. Os parâmetros de atomização podem influenciar de forma direta na geometria das partículas, podendo as partículas apresentarem formas esféricas, cúbica, acicular, poligonal ou mista (KELLING, 2004).

A morfologia final dos pós metálicos recebe influência da técnica de atomização utilizada. A presença de partículas esféricas e de granulometria homogênea são favoráveis a menor intensidade de segregação e vazios, nos processos posteriores de compactação ou injeção dos pós metálicos e aglutinantes, tanto por compactação, quanto por injeção (NEVES, 2005).

Um bom controle da composição química dos materiais utilizados é um fator importante para todas as etapas posteriores de utilização dos pós metálicos. Pós metálicos originados a partir de aços com elevado volume de elementos residuais podem contribuir para o aparecimento de variações nos processos térmicos destes materiais, visto que alguns

elementos de liga comportam - se como barreiras para difusão de Carbono e demais elementos ou influenciando na temperabilidade em aços martensíticos (NEVES, 2005).

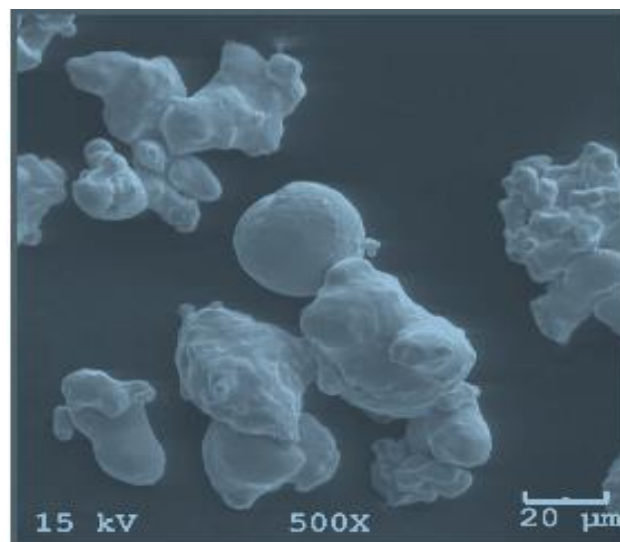
**Figura 8 - Etapas da atomização de aços**



Fonte: KELLING (2010)

Na figura 9 visualiza-se a morfologia de partículas atomizadas que apresentam geometrias heterogêneas.

**Figura 9 - Pó com textura irregular. Imagem em MEV**

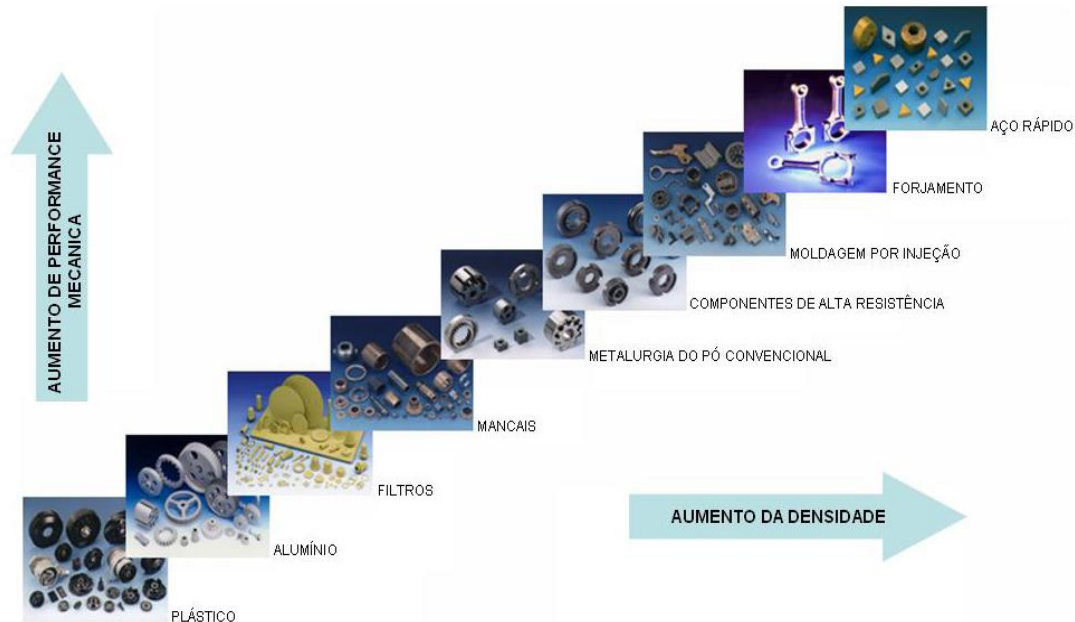


Fonte: KELLING (2010)

A atomização a gás apresenta potencial de aplicação em ligas especiais como alumínio, cobre e superligas. Está é utilizada de forma mais seletiva devido sua maior capacidade de homogeneização das partículas e maior complexidade. Os pós originados por este processo apresentam elevado grau de partículas com geometria esférica, porém apresentam menor produtividade.

Conforme as citações anteriores a geometria dos pós metálicos, junto com elementos utilizados como aglutinantes e as etapas térmicas serão decisivos para as características como densidade, propriedades mecânicas e integridade dos componentes metálicos. Na figura 10 pode ser visualizada de forma comparativa o comportamento da densidade e das propriedades mecânicas de materiais produzidos por metalurgia do pó, em comparação com outros diferentes tipos de processos de fabricação. Entre os processos de metalurgia do pó a tecnologia MIM representa avanços em relação a densidade e propriedades metalúrgicas, quando comparada com os aços obtidos por compactação (MUKUND, 2015). Em relação ao processo de microfusão, o mesmo também apresenta significativo volume de porosidade comparando-se com os aços convencionais, porém com volume inferior aos encontrados nos aços obtidos por metalurgia do pó. Mas os recentes desenvolvimentos como a injeção à vácuo e o processo HIP (Hot Isostatic Pressure), sob elevadas pressões de sinterização podem originar componente MIM praticamente isentos de porosidade. A tecnologia HIP, consiste no aquecimento lento até 1200°C, mantendo-se nesta temperatura por duas horas e pressões entre 1000 - 1200 Bar, obtendo-se densidade de até 7,85 g/ cm<sup>3</sup> e isentos de porosidade (DIFFENNBACHER, 2010).

**Figura 10 - Relação da densidade com diferentes propriedades mecânicas em diversos materiais e meios de fabricação**



Fonte: KELLING (2010)

Apesar das técnicas de atomização por água ou a ar serem as mais utilizadas outras técnicas como atomização por centrifugação e a plasma podem ser utilizadas. Na tabela 1 a podem ser observadas às técnicas para obtenção dos pós metálicos e suas características.

**Tabela 1 - Técnica de obtenção de pós metálicos e suas propriedades**

Técnica	Tamanho das Partículas ( $\mu\text{m}$ )	Forma	Material	Custo
Atomização a Água	6-40	Arredondada	Ligas	Moderado
Atomização a Gás	5-40	Esféricas	Ligas	Alto
Atomização Centrifuga	25-60	Esférica	Ligas	Alto
Atomização a Plasma	2-40	Esférica	Ligas	Alto
Carbonyl	0,2-10	Esférica	Elementos	Moderado
Oxi-Redução	1-10	Poligonal	Elementos	Moderado
Moagem	0,1-400	Irregular	Materiais Frágeis	Moderado
Precipitação	0,1-3	Poligonal	Compostos	Baixo

Fonte: BONALDI (2008)

### 3.6 AÇOS INOXIDÁVEIS MIM

Metal Injection Molding (MIM) é um processo desenvolvido a partir da interação entre as técnicas de injeção e a metalurgia do pó.

A grande difusão comercial no mundo ocorreu entre os anos de 2003 e 2006 (BASF, 2012). Os materiais base utilizados neste processo são polímeros e pós metálicos, sendo os polímeros responsáveis pela aglutinação dos pós metálicos. Quando combinados, estes materiais, formam o feedstock, cuja qualidade pode contribuir decisivamente para os produtos obtidos por este processo (HUANG, et al., 2009).

O feedstock é injetado em moldes que apresentam cavidades com geometrias dos componentes, sendo a injeção diretamente influenciada pela viscosidade da mistura, força de injeção e número de cavidades (ROYER, 2015).

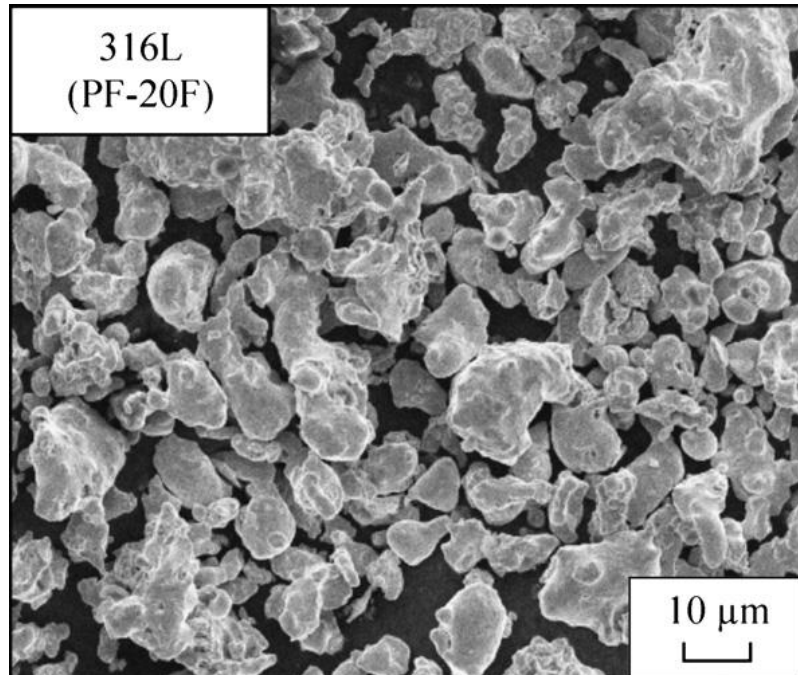
Existe um controle especial nos mecanismos que possam ocasionar segregação dos pós metálicos e ou polímeros. A segregação é um fenômeno conhecido e geralmente está associado com fenômenos de transporte químico e térmico durante as etapas dos processos de fabricação. Existem duas formas principais que causam a segregação. Uma relaciona-se a heterogeneidade das partículas metálicas e outra pela baixa interação entre os pós metálicos e os polímeros (DEMERS, et al., 2015).

A injeção de metais oferece algumas vantagens, em relação aos métodos convencionais de produção de componentes (usinagem, microfusão e sinterização) de pequenas dimensões, geometrias complexas e elevados volumes. Ele inicia com finos pós metálicos originados desde a atomização, que posteriormente são misturados com polímeros. Pode ser verificada a forma de partículas de aço inoxidável austenítico AISI 316L atomizado com água, na figura 11.

Sendo que uma massa homogênea é obtida desde a mistura dos pós metálicos com termoplásticos. A base pode ser poliacetal, um termoplástico semi-cristalino, com boa estabilidade dimensional e boa condição de conformação. Esta boa conformabilidade, confere a este material a capacidade de boa precisão dimensional em componentes de geometria complexas (BASF, 2012).

Também é possível utilizar como material aglutinante misturas a base de Etileno Vinil Acetato (EVA), polipropileno e ácido esteático. O tipo de material utilizado como aglomerante irá influenciar no processo de remoção química e térmica dos polímeros (debinding) a ser aplicado após a injeção.

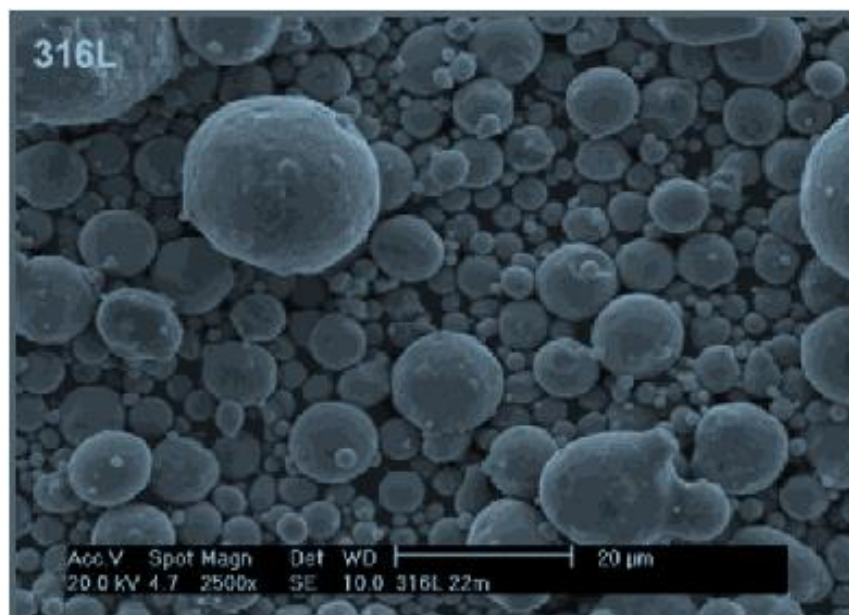
**Figura 11 - Pós de aço inoxidável atomizado em água, observado em M.E.V.**



Fonte: DERMERS (2015)

Na figura 12 podem ser observadas partículas de aço inoxidável e polímeros em imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.

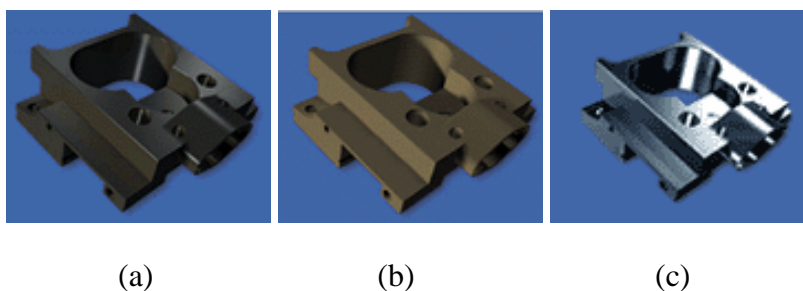
**Figura 12 - Feedstock de aço AISI 316 L típico do processo MIM observado em MEV**



Fonte : SOTOMAYOR ( 2011)

Após a injeção, os componentes recebem remoção inicial dos aglutinantes, podendo a mesma ser realizada, com a utilização de solvente ou de forma eletrolítica. Nesta etapa a maioria do material polimérico é removido. O restante dos polímeros, é removido de forma térmica na pré sinterização (MUKUND, et al., 2015). A sinterização ocasiona uma redução linear em volume de 20 -30 %. Na figura 13, pode-se observar o mix (pós-metal) na condição injetado, pré sinterizado e sinterizado, em componente de aço inoxidável.

**Figura 13 - Material injetado (a), pré-sinterizado (b) e sinterizado (c)**



**Fonte: BASF (2012)**

Para a obtenção dos melhores resultados, nos componentes, existem alguns requisitos fundamentais, a serem destacados. Deve-se ter rigoroso controle da velocidade e pressão de injeção. A falta de controle destes parâmetros irá contribuir para a ocorrência de falhas internas de grande criticidade (HUANG, et al., KARATAS, et al, 2003; SUPRIAT, et al., 2007; HUANG, et al., 2011).

No processo de sinterização não existe a presença de material polimérico. Nesta etapa ocorre à efetiva contração dos componentes obtidos por injeção.

As temperaturas aplicadas na sinterização dos aços inoxidáveis MIM orbitam na faixa de 1350 °C, sendo para os aços inoxidáveis a atmosfera de Hidrogênio indicada (HUANG, et al., 2009).

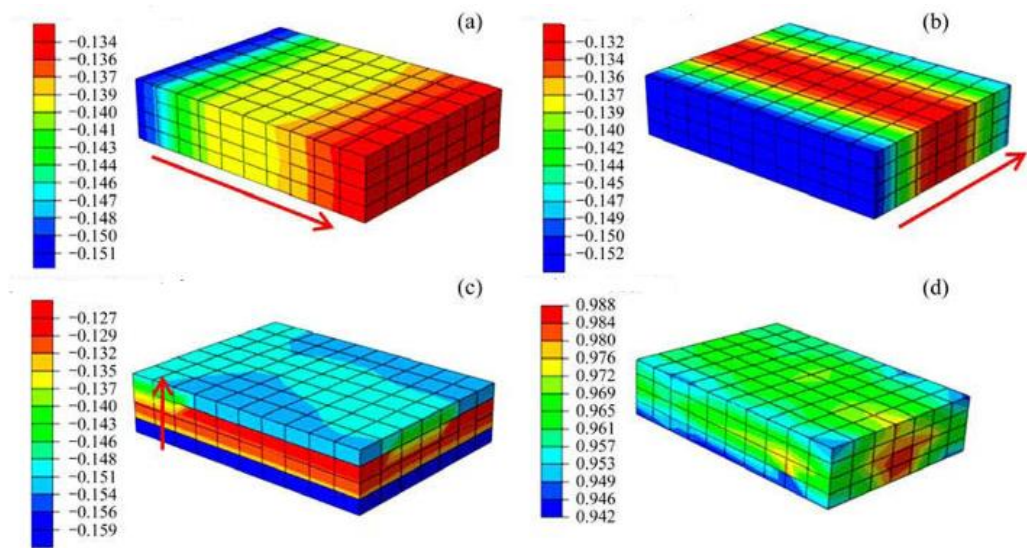
Os aços MIM apresentam contração volumétrica após a sinterização podendo a mesma, ser estudada e pré analisada por modelamento com a técnica elementos finitos (FANG, et al., 2015). Na figura 14 podem ser visualizadas variações no comprimento (a), altura (b), espessura (c) e densidade relativa (d) em estudo por simulação.

No comprimento a contração decresce de forma gradual até um valor mínimo de 0,134 (a), já na espessura (b) e altura (c) a contração no centro é menor do que nas superfícies superior e inferior.



Com relação à densidade as regiões com menores valores são relacionadas a rápida sinterização, contrastando com as regiões de elevada densidade. Esta condição contribui para o aparecimento de tensões internas e segregações nos aços MIM (FANG, 2015).

**Figura 14 - Variações nas dimensões e densidade relativa de simulação de amostras de aço inoxidável MIM com utilização de software de elementos finitos**



Fonte: FANG (2015)

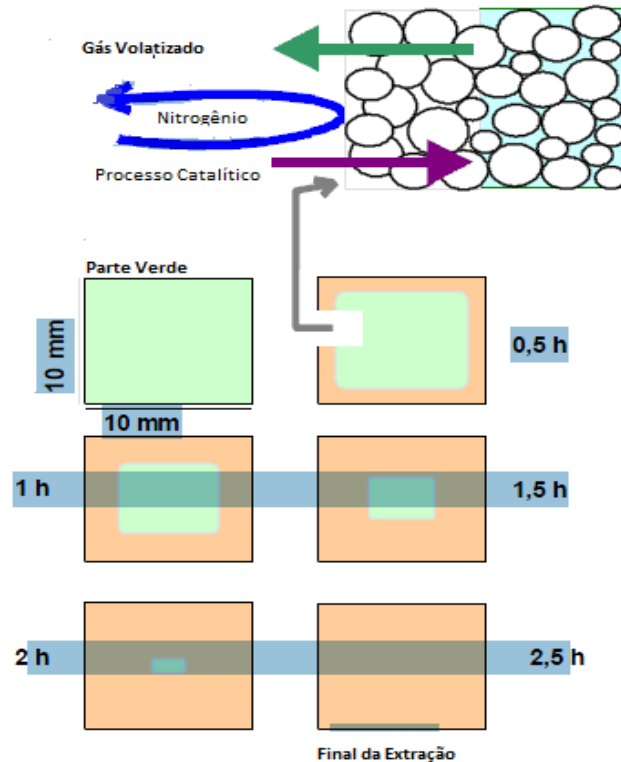
### 3.7 POROSIDADE NOS AÇOS MIM

Para melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na formação de porosidade nos aços obtidos MIM devemos dissertar sobre o processo de remoção dos polímeros (debiding) e sinterização.

Quando o elemento aglomerante utilizado é o poliacetal a remoção do mesmo é realizada através de processo catalítico com ácido nítrico com no mínimo 98,5 % de concentração (BASF, 2012). O oxigênio, dos polímeros é susceptível a ataque por ácido químico originando compostos formaldeídos. O ácido nítrico é utilizado nesta etapa com concentração mínima de 98,5%. (BASF, 2012). Nas figuras 15 e 16 pode ser visualizada de forma esquemática reação de remoção do aglomerante. A extração dos polímeros, identificada na figura 15, demonstra de forma esquemática, o ciclo de decomposição a cada 30 minutos, do material aglomerante obtendo-se na etapa 90% de remoção química. Os restantes 10% são removidos por processo térmico. A reação de remoção do poliacetal ocorre na temperatura



**Figura 16 - Evolução da remoção de polímero com efeito do tempo.**

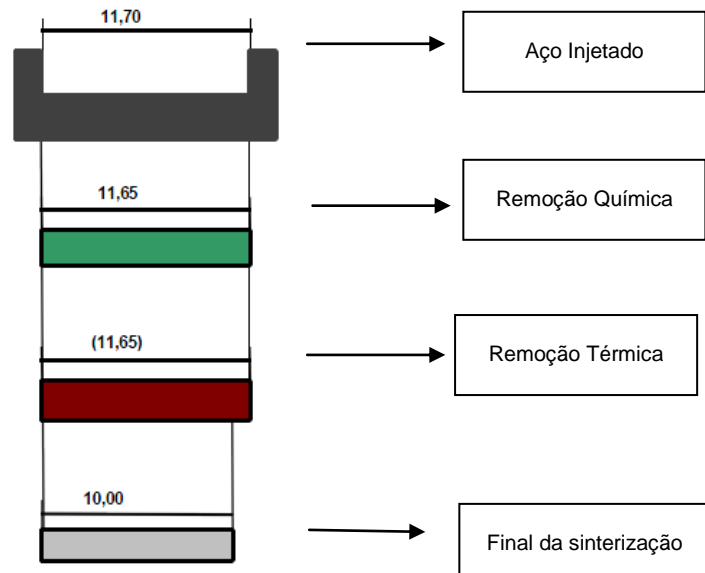


Fonte: Adaptado BASF (2012)

A densidade final objetivada é de no mínimo 96% da especificada para cada classe de aço, sendo a última etapa de sinterização responsável pela obtenção de uma boa contração e diminuição do volume de porosidade (FANG, 2015).

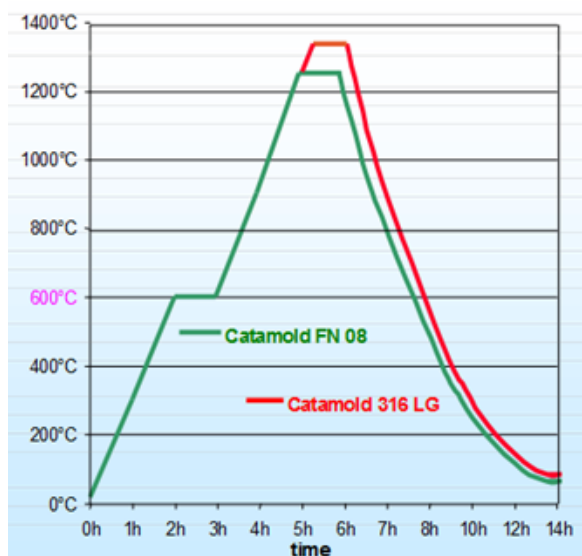
Na sinterização existe uma redução tridimensional de volume em relação à condição de injetados (verdes), até a obtenção dos sinterizados metálicos. Esta redução é apresentada na literatura científica como dependente do tipo de processo e temperatura de sinterização. Na figura 17, verifica-se a evolução dimensional teórica desde o processo de injeção até a obtenção do componente sinterizado. Esta evolução tem início com o componente apresentando elevado volume de polímeros. Com o efeito químico e térmico este espaçamento vai diminuindo até a contração fina originando o produto totalmente metálico. Desde o início do processo até o produto final existe uma contração volumétrica indicada nas etapas do processo.

**Figura 17 - Evolução dimensional de componente injetado até o produto metálico**



Fonte: BASF (2012)

Na figura 18, observa-se curva típica de sinterização de um aço AISI 316L obtida pelo feedstock à base de poliacetal e pó metálico padrão de aço AISI 316 L. As etapas pré-sinterização e sinterização são similares quanto aos diferentes tipos de polímeros utilizados. Já a etapa de debinding dependerá da sua constituição do feedstock (HUANG, 2009). O patamar de sinterização é o mais elevado. Preliminarmente o aquecimento ocorre com baixas taxas de aquecimento até temperatura do primeiro patamar de pré sinterização. Após a etapa de sinterização o controle da taxa de resfriamento representa elemento importante para que não sejam geradas tensões térmicas ou trincamento subsuperficial (HUANG, 2009).

**Figura 18 - Ciclo de sinterização de aço inoxidável austenítico MIM**

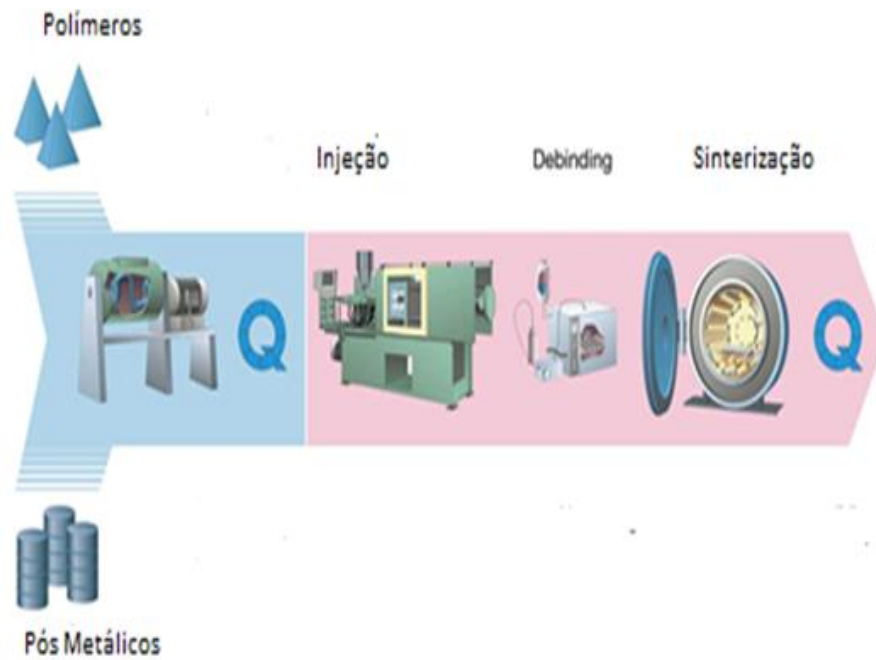
Fonte: BASF (2012)

A etapa de sinterização dos aços inoxidáveis pode ser realizada em dois tipos de equipamentos. Por batelada, que requer um forno de extração química e outro de sinterização a vácuo ou atmosfera redutora em fornos contínuos. Na figura 19 pode ser observada etapas encontradas no processo por batelada e na figura 20, com a utilização de forno contínuo.

O ciclo de sinterização tem duração de aproximadamente 2 horas, mas o processo térmico completo tem duração de aproximadamente 14 horas devido aos diferentes patamares de aquecimento e resfriamento, além da taxa térmica aplicada. As atmosferas utilizadas são a base de Nitrogênio, Hidrogênio ou vácuo.

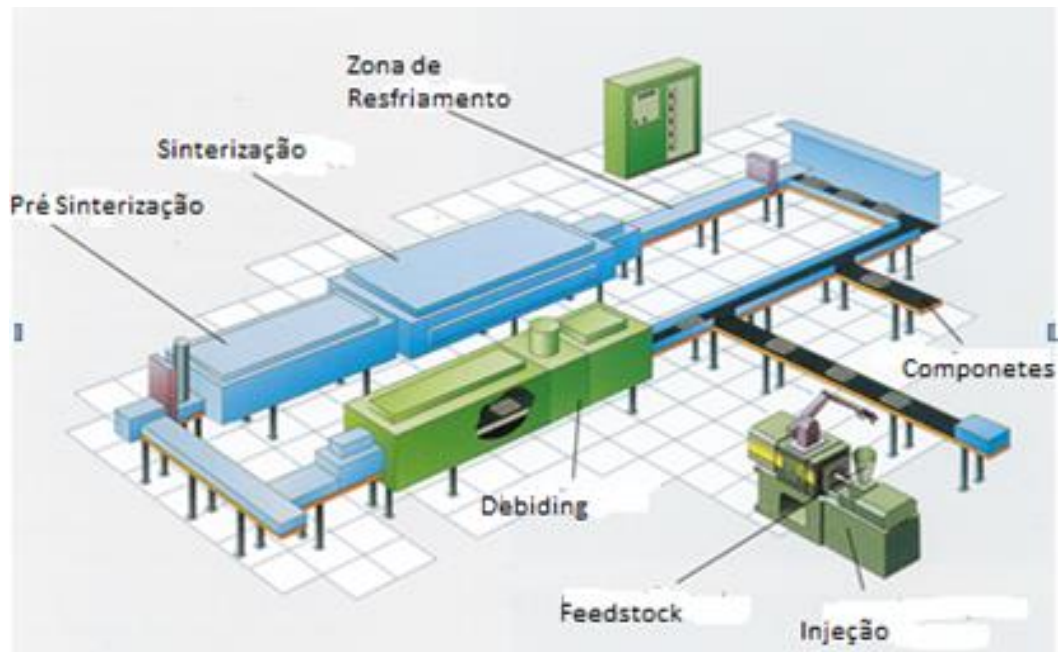
Após a sinterização, os componentes obtidos com o método de injeção podem ser submetidos aos mais variáveis tipos de tratamentos térmicos e termoquímicos, apresentando similaridade aos aços obtidos pelos processos convencionais (LI, et al., 2008).

**Figura 19 - Obtenção de matéria prima, injeção, pré sinterização e sinterização**



Fonte: Adaptado BASF (2012)

**Figura 20 - Forno contínuo, incluindo remoção química (debinding), térmica e sinterização**



Fonte: Adaptado BASF (2012)

### 3.8 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

Os avanços, de engenharia de superfície tem sido utilizados em diferentes aplicações e materiais. A interdependência, do substrato com sua superfície possibilitam estudos científicos com o objetivo do aumento do desempenho superficial mantendo-se as características do substrato ou ainda reduzindo custos com a melhora das propriedades superficiais, em substratos menos nobres.

Para tanto as tecnologias podem ser tradicionais ou inovadoras contribuindo para a melhora do desempenho do composto substrato superfície e alcançando condições não atingíveis isoladamente (KRAUS, 1980). Entre as aplicações de engenharia de superfície podem ser destacadas as técnicas PVD, CVD, DLC e a deposição de Cr, Ni, Zn, Au, Politetrafluoretileno, entre outros.

Ainda podem ser destacados os tratamentos termoquímicos com mecanismos de difusão de elementos intersticiais Nitrogênio e Carbono, como nitretação e nitrocarbonetação, com boas respostas em aplicações diversas (SOMERS, 2005).

O tratamento termoquímico Oxinitrocarbonetação realizada com sais complexos (QPQ) tem apresentado algumas alternativas, como opção a aplicações em componentes com geometrias complexas e pode colaborar com melhor desempenho, onde existe a necessidade de formação de camadas uniformes (LI, et al., 2008; BOBLET, et al., 2010). Também apresenta comportamento favorável em relação a melhoras no comportamento em fadiga devido a formação superficial de tensões compressivas, além de reduzir o potencial de formação de pites de corrosão superficial.

Na figura 21 identifica-se corpos de válvulas de motores oxinitrocarbonetadas (BOBLET, et al., 2010). Outras vantagens que contribuem para a utilização deste tratamento termoquímico na indústria automobilística estão associadas com a elevada produtividade e menor custo operacional (BOBLET, et al., 2010).

**Figura 21 - Corpos de válvulas oxinitrocarbonetados (QPQ) em corpos de válvulas de motores**



**Fonte: ENGINE TECHNOLOGY INTERNATIONAL (2012)**

### 3.9 EFEITO DO NITROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Historicamente a utilização do nitrogênio nos mais diferentes tipos de aços apresentou algumas limitações relacionadas à presença de fragilidade nos mesmos. Estas ocorrências apresentaram maior incidência em aços carbono e baixa liga (OCHOA, 2007). A principal aplicação do nitrogênio, nestes aços é relacionada aos processos de nitretação e nitrocarbonetação. Nestes processos de difusão no estado sólido é possível controlar a morfologia dos tipos de nitretos e carbonetos formados, assim como a profundidade das camadas difundidas.

Nas últimas décadas tem crescido o número de estudos em relação à introdução de nitrogênio em aços inoxidáveis e a consequente possibilidade de melhoras nas suas propriedades mecânicas superficiais e manutenção da resistência à corrosão (BERNS, 1999).

Outra aplicação desenvolvida, nestes estudos, foi o desenvolvimento dos aços inoxidáveis alto nitrogênio (High Nitrogen Stainless Steels – HNSS), os quais, tem suas aplicações ampliadas de forma significativa nos últimos anos (OCHOA, 2007). Através das pesquisas realizadas nesta classe de aços verificou-se que é possível obter boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, tenacidade e resistência à fluência (BERNS, 1999).

Para a introdução de nitrogênio atômico nos aços inoxidáveis vários métodos são utilizados. A adição do nitrogênio no metal líquido apresenta o fator limitador da baixa



solubilidade do nitrogênio no metal líquido. Outra rota de estudo foi à aplicação do nitrogênio em aços inoxidáveis produzidos pela metalurgia do pó e difusão no estado sólido (GARZON, 2004; OCHOA, 2007).

### 3.10 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Os tratamentos termoquímicos usualmente estão associados à difusão dos elementos Nitrogênio, Carbono e Boro. O Nitrogênio apresenta maior difusibilidade na ferrita, enquanto que o Carbono na fase austenítica. A finalidade dos tratamentos termoquímicos é a obtenção de camada superficial, com maior dureza, tensões compressivas, resistência ao desgaste e em algumas aplicações resistência a corrosão (WANG; SHEN, 2008).

A nitretação e a oxinitrocarbonetação de aços inoxidáveis tem se destacado nas últimas décadas conferindo aumento substancial da dureza superficial, a resistência ao desgaste, a vida em fadiga e a resistência a corrosão, sendo utilizado também na substituição de filmes de orgânicos e metálicos (ZHOUL, et al., 2015).

### 3.11 NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO

Os tratamentos termoquímicos de nitretação caracterizam-se pela difusão de nitrogênio geralmente realizado em temperaturas subcríticas, podendo ser realizado com atmosfera gasosas, meio líquido ou a plasma (difusão iônica).

Entre as propriedades obtidas, nos processos de nitretação, podemos destacar o aumento da dureza superficial, aumento da resistência a corrosão (principalmente pelo efeito da camada de compostos), aumento da vida em fadiga, pela formação de tensões residuais compressivas junto a superfície entre outros (AYDIN, 2015).

Todos os processos de nitretação e nitrocarbonetação, tem aplicações significativas no meio industrial, sendo que a sua utilização, em cada processo é diretamente relacionada com as características dimensionais, referente aos aspectos físicos químicos dos materiais (OCHOA, 2007).

Os parâmetros mais importantes na formação das camadas nitretadas são a temperatura e o tempo. Existe ainda a importância de elementos secundários relacionados ao tipo de processo utilizado. Por exemplo controle de dissociação, pressões e misturas utilizadas (AYDIN, et al., 2015). A temperatura tem influência direta na formação da camada de

compostos, junto com os elementos difundidos. A difusão, dos elementos para o interior do substrato seguem as leis de Fick, identificada na equação (2).

$$J = -D \cdot (dC/dX) \quad (2)$$

Onde:

J- Fluxo de átomos;

D- Coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>/s)

Já a associação do coeficiente de difusão com tempo pode ser obtido pela expressão de Arrhenius, indicada na equação (3).

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

Onde:

D - Coeficiente de Difusão;

D<sub>0</sub> – Difusibilidade do material nele mesmo;

Q – Energia de ativação;

R – Constante universal dos gases;

T - Temperatura

Nos processos de Nitrocarbonetação existe a difusão de Nitrogênio e Carbono de forma concomitante.

### 3.12 NITRETAÇÃO GASOSA

Na nitretação gasosa o nitrogênio é originado da dissociação da amônia (NH<sub>3</sub>), liberando nitrogênio atômico que é absorvido por difusão pelo substrato. Em temperaturas na faixa de 500 a 600°C, a amônia sofre efeito de dissociação, conforme o observado nas equações 4 a 6 (AYDIN, et al., 2015):



Após é formado o nitrogênio molecular, conforme equação (5):



Finalizando com a liberação de nitrogênio atômico disponível para a etapa de difusão no aço, conforme equação (6):



O controle da etapa de dissociação, no processo de nitretação gasosa é de grande importância para qualidade final deste tratamento termoquímico. Os métodos convencionais de controle estão vinculados aos controles de vazão, de temperatura e dissociação da amônia, nos fornos, não propiciando a avaliação do potencial de nitrogênio (AYDIN, 2015).

A metodologia aplicada, segue as diretrizes da norma SAE MAS 2759/6A, utilizando a dissociação da amônia, em uma ou duas etapas dependendo das características finais especificadas nos materiais.

Já o processo, com melhor controle e repetibilidade, segue a norma SAE AMS2759/10, com a verificação do potencial de nitretação. O potencial de nitretação, apresenta certa complexidade de ser determinado, sendo dependente da pressão parcial de amônia e de hidrogênio, além da atividade do nitrogênio. Este método de inspeção tem melhor capacidade de controle da formação da camada de compostos e camada de difusão.

O potencial de nitrogênio KN é expresso pela equação (7):

$$\text{KN} = \text{pNH}_3/(\text{pH}_2)^{3/2} \quad (7)$$

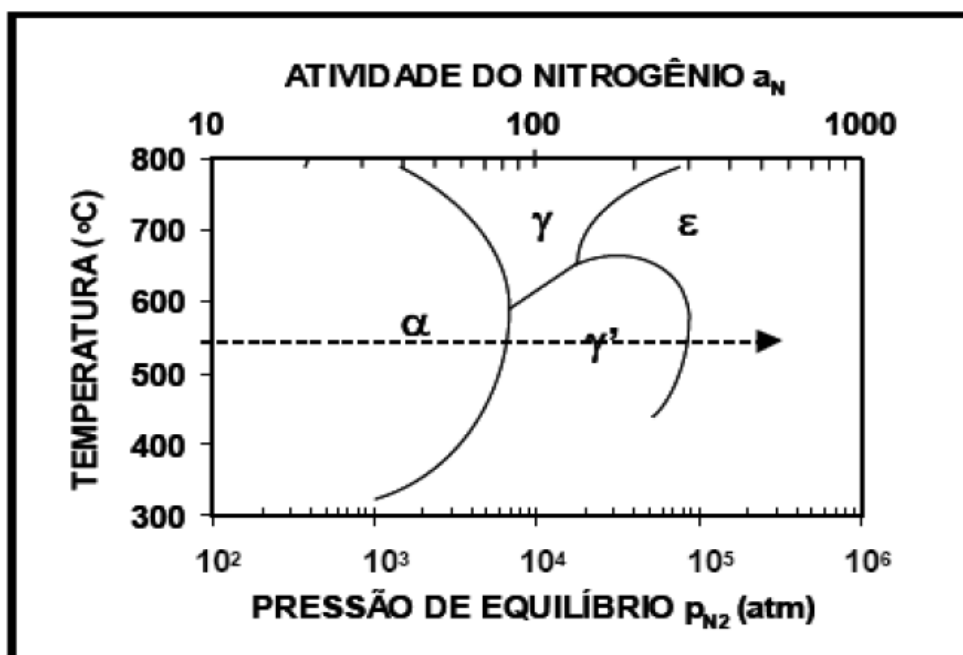
Destaca-se que com a utilização da equação (relação pressão parcial de  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) pode-se controlar morfologia da camada de difusão e da camada de compostos.

As diferentes fases, obtidas no processo de nitretação gasosa, podem ser visualizadas no diagrama de Lehrer, que associa potencial de nitretação, com a temperatura e o volume de amônia. Na figura 22 pode ser visualizado o diagrama de Leher e as possíveis fases formadas sob o efeito dos parâmetros de nitretação.

De uma forma geral o melhor método para controle do tratamento termoquímico de nitretação gasosa usa como parâmetros principais o potencial de nitretação e a dissociação de amônia. Para que a difusão ocorra com sucesso existe a necessidade de suprimento adequado de nitrogênio atômico na atmosfera. Para tanto a utilização de recirculação interna na câmara de nitretação representa condição referencial (HERRING, et. al., 2011).

Os tempos de processo podem variar de 4 a 96 horas, podendo apresentar camadas de difusão com profundidades de até 0,6 mm (HERRING, et al., 2011).

**Figura 22 - Diagrama de Lehrer, associando fases com a temperatura, atividade do Nitrogênio e pressão parcial**



Fonte: LEHER (1996)

É importante destacar que a principal fonte de nitrogênio atômico para a difusão é originada do craqueamento da amônia, e a definição da utilização de estágio único ou em dois estágios depende das propriedades finais especificadas nos produtos. A nitretação realizada em estágio único, geralmente é aplicada nas temperaturas entre 520-525 °C, com taxa de

dissociação de 15-30%, formando camada de compostos de característica frágil compostas por nitretos de ferro tipo  $Fe_{2-3}N$  e  $Fe_4N$  (HERRING, 2006).

Já o processo de nitretação, em dois estágios, no primeiro repete-se os parâmetros citados acima e no segundo aumenta-se a temperatura para a faixa de 550-575°C, com dissociação de 65-85%, diminuindo-se a profundidade da camada de compostos.

### 3.13 NITRETAÇÃO À PLASMA

O tratamento termoquímico de nitretação à plasma é classificado como um processo termo-físico-químico, onde a difusão de nitrogênio é originada a partir do plasma.

A formação do plasma ocorre em um reator composto por câmara de vácuo, sendo o ar substituído por uma mistura gasosa de Nitrogênio e Hidrogênio, originando atmosfera nitretante, utilizada em baixa pressão. O material a ser nitretado é disposto no cátodo, enquanto a câmara é configurada como ânodo. Gera-se uma descarga elétrica, originando ions eletricamente carregados e átomos neutros originando o processo de difusão.

Alguns cuidados devem ser tomados quando da aplicação desta tecnologia. Existe criticidade relacionada a presença de erosão em bordas devido a aplicação de *sputtering* preliminar ao início do processo de nitretação. Este efeito colabora para que ocorra degradação superficial por arranchamento e em consequência formação de reentrâncias que podem ser concentradores de tensões residuais.

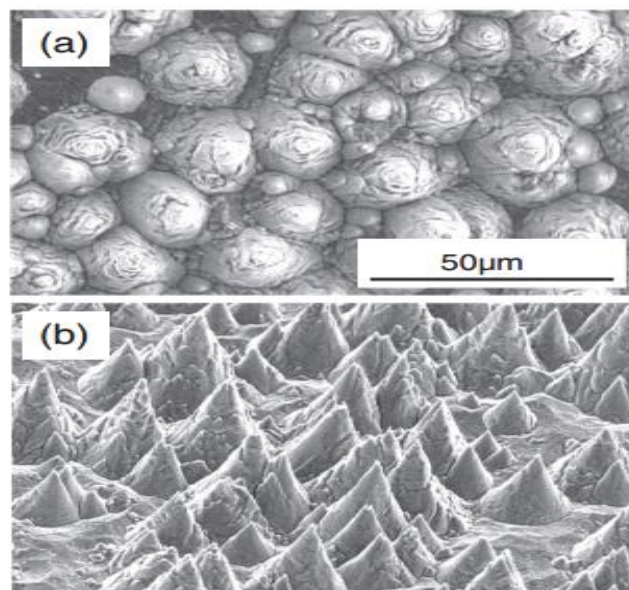
Em relação aos aços MIM, a associação de efeitos de borda, que se caracteriza pela remoção superficial de partículas originando imperfeições superficiais e a falta de homogeneização, em componentes com furos passante representam dificuldades operacionais (NAKASA, 2015).

O efeito do bombardeamento de íons de argônio nos aços inoxidáveis MIM ,durante o *sputtering* pode ocasionar a formação de saliências com diâmetro de 10-30 $\mu$ m na superfície . A nitretação à plasma tem o efeito de aumentar estas saliências em várias misturas de gás Nitrogênio e argônio (NAKASA, 2015). As superfícies com saliências, tem sido constantemente estudadas em diversas áreas. Estas saliências contribuem para o coeficiente de fricção podendo ser deletérias em materiais com elevada porosidade. Nos aços MIM, a interação dos efeitos superficiais com a porosidade contribui para o comprometimento do desempenho superficial em componentes com efeito de borda crítico. Na figura 23 verifica-se

diferentes tipos de saliências originadas no processo de nitretação à plasma. Destaca-se, que tecnologia a plasma, representa o estado da arte em relação ao controle do tipo de camada de compostos, profundidades de difusão entre outros, mas apresenta limitações em aplicações supracitadas.

A ocorrência de cátodo oco provoca superaquecimento crítico em componentes em geral, sendo mais acentuado nos aços MIM. O associado com erosão de borda pode comprometer de forma catastrófica a condição superficial destes aços (ASADI, et al., 2012). O fenômeno de superaquecimento também pode ser acentuado, quando da variação significativa de dimensões dos componentes, podendo ser mais intenso nas regiões com volumes menores.

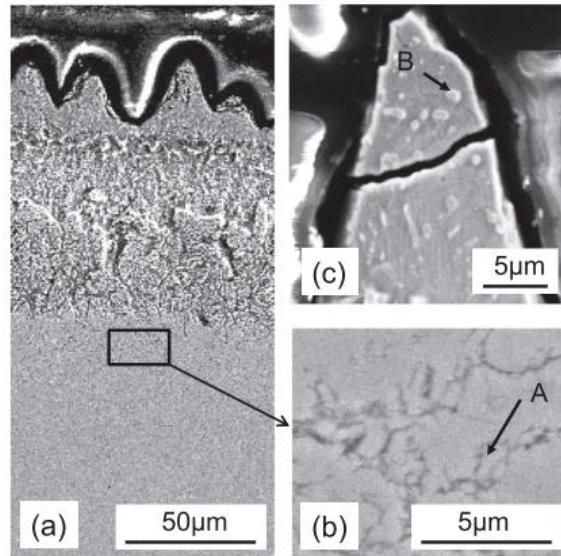
**Figura 23 - Saliências em aços inoxidáveis com morfologia esférica (a) e pontos agudos em (b). Imagens obtidas em MEV**



**Fonte: ASADI (2012)**

Na figura 24 pode ser visualizado trincas e degradação na região superficial e substrato pelo efeito de superaquecimento.

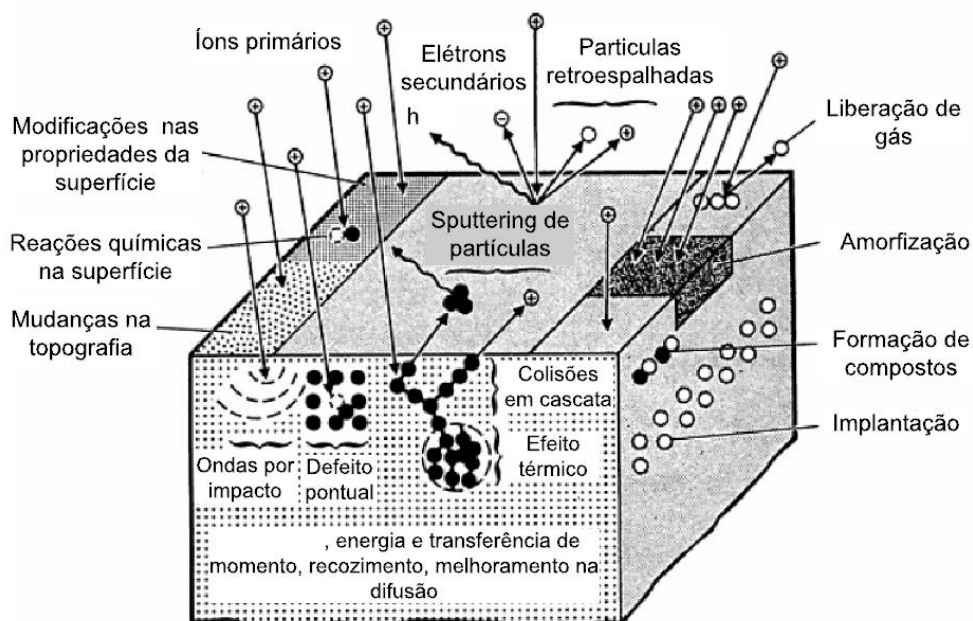
**Figura 24 - Deteriorização do substrato (a) e (b) e superficial (c) e de componente após superaquecimento**



Fonte: ASADI (2012)

De forma esquemática pode ser visualizado na figura 25 alguns tipos de fenômenos que podem comprometer as características superficiais de aços nitretados à plasma. Em processos de fabricação onde a anisotropia apresenta maior criticidade, estas associações podem interagirem ocasionando falhas, como “lascamento” da camada de compostos, modificações das propriedades superficiais, mudanças de topografia e defeitos superficiais.

**Figura 25 - Interações que podem ocorrer pelo bombardeamento iônico na superfície das amostras mitradas à plasma**



Fonte: ASM HANDBOOK (1994)

### 3.14 OXINITROCARBONETAÇÃO QPQ

A tecnologia de Oxinitrocarbonetação em banho de sais complexos foi preliminarmente desenvolvida base pela aeração de Cianatos (ZHOU; DAÍ, SHEN; HU, 2015). Este processo tem sido considerado como um avanço tecnológico devido a sua versatilidade, homogeneidade e repetibilidade, substituindo o processo convencional em banho de sais.

A reação química do processo de nitrocarbonetação é indicada na equação (8).



Já a partir da dissociação do CO é originado o carbono conforme a equação (9):



Neste tratamento as propriedades relativas à resistência a corrosão, ao desgaste, aumento da vida em fadiga e elevação da dureza superficial são atendidas.

A faixa de temperatura aplicada ao processo varia de 480-600 °C, com bom controle das formações da camada de compostos e de difusão. Já a etapa de oxidação ocorre em temperaturas na faixa de 380°C, em meio a base de nitratos e hidróxidos (HUANG, et al., 2013).

Devido ao fato de que no processo de Nitrocarbonitretação existe não apenas a difusão de nitrogênio, mas também carbono, ocorre preferencialmente a formação de camada  $\epsilon$ . Há uma série pontos importantes para a manutenção do potencial de nitretação e a qualidade final dos produtos tratados. Entre estes cuidados podemos destacar a importância da manutenção do banho com características redutoras. A falta de controle deste requisito pode originar degradação superficial, no material tratado, por oxidação deletéria (HUANG, et al., 2013).

Entre as principais propriedades obtidas no processo de oxinitrocarbonetação líquida podemos destacar:

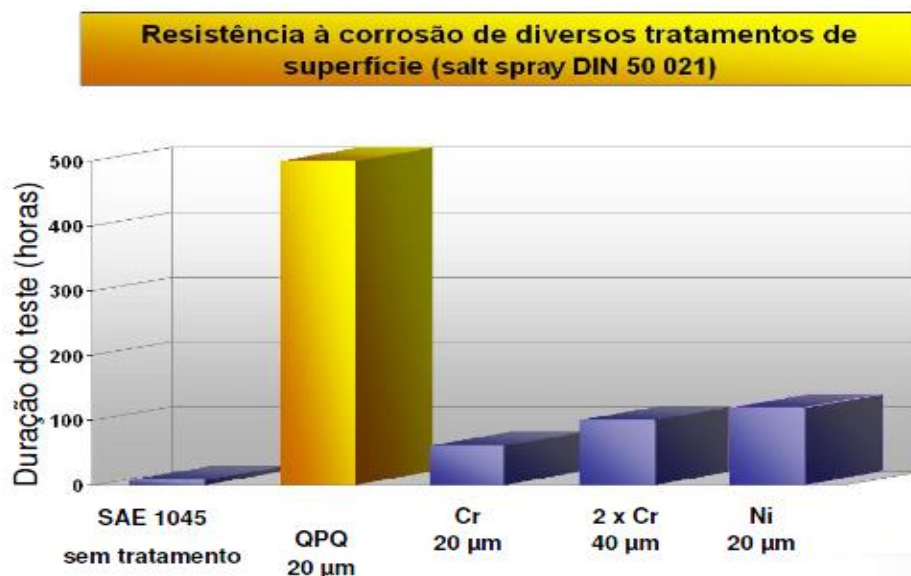
- A) Baixo coeficiente de atrito por adesão;
- B) Baixa aderência de meios líquidos;



- C) Autolubrificante;
- D) Baixo coeficiente de engripamento;
- E) Alta resistência à fadiga;
- F) Elevada resistência à corrosão;
- G) Elevada produtividade;
- H) Elevada dureza superficial;
- D) Camada de compostos e difusão homogêneas.

Em estudos realizados em névoa salina (ensaio acelerado de corrosão) tem demonstrado que o processo oxinitrocarbonetação (QPQ) tem potencial de apresentar resistência superior a processos galvânicos convencionais, conforme o indicado na figura 26.

**Figura 26 - Comparativo entre processo de deposição e oxinitrocarbonetação (QPQ), referente à resistência a corrosão**

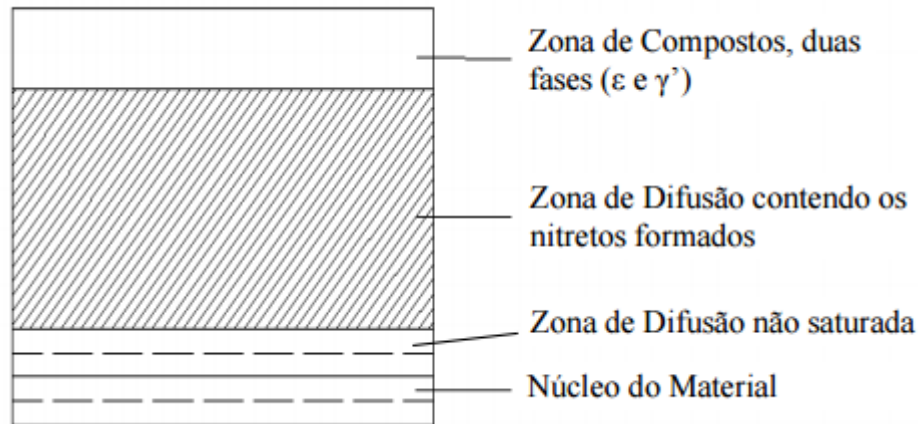


Fonte: DURFERRIT (2010)

### 3.15 FORMAÇÃO DA CAMADA DE COMPOSTOS

A morfologia das camadas nitretadas e nitrocarbonetadas podem ser compostas por duas regiões (PYE, 1996; SKONIESKI, 2013). Estas regiões podem ser visualizadas na figura 27. Estas são definidas como camada de compostos, na região mais próxima da superfície e a camada de difusão. Após a região de difusão são encontradas as características normais do substrato, sem o efeito pela difusão de elementos intersticiais.

**Figura 27 - Regiões formadas nos processos convencionais de Nitretação e Nitrocarbonetação**



**Fonte: PYE (1996), adaptado por SKONIESKI (2013)**

A camada de compostos forma-se junto a superfície e apresenta elevada dureza e presença polifásica pode colaborar por sua fragilização (TIER, 2000).

Esta camada é assim chamada, pois forma as fases  $Fe_{2-3}$  (N-C), junto a superfície e  $Fe_4N$  logo abaixo. Nos aços inoxidáveis, estudos tem detectado a presença e austenita e martensita expandida, dependendo da constituição do substrato e da temperatura de realização do tratamento termoquímico. A espessura da camada de compostos pode ser determinada pela temperatura, tempo e composição química (SKONIESKI, 2013). O efeito da temperatura de nitretação é mais crítico do que o tempo de nitretação, segundos os estudos da tenacidade das camadas de compostos, referente ao tipo de camada de compostos formada. Para a morfologia de camadas de compostos predominantemente de nitretos  $Fe_{2-3}$  (N,C) fontes de carbono como propano devem ser utilizadas (O' BRIEN, 2015), de forma concomitante com as de nitrogênio. Destaca-se que a camada gama linha  $Fe_4 N$  apresenta maior tenacidade do que a camada  $Fe_{2-3}$  (N-C).

A formação da camada nitretada tem início através de uma série de sítios de nucleação na superfície (SKONIESKI, 2013). Estes sítios irão atuar na formação da camada de compostos. Inicialmente o nitrogênio não difunde para o interior do aço, ficando predominantemente na superfície e aumentando a camada de compostos. A formação das fases  $Fe_{2-3}$  (N, C) e  $Fe_4N$  pode ser controlada pelo ajuste das fontes nitrogênio, carbono e temperaturas de processo. (SLYCKE, et al., 2005).

Os mecanismos de crescimento da camada de compostos, ocorre de forma diferenciada do crescimento da camada de difusão. Na primeira existe crescimento pela interface com a camada de difusão, já na segunda pela difusão nas fases presentes no substrato.

### 3.16 MECANISMOS DE CORROSÃO

A corrosão é um processo degenerativo que pode ocorrer em diferentes tipos de materiais mecânicos. Mas especificamente todos os metais ferrosos ou não ferrosos são suscetíveis a sofrerem processos de corrosão, sendo a força motriz para a ocorrência dos processos corrosivos a energia livre para a formação de óxido superficial (FERNANDES, 2012).

Os processos corrosivos podem ser divididos pelas características de seus produtos, podendo ser classificados como corrosão generalizada, por pite, por fresta, intergranular, sob tensão (FERNANDES, 2012).

A corrosão generalizada ocorre em toda a superfície do material, gerando a perda de massa de forma uniforme na superfície. A corrosão por pite nos aços inoxidáveis é caracterizada pela ocorrência em diferentes estágios, sendo o primeiro a “ruptura” do filme passivante, seguido da formação de pite metaestável e crescimento do mesmo. Ambos os estágios são importantes neste tipo de processo corrosivo, tendo esta condição dependência direta com o tipo de material (FERNANDES, 2012).

A formação do filme de passivação é característica de algumas ligas metálicas ferrosas e não ferrosas. Entre as ligas ferrosas os aços inoxidáveis apresentam a formação natural de filme de óxido de Cr. Entre as ligas não ferrosas este mecanismo é mais acentuado, sendo característica típica do titânio e suas ligas, alumínio e suas ligas.

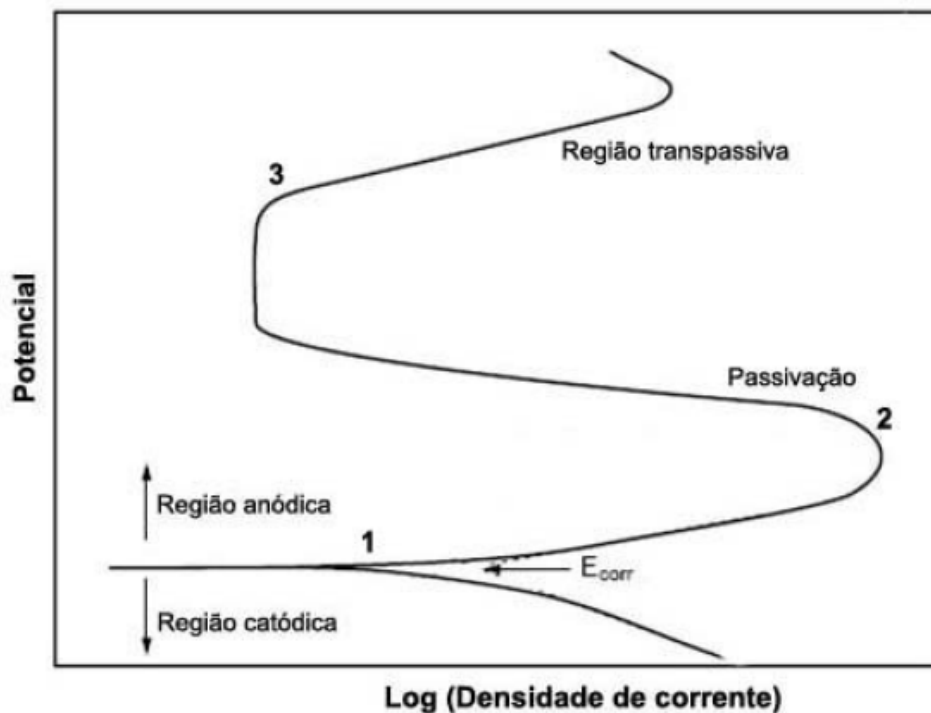
Nos aços inoxidáveis o principal elemento que contribui para a formação do filme passivante é Cr, sendo que o Nitrogênio um elemento com potencial aplicação para a boa resistência a corrosão (MARCUS, 2011).

Existem diferentes técnicas aplicáveis a determinação da resistência a corrosão nos aços. Na área industrial houve a popularização dos ensaios acelerados em névoa salina e câmara úmida. Porém nos meios acadêmicos a técnica de polarização potenciodinâmica.

apresenta-se como a mais adequada e com maior número de parâmetros a serem obtidos, representando o estado da arte para pesquisas científicas.

Neste ensaio associa-se o potencial aplicado no eletrodo de trabalho, fazendo-se correlação com corrente produzida (FERNANDES, 2012). Nas curvas de polarização é possível verificar região de passivação e de transpassivação, além da tensão e corrente de corrosão. Na maioria dos materiais utiliza-se como referência as curvas de TAFEL, que demonstra de forma esquemática as regiões anódicas e catódicas. Já para os materiais suscetíveis a passivação, como no caso dos aços inoxidáveis é importante a realização de análises em elevados potenciais, pois estão relacionados passivação e formação de pites. Na figura 28 apresenta curva de polarização, indicando região catódica e anódica.

**Figura 28 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, com as regiões passiva, transpassiva, anódica e catódica**



Fonte: ROBERGE (1999).

Os ambientes úmidos e marinhos representam os mais críticos em relação aos processos corrosivos, sendo os salinos os mais críticos.

A utilização de eletrólito a base de NaCl é uma boa alternativa e contribui para a repetibilidade destes ensaios (FERNANDES, 2012).

### 3.17 TENSÕES RESIDUAIS

De forma conceitual as tensões residuais são tensões elásticas existentes em um corpo sem a presença de carregamento externo ou gradiente térmico (NUNES, 2007). O somatório das forças e momento produzidos é igual a zero, devido ao equilíbrio do sistema.

Após a plotagem das curvas de tensões trativas e compressivas a soma das áreas inferiores às curvas deve ser igual a zero (LU, 1996; NUNES, 2007).

Existe complexidade para a determinação destas curvas é complexo devido ao estado de tensões ser triaxial, sendo importante a verificação do efeito das mesmas relacionando aos processos de fabricação (DIETER, 1986).

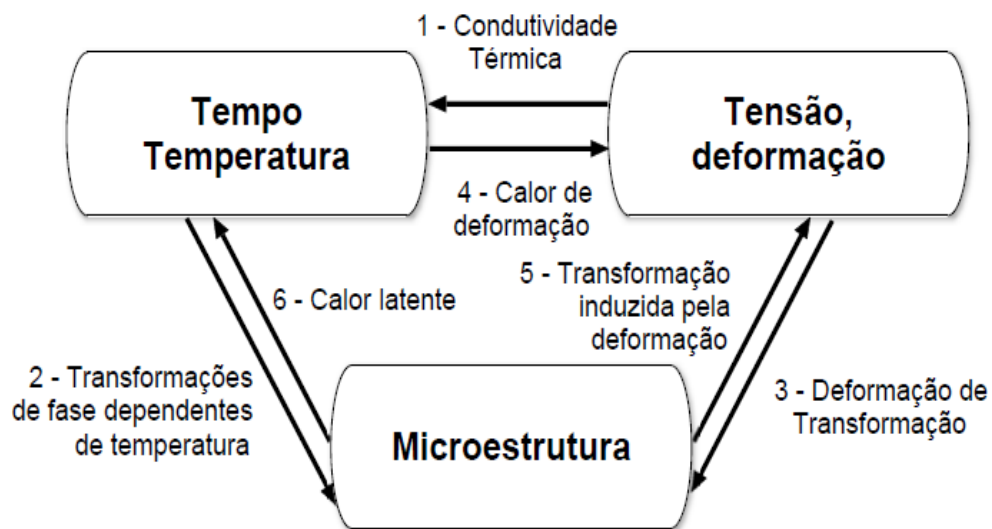
As tensões residuais podem contribuir tanto positivamente, quanto negativamente no desempenho de componentes metálicos submetidos a esforços mecânicos. Quando ao comportamento do perfil de tensões, tem caráter compressivo a intensidade das mesmas, de forma geral, origina aumento da vida em fadiga. Este melhor desempenho contribui para que os componentes apresentem maior efetividade sob aplicação de esforços cíclicos. As tensões residuais podem ser originadas por processos de conformação mecânicos, mudanças de fase ou através de mecanismos de difusão (NUNES, 2007). Os efeitos que influenciam as tensões residuais são a condutividade térmica, coeficiente de dilatação, módulo de elasticidade, deformação plástica, cinética das transformações e calor específico (NUNES, 2007). A manutenção das mesmas é diretamente influenciada por efeitos por efeitos térmicos, sendo variações de temperaturas contribuem para aumento ou diminuição de seu efeito em aplicações diversas. No processamento mecânico as tensões residuais são originadas pelos mecanismos de deformação plástica. Exemplos deste efeito são encontrados na laminação, forjamento, shot penning, trefilação, dentre outros, geralmente com características compressivas. Nas etapas de fabricações por usinagem, soldagem, eletroerosão, as tensões residuais apresentam caráter trativas. Já nos tratamentos térmicos e termoquímicos processos de difusão e de têmpera superficial destaca-se como oriundos de tensões residuais compressivas. Estes fatores de contorno, relativos as tensões residuais podem ser verificados de forma ilustrativa na figura 29. Na tabela 2, podem ser verificadas de forma ilustrativa os processamentos que podem originar tensões residuais compressivas ou tensões trativas na superfície de aços.

Nos processos de conformação mecânica pode ser destacado o efeito de encruamento superficial em processos originados, por exemplo, em etapas de trefilação, forjamento, shot

penning. Já nos tratamentos termoquímicos podem ser destacados o processo de difusão de Carbono, Nitrogênio, Boro, ou concomitante destes.

O princípio da utilização da técnica de difração de raios -X (para a determinação das tensões residuais), baseia-se na definição de que a distância dos planos cristalinos depende das propriedades físicas dos materiais. Desta forma quando um material sofre irradiação de raios -X monocromáticos, as características dos picos de difração serão influenciadas pelas propriedades mecânicas dos materiais e por suas tensões residuais (NUNES, 2008).

**Figura 29 - Efeitos de contorno na formação de tensões residuais**



Fonte: BADHESHIA (2002) adaptado NUNES (2008)

**Tabela 2 - Processos de fabricação e comportamento de tensões geradas**

<b>Compressão na Superfície</b>	<b>Tração na Superfície</b>
Difusão de Nitrogênio	Descarbonetação
Difusão de Carbono	Forjamento à quente
Jateamento	Retífica com avanço excessivo
Trefilação menor que 1%	Soldagem
Laminação à frio	Usinagem
Martelamento – Bilhamento	Eletroerosão
Têmpera por Indução	Esmirilhamento

Fonte: SINHA (1991)

Destaca-se que existem alguns limitantes para aplicação desta técnica, entre os quais a complexidade do equipamento, pequenas porções das amostras pode ser analisada,

necessidade de remoção de camadas para verificação do substrato, amostras não devem ter textura cristalina elevada e elevado tempo de ensaios (FRY, et al., 2005).

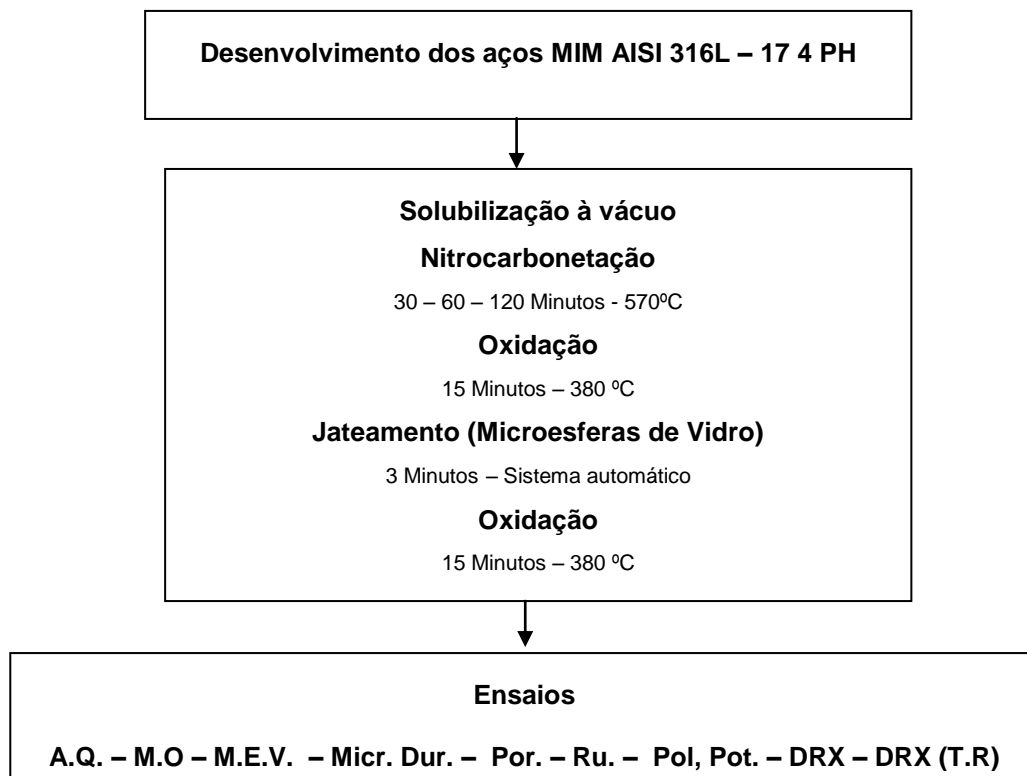
Em materiais que apresentam tensões residuais o espaçamento interplanar tem um efeito similar ao obtido com a utilização de strain-gages originando medida de difração no sentido do vetor de difração. A correta utilização dos planos de difração contribui para a obtenção das medidas das tensões residuais. Geralmente os ângulos de medição são superiores a  $120^\circ$  (NUNES, 2008).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E FLUXOGRAMA

Os materiais estudados neste trabalho foram os aços inoxidáveis AISI 316L e 17 4 PH, produzidos pelo processo MIM. A figura 30, apresenta um fluxograma envolvendo todas as etapas dos procedimentos experimentais, contribuindo para melhor entendimento das análises realizadas. Os ensaios realizados foram identificados como análise química (A.Q.) microscopia óptica (M.O.), microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), microdureza (Mic. Dur.), volume de porosidade (Por.), rugosidade superficial (Rug.), polarização potenciodinâmica anódica (Poli.Pot.), difração de raio X ângulos rasantes (DRX) e difração de raio X (tensões residuais). Com a utilização destes ensaios é possível verificar de forma abrangente as características superficiais produzidas nos aços e o efeito do tratamento termoquímico no seu desempenho. Como a composição química dos aços estudados neste trabalho apresenta diferenças significativas, também possibilita-se fazer associação dos processos de difusão e das temperaturas de processamento no comportamento final do substrato.

**Figura 30 - Fluxograma de materiais e ensaios utilizados no trabalho**



Fonte: Próprio Autor



## 4.2 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS

Nesta etapa do trabalho foram obtidos os aços inoxidáveis 316 L e 17 4 PH, a partir da utilização de pós metálicos.

Para a produção das amostras, primeiramente foram selecionados os pós metálicos dos aços inoxidáveis 316 L e 17 4 PH. Posteriormente foram realizadas as adições e mistura de EVA, Parafina, ácido Esteático (para fluidez), Polipropileno e amida graxa, gerando a massa binária metal-polímero. Na figura 31, pode ser visualizado o equipamento misturador para a obtenção de massa metal-polímero.

**Figura 31 - Misturador para a obtenção da massa metal-polímero**



**Fonte: Próprio Autor**

Posteriormente a massa metal-polímero teve sua granulometria ajustada por processo de micro extrusão. Com as amostras extrudadas verificou-se a densidade, em picnômetro, marca Quanta Chrome.

## 4.3 INJEÇÃO DE AÇOS M.I.M.

Na injeção utilizou-se equipamentos que apresentam elevado controle de temperatura forças de compressão, sendo a injeção realizada à vácuo, minimizando a possibilidade de aparecimento de trincas por dificuldades de remoção das amostras dos moldes por adesão. Na figura 32, observa-se injetora Arbor com processo de vácuo associado aos moldes de injeção.

**Figura 32 - Injetora Arbor com sistema de injeção à vácuo**



**Fonte: Próprio Autor**

O processo de remoção química (debinding) dos polímeros foi realizada com a utilização de solvente à base de cloro e etileno. Foi realizado na temperatura de 60°C por 240 minutos já a remoção térmica (pré sinterização) foi realizada na temperatura de 550°C por 60 minutos, com atmosfera 100% Nitrogênio. No debinding químico 90 % do polímero foi eliminado e no térmico os restantes 10%.

A sinterização foi realizada em forno contínuo marca Kramer, sendo utilizadas temperaturas de 1340°C para os aços 316L e 1390°C no aço 17 4 PH, por um tempo de 120 minutos e atmosfera 100% Hidrogênio. Na tabela 3 podem ser visualizados os parâmetros de processo utilizados nas etapas de remoção química (debinding), térmica (pré sinterização) e sinterização (contração).

Na etapa de pré sinterização utilizou-se nitrogênio grau de pureza superior a 99,5% e na sinterização hidrogênio (gás redutor), nos aços inoxidáveis.

**Tabela 3 - Ciclos aplicados para a produção das amostras de aço AISI 316 L e 17 4 PH**

<b>Amostra</b>	<b>Tempo Debinding (h)</b>	<b>Pré Sinterização</b>	<b>Sinterização</b>
<b>316 L</b>	4 - 60°C	1 hora- 550 °C – N <sub>2</sub>	2 horas - 1340°C – H <sub>2</sub>
<b>17 4 PH</b>	4 - 60°C	1 hora - 550°C – N <sub>2</sub>	2 horas - 1390°C – H <sub>2</sub>

A contração variável entre 18,6 - 22%, sendo o nível de porosidade proporcional a contração. O grau de pureza do Nitrogênio e Hidrogênio no mínimo de 99 % puro. Os ciclos completos foram de 12 horas, contando-se as taxas de aquecimento e resfriamento.

#### 4.4 ANÁLISE QUÍMICA DOS MATERIAIS

As análises químicas foram realizadas em espectrômetro de emissão óptica, modelo Q6 – Columbus, marca Bruker Quantron. Na figura 33 (a) pode ser visualizado o espectrômetro. Para análise mais apurada dos teores de Carbono e Enxofre, realizou-se inspeção em Carbono sensor, marca LECO C200, conforme a figura 32 (b).

**Figura 33 - Espectrômetro de emissão óptica (a) e carbono sensor (b), para a determinação da composição química dos aços**



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor

#### 4.5 TRTAMENTOS TÉRMICOS

Buscando as melhores condições do substrato foram aplicados tratamentos térmicos de solubilização nos aços AISI 316L e 17 4 PH. As amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L foram aquecidas em uma taxa de aquecimento de 50°C/minuto, até a temperatura de solubilização de 1040 °C durante 1hora. Após as amostras foram resfriadas com pressão de Nitrogênio de 8 atm.

Já as amostras de aço inoxidável endurecidos por precipitação 17 4 PH, foram aquecidas com taxa de 50°C/minutos, até a temperatura de solubilização de 1040 °C durante

1 hora, resfriamento com pressão de nitrogênio de 8 atm. A etapa de envelhecimento foi realizada em associação com a oxinitrocarbonetação. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em forno à vácuo, marca TAV – H6 apresentado na figura 34.

**Figura 34 - Forno à vácuo marca TAV – H6, utilizado para a solubilização dos aços 316 L e 17 4 PH**



**Fonte: Próprio Autor**

#### 4.6 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE OXINITROCARBONETAÇÃO

Preliminarmente, as amostras foram analisadas, quanto ao seu acabamento superficial, com objetivo que estivessem isentas de degradação superficial e verificação da rugosidade inicial. Após foram desengraxadas em lavadora por ultrassom, pré-aquecidas na temperatura de 300°C nitrocarbonetadas, em ciclos de 30, 60 e 120 minutos, em temperaturas de 570 °C, em banhos complexos do tipo QPQ.

O aquecimento nesta temperatura ocasiona o fornecimento de Nitrogênio e Carbono, com posterior resfriamento em meio oxidante, originando a “selagem” da camada de compostos.

As amostras utilizadas para a realização dos experimentos apresentaram rugosidade superficial inicial de 2,7  $\mu\text{m Ra}$ . As mesmas foram jateadas com microesfera de vidro finas de baixa abrasividade, com granulometria 44 $\mu\text{mRa}$ . Todas as amostras jateadas nas posições

cartesianas (X,Y,Z) em equipamento automático, marca CMV, com tempo de 3 minutos com pressão de 7 kg/cm<sup>2</sup>.

Na tabela 4 pode ser verificado os resultados encontrados nas amostras de aços inoxidáveis 316L e 17 4 PH MIM, sem tratamento termoquímico e após jateamento e na aplicação da oxinitrocarbonetação. Para a realização das análises de rugosidade foi utilizado rugosímetro de superfície ITRPSD – 100, com escala de medição de 0,05-10 µm Ra, comprimento de traço 6mm, velocidade de traço 1mm/S, captador piezo-elétrico e ponta do traçador de diamante com raio de 10µm. Os valores da rugosidade do material sinterizado foram reduzidos após a aplicação do tratamento termoquímico de oxinitrocarbonetação e jateamento e nova oxidação.

**Tabela 4 - Rugosidade do substrato e após o jateamento**

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade Sinterizado (µmRa)</b>	<b>Rugosidade final (µmRa)</b>
<b>316 L MIM</b>	2,7	1,8
<b>17 4 PH MIM</b>	2,7	1,8

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE MICRODUREZA

Para avaliação microestrutural dos corpos de prova, os mesmos foram cortados e preparados de acordo com procedimentos padrões de metalografia, conforme as normas ASTM E3-95 e ASTM E 340-95. Inicialmente, as amostras foram lixadas em uma lixadeira e politriz automática utilizando uma seqüência de lixas variando da grade 220 até a 1200 por 10 minutos com rotação de 300 rpm. Posteriormente, as amostras foram polidas utilizando o pano MD-Dur da Struers, com solução de diamante em suspensão P-2000 de 3µm por 10 minutos com uma rotação de 150 rpm. A.

Após a preparação metalográfica, parte das amostras sofreram ataque químico, com reativo de Villela em temperatura ambiente e foram analisadas em microscópio óptico. Outras foram utilizadas para avaliação em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A caracterização microestrutural foi realizada com microscópio óptico marca Union, com software Metalab versão 2008 e microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL30.

As medidas de microdureza superficial e os perfis de microdureza foram realizadas em microdurômetro automático, marca Qness GmbH – modelo Q30, com carga de 50 g.

#### 4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO

Foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos aços inoxidáveis oxinitrocarbonetados, na condição padrão, polidos e com jateamento, intermediário. A solução utilizada para a determinação das curvas de polarização foi de NaCl, 0,5 Molar. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em potenciostato Autolab PGSTAT302N utilizando uma célula eletrolítica de três eletrodos, utilizando eletrodo de calomelano saturado como referência e um bastão de platina como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, com pH 5,7 à temperatura de 22 °C. Para cada material analisado foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) por 3600 segundos seguido de polarização potenciodinâmica cíclica, partindo de 300 mV catódico em relação ao OCP até 3000 mV anódico em relação ao OCP sob um taxa de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>. O ensaio foi setado para reverter o sentido de varredura quando a corrente atinge 0,01 A.cm<sup>-2</sup>, evitando assim corrosão excessiva do corpo de prova bem como sobre potenciais de queda ôhmica. Todas as medidas de corrente foram normalizadas à densidade de corrente pela respectiva área exposta do corpo de prova.

Também foram realizados ensaios acelerados de corrosão para verificação do comportamento das amostras de acordo com as especificações geralmente encontradas em projetos industriais.

#### 4.9 AVALIAÇÃO DO GRAU DE POROSIDADE

A avaliação do grau de porosidade das amostras de aços injetados, foi realizada com *software* de análise de imagens acoplado em microscópio óptico.

Este procedimento contribuiu para avaliação da efetividade dos procedimentos de sinterização e determinação de algum efeito da porosidade do substrato nos mecanismos de

difusão de Nitrogênio e Carbono durante a aplicação do tratamento termoquímico de oxinitrocarbonetação.

#### 4.10 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DETECÇÃO DE FASES

A determinação das fases formadas foi realizada com aplicação da técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas em difratômetro modelo Philips X'PERT MPT. Os parâmetros utilizados são indicados a seguir:

- A) Elemento do tubo de raios- X: Cu
- B) Comprimento de onda K- $\alpha$ : 2.2897 Å
- C) Voltagem do tubo: 30 KV
- D) Corrente: 40 mA
- E) Detector usado: Scintillation
- F) Ângulos utilizados: 20 a 130°
- G) Taxa de varredura: 0,02° C/s
- H) Passo: 0,2

O programa aplicado foi Philips X`Spert versão 1.2.

#### 4.11 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X TENSÕES RESIDUAIS

As análises de tensões residuais foram realizadas em difratômetro GE – SEIFERT Charon XRD M.

As amostras foram fixadas no goniômetro considerando-se a orientação ao qual seriam realizados os pontos de análise.

Em cada corpo de prova foram realizadas três análises no sentido longitudinal e três análises no sentido transversal.

Após o ajuste das amostras foi realizado o ajuste do software de obtenção dos dados para os seguintes parâmetros:

- A) Elemento do tubo de raios- X: Cr
- B) Comprimento de onda K- $\alpha$ : 2.2897 Å
- C) Voltagem do tubo: 30 KV
- D) Corrente: 50 mA, Chi = 15
- E) Detector usado: Scintillation

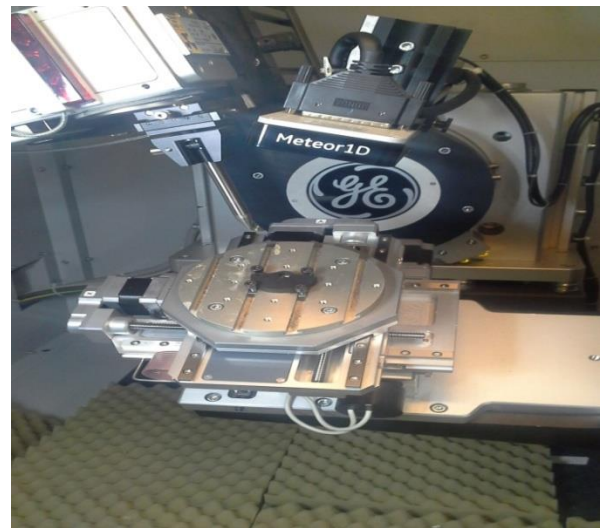
- F) Ângulos utilizados:  $-45$  a  $45^\circ$
- G) Tempo de escaneamento: 45 s
- H) Passo: 0,2
- D) Tempo de ensaio nas direções longitudinal e transversal: Duas horas
- J) Variação do ângulo de difração:  $[147-166^\circ]$
- K) Pico de Difração Utilizado:  $\{2\ 1\ 1\}$   $\{h\ k\ l\}$  2 – Ângulo
- L) Constantes elásticas –  $1/2S_2$ :  $5.8 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ ;  $S_1$ :  $1.270 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$
- M) Módulo de Young:  $220.264 \cdot 10^3 \text{ MPa}$
- N) Coeficiente de Poison: 0.280

Na figura 35 verifica-se as amostras a serem inspecionadas dispostas no difratômetro, para ensaios no sentido longitudinal e transversal.

**Figura 35 - Identificando os dois sentidos, longitudinal (a) e transversal (b) da realização dos ensaios em 3 pontos para determinação das tensões residuais, com a técnica de DRX**



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor



## 5 RESULTADOS

Nesta etapa são apresentados os resultados experimentais do efeito da oxinitrocarbonetação, do tempo de difusão, acabamento superficial intermediário, nas propriedades metalúrgicas das amostras de aços 316 L e 17 4 PH. As variáveis verificadas foram composição química, microestrutura, volume de porosidade, rugosidade, microdureza, fases na camada de compostos, resistência a corrosão e tensões residuais.

### 5.1 ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas em peso dos aços 316L e 17 4 PH MIM, empregados neste trabalho, são apresentados na tabela 5. Os valores encontrados estão dentro dos limites especificados para os respectivos aços. Os valores de carbono e enxofre foram confirmados por análises em carbon – sensor (C.S), identificados na tabela com C (C.S.) e S (C.S.).

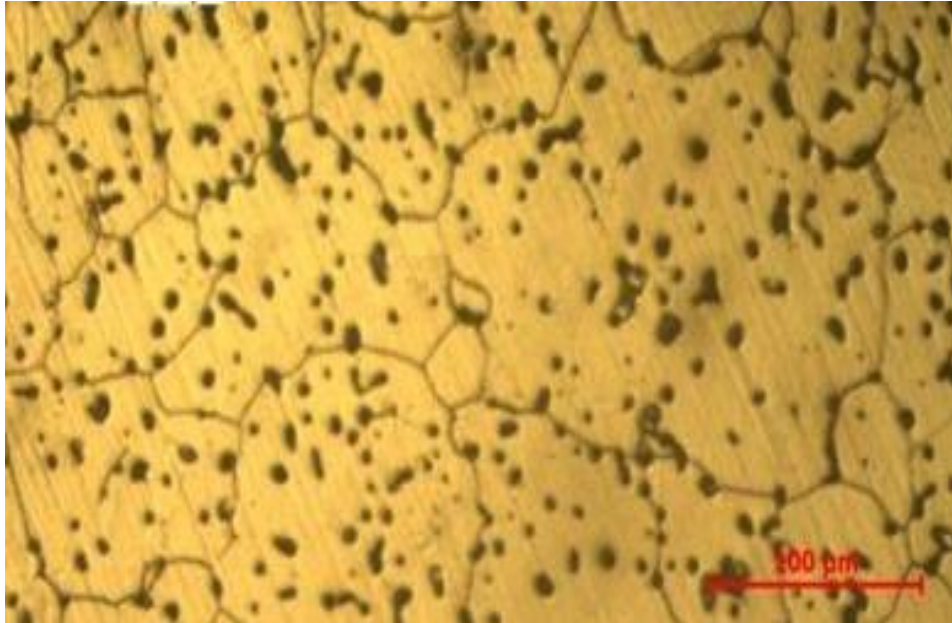
**Tabela 5 - Composição química dos aços inoxidáveis 316 L e 17 4 PH, obtidos pelo processo M.I.M.**

Material	Elemento (Wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	C (C.S.)	S (C.S.)
316 L min.	-	-	-	-	-	16,0	2,0	10,0	-	-	-
<b>MIM 316L</b>	<b>0,006</b>	<b>0,44</b>	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>17,5</b>	<b>2,04</b>	<b>10,1</b>	<b>0,04</b>	<b>0,006</b>	<b>0,009</b>
316 L max.	0,03	0,75	2,0	0,045	0,03	18,0	3,0	14,0	-	-	0,03
17 4 PH min.	-	-	-	-	-	15,0	-	3,0	3,0	-	-
<b>MIM 174 PH</b>	<b>0,04</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,002</b>	<b>0,007</b>	<b>15,3</b>	<b>0,05</b>	<b>3,21</b>	<b>4,0</b>	<b>0,03</b>	<b>0,007</b>
17 4 PH max.	0,07	1,0	1,0	0,04	0,03	17,75		5,0	5,0	0,07	0,03

### 5.2 MICROESTRUTURA, NÍVEL DE POROSIDADE E RUGOSIDADE DO SUBSTRATO

As micrografias das secções transversais dos aços 316 L e 17 4 PH são apresentadas nas figuras 36 e 37. Na figura 36 a microestrutura do substrato identificada como matriz austenítica e presença de porosidade.

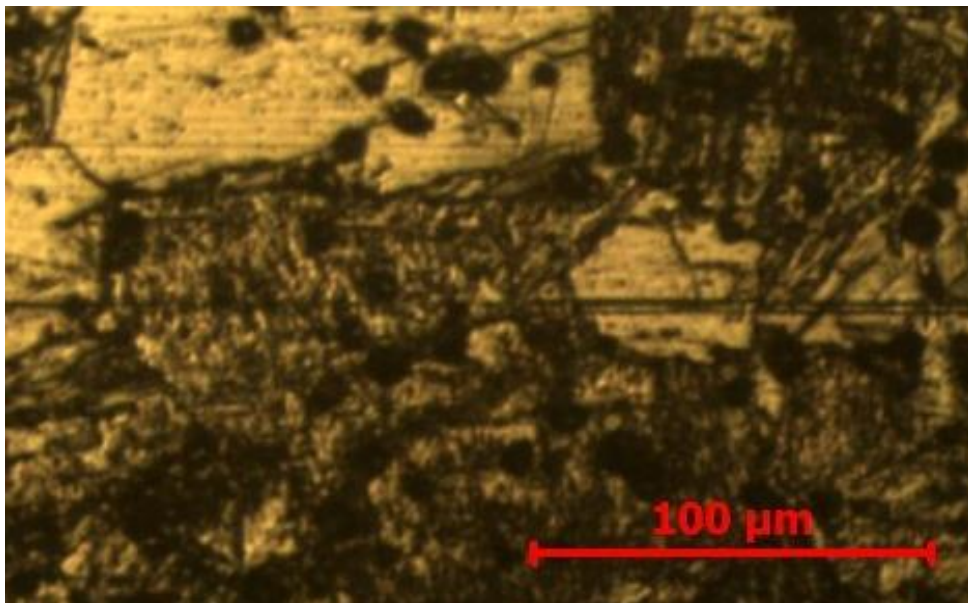
**Figura 36 - Microestrutura do aço AISI 316L, contornos de grão austeníticos e porosidades. Ataque reativo de Villela**



**Fonte: Próprio Autor**

A microestrutura do substrato do aço 17 4 PH solubilizado é constituída de martensita de baixo Carbono, típica dos aços endurecidos por precipitação.

**Figura 37 - Microestrutura do aço 17 4 PH. Ataque reativo de Villela**

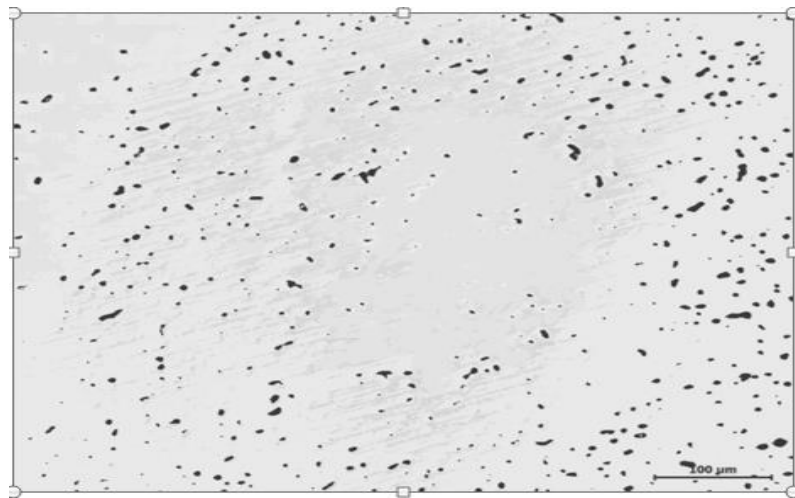


**Fonte: Próprio Autor**

### 5.3 NÍVEL DE POROSIDADE DO SUBSTRATO

Nas figuras 38 e 39, verifica-se a fração de porosidades dos materiais base, aços 316 L e 17 4 PH, respectivamente. As imagens foram capturadas por microscopia óptica e analisadas em software de análise de imagens, sendo realizada análise quantitativa o volume da matriz e porosidade. À captura das imagens ocorreram no substrato com preparação metalográfica e sem ataque químico.

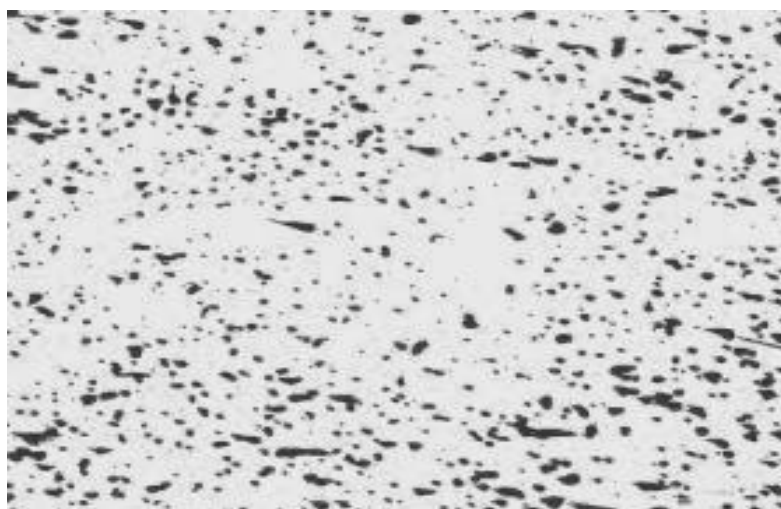
**Figura 38 - Nível de porosidade de amostra de aço AISI 316 L, na região de núcleo**



Fonte: Próprio Autor

As amostras de aço 17 4 PH apresentaram maior percentual de porosidade originada desde o processo de fabricação na etapa de sinterização. A menor efetividade da contração na etapa de sinterização contribuiu para o aumento do volume de porosidade.

**Figura 39 - Nível de porosidade do aço 17 4 PH na região de núcleo**



Fonte: Próprio Autor

Na tabela 6 e 7, observa-se os dados obtidos por análise de imagens em amostra de aço 316 L e 17 4 PH, sendo considerada a fase clara a matriz e a fase escura a porosidade no substrato.

**Tabela 6 - Volume de porosidade da amostra no aço 316 L**

Fase	Volume
% Fase Escura (Porosidades)	3%
% Clara (Matriz Austenítica)	97%

**Tabela 7 - Nível de porosidade do aço 17 4 PH**

Fase	Volume
% Fase Escura (Porosidades)	7%
% Fase Clara (Matriz Martensítica)	93%

Na tabela 8 são informados os valores de rugosidade dos materiais padrões e após oxinitrocarbonetação, com jateamento intermediário. Nos materiais padrões a rugosidade inicial é diretamente influenciada pelo acabamento superficial do molde de injeção. O componente injetado copiará na sua superfície este acabamento, sendo identificado na tabela como rugosidade inicial. A rugosidade identificada como final é obtida após a aplicação do tratamento termoquímico de Oxinitrocarbonetação, seguido de jateamento com microesfera de vidro. Posteriormente as amostras recebem nova oxidação já com a rugosidade final obtida.

**Tabela 8 - Rugosidade média do material padrão e das amostras oxinitrocarbonetadas, com jateamento intermediário.**

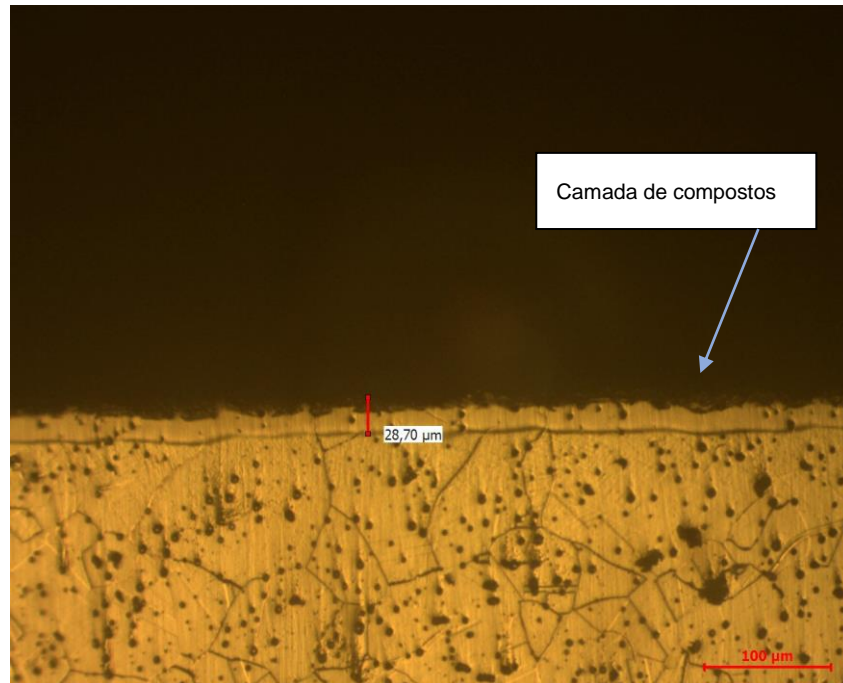
Aço MIM	Rugosidade Inicial ( $\mu\text{m Ra}$ )	Rugosidade final ( $\mu\text{m Ra}$ )
316 L	2,5	1,8
17 4 PH	3	1,8

#### 5.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA CAMADA DE COMPOSTOS

Nas figuras 40 a 42 podem ser visualizadas as camadas de compostos formadas nas amostras de aço AISI 316L MIM, com os tempos de Oxinitrocarbonetação de 30, 60 e 120 minutos de difusão. A temperatura de processo de 570°C, com acabamento preliminar à segunda oxidação obtida através de jateamento com microesfera de vidro. Verifica, na parte superior da camada de compostos, escurecimento detectado, após a oxidação, cujas as

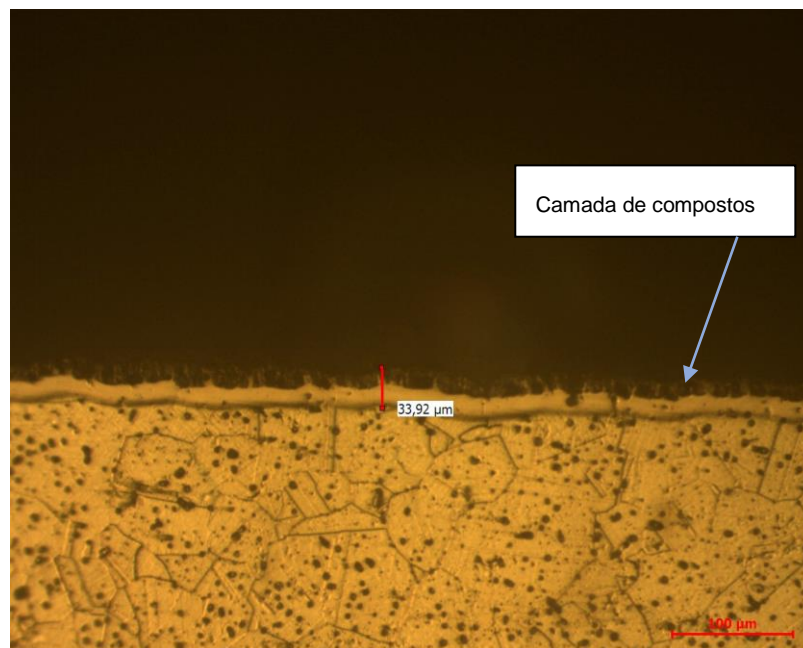
características assemelham-se a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pelo aspecto morfológico, comparando-se com a literatura. A presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi posteriormente analisada por difração de raios – X.

**Figura 40 - Observa-se substrato, camada de compostos e porosidade. Ataque reativo de Villela.**



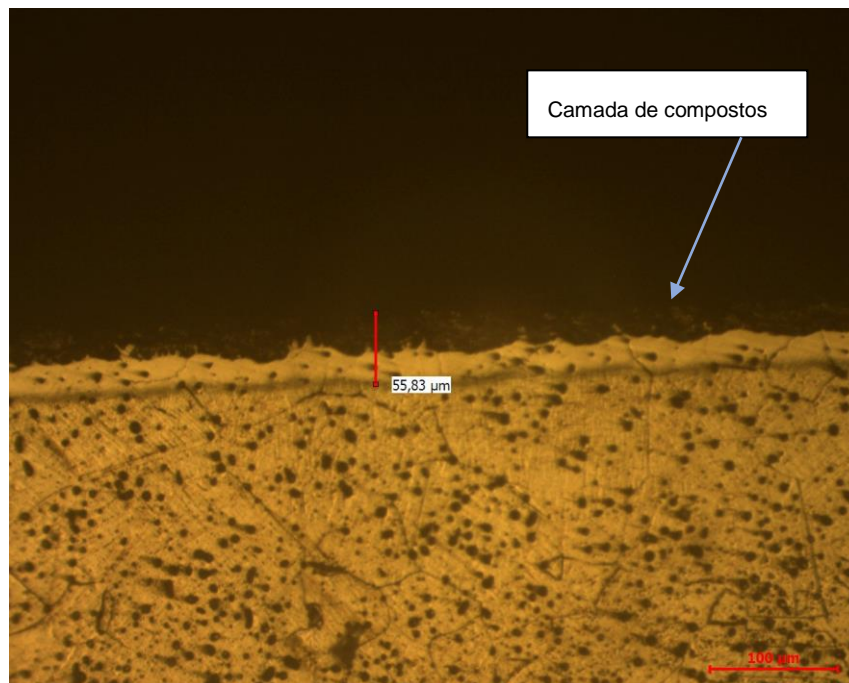
Fonte: Próprio Autor.

**Figura 41 - Observa-se substrato, camada de compostos e porosidade. Amostra tratada durante 60 minutos. Ataque reativo de Villela.**



Fonte: Próprio Autor

**Figura 42 - Pode ser visualizado o substrato, camada de compostos e porosidade. Amostra tratada durante 120 minutos. Ataque reativo de Villela.**



**Fonte: Próprio Autor**

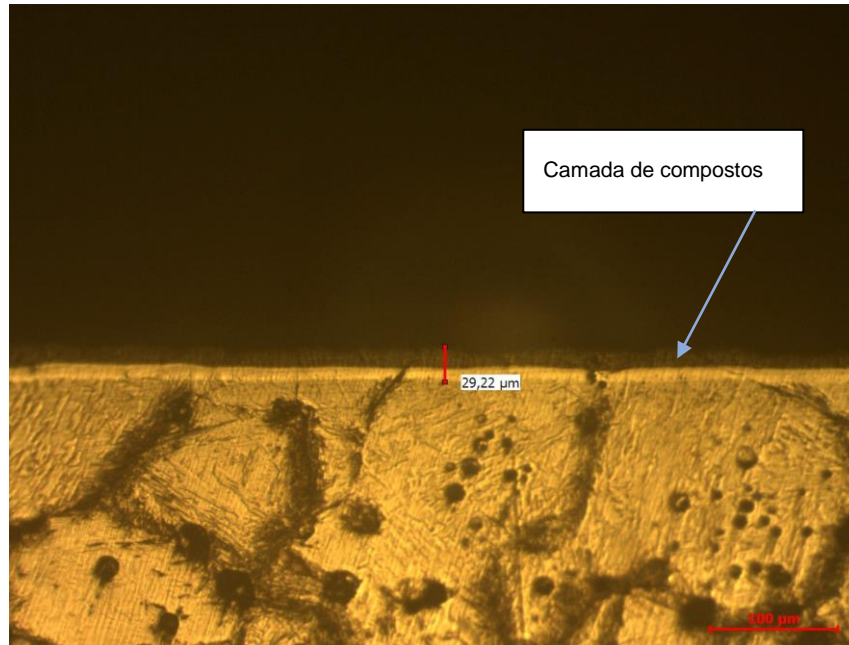
Através das análises microestruturais, foram obtidas espessuras das camadas de compostos. Estes valores foram verificados quanto a sua efetividade com a realização de perfil de microdureza nas diferentes amostras de aço AISI 316 L e 17 4 PH. Na tabela 9 são apresentados os valores das espessuras das camadas de compostos nos aços AISI 316 L e 17 4 PH em diferentes tempos de difusão. Os valores foram medidos com a utilização de *software* de análise de imagens.

**Tabela 9 - Espessuras da camada de compostas verificada por microscopia.**

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de Difusão (minutos)</b>	<b>Espessura (μm)</b>
<b>316 L</b>	30	28,7
	60	33,9
	120	55,8
<b>17 4 PH</b>	30	29,2
	60	35,4
	120	61

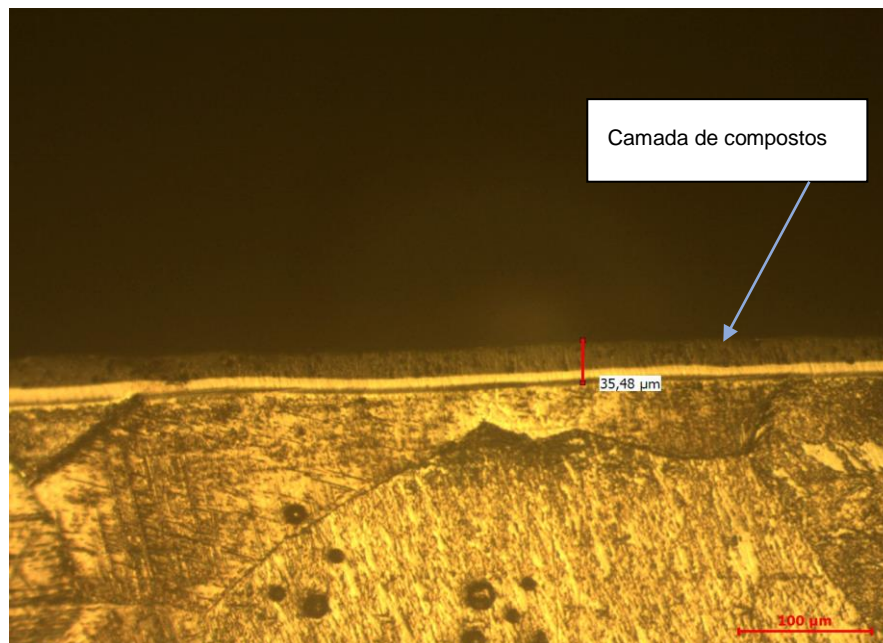
Nas figuras 43 a 45 podem ser visualizadas as camadas de compósitos formadas nas amostras de aço inoxidável 17 4PH MIM, com os tempos de Oxinitrocarbonetação por 30, 60 e 120 minutos de difusão.

**Figura 43 - Visualiza-se substrato, camada de compostos.  
Amostra tratada durante 30 minutos. Aço 17 4 PH.  
Ataque reativo de Villela.**



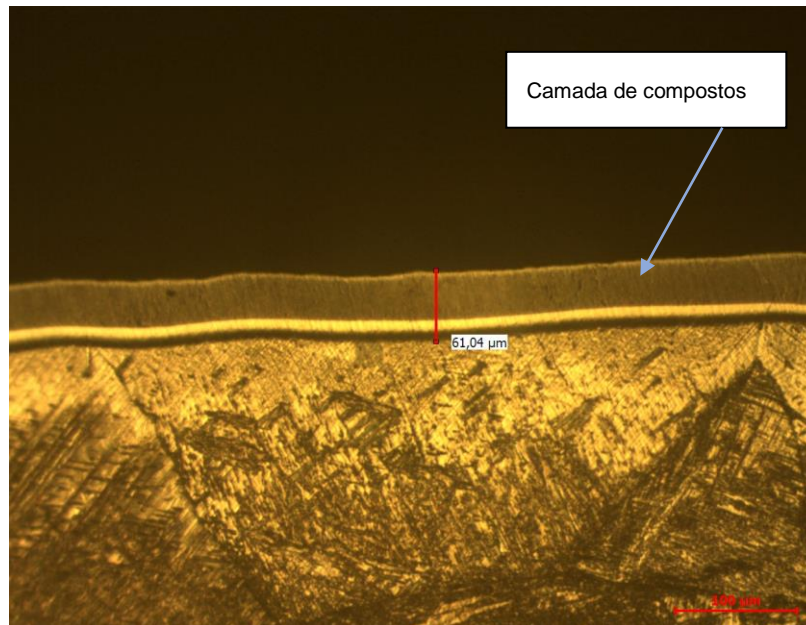
Fonte: Próprio Autor

**Figura 44 - Visualiza-se substrato, camada de compostos.  
Amostra tratada durante 60 minutos.  
Aço 17 4 PH. Ataque reativo de Villela.**



Fonte: Próprio Autor

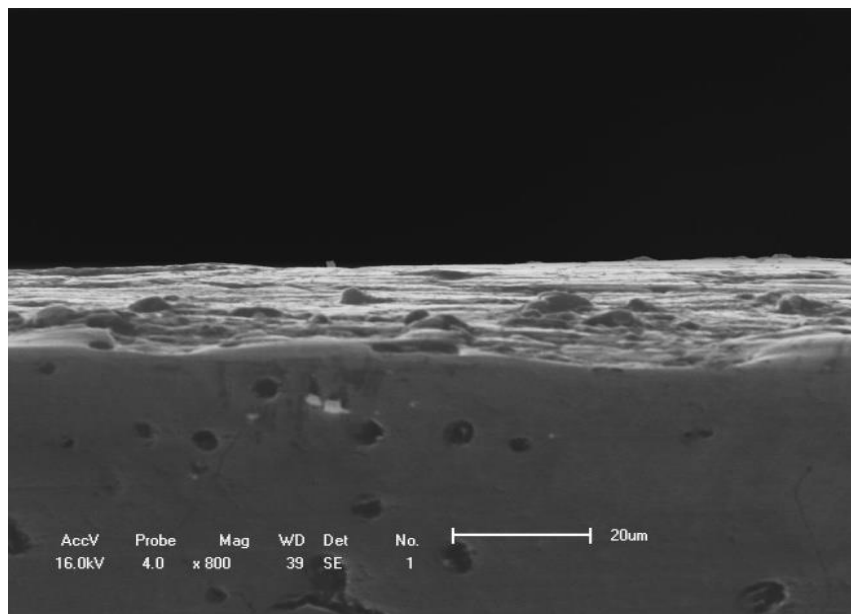
**Figura 45 - Visualiza-se substrato, camada de compostos e porosidade. Amostra tratada durante 120 minutos. Aço 17 4 PH. Ataque reativo de Villela.**



**Fonte: Próprio Autor.**

Para visualização da textura e morfologia da camada de compostos realizou-se análises em MEV. O objetivo foi a detecção de anomalias, anisotropias ou ocorrências de trincas que pudessem comprometer ou fragilizar as camadas oxinitrocarbonetadas. Na figura 46 e 47 visualiza-se camada de compostos de amostra antes e após jateamento com microesferas de vidro.

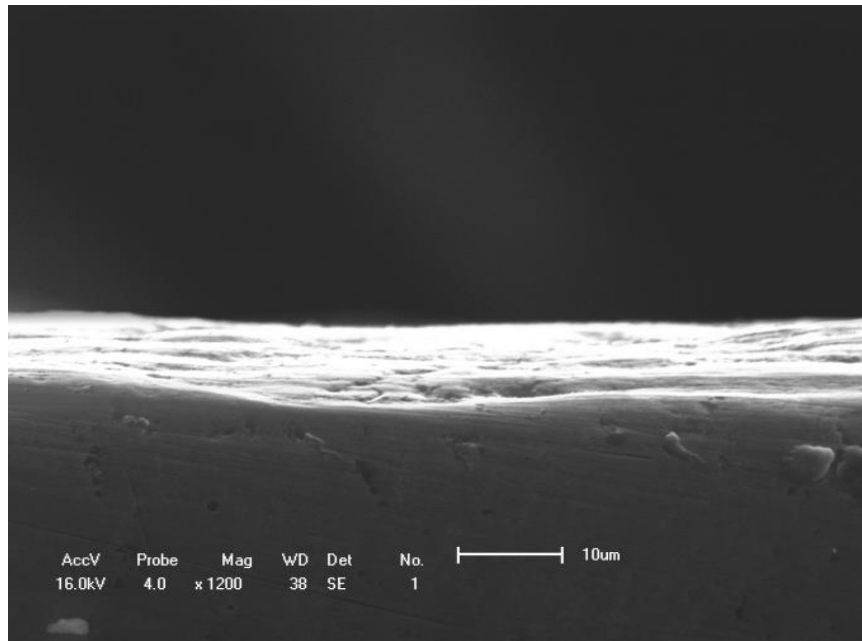
**Figura 46 - Visualiza-se acabamento superficial da camada de compostos original**



**Fonte: Próprio Autor**



**Figura 47 - Imagem de MEV da camada de compostos na condição jateada.**



**Fonte: Próprio Autor**

## 5.5 MICRODUREZA SUPERICIAL E PERFIL DE MICRODUREZA

As análises das microdurezas superficiais foram realizadas com cargas de HV 0,05. Os valores máximos obtidos no aço 316L MIM foram de 1596 HV0,05. Na tabela 10 podem ser visualizados os valores de microdureza, associadas com os valores das diagonais.

**Tabela 10 - Valores de microdureza superficial obtidas nem amostras de aço 316 L MIM, com diferentes tempos de difusão. Microdurômetro automático, marca Qness, modelo Q10 A**

Amostra (316 L)	Microdureza (HV 0,05)	Microdureza média (HV 0,05)	Microdureza máxima (HV 0,05)
30 minutos	1253	1280	1335
	1253		
	1335		
60 minutos	1596	1452	1596
	1596		
	1166		
120 minutos	1443	1330	1443
	1237		
	1312		

**Fonte: Autor**

Na tabela 11 são apresentados os valores de microdureza encontrados nas amostras do aço 17 4 PH. O valor máximo obtido no aço 17 4 PH MIM foi de 1565 HV0,05 e o valor mínimo 1201 HV0,05.

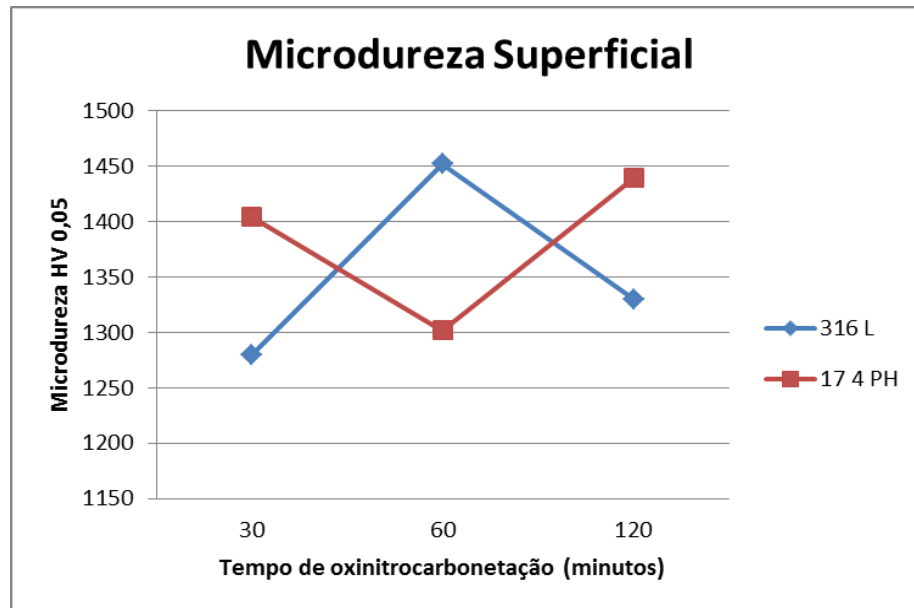
Os valores mínimos, médios e máximos das amostras oxinitrocarbonetadas por 60 minutos foram inferiores aos encontrados nas amostras submetidas ao tratamento termoquímico por 30 e 120 minutos.

**Tabela 11 - Valores, de microdureza superficial, obtidas nem amostras de aço 17-4 PH MIM, com diferentes tempos de difusão. Microdurômetro automático, marca Qness, modelo Q10 A.**

<b>Amostra (17 4 PH)</b>	<b>Microdureza (HV 0,05)</b>	<b>Microdureza média (HV 0,05)</b>	<b>Microdureza máxima (HV 0,05)</b>
<b>30 minutos</b>	1375	1404	1440
	1398		
	1440		
<b>60 minutos</b>	1201	1302	1375
	1331		
	1375		
<b>120 minutos</b>	1565	1439	1565
	1377		
	1376		

Na figura 48 observa-se comparativamente os valores médios de microdureza superficial encontrados nos aços 316 L MIM e 17 4 PH. Com os dados objetivou-se a visualização comparativa entre as os tempos de oxinitrocarbonetação e os valores de microdureza superficial nos dois aços utilizados neste trabalho.

**Figura 48 - Comparação entre as microdurezas médias superficiais dos aços 316 L e 17 4 PH, em HV<sub>0,05</sub>**

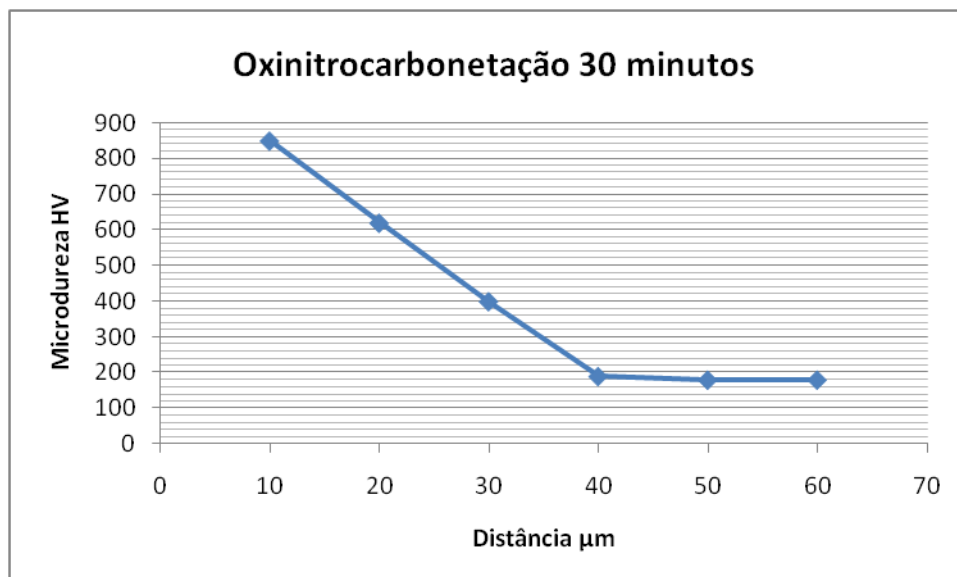


Fonte: Próprio Autor

## 5.6 PROFUNDIDADE DA CAMADA OXINITROCARBONETADA

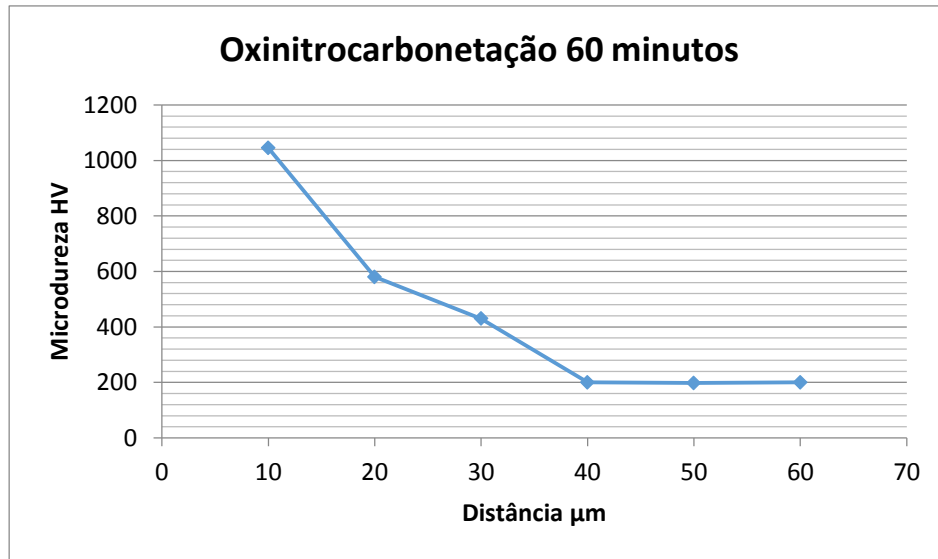
Nas figuras 49 a 51 são observados os perfis de microdureza do aço 316 L MIM, oxinitrocarbonetados por 30, 60 e 120 minutos.

**Figura 49 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 316 L MIM, com difusão por 30 minutos**



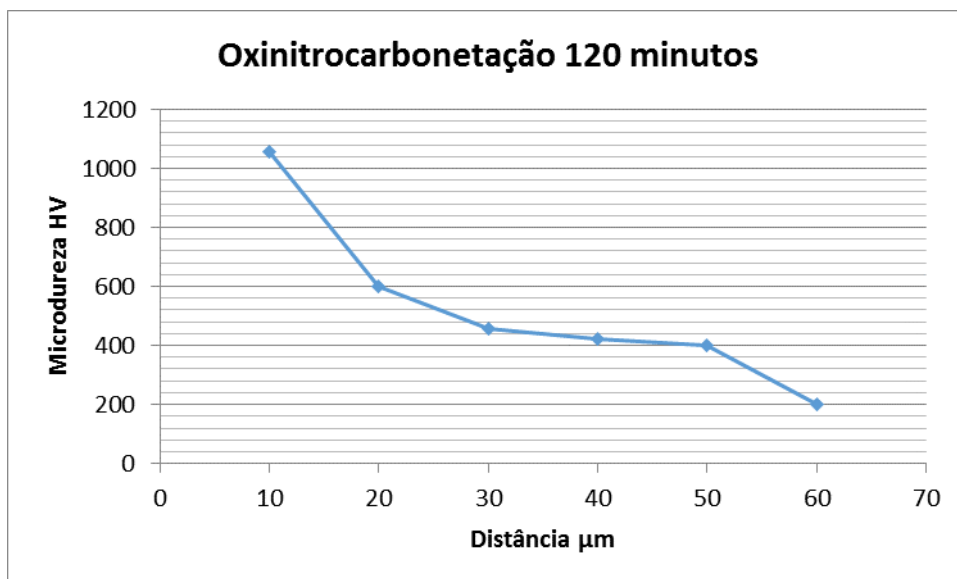
Fonte: Próprio Autor

**Figura 50 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50g do aço 316 L MIM, com difusão por 60 minutos**



Fonte: Próprio Autor

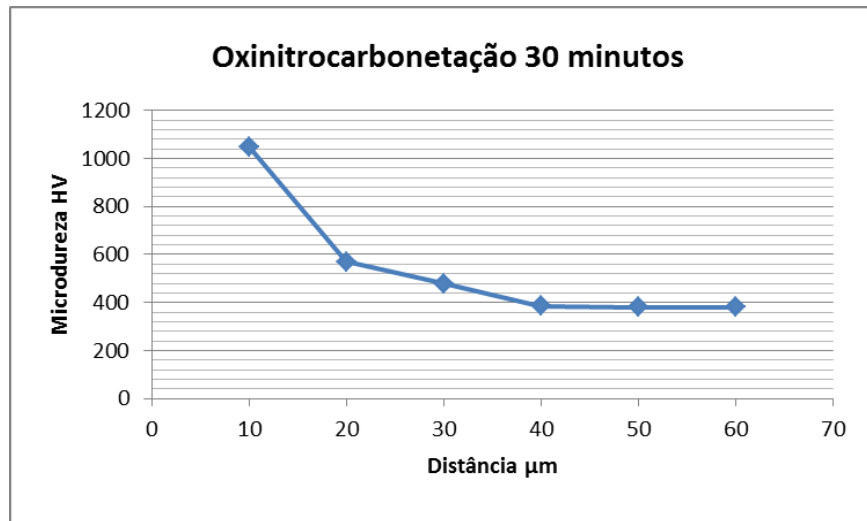
**Figura 51 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 316 L MIM, com difusão por 120 minutos**



Fonte: Próprio Autor

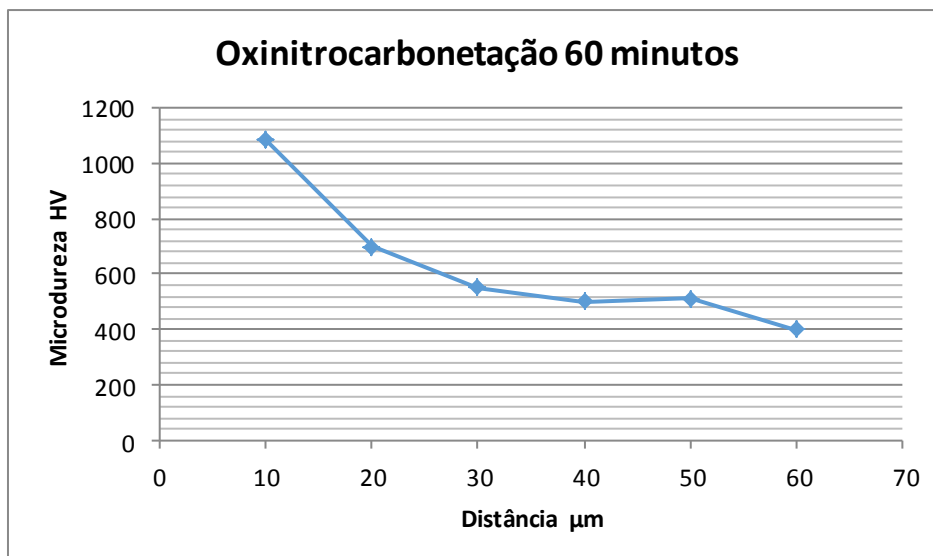
Os perfis de microdureza das amostras de aço 17 4 PH, oxinitrocarbonetados por 30, 60 e 120 minutos são visualizados nas figuras 52 a 54.

**Figura 52 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 30 minutos**



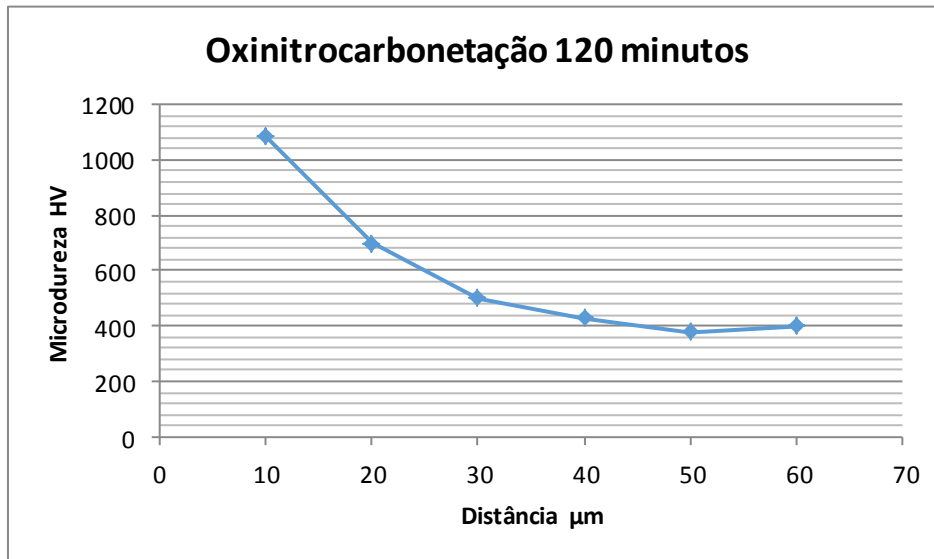
Fonte: Próprio Autor

**Figura 53 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 60 minutos**



Fonte: Próprio Autor

**Figura 54 - Perfil de microdureza Vickers, com carga de 50 g do aço 17 4 PH MIM, com difusão por 120 minutos**



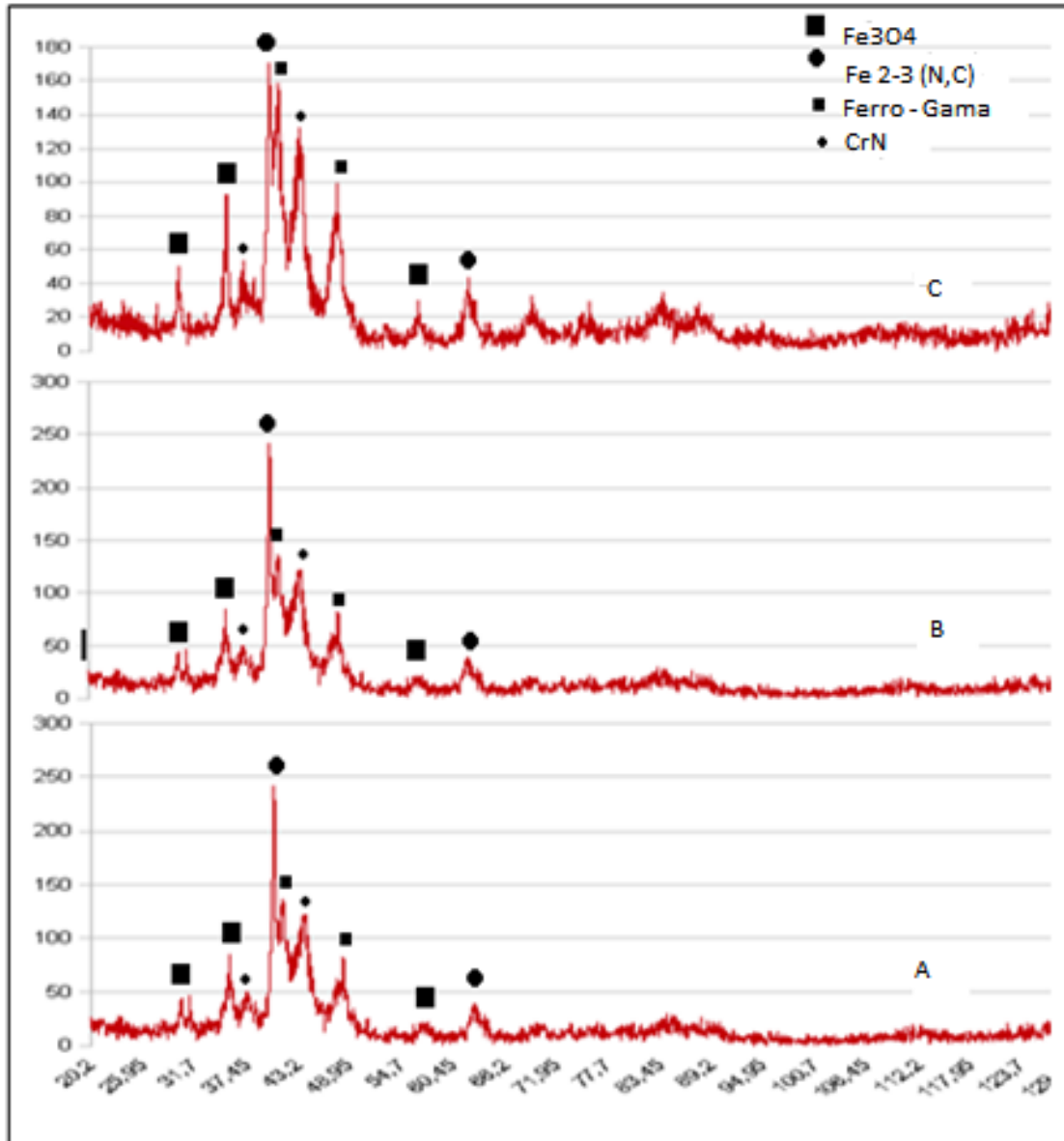
Fonte: Próprio Autor

### 5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ANÁLISE DE FASES

Os ensaios de difração de raios- X foram realizados em equipamento com ângulos rasantes para a verificação da presença das fases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , S,  $\alpha'$ , CrN, e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

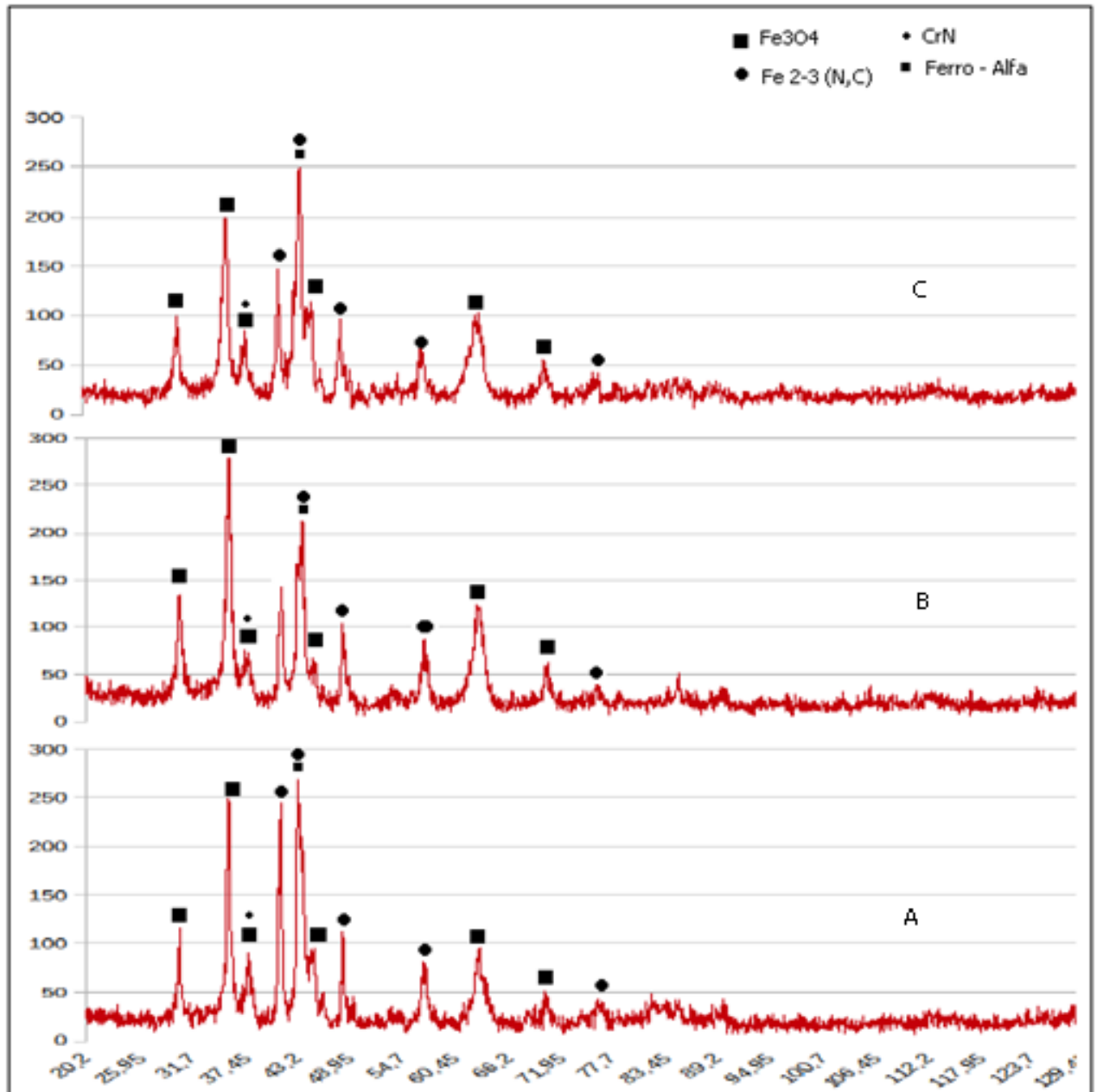
Nas figuras 55 e 56, são apresentados os difratograma de difração de raios – X de amostras dos aços 316 L e 17 4 PH, verificando a presença da fase  $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CrN.

Figura 55 - Fases encontradas em análise de difração de raios - X nas amostras 316 L MIM oxinitrocarbonetada, com jateamento intermediário (ângulo 2 Theta, graus x intensidade cps). Amostra oxinitrocarbonetada por 120 minutos, com jateamento intermediário



Fonte: Próprio Autor

**Figura 56 - Fases encontradas em análise de difração de raios – X nas amostras 17 4 PH MIM oxinitrocarbonetada, com jateamento intermediário (ângulo 2 Theta, graus X intensidade, cps). Amostra oxinitrocarbonetada por 30 minutos (A), 60 minutos (B) e 120 minutos (C), com jateamento intermediário**



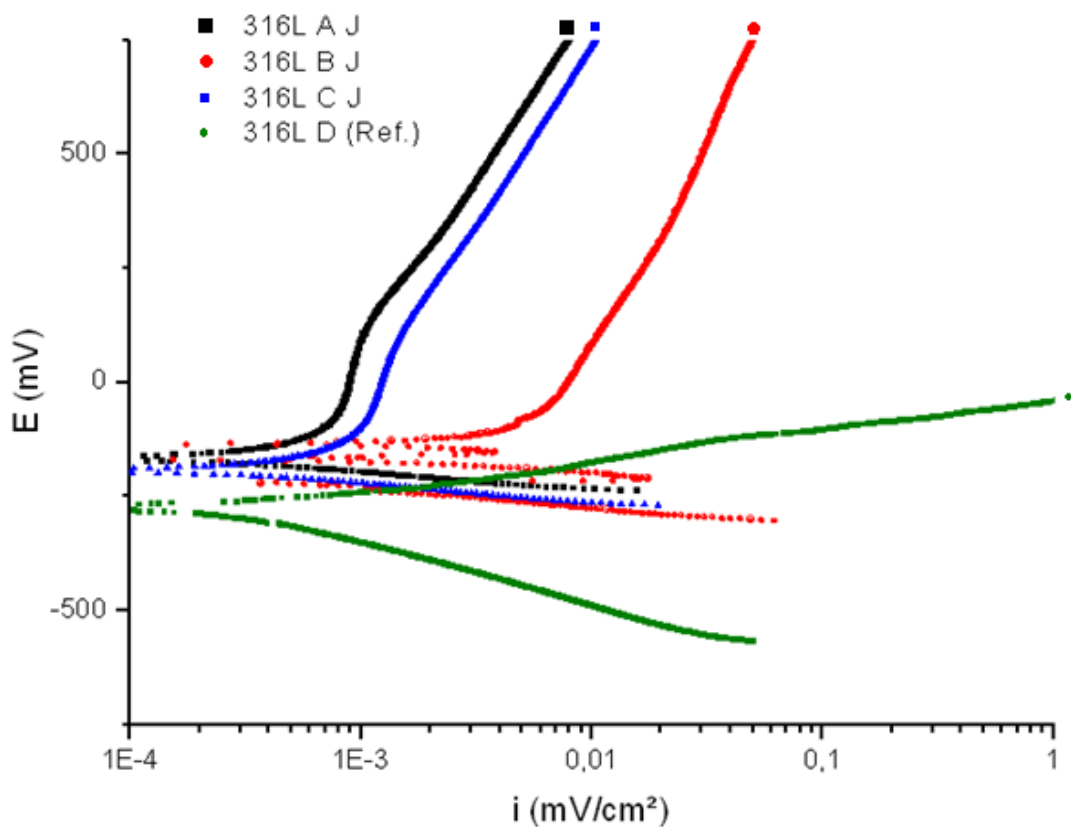
Fonte: Próprio Autor



## 5.8. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

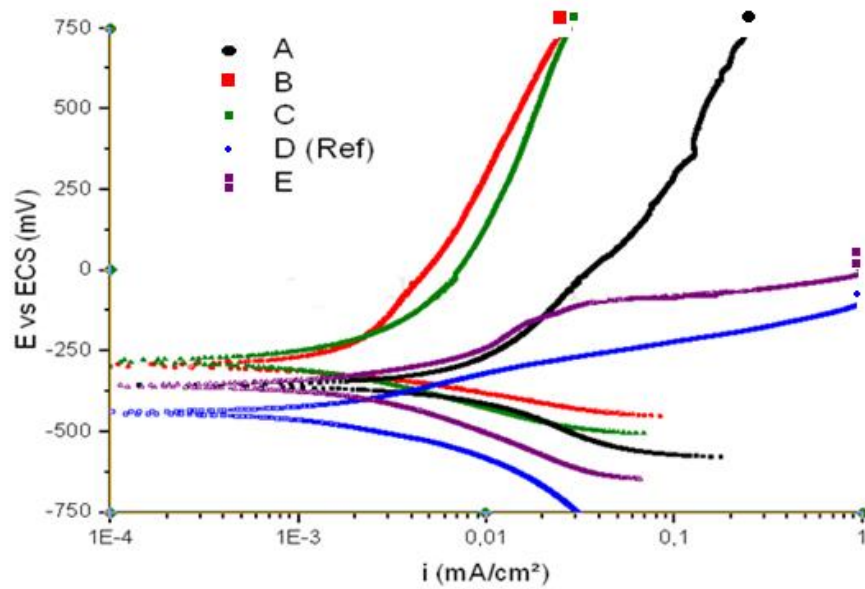
Nas figuras 57 a 61 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas para os aços 316 L MIM e 17 4 PH MIM. Como padrão comparativo (Ref.) foi utilizada amostra sinterizada, solubilizada e envelhecida, típica do processo normal de fabricação MIM.

**Figura 57 - Curvas de Polarização aço inoxidável austenítico AISI 316 L. As letras A, B, C referem-se ao tempo de oxinitrocarbonetação (30,60 e 120 minutos). A letra D, aço inoxidável 316 L, somente solubilizado, sem tratamento termoquímico. A indetificação J refere-se ao jateamento intermediário.**



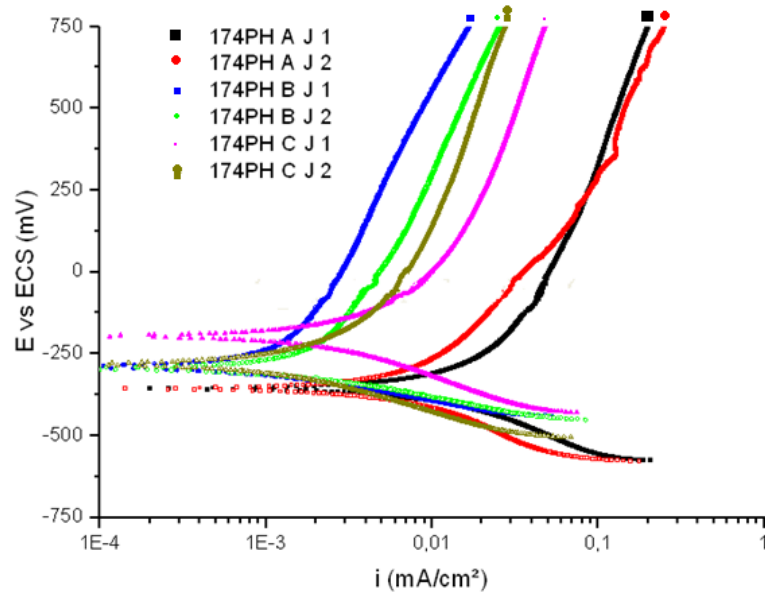
Fonte: Próprio Autor.

Figura 58 - Curvas de polarização do aço 17 4 PH, comparando as condições de acabamento intermediário com componente padrão. Legendas A, B, C, referem-se ao tempo de oxinitrocarbonetação (30, 60 e 120 minutos respectivamente – com jateamento intermediário), a legenda D, padrão solubilizado e envelhecido e legenda E, tempo de oxinitrocarbonetação (120 minutos – com polimento intermediário).



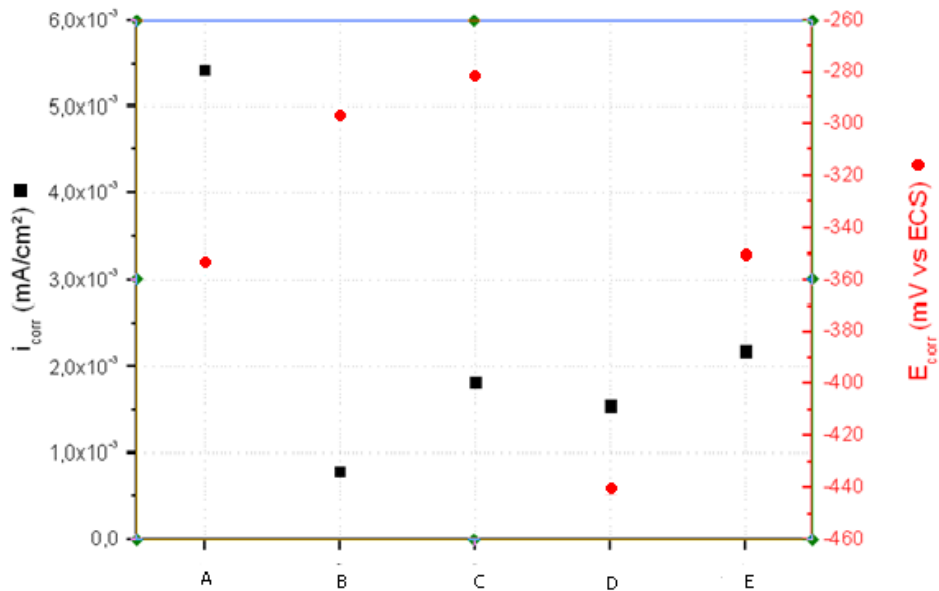
Fonte: Próprio Autor

Figura 59 - Avaliação de repetibilidade no aço 17 4 PH. As legendas A, B, C, referem-se ao tempo de oxinitrocarbonetação (30,60 e 120 minutos – respectivamente), e a letra J, acabamento com jateamento intermediário.



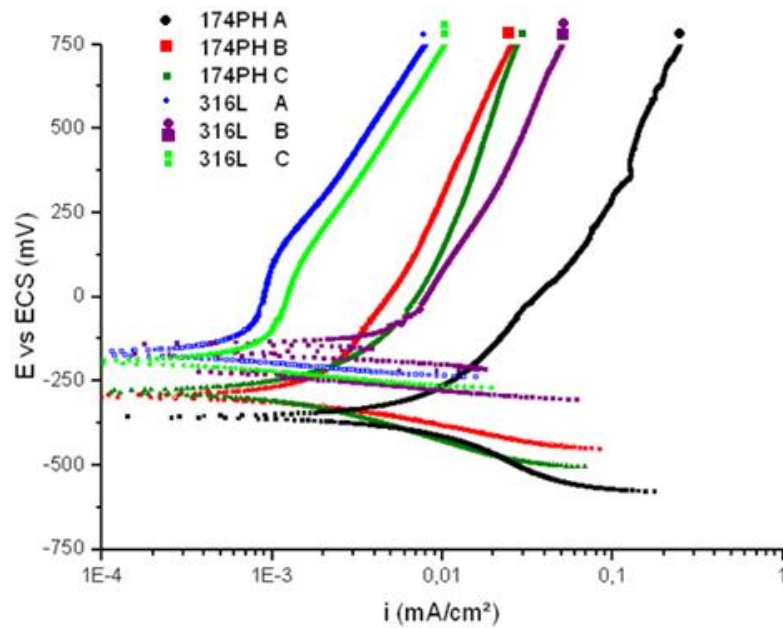
Fonte: Próprio Autor

**Figura 60 - Comparativo  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  no aço inoxidável 17 4 PH. As letras A, B e C referem-se ao tempo de oxinitrocarbonetação (30,60 e 120 minutos respectivamente – acabamento intermediário jateado). A letra D, aço inoxidável 316 L, somente solubilizado, sem tratamento termoquímico. A letra E, tempo de oxinitrocarbonetação (120 minutos – acabamento intermediário polido).**



Fonte: Próprio autor

**Figura 61 - Comparativo de polarização entre os aços 316 L e 17 4 PH. A letras A,B e C, referem-se ao tempo de oxinitrocarbonetação (30,60 e 120 minutos respectivamente – acabamento intermediário jateado)**



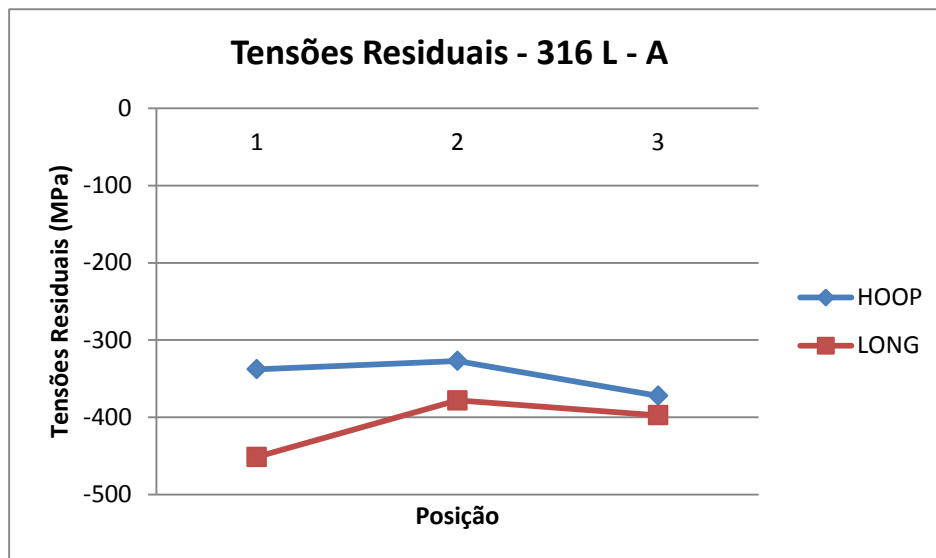
Fonte: Próprio Autor

### 5.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X TENSÕES DE RESIDUAIS

As tensões residuais encontradas em todas as amostras tiveram caráter predominantemente compressivas. O comportamento apresentou boas condições de repetibilidade nas três posições e duas direções ensaiadas.

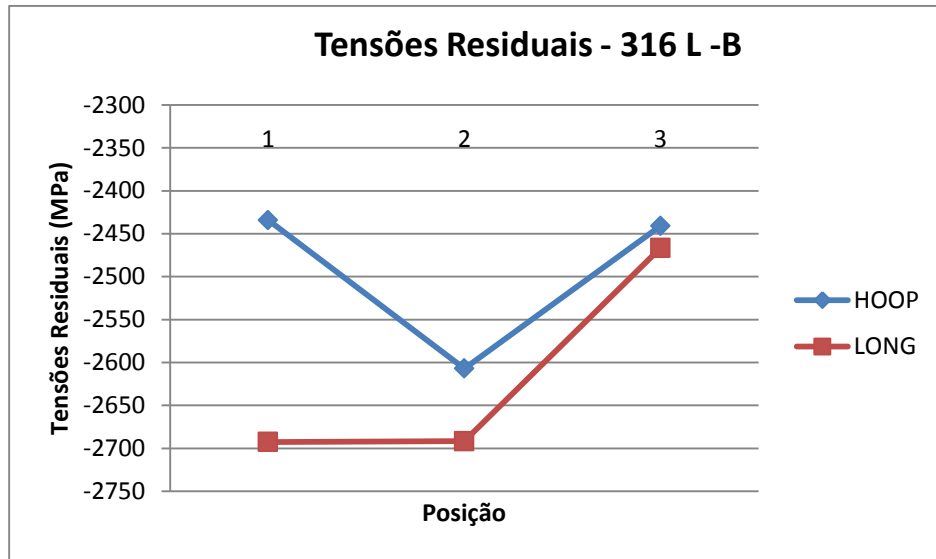
Nas figuras 62 a 64, observa-se os valores tensões residuais encontradas no aço inoxidável AISI 316 L, obtidos nas posições longitudinal e transversal, em amostras oxinitrocarbonetadas durante 30, 60 e 120 minutos. As análises foram realizadas nos sentidos vertical (HOOP) e longitudinal (LONG).

**Figura 62 - Tensões residuais compressivas encontradas na amostra de aço MIM 316 L, oxinitrocarbonetada por 30 minutos (A)**



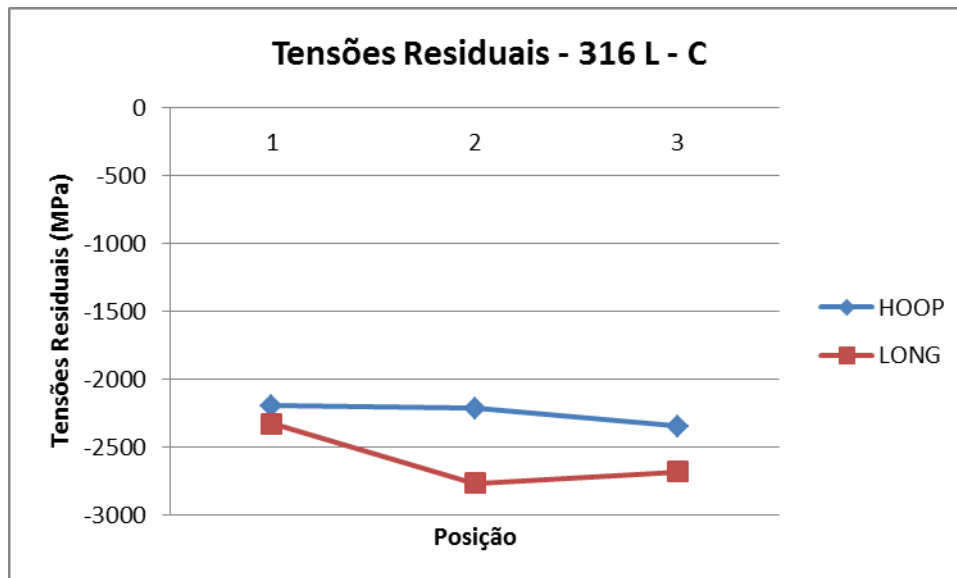
Fonte: Próprio Autor.

**Figura 63 - Tensões Residuais compressivas encontradas na amostra de aço 316 L, oxinitrocarbonetadas por 60 minutos (B)**



Fonte: Próprio Autor.

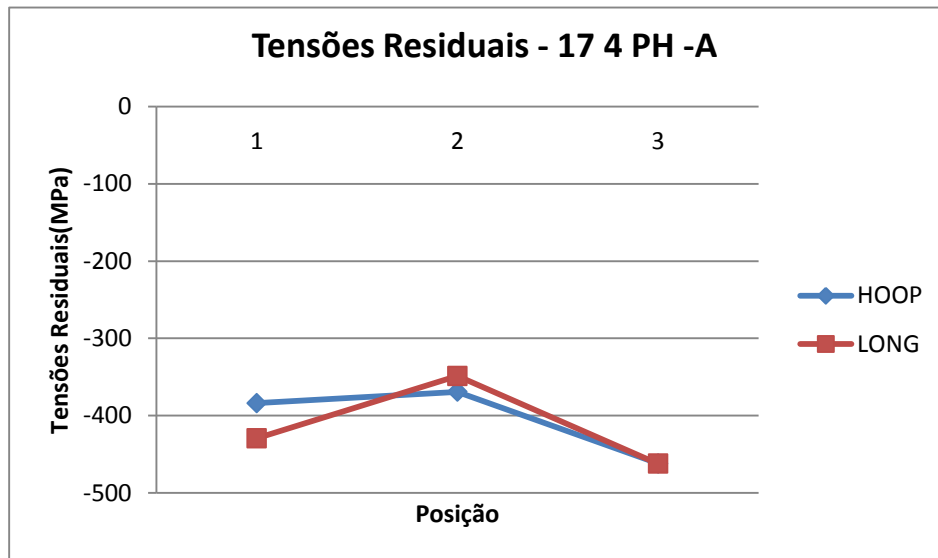
**Figura 64 - Tensões residuais com caráter compressivas em amostras de aço inoxidável 316 L MIM oxinitrocarbonetadas por 120 minutos (C)**



Fonte: Próprio Autor

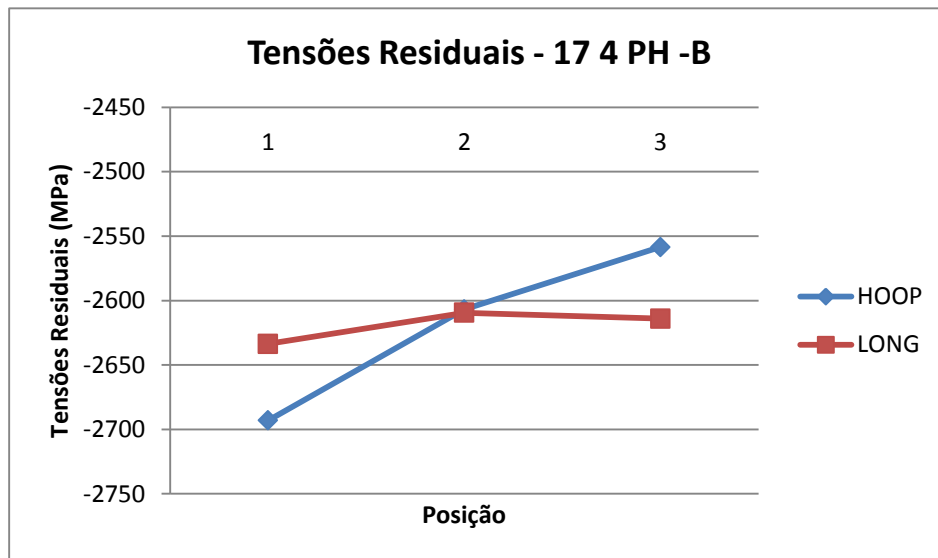
Nas figuras 65 a 67, verifica-se comportamento das tensões residuais compressivas nas amostras oxinitrocarbonetadas por 30, 60 e 120 minutos nas amostras de aço inoxidável 17 4 PH.

**Figura 65 - Tensões residuais com caráter compressivas em amostras de aço inoxidáveis 17 4 PH MIM oxinitrocarbonetadas por 30 minutos (A)**



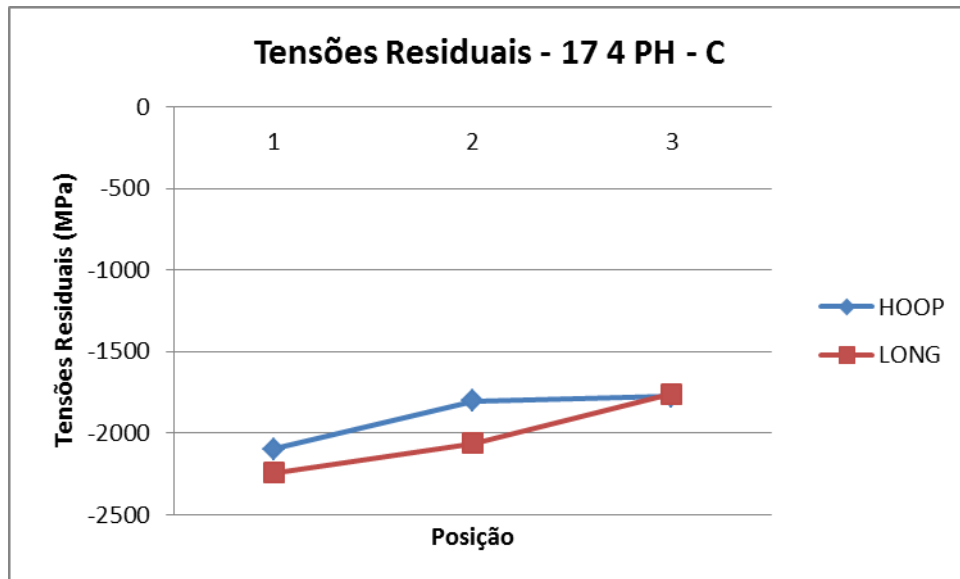
Fonte: Próprio Autor

**Figura 66 - Tensões residuais com caráter compressivas em amostras de aço inoxidável 17 4 PH MIM oxinitrocarbonetadas por 60 minutos (B).**



Fonte: Próprio Autor

**Figura 67 - Tensões residuais com caráter compressivas em amostras de aço inoxidável 17 4 PH MIM oxinitrocarbonetadas por 120 minutos (C).**



Fonte: Próprio Autor

## 5.10 RESULTADOS GERAIS

A catalogação dos resultados obtidos assim como suas associações, podem ser verificadas nas tabelas 12 e 13. Os resultados são organizados de forma a melhor compreensão dos efeitos das etapas do estudo no desempenho final do conjugado substrato - superfície.

Algumas associações preliminares já foram demonstradas, porém a linearidade das mesmas será melhor entendida com os dados organizados nesta seção. Na tabela 11 podem ser verificados os resultados médios obtidos nas amostras dos dois aços estudados.

**Tabela 12 - Resumo dos resultados encontrados para nos aços 316 L e 17 4 PH, oxinitrocarbonetados nos tempos 30,60 e 120 minutos (A, B e C respectivamente).**

Amostra	Rug. Final (µmRa)	Vol. Porosidade (%)	DRX	Melhor Desempenho Polarização por Aço	Melhor Desempenho Polarização Geral
<b>316 L A</b>	1,8	3	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	1	1
<b>316 L B</b>	1,8	3	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	3	5
<b>316 L C</b>	1,8	3	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	2	2
<b>17 4 PH A</b>	1,8	7	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	3	6
<b>17 4 PH B</b>	1,8	7	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	1	3
<b>17 4 PH C</b>	1,8	7	Fe <sub>2-3</sub> (N,C) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CrN	2	4

Na tabela 13, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de microdureza, espessura de camada oxinitrocarbonetada e tensões residuais. As legendas (A, B e C) refere-se às amostras de aço 316 L e 17 4 PH tratadas por 30, 60 e 120 minutos.



**Tabela 13 - Resumo dos valores das tensões residuais, espessura da camada e microdureza superficial máximos encontrados para nos aços 316 L e 17 4 PH, oxinitrocarbonetados nos tempos 30,60 e 120 minutos (A, B e C respectivamente).**

<b>Amostra</b>	<b>Tensões Residuais Máximas (MPa)</b>	<b>Espessura da Camada de Compostos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Microdureza superficial máxima (HV0,05)</b>
<b>316 L A</b>	-451,2	28,7	1335
<b>316 L B</b>	-2691,6	33,9	1596
<b>316 L C</b>	-2768,6	58,8	1443
<b>17 4 PH A</b>	-462,2	29,2	1440
<b>17 4 PH B</b>	-2693,1	35,4	1375
<b>17 4 PH C</b>	-2244,6	61	1565

## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1 METALOGRAFIA

As amostras de aço inoxidável austenítico caracterizaram-se por apresentar menor volume de porosidade, quando comparadas as de aço 17 4 PH (Figuras 38 e 39 - Tabelas 6 e 7). Esta característica é eminentemente associada aos mecanismos de contração das amostras no processo de sinterização. O nível de porosidade também pode ser um fator associado ao aumento de tensões residuais trativas, nos aços MIM e aparecimento de microtrincas sub superficiais (KANCHANOMAI, et al., 2009). Também não foram detectados efeitos de erosão de bordas, em todas as amostras analisadas em microscopia óptica e eletrônica de varredura. O efeito de erosão por borda, caracterizado por degradação superficial, contribui para o comprometimento das propriedades mecânicas e metalúrgicas de produtos MIM, por acentuarem o efeito da porosidade. Porém nos resultados não foram detectadas associações significativas do efeito da porosidade, em relação às tensões residuais e não foram detectadas microtrincas ou alinhamentos de defeitos associados ao volume de porosidade. O volume de porosidade tem influência destacada em relação ao comportamento perante à corrosão dos aços MIM, além das características superficiais das amostras. Este fator relevante é identificado pela maior tendência de ocorrência a de perda da passivação ou má passivação dos aços com elevada porosidade. O processo de sinterização dos aços 17 4 PH ocorreu em temperaturas mais elevadas, comparadas com os aços 316 L (Tabela 3). Variações, nas temperaturas de processo contribuem de forma significativa para que a contração apresente uma relação direta com o volume de porosidade e conseqüente comportamento superficial (HUANG et al – 2009). O maior volume de porosidade e as temperaturas mais elevadas de sinterização, no aço 17 4 PH, não representaram efeito significativo nos valores de microdureza superficial e perfil de microdureza.

Não foram detectadas segregações de microconstituintes no substrato das amostras (Figuras 36 e 37). As segregações são extremamente deletérias ao substrato e podem ser originadas pela falta de adesão no feedstock (HUANG, et al., 2009). Esta condição é relevante, pois associação de porosidade e segregação apresenta caráter crítico em relação a qualidade final dos materiais base MIM. A microestrutura do substrato dos aços 316 L, apresentou-se austenítico e nas amostras de aço 17 4 PH martensítica.

Não foram encontradas regiões no substrato associadas a algum mecanismo de sensitização, com origem nos patamares de tratamento térmico, após a sinterização (Figura 36

e 37). Este fato evidencia a efetividade do processo de solubilização, destacando-se que o aço AISI 316L é menos suscetível a sensitização, devido ao seu baixo teor de carbono (Tabela 5).

As camadas de compostos, apresentaram-se com comportamento homogêneo e a etapa de jateamento intermediário, com microesferas de vidro contribuiu para melhora no acabamento superficial (Figura 46 a 47). O jateamento com as microesferas ocasionou uma leve redução da rugosidade superficial, sendo esta condição vinculada pela geometria e dimensões das partículas utilizadas (Tabela 5). Esta redução é relacionada ao efeito da uniformização das características superficiais pela aplicação de fluxo de partículas com elevada resistência. A acabamento superficial mais rugoso nos materiais base está relacionado à adesão ao molde, originada no processo de injeção. Quando existe fenômenos de elevada adesão entre o molde e o material injetado, verifica-se textura irregular no molde, pelo processo erosivo originado pelo contínuo fluxo do feedstock injetado. Nesta condição as amostras injetadas “copiam” a textura do molde.

A homogeneidade das camadas nitrocarbonetadas representa um diferencial competitivo deste processo. Esta característica contribui em aplicações como nitrocarbonetção de componentes com furo passante. Estudos tem demonstrado que a nitrocarbonetção à plasma e gasosa apresentam limitações em aplicações dentro de furos. A relação diâmetro comprimento nos processos de nitrocarbonetção à plasma tem importância de grande relevância durante a difusão. Na nitreção a plasma estudos tem demonstrado que em componentes com furação a relação máxima entre o diâmetro e o comprimento deve ser 4 para 1 (PYE, 1994)

Em componentes com furos passantes ou perfurações profundas existe a tendência da nitreção apresentar regiões não efetivas. A causa desta anomalia está relacionada ao fato da descarga elétrica pode não adentrar nos mesmos (PYE, 1994), além da grande possibilidade de formação de cátodo oco. Quando da ocorrência de cátodo oco existe uma maior ionização da descarga elétrica originando maior intensidade de bombardamento de nitrogênio e carbono e em consequência maior aquecimento localizado deteriorando às propriedades das camadas de compostos e de difusão (BELL, 2004).

As espessuras da camada de compostos apresentaram crescimento com o aumento dos tempos de oxinitrocarbonetção (Figuras 49 a 54). A temperatura e o tempo de processo são parâmetros que influenciam a forma e a profundidade das camadas oxinitrocarbonetadas (AYDIN, 2013). As camadas consistem de fase intersticial supersaturada de Nitrogênio e Carbono, pela difusão dos mesmos no processo de oxinitrocarbonetção. A fase  $Fe_{2-3}(N,C)$  formou-se preferencialmente (Figuras 55 e 56). A formação desta fase é associada à difusão

de Nitrogênio e Carbono de forma concomitante. A presença de Carbono contribui para que a deteriorização da fase S seja retardada, mesmo que continue degradando-se em temperaturas mais elevadas. A presença de formação monofásica na camada de compostos contribui para a maior tenacidade na mesma. Esta condição é favorecida pela eliminação da formação de tensões trativas na interface das fases  $Fe_{2-3}(N-C)$  e  $Fe_4N$ . Como as células unitárias destas duas fases apresenta estrutura cristalina diferentes, esta condição contribui para que as tensões residuais originadas na interface colaborem para a fragilização da camada de compostos (TIER, et al., 1999).

O escurecimento na parte superior da camada de compostos ocorreu em todas as amostras de aço inoxidáveis 316 L, com forma heterogênea (Figuras 40 a 42). Este tipo de fenômeno pode ocorrer por três situações. Uma identificada por um meio de nitrocarbonetação oxidante, outra pela degradação da austenita expandida e formação de nitretos de Cr ou pela formação de  $Fe_3O_4$ , em processo final de oxidação (CASTELETTI, et al., 2009; LOU, et al., 2012).

A degradação da fase S ocorre em temperaturas mais elevadas. Esta decomposição vincula-se à condição metaestável da austenita expandida e ação do tempo e temperatura do processo (FERNANDES, 2012). Em temperaturas mais elevadas os elementos que constituem estes aços apresentam certa mobilidade, formando uma ligação química com os elementos intersticiais originando a formação de nitretos e carbonetos (LI, et al., 2012). A presença de carbono no processo de oxinitrocarbonetação contribui para retardar a degradação da fase S. Desta forma este elemento além de colaborar com a maior espessura da camada de compostos é favorável a menor degradação da fase S.

A presença acentuada da fase  $Fe_{2-3}(N,C)$  contribuiu de forma direta para o aumento da microdureza superficial. A espessura das camadas de compostos teve maior profundidade com o aumento do tempo de processo (figuras 49 a 54). Não foi verificado o efeito do maior volume de porosidade na espessura das camadas oxinitrocarbonetadas.

O fator significativo para manutenção ou aumento da resistência a corrosão foi associado à formação de  $Fe_3O_4$  (Figuras 55 e 56).

Quando à condição da atmosfera ou meio da fonte de Nitrogênio e Carbono encontra-se oxidante, existe a tendência pela redução drástica da resistência a corrosão, pela formação de óxidos que aceleram a formação de microcélulas galvânicas superficiais. Estudos tem

demonstrado que película passiva formada nos aços inoxidáveis MIM é menos efetiva do que os aços convencionais (COSTA, et al., 2004).

A degradação da fase S ocorre em temperaturas mais elevadas. Esta decomposição vincula-se à condição metaestável da austenita expandida e ação do tempo e temperatura do processo (FERNANDES, 2012). Em temperaturas mais elevadas os elementos que constituem estes aços apresentam certa mobilidade, formando uma ligação química com os elementos intersticiais originando a formação de nitretos e carbonetos (LI, et al., 2012). A presença de carbono no processo de oxinitrocarbonação contribui para retardar a degradação da fase S. desta forma a introdução de carbono. Desta forma este elemento além de colaborar com a maior espessura da camada de compostos é favorável a menor degradação da fase S.

## 6.2 MICRODUREZA SUPERFICIAL E PERFIL DE MICRODUREZA

Em todas as amostras dos aços inoxidáveis estudados houve aumento significativo da microdureza superficial (Figura 48 - Tabelas 10,11 e 13). Esta condição foi mais acentuada nas amostras de aço inoxidável AISI 316L, cujo mecanismo de endurecimento do substrato só podem ocorrer por deformação plástica. No aço 17 4 PH a variação entre a microdureza superficial a da zona de difusão e de núcleo foi atenuada pela efetividade da associação da aplicação do tratamento termoquímico com o envelhecimento do substrato (Figuras 52 a 54). Nos perfis de microdureza as amostras AISI 316L, zona de difusão não apresentou microdureza significativamente elevadas, como na superfície, apresentando região de transição bem acentuada, entre a camada oxinitrocarbonetada e núcleo (Figuras 49 a 51).

As variações encontradas, preliminarmente nos perfis de microdureza, estão associadas à maior disponibilidade de elementos formadores de nitretos. Estes elementos estão vinculados aos materiais base utilizado quando da atomização do material. Como os mesmos são originados desde processos de fusão, os elementos residuais, tornam-se inerentes ao processo.

A difusão de Nitrogênio e Carbono de forma concomitante é decisiva para o aumento da microdureza superficial pela formação da fase  $Fe_{2-3}(N,C)$  de elevada dureza (LUO, et al., 2013). A baixa solubilidade do Carbono na temperatura do processo de oxinitrocarbonação contribui para que sua difusão ocorra na região mais superficial das amostras. Já o nitrogênio continua difundindo em direção ao substrato (WAHL, et al., 1997).

### 6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A observação do comportamento frente à corrosão dos aços AISI 316L e 17 4 PH nas curvas de polarização identificaram que o acabamento com jateamento, com microesferas de vidro, apresentou comportamento mais nobre em comparação com as amostras polidas e padrão (Figuras 58, 60 e 61). Os indicativos da “selagem” dos poros pelo processo de jateamento foram evidenciados em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 46 e 47).

Os resultados demonstraram que o jateamento com microesfera de vidro, nas amostras oxinitrocarbonetada por 120 minutos, colaborou para melhora do acabamento superficial e ainda apresentando maior potencial de corrosão 17 4 PH (Figura 60). Nos ensaios de repetibilidade referente às curvas de polarização houve confirmação dos resultados (Figura 59). O jateamento também contribuiu para melhora no acabamento superficial das amostras, reduzindo a rugosidade (Tabela 8). Esta ocorrência tem associação com o tipo de microesfera de vidro utilizada, com geometria esférica, sendo consideradas de dimensões mais reduzidas na classe das microesferas de vidro.

Nos aços 316L, as amostras oxinitrocarbonetadas por 30 minutos apresentaram maior potencial de corrosão e menor corrente de corrosão (Figura 57). Estes dados demonstram maior resistência para o início do processo corrosivo e após o seu início menores taxas de corrosão. Nos aços 17 4 PH os melhores resultados foram na amostra oxinitrocarbonetada por 60 minutos, apresentado potencial de corrosão abaixo de 120 minutos, porém com significativa diminuição da taxa de corrosão (Figuras 58 e 60). As amostras de aço 316 L apresentaram comportamento mais nobre do que as de aço 17 4 PH, e ambos os aços em relação aos padrões.

As amostras AISI 316 L com 30 e 60 minutos apresentaram potencial de corrosão mais nobre do que o padrão e 17 4 PH 30 e 120 minutos e taxa de corrosão com menor intensidade. Neste aço os melhores resultados foram observados nas amostras de menor tempo de aplicação do tratamento termoquímico (30 minutos), seguido pelas amostras de 60 minutos e o pior resultado as amostras de 120 minutos.

Em condições preliminares as amostras do aço 316 L apresentaram resultados mais nobres do que as amostras do aço 17 4 PH. A exceção foi a amostra de aço 17 4 PH, oxinitrocarbonetada por 60 minutos que apresentou potencial de corrosão muito próximo ao 316 L 120 minutos, porém com menor taxa de corrosão (Figura 61). Este fenômeno ser

explicado pela menor disponibilidade de carbono e elementos formadores de nitretos, contribuindo para que em tempos menores a da formação da magnetita seja mais efetiva.

#### 6.4 TENSÕES RESIDUAIS

Nos ensaios de difração de raios - X evidenciou-se a presença de tensões residuais compressivas em todas as amostras, medições e posições. Os dados obtidos foram plotados por ensaios realizados nas posições longitudinais e transversais. Vários autores afirmam que as tensões residuais nos tratamentos térmicos e termoquímicos são geradas por mudanças de fases e variações de volume (NUNES, 2012). No processo de difusão de Nitrogênio e Carbono, a saturação destes elementos, junto a superfície, é significativo no aumento das tensões residuais (FERNANDES, 2012).

As amostras oxinitrocarbonetadas por 30 minutos apresentaram os menores valores de tensões residuais compressivas, em ambos os aços (Figuras 62 e 67).

Já o perfil de tensões residuais, nas amostras, com processo de difusão de 60 e 120 minutos apresentaram acréscimo significativo na sua intensidade, pela acentuação da supersaturação de Nitrogênio e Carbono (Figuras 63, 64, 66 e 67)

Não houve associação do efeito do jateamento intermediário com as tensões residuais compressivas, visto que o mesmo foi realizado com mesma intensidade nas amostras com diferentes tempos de difusão. O perfil de tensões residuais nas amostras de 60 e 120 minutos de difusão foram os de maiores intensidades (Figuras 62 a 67).

As tensões residuais compressivas parecem não ter sido influenciadas de forma negativa pelo efeito da porosidade. Pode-se verificar esta característica, visto os diferentes graus de porosidade das amostras não repercutiu no perfil de tensões residuais, quanto a formação de tensões trativas (Figura 38 e 39 – Tabelas 6 e 7 – Figuras 62 a 67).

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos verificou-se que existe grande potencial da utilização do tratamento termoquímico de oxinitrocarbonetação em componentes de aços inoxidáveis MIM. A seguir podem ser verificadas as conclusões pertinentes a aplicação do tratamento termoquímico de oxinitrocarbonetação, com acabamento intermediário nos aços inoxidáveis austeníticos classe 316 L MIM e 17 4 PH MIM:

- Foi possível o aumento da microdureza superficial e obtenção de camada de compostos monofásica  $Fe_{2-3}(N,C)$ , minimizando a fragilização da camada de compostos pelas tensões formadas na interface, quando da formação de polifásicas  $Fe_{2-3}(N,C)$  e  $Fe_4N$ . No aço 17 4 PH as temperaturas de Nitrocarbonetação e de oxidação foram efetivas para o envelhecimento do substrato solubilizado.
- Os diferentes tempos aplicados não tiveram efeitos deletérios na dureza do substrato (microdureza uniforme no patamar núcleo).
- O objetivo do aumento da microdureza superficial foi alcançado em ambos os aços.
- A camada superficial escurecida tem sua formação associada com a presença de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e CrN nos aços 316 L e 17 4 PH. Estas fases foram verificadas nos ensaios de difração de raios - X.
- O comportamento da aplicação de jateamento como microesfera de vidro intermediário, apresentou maior efetividade do que a aplicação de polimento, em relação à manutenção da resistência a corrosão. A formação de nitretos de Cr foi evidenciada na camada de compostos.
- A formação de Magnetita foi decisiva para a manutenção da resistência a corrosão.
- O objetivo de estudar o efeito do acabamento superficial intermediário confirmou que tanto as amostras polidas, quanto jateadas apresentaram resistência a corrosão superior comparando-se ao substrato.
- Nos aços inoxidáveis 17 4 PH MIM, as amostras que apresentaram melhor desempenho nos ensaios de polarização foram as oxinitrocarbonetadas por 60 minutos. Apesar do fato de ter potencial de corrosão menor do que as amostras de 120 minutos, que representa a resistência à ruptura da camada de óxido superficial, apresentaram menor taxa de corrosão. O potencial de corrosão das amostras de 120 minutos foi o maior seguido das amostras de 60 minutos e 30 minutos.



- As amostras de aço inoxidável AISI 316 L e 17 4 PH, nos diferentes tempos de tratamento termoquímico na condição jateados, com microesfera de vidro, tiveram melhor comportamento frente à corrosão nos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, quando comparados as amostras, sem tratamento termoquímico (padrão) e amostra polida (figura 58,60 e 61).
- A formação da camada compacta de magnetita foi efetiva em relação ao aumento da resistência a corrosão dos aços inoxidáveis oxinitrocarbonetados. Com a formação da Magnetita o objetivo de obter-se boa resistência a corrosão nos aços inoxidáveis oxinitrocarbonetados foi alcançada.
- As tensões residuais compressivas, geradas pela difusão de Nitrogênio e Carbono, foram efetivas em todas as amostras. A profundidade da camada de compostos na oxinitrocarbonetação em 30 minutos apresentaram valores de tensões residuais mais baixos em ambos os aços. Já nos tempos de 60 e 120 minutos estes valores foram acentuados.
- As tensões residuais foram eminentemente geradas pela formação da camada de compostos. Fatores periféricos como acabamento intermediário não contribuíram para a intensidade das mesmas. Em relação às tensões residuais os resultados mais elevados ocorreram nas amostras de aço 316 L, oxinitrocarbonetado por 120 minutos.
- Deve ser salientado que todas as amostras apresentaram tensões residuais compressivas.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Existe potencial de trabalhos futuros nos seguintes tópicos:

- A) Obtenção de aços Inoxidáveis MIM, com maior variação de volume de porosidade e verificar suas condições de resistência à corrosão em diferentes meios;
- B) Aplicação do tratamento avaliação do processo de difusão de Nitrogênio e carbono nos aços MIM Fe-Ni, com aplicação de oxinitrocarbonetação;
- C) Verificar os aspectos tribológicos desta técnica de difusão em componentes MIM.
- D) Analisar o efeito das tensões residuais compressivas na vida em fadiga de componentes MIM.
- E) Analisar a formação de austenita e martensita expandida com a utilização do processo de oxinitrocarbonetação em baixas temperaturas;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C.J.; RODRIGUES, J.A.; MARTINELLI, A.E. The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers **Surface and Coatings Technology**, v. 122, Iss.2-3, p. 112-117, 15 dez. 1999.

ALVES, C.J. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal/RN: EDUFRN, 2001.

AYDIN, H.; BYRAM, A.; TOPEU, S. Friction Characteristics of Nitrided Layers on AISI 430 Ferritic Stainless Steel Obtained by Various Nitriding Processes. **Materials Science**, v. 19, 2013.

ASADI, Z.S.; MAHBOUBI, F. Effect of component's geometry on the plasma nitriding behavior of AISI 4340 steel. **Materials and Design**, n. 34, p.516–521, 2015.

BASF. Artigo Técnico. **Metals Injection Molds**, 2012.

BASU, A.A.; MAJUDAR, J.; ALPHONSA, J. J.; DUTTA MAJUNDAR, J. Alphonsa, S. Mukherjee AND I. Manna, Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. **Material Letters**, v. 62, iss. 17-18, p. 3117-3120, 30 de jun. 2008.

BERG, M.; BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; REITZ, H.; SCHWEITZ, K.O.; CHECALLIER, J.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. On plasma nitriding of steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, p. 25-31, 2000.

BERNARDELLI, E. **Tratamento de nitreção do aço 15 5 PH**. Dissertação de Mestrado. Curitiba: UFPR, 2007.

BHADESHIA, H.K.; HONEVCOMBR, R.W. Steel: Microstructure and properties. **Marter**, 2006.

BOBLET, J.; LUDWIGS, D.A. Processos de nitrocarbonetação iônica em banho de sais como alternativas a camadas galvânicas. **Industrial Heating**, 2010.

BORGES, C.F.M.; BORGES, A.; HENNECKE, S.; PFENDER, E. Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. **Surface and Coatings Technology**, v.123, p. 112–121, 2000.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais** 5. ed, 2002.

CASTELETTI, L.C.; NETO, A.L.; TOTTEN, G.E. Nitretação à plasma de aços inoxidáveis. **Industrial Heating**, p. 20-24, janeiro 2009.

CHEON, J.S. Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 duplex stainless steel by small punch test. **Journal of Nuclear Materials**. v. 278, Iss.1, p.96-103, 1 February 2000.

DAVIS, J.R. **Stainless Steel**. ASM, 1996.

DEMERS, V.; TURENNE, S.; SCALZO, O. Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential. **Advance Powder**, p 997-1004, 2015.

DIETER, George E. **Metalurgia mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1981.

FANG, W.; HE, X.; YANG, S. Evolution of stresses in metal injection molding parts during sintering. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 25. p. 552–558, 2015.

FERNANDES, Frederico Augusto Pires. **Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425**. Tese Doutorado. São Paulo: USP. 2012.

GARZÓN, C.M.; THOMAS, H.; SANTOS, J.F.; TSCHIPTSHI, P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. **Wear**, v. 259, Iss. 259, p. 145-153, 2005.

GOLDSTON, R..J.; RUNTERFORD, P. H. **Introduction to Plasma Physics**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2004.

GRIGULL, S. Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, Iss. 11, 2000.

HUANG, M.S.; HSU, H.C. Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact. **Journal of Materials Processing Technology**. p. 5527-5535, 2009.

I.M.A. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. In: **International Molybdenum Association**, 2001.

JACK, K.H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, Iss. 1, p.1-27, 1 January 1973.

GUI-JJINAG LI, Qian Pengb, Cong Lib, Ying Wangb, Jian Gaoc, Shu-yuan Chenc, Jun Wangc, Bao-luo Shen, Microstructure analysis of 304L austenitic stainless steel by QPQ complex salt bath treatment. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1359-1363, 2008.

KANCHANOMAIA, Saengwichian B. Manonukul, A. Delamination wear of metal injection moulded 316L stainless steel. **Wear** 267, p.1665-1672, 2009.

LAMPMAN, St.; ZONE, T. eds. Properties and Selection, Iron Steels and High Performance Alloys. **Metals Handbook**, v. 1, 10. ed, ASM, 1990.

LI, G.J.; WANG, J. Rheological, mechanical and corrosive properties of injection molded 17-4PH stainless steel. **Trans Nonferrous Met.** China, Vol 14, N° 5, p. 934-939, 2004.

LI, G.J.; WANG, J.; PENG, Li C.; WANG, Y.; SHEN, B. Influence of salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process on surface microstructure evolution of 17-4PH stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 207, p. 187-192, 2008.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, p. 39-104, 2009.

LULA, R.A. **Stainless steels**, American Society for Metals, 1986.

MAHHOUBI, F.; FATTAH, M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. **Vacuum**, v. 7, iss. 1-2, p. 1-6, 8 de jul. 2005.

MAOMIN, S.; LI, Z.; YUAN, Y. In situ oxidized magnetite membranes from 316L porous stainless steel via a two-stage sintering process for hexavalent chromium [Cr(VI)]” **Chemical Engineering Journal**, v. 265 p 84–92, 2015.

MARSHALL, P. **Austenitic Stainless steels. Microstructure and mechanical properties**. Amsterdam: Elsevier, 1984. p.431.

MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.-T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 133, 134, p. 259-263, nov. 2010

**Metals Handbook**. v.3. Properties and Selections:Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals. 9. ed. EUA: ASM, 1980.

**Metals Handbook Desk Edition**. 2.ed. EUA: ASM International, 2003.

MUKUND, B.N.; HAUSNEROVA, B.; SHIVASHANKAR, T.S. Development of 17-4PH stainless steel bimodal powder injection molding feedstock with the help of interparticle spacing/lubricating liquid concept. **Powder Technology**, v. 283, p. 24-31, 2015.

NAKASA, K.; YAMAMOTO, A.; WANG, R.; SUMOMOGLI, T. Effect of plasma nitriding on the strength of fine protrusions formed by sputter etching of AISI type 420 stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, p. 298-308, 2015.

NACHES, J. **Modificación superficial de aceros mediante nitruración iónica y circulación de corrientes a bajas frecuencias**. Tese de Doutorado. Rosario, Argentina: UNR, 2006.

NEVES, M.D.M. **Sinterização de misturas de pós de ferro para aplicações automotivas**. Tese de Doutorado. INPE, 2005.

NUNES, Rafael Menezes. **Estudos das distorções de barras cilíndricas de aço ABNT 1045 em uma rota de fabricação envolvendo trefilação combinada à têmpera por indução**. Tese de Doutorado. Porto Alegre: PPGE3M/UFRGS, 2012.

OCHOA, Diana Maria López. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto Nitrogênio em meio lamacento**. Tese de Doutorado. São Paulo: USP, 2007.

Patente US 6759004 - B1 - **Process for forming microporous metals parts**. Julho 1999.

Patente US 8871355 - B1 - **Microstructure enhanced sinter bonding of metal injection molded part to a support substrat**. Outubro 2010.

PIMENTEL, J.V. **Nitretação em peças apresentando furos cilíndricos em fornos industriais à plasma**. Dissertação de Mestrado, UFP, 2007.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. Phase transformation in metals and alloys. 1981.

PRIEST, J.M.; BALDWIN, M.J.; FEWELL, M.P. The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 145, p. 152-163, 2001.

QUAST, M.; MAYR, P.; STOCK, H. R.; PODLESACK, H.; WILAGE, B. In situ and ex situ examination of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 135, iss. 2-3, p. 238-249, 15 jan. 2001.

REED HILL, R.E. **Principios de Metalurgia Física**. 1982.

SAHU, K.; KRUPP, U.; GHOSH, R.N.; CHRIST, H.-J. Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. A 508, p.1-14, 2009.

SHARMA, M.K.; SAIKIA, B.K.; PHUKAN, A.; GANGULI, B. Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc pulsed discharge. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2407-2413, 2006.

SHY, M.; CHUAN, H. Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact. **Journal of Materials Processing Technology**, 209, p. 5527-5535, 2009.

SHI, M.; ZHONGHONG, L.; YAHONG, Y.; YUE, T.; WANG, J.; LI, R.; CHEN, J. In situ oxidized magnetite membranes from 316L porous stainless steel via a two-stage sintering process for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 265, p. 84-92, 2015.

SHIH, T.S.; HUANG, Y.S.; CHEN, C.S. Constituted oxides/nitrides on nitriding 304, 430 and 17-4 PH stainless steel insalt baths over the temperature range 723 to 923 K. **Applied Surface Science**, 258, p. 81- 88, 2011.

SOTOMAYOR, M.E.; LEVENFELD, B.; VAREZ, A. Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders. **Materials Science and Engineering**, 528, p. 3480-3488, 2011.

STINVILLE, J.C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C.; RIVIERE, J.P.; DROUET, M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p.1947-1951, 2010.

TIBBTTS, G.G. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 45, Iss.11, 1974.

TIER, M.D.; PESSIN, M.A.; STROHAECKER, T.R.; BELL, T. Mecanismos de desgaste so aço rápido nitretado a plasma. **I Simpósio de Tratamentos Superficiais para Ferramentas**, p. 5-72, nov. 1999.

WANG, K.; LUO, D.F.; ZHANG, L. Research on fast nitriding by direct current field base on the deeplayer QPQ technology. **Physics Procedia**, 50, p. 113-119, 2013.