

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec

Ederson Bitencourt das Neves

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS ELEMENTARES
DE UMA LIGA Fe-22,5Cr-5,5Ni**

Dissertação para Obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Mecânica

Rio Grande
2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec

Ederson Bitencourt das Neves

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS ELEMENTARES
DE UMA LIGA Fe-22,5Cr-5,5Ni**

Orientador: Professor Luciano Volcanoglo Biehl, Dr

Co-orientadora: Professora Alice Gonçalves Osorio, Dr.^a

Rio Grande
2015

Ederson Bitencourt das Neves

**SINTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE PÓS ELEMENTARES
DE UMA LIGA Fe-22,5Cr-5,5Ni**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Rio Grande
– FURG, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia
de Fabricação

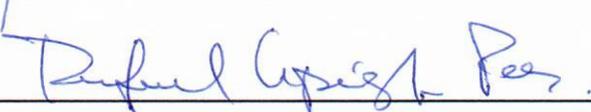
Data: 26/02/2015

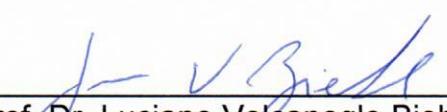
Resultado: Aprovado

Banca Examinadora:


Orientador: Professor Luciano Volcanoglo Biehl, Dr. (PPMec/FURG)


Professor Telmo Roberto Strohaecker, Dr. (PPGE3M/UFRGS)


Professor Rafael Lipinski Paes, Dr. (EE/FURG)


Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl
Coordenador do PPMec/FURG

Dedico este trabalho a minha mãe

Isoila Bitencourt das Neves

(In memoriam)

AGRADECIMENTOS

Ao professor e amigo Luciano Volcanoglo Biehl pelo incentivo e dedicação na transmissão de conhecimentos.

A professora Alice Gonçalves Osório pela amizade e pelas valiosas contribuições na realização desta pesquisa.

Aos professores membros da banca examinadora Telmo Roberto Strohaecker e Rafael Lipinski Paes que se disponibilizaram a contribuir para a realização dessa dissertação.

Aos professores Cleiton Rodrigues Teixeira, Douglas Bezerra de Araújo, Carlos A. M. Casanova, Kleber Eduardo Bianchi, Luiz Antônio Bragança da Cunda e Paulo Roberto de Freitas Teixeira pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas Fabio, Maurício, Márcio, Leonardo, Rodrigo, Vagner, Adilar, Daniela, Edilson, Geordano, Tárique e Thais pela amizade e aprendizagem.

A Daniel Souza pela ajuda no uso de equipamentos. Aos bolsistas do laboratório de metalografia, Edis e Érico pela assistência na preparação das amostras.

Ao pessoal do CEME-Sul da Furg pela colaboração na realização das análises no MEV.

Aos professores Wladimir H. Flores e André Gundel pelas análises realizadas com DRX e MFA na Universidade Federal do Pampa, o que contribuiu de forma significativa na conclusão deste trabalho.

A empresa Microquímica pela doação dos pós de molibdênio e manganês.

A FAPERGS pelo apoio financeiro.

Aos meus pais Luiz Carlos Portella das Neves e Isoila Bitencourt das Neves (*In memoriam*) pelo incentivo e dedicação prestados durante toda minha vida. Aos meus irmãos e melhores amigos Seigler e Everton, o meu reconhecimento. A minha namorada Marlise por suas atitudes de carinho e compreensão. Palavras não descrevem toda a minha gratidão a vocês.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	15
2.REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Produção do pó metálico.....	17
2.1.1 Pós pré-ligados e pré-difundidos.....	18
2.2 Caracterização do pó	18
2.3 Mistura entre pós	19
2.4 Compactação dos pós.....	20
2.4.1 Compactação Uniaxial.....	22
2.5 Sinterização.....	24
2.6 Difusão.....	27
2.7 Porosidade em sinterização de misturas	31
2.8 Aços Inoxidáveis.....	32
2.8.1 Aços inoxidáveis austeníticos.....	32
2.8.2 Aços inoxidáveis ferríticos	32
2.8.2 Aços inoxidáveis martensíticos	33
2.8.2 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação	33
2.8.5 Aços inoxidáveis Dúplex.....	33
2.9 Precipitação de Fases em Aços Inoxidáveis Dúplex	34
2.10 Influência dos elementos de liga em Aços Inoxidáveis Dúplex	35
2.10.1 Carbono.....	35
2.10.2 Molibdênio	35
2.10.3 Cromo.....	35
2.10.4 Níquel.....	36
2.10.5 Manganês.....	36
2.10.6 Nitrogênio	36
2.10.7. Silício.....	36
2.11 Aço Inoxidável Dúplex UNS S32205	37
2.12 Diagrama de Equilíbrio Pseudo-Binário.....	38
2.13 Sistema ternário para liga Fe-Cr-Ni.....	39
2.14 Soluções sólidas.....	42

3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais utilizados	44
3.2 Metodologia experimental	44
3.2.1 Caracterização dos pós	46
3.2.2 Pesagem e preparação das misturas	46
3.2.3 Compactação	48
3.2.3.1 Densidade a Verde (Construção da curva de compressibilidade).....	49
3.3 Tratamento térmico	49
3.4 Metalografia.....	52
3.5 Análise das Amostras.....	53
3.5.1 Microscopia óptica.....	54
3.5.2 Difractometria de raios X.....	54
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.5.4 Microdureza.....	55
3.5.5 Microscopia de Força Atômica	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Caracterização dos pós de Fe, Cr e Ni por MEV.....	56
4.2 Caracterização dos pós de Fe, Cr, Ni por difração de raios X.....	57
4.3 Curva de compressibilidade	60
4.4 Análise por microscopia óptica.....	62
4.4.1 Microscopia óptica da Mistura 1	62
4.4.2 Microscopia óptica da Mistura 5	63
4.4.3 Microscopia óptica da Mistura 8	64
4.4.4 Microscopia óptica da Mistura 10	65
4.4.5 Microscopia óptica da Mistura 13	66
4.4.6 Microscopia óptica da Mistura 15	67
4.5 Análise por difração de raios x	69
4.5.1 Difração de Raios X da Mistura 1	69
4.5.2 Difração de Raios X da Mistura 5.....	70
4.5.3 Difração de Raios X da Mistura 8.....	71
4.5.4 Difração de Raios X da Mistura 10.....	72
4.5.5 Difração de Raios X da Mistura 13.....	73
4.5.6 Difração de Raios X da Mistura 15.....	74

4.6 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	76
4.6.1 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 1.....	76
4.6.2 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 5	77
4.6.3 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 8	79
4.6.4 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 10.....	81
4.6.5 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 13.....	82
4.6.6 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 15.....	84
4.7 Ensaio de microdureza em escala Vickers HV-0,5.....	85
4.8 Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA) na Forma Microscopia de Força Magnética (MFM).....	88
5. CONCLUSÕES	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	91
APÊNDICES:	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Morfologia das partículas metálicas: a) Esférica b) Arredondada, c) Aglomerada, d) Irregular, e) Angular, f) Com picos, g) Dendrítica, h) Porosa	19
Figura 2: Curvas de pressão-densidade para pós de ferro comerciais compactadas em um molde de diâmetro inferior a 25 mm	21
Figura 3: Densificação durante a compactação por alterações no arranjo e forma da partícula.....	23
Figura 4: Exemplo esquemático da operação de compactação.....	24
Figura 5: Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros.	26
Figura 6: Aspecto das regiões do pescoço de sinterização.....	29
Figura 7: Mecanismos de sinterização na área do pescoço.....	30
Figura 8: Mecanismos de sinterização na área do pescoço.....	31
Figura 9: Microscopia óptica da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C/ 1hora. Aumento em função da barra de escala	38
Figura 10: Diagrama pseudo-binário dos AIDs.....	39
Figura 11: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie lines” no campo α e γ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205	41
Figura 12: Fluxograma experimental da primeira etapa	45
Figura 13: Balança utilizada para pesagem dos elementos	46
Figura 14: Misturador em "Y"	47
Figura 15: Matriz uniaxial de duplo efeito.....	47
Figura 16: Forno para tratamento térmico com atmosfera controlada.....	50
Figura 17: Sistema para tratamento térmico com atmosfera controlada.....	51
Figura 18: Fluxograma da etapa de avaliação complementar.....	53
Figura 19: Morfologia dos pós utilizados na mistura: a) ferro b) cromo c) níquel	56
Figura 20: Difratoograma do pó de ferro	57
Figura 21: Difratoograma para o pó de cromo.....	58
Figura 22: Difratoograma para o pó de Níquel	59

Figura 23: Difratoograma de raios X para a mistura de pós de 2205, sem tratamento térmico.....	60
Figura 24: Densidade a verde do compactado em relação à tensão	61
Figura 25: Microscopia ótica da pastilha1 ou "Mistura 1" em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1000°C durante 1 hora.....	62
Figura 26: Microscopia ótica da mistura 5 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 2 horas	63
Figura 27: Microscopia ótica da mistura 8 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 2 horas	64
Figura 28: Microscopia ótica da mistura 10 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 6 horas	65
Figura 29: Microscopia ótica da mistura 13 em atmosfera de argônio e isoterma de 1200°C durante 1 hora	67
Figura 30: Microscopia ótica da mistura 15 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 1 hora	68
Figura 31: Difratoograma de raios X da mistura 1 feita em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1000°C durante 1 hora.....	69
Figura 32: Difratoograma de raios X da mistura 5 atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 2 horas	70
Figura 33: Difratoograma de raios X da mistura 8 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 2 horas.....	71
Figura 34: Difratoograma de raios X da mistura 10 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 6 horas.....	72
Figura 35: Difratoograma de raios X da mistura 13 em atmosfera de argônio e isoterma de 1200°C durante 1 hora.....	73
Figura 36: Difratoograma de raios X da mistura 15 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 1 hora.....	74
Figura 37: Resumo dos difratogramas de raios X. Na figura é possível comparar os resultados obtidos em cada uma das 6 misturas	75
Figura 38: a) Micrografia de varredura da Mistura 1 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	76

Figure 39: a) Micrografia de varredura da Mistura 5 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	78
Figura 40: a) Micrografia de varredura da Mistura 8 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	79
Figura 41: a) Micrografia de varredura da Mistura 10 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	81
Figura 42: a) Micrografia de varredura da Mistura 13 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	83
Figura 43: a) Micrografia de varredura da Mistura 15 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.....	84
Figura 44: Imagem de microscopia óptica de impressões do penetrador no ensaio de microdureza instrumentada na mistura 1	86
Figura 45: Gráfico com os resultados de microdureza das 6 misturas.....	87
Figura 46: Imagens de MFA-MFM da mistura 15 solubilizada e polida a) Topografia (5 µm x 5 µm); b) Imagem MFM (1 µm x 1 µm x 50 Hz).....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais elementos de liga do aço (ferro). As concentrações são dadas em % em peso.....	42
Tabela 2: Composições nominais em massa das misturas para AID UNS S32205.....	44
Tabela 3: Características dos pós comerciais e gases N ₂ e Ar utilizados.....	44
Tabela 4: Pesagem dos pós.....	47
Tabela 5: Parâmetros de tempo e temperatura utilizados na sinterização.....	52
Tabela 6: Resultados do ensaio de microdureza onde apresenta as duas fases presentes nas amostras, fase clara (cromo) e fase em tom cinza (matriz de ferro).....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AID	Aço Inoxidável dúplex
(C.C.C)	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
(C.F.C)	Estrutura Cúbica de face Centrada
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
ASTM	" <i>American Society of Testing and Materials</i> " – Sociedade Americana de Ensaios e Materiais
M/P	Metalurgia do Pó
ASM	" <i>American Society for Metals</i> " Sociedade Americana para Metais
UNS S	" <i>Unified Numbered System</i> " – Sistema Unificado de Numeração (a outra letra S antecedente ao número significa que o aço é inoxidável).
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	" <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> " Espectroscopia de Energia Dispersiva
MAE	Moagem de Alta Energia
EL	Elementos de Liga
DRX	Difratometria de Raios X
MIM	" <i>Metal Injection Moulding</i> "- moldagem por injeção de pós metálicos
χ	Fase Chi
SAF	<i>Sandvik Austenitic-Ferritic</i>
Cr_{Eq}	Cromo Equivalente
Ni_{eq}	Níquel Equivalente
HV	Dureza Vickers
r.p.m.	rotações por minuto
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
MFA	AFM " <i>Atomic Force Microscopy</i> "- Microscopia de Força atômica
MFM	MFM " <i>Magnetic Force Microscopy</i> "- Microscopia de Força Magnética
MO	Microscopia Óptica
ICDD	" <i>International Centre for Diffraction Data</i> " - Centro Internacional de Dados de Difração
Ar	Gás Argônio
N_2	Gás Nitrogênio

RESUMO

Usualmente a sinterização de Aços Inoxidáveis Dúplex AID (ligas Fe-Cr-Ni) ocorre a partir de pós pré-ligados de aços inoxidáveis dúplex de alto valor agregado ou pelo complexo balanceamento entre pós de aços inoxidáveis austeníticos misturado com pós de aços inoxidáveis ferríticos para formar uma microestrutura dúplex. O objetivo deste trabalho foi investigar as características microestruturais, mecânicas e de difusão da liga Fe-22,5Cr-5,5Ni desenvolvida pela necessidade de se criar uma rota alternativa de produção que envolve a retirada dos processos de obtenção via pós pré-ligados. Nesse contexto, buscou-se desenvolver essa liga pela misturas de pós elementares de formulação similar ao AID UNS S32205. Os pós foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para serem empregados como matéria prima na produção de 15 (quinze) misturas uniaxialmente conformadas em pastilhas de 18,88mm de diâmetro e tratadas termicamente com tempos variando entre 1 (uma) e 6 (seis) horas; isoterma entre 1000°C e 1200°C e sob atmosferas controladas de nitrogênio e argônio. Com o uso de Microscopia Óptica (MO), foram selecionadas 6 (seis) misturas sinterizadas para avaliação complementar. Esse estudo englobou a análise de difusão dos elementos Fe, Cr, Ni, Mo e Mn por MEV na forma de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e avaliação microestrutural por (MO, MEV, DRX e Microscopia de Força Atômica (MFA) na forma de Microscopia de Força Magnética (MFM). Os resultados obtidos com as análises por micrografia óptica e eletrônica de varredura revelaram que ocorreu baixa difusão do cromo nas partículas de ferro. A difratometria de raios X apresentou a formação de picos de ferrita e em algumas das amostras pequenos picos de austenita, não sendo possível apontar a formação de uma estrutura dúplex. A MFM não apontou as fases com propriedades magnéticas (ferrita) e paramagnéticas (austenita). Por fim, os ensaios de microdureza revelaram uma relação diretamente proporcional ao aumento de isoterma e tempo de sinterização com as microdurezas apresentadas pelas misturas obtidas com pós elementares.

Palavras-chave: Misturas de pós metálicos dissociados. Aço inoxidável dúplex. Sinterização de ligas Fe-Cr-Ni.

ABSTRACT

Usually the Sintering of Duplex Stainless Steels SS (Fe-Cr-Ni alloy) from pre-bounded powders of high aggregated value duplex stainless steels or a complex balancement mixture between austenitic and ferritic powders are used to form a duplex microstructure. The objective of this work was to investigate the microstructural, mechanical and diffusion characteristics of the Fe-22,5Cr-5,5Ni alloy developed by the requirement of creating an alternative production route which removes the need of obtaining pre-bounded powders. In this context, it was pursued the development of an alloy by the mixing of elemental powders with similar formulation to the duplex SS UNS S32205. The powders were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to be used in the production of 15 (fifteen) uniaxial tablet shaped mixtures of 18,88mm of diameter and thermally treated varying times between 1 (one) to 6 (six) hours; isotherms from 1000°C (1273K/1832°F) and 1200°C (1473K/2192°F) and under nitrogen and argon controlled atmospheres. With the use of Optical Microscopy (OM), it was selected 6 (six) sintered mixtures to further evaluation. This study comprises the diffusion analysis of Fe, Cr, Ni, Mo and Mn elements using MEV by Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and microstructural evaluation using (OM, SEM, XRD and Atomic Force Microscope (AFM) by Magnetic Force Microscope (MFM). The results obtained from OM and SEM analysis revealed the low diffusivity of chrome in iron particles. The X-ray Diffraction showed peaks of ferrite formation in some of the samples an in others peaks of austenite, so it was not possible to indicate the formation of a duplex structure. The MFM did not point phases with magnetic properties (ferrite) and paramagnetic (austenite). Finally, the microhardness tests revealed a direct proportion to the increase of isotherms and sintering time with the microhardness submitted by the mixtures obtained with elemental powders.

Keywords: Mixing metal powders decoupled. Duplex Stainless Steel. Sintering of alloys Fe-Cr-Ni

1. INTRODUÇÃO

Os Aços Inoxidáveis Dúplex (AID) são uma linha especial de materiais que vem despertando o interesse de pesquisadores, fabricantes e usuários. Os mesmos tratam-se de ligas Fe-Cr-Ni que contêm até 0,30% em peso de nitrogênio na forma atômica e apresentam microestruturas bifásicas compostas por uma matriz ferrítica (C.C.C.) com ilhas de austenita (C.F.C.), precipitada com morfologia arredondada e alongada. Esses materiais têm aplicação na produção de componentes de equipamentos de perfuração, corpos de válvulas e tubulações utilizadas principalmente em indústrias petroquímicas e *offshore*. O seu emprego está relacionado à sua excelente resistência em ambientes corrosivos, bem como a sua alta resistência mecânica aliada a uma boa tenacidade (YONEKUBO, 2010; MARTINS, 2006; SOUZA JUNIOR, 2008).

Para Martins (2006), a composição química aliada ao correto tratamento térmico desses materiais, possibilita a estabilidade em altas temperaturas da estrutura dúplex, principalmente em zonas afetadas pelo calor (ZAC's) nos processos de soldagem. Essa rota de processamento de materiais com alto desempenho está permitindo que as propriedades de produtos já existentes sejam aperfeiçoadas. A escolha pelo aço UNS S32205 (liga Fe-22,5Cr-5,5Ni) como parâmetro de composição química, justifica-se por suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão, a mesma representa a liga mais utilizada dentro da classe dos aços inoxidáveis dúplex (YONEKUBO, 2010).

Neves (2005) lembra que o efeito conjunto da adição e mistura dos elementos de liga ao pó de ferro, nas composições pesquisadas em trabalhos com esse tema, tem sido pouco abordado em literatura empregando técnicas de Metalurgia do pó (M/P). A M/P tem uma rota quase livre de problemas, o que torna essa tecnologia bastante atraente, permitindo produzir, por exemplo, aços inoxidáveis dúplex (SMUK, 2004).

Para isso, além do uso da moagem de alta energia, os autores Ornato (2002) e Garcia *et al.* (2009) relacionaram outros dois métodos para produção dessas ligas, são eles: mistura de pós ferríticos, pós austeníticos ou martensíticos com pós elementares, provocando a sua desestabilização e produzindo microestruturas

bifásicas ou também pelo balanceamento entre pós de aços inoxidáveis austeníticos misturado com pós de aços inoxidáveis ferríticos proporcionando uma microestrutura dúplex (austenita-ferrita).

Moinhos (2005) obteve um aço inoxidável dúplex por misturas de pós dissociados, com o emprego do processo de moagem de alta energia em um moinho do tipo Attritor. Esse moinho proporciona a soldagem a frio das partículas por ação do efeito mecânico, agregando os fragmentos e facilitando a difusão entre os elementos da mistura.

Este trabalho teve por objetivo investigar as características microestruturais, mecânicas e de difusão da liga Fe-22,5Cr-5,5Ni obtida por uma rota alternativa de sinterização, que envolveu a mistura de pós elementares comerciais, sem uso de moagem de alta energia e utilizando como referência de composição química, uma formulação similar ao aço inoxidável dúplex UNS S32205. Para isso, foram realizadas: avaliação da difusividade dos elementos de liga na matriz de ferro pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS); verificação de formação das fases austenita e ferrita nas misturas por DRX e análise de microdureza das misturas obtidas via pós elementares e pós pré-ligados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Segundo Ramakrishnan (1983) a M/P é datada de 300 D.C., porém, essa tecnologia se desenvolveu principalmente a partir do início do século XX para viabilizar o processamento de metais com elevado ponto de fusão e também na fabricação de metal duro para matrizes de conformação, extrusão e corte. Thümmeler e Oberacker, (1993), acrescentam ainda que a M/P é um processo metalúrgico que abrange uma sequência de operações e processos a partir de pós-metálicos e não metálicos como matérias-primas, e consiste em compactar e/ou modelar a mistura no formato desejado e aquecê-la (etapa chamada de sinterização).

Seu objetivo é melhorar a coesão da estrutura interna, com a característica específica de que a temperatura permanece abaixo da temperatura de fusão do elemento constituinte principal. Apresenta algumas vantagens como, por exemplo: controle rigoroso da composição química; perda mínima de matéria prima; bom acabamento superficial; uso mais eficiente de energia; processo de fácil automação com boa tolerância dimensional dispensando operações posteriores de usinagem e também induz a anisotropia proporcionando diferentes propriedades em diferentes direções no material sinterizado (ASM, 2004; CHIAVERINI, 1992; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

O uso de pós-elementares obriga a um controle preciso do processo de sinterização, a composição final e estrutura são obtidos por interdifusão dos elementos de liga. Os mecanismos que envolvem a sinterização da liga dúplex abrangem sua mistura percentual dos elementos constituintes; compactação e sinterização (ASM, 2004).

2.1 Produção do pó metálico

A produção de pós-metálicos é influenciada por seu uso e custo de fabricação, eles podem ser produzidos por processos mecânicos, físicos e ou químicos. Os processos de produção de pós-metálicos se dá por ação: mecânica (trituração e moagem), química (diminuição de um composto em estado sólido), eletroquímica, atomização (gás, água e centrífuga) entre outras (NEVES, 2005)

Para adquirir pó de AID é usualmente utilizado o método mecano-química de Moagem de Alta Energia (MAE) onde as misturas de diferentes pós-metálicos ou

ligas são moídas por ação repetitiva de soldagem a frio, fratura e ressoldagem do pó, fraturando e aglomerando a mistura exposta a uma carga de esferas com elevada quantidade de movimento obtendo uma liga homogênea do pó (BENJAMIN, 1992).

2.1.1 Pós pré-ligados e pré-difundidos

Estes tipos de pós são formados por Elementos de Liga (EL) que estão presentes em materiais como decorrência de alguma etapa do seu processo de produção ou podem ser adicionados com a finalidade de aperfeiçoar alguma propriedade física e/ou mecânica, tais como resistência à corrosão e mecânica, tenacidade, condutividade elétrica e permeabilidade magnética, por meio de alterações na estrutura cristalina ou microestrutura (MILAN *et al.*, 2004).

A maioria dos pós pré-ligados são fabricados com EL fundidos com o próprio pó de ferro e posteriormente atomizados, a sua adição é realizada antes da solidificação e pode prejudicar a compressibilidade, em virtude do aumento da dureza das partículas (NEVES, 2005). Ainda, segundo o autor, o aumento da dureza é proporcional à quantidade e a natureza dos EL, pois estes possuem diferenças significativas de raios atômicos, em relação ao Fe aumentando a dureza. O carbono é uma exceção, em relação aos elementos de pequeno diâmetro atômico, uma vez que provoca também, endurecimento das partículas de ferro, por esta razão sua adição é realizada separadamente como pó de grafite.

Conforme Neves (2005), os pós pré-difundidos são formados durante a operação de tratamento térmico de elementos de liga (cobre, níquel ou molibdênio) na superfície da partícula de ferro, com a adição dos elementos, esta técnica favorece o aumento das propriedades mecânicas sem perda expressiva da compressibilidade. Misturas em que os elementos estão pré- difundidos ou ligados às partículas do metal base (Ferro), eliminam problemas de segregação e são escolhidas em função da densidade e controle dimensional desejado.

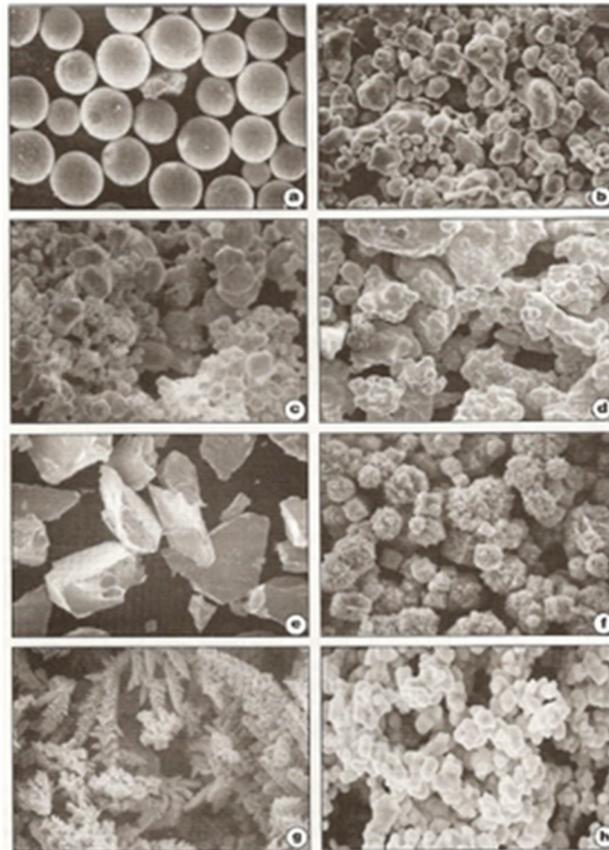
2.2 Caracterização do pó

Segundo os autores Casagrande (2011); Mello Junior (2011); Knewitz (2009), a etapa de caracterização do pó é importante para identificar os parâmetros (tamanho e forma das partículas, topografia, composição química, pureza, escoabilidade, densidades, etc), esses dados indicam a influência dos mesmos no

processamento dos sinterizados. A distribuição de tamanho de partículas é relevante na M/P, pois corresponde a grande parte das propriedades finais da peça obtida (HÖGANÄS, 2013).

Para o autor Chiaverini (1992) a forma de uma partícula é ligada ao processo de obtenção do pó. Algumas técnicas são utilizadas para verificar o tamanho de uma partícula, como: peneiramento, dispersão de luz, análise por microscopia óptica e análise por microscopia eletrônica de varredura-MEV (ZANI, 2013). A Figura 1 apresenta algumas morfologias de partículas metálicas.

Figura 1: Morfologia das partículas metálicas:
a) Esférica b) Arredondada, c) Aglomerada, d) Irregular, e) Angular,
f) Com picos, g) Dendrítica, h) Porosa



Fonte: Knewitz (2009)

2.3 Mistura entre pós

Etapa do processo onde se define a composição química do material que será adicionado no misturador, ou seja, os elementos de liga junto ao pó de ferro nas respectivas proporções. A mistura entre pós é uma forma mais acessível de se

obter materiais por M/P, pois ocorre com menor tempo e custo, em relação aos processos de obtenção dos pós pré-ligados e pré-difundidos (DONALDSON *et al.*, 2014).

Para Sontea e Liviu, (2002) o objetivo da mistura entre pós é proporcionar uma combinação homogênea entre os pós, com o uso de ligantes que atribuem plastificação e resistência a verde após a conformação e lubrificantes que reduzem o atrito entre partículas e as paredes do molde. Um aspecto favorável ao uso da mistura está relacionada à compactação, pois não apresenta redução expressiva da densidade a verde, em consequência da utilização de uma fração de pós com elevada compressibilidade, onde a porosidade não aumenta significativamente. Deste modo, a queda das propriedades mecânicas não é elevada, sendo um aspecto desfavorável em seu uso, a possibilidade de segregação nas etapas de preparação da mistura, compactação e sinterização (HWANG *et al*, 2002).

2.4 Compactação dos pós

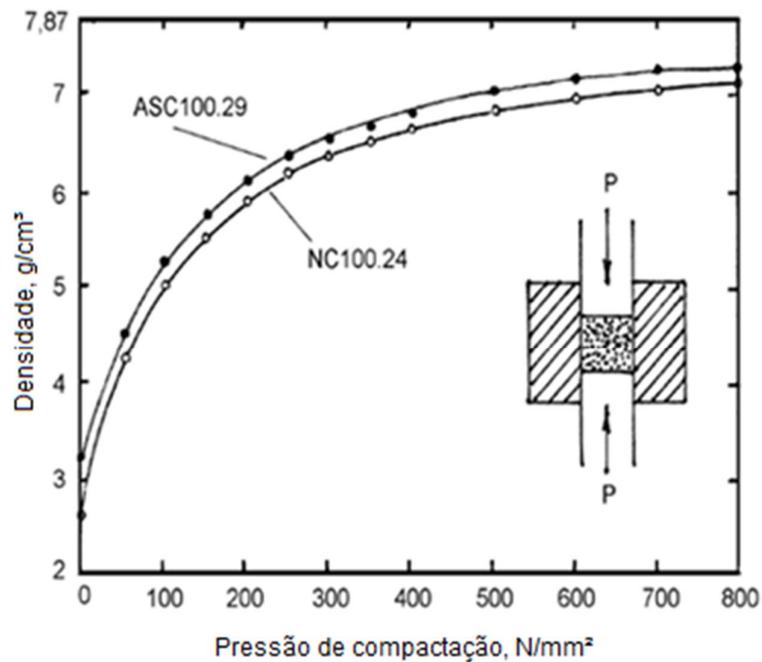
O autor Neves (2005), expõe que a compactação dos pós visa aumentar a ligação das partículas e reduzir a fração de poros (vazios) elevando a densidade com a finalidade de melhorar a resistência a verde e facilitando o manuseio das pastilhas (amostras) antes da sinterização. Os principais tipos de compactação são: pós e matrizes aquecidas ou a temperatura ambiente, matrizes moles ou duras, cilindros de laminação e ondas de choque. As pressões de compactação variam com os materiais a serem produzidos e os lubrificantes adicionados a mistura dos pós (MELLO JUNIOR, 2011).

Para Chiaverini (1992), a compressibilidade de um pó é afetada por vários fatores que definem a integridade do material:

- Dureza do metal ou da liga metálica;
- Quanto mais irregular a partícula, menor será sua compressibilidade;
- Quanto menor a quantidade de poros, maior a compressibilidade;
- A compressibilidade é afetada pela presença de lubrificantes sólidos, devido a sua dureza;
- A adição de elementos de liga tais como grafita e enxofre geralmente prejudicam a compressibilidade.

As propriedades de resistência dos componentes sinterizados aumentam com o aumento da densidade, mas sua economia cai com o aumento da absorção de energia, dessa forma, é mais desejável, por razões econômicas e técnicas, alcançar a maior densidade compactada possível com a menor pressão possível, conforme pode ser visualizado na Figura 2. A partir de 700 MPa a densidade começa a estabilizar, não sendo necessário aumentar a pressão de compactação para o molde com diâmetro inferior a 25 mm (HOGANAS, 2013).

Figura 2: Curvas de pressão-densidade para pós de ferro comerciais compactadas em um molde de diâmetro inferior a 25 mm



Fonte: Adaptado de Höganäs (2004)

Existem várias formas de conformar o pó, cada uma com suas características, vantagens e desvantagens, sendo importante observar que para cada formato de peça, tamanho ou material existe um processo mais adequado de conformação do pó, dentre os vários processos existentes, o autor Iervolino (2013), apresenta três tipos principais:

- MIM (*Metal Injection Molding*) usado na produção de grandes lotes de peças com formatos complexos com a matéria prima composta por uma massa polimérica e por partículas de pó metálico. Esta massa é

conformada como em um processo de injeção plástica, o que permite a obtenção de peças com formatos complexos e densidade entre 95 e 99% após sinterização.

- Compactação Isostática é voltada à produção de pequenos lotes de peças com dimensões maiores, porém é de baixa precisão dimensional e geralmente a peça deve passar por processos posteriores de usinagem e retífica. Consiste na colocação do pó metálico em recipientes flexíveis que são posteriormente compactados quando submetidos a pressões entre 100 e 500 MPa.
- Compactação uniaxial indicado para produção de grandes lotes ligada a uma alta precisão dimensional e ao baixo custo.

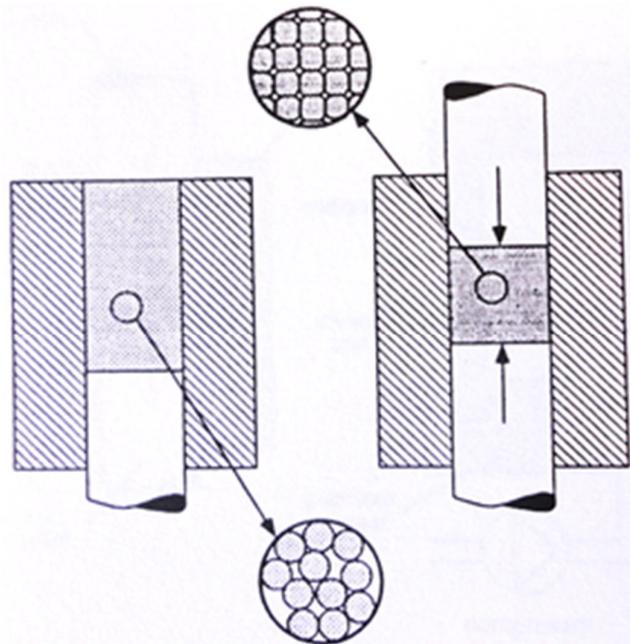
2.4.1 Compactação Uniaxial

A compactação Uniaxial utiliza uma prensa montada num ferramental rígido, geralmente composto por matriz e punções que visa alcançar uma alta precisão dimensional. Sua densificação por compactação simples pode chegar até 95% quando são utilizados processos especiais, tais como a compactação a morno ou dupla compactação e dupla sinterização (IERVOLINO, 2013).

Ainda, segundo o autor Iervolino (2013) caso passe pela etapa de forjamento a quente, o material poderá chegar a 100% de densificação e obter propriedades superiores ao do forjado convencional. Os mecanismos que envolvem este tipo de compactação são: rearranjo e reorientação, deformação elástica, deformação plástica e fragmentação associada à presença de materiais frágeis.

A norma ASM (2008) nota que em pressões baixas o aumento da densidade a verde resulta o rearranjo das partículas, até um empacotamento máximo do pó. Isto depende de tamanho e formato das partículas, onde o comportamento dos pós durante o preenchimento da matriz e na compactação influenciam o valor e a distribuição da densidade a verde. A Figura 3 apresenta o arranjo das partículas no processo de densificação.

Figura 3: Densificação durante a compactação por alterações no arranjo e forma da partícula

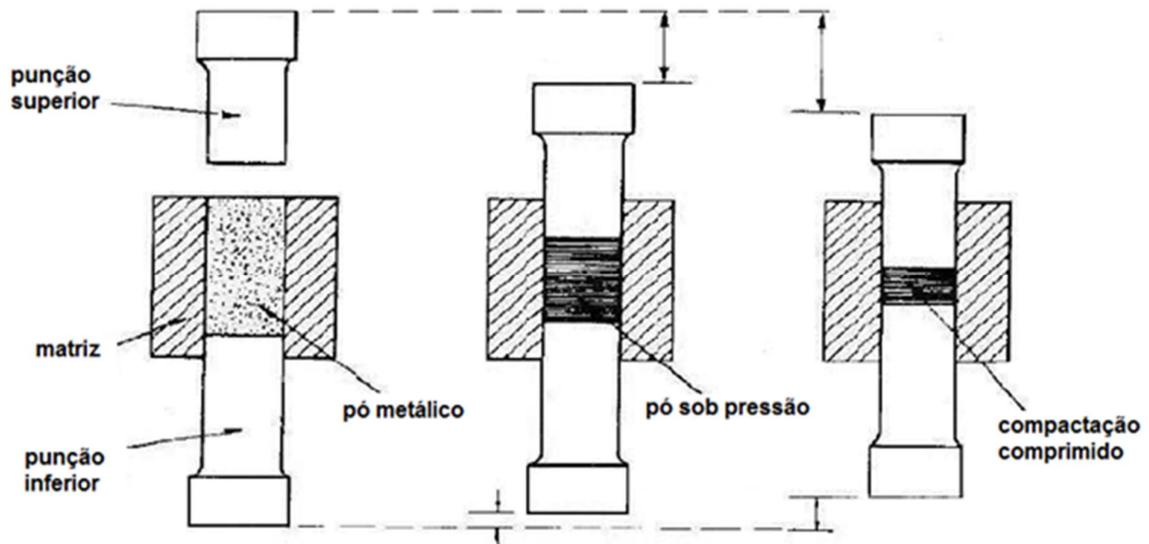


Fonte: Thümmler e Oberacker (1993)

O autor Neves (2005), observou ainda que, a compressibilidade de uma mistura de pós pode ser modificada por diferentes parâmetros, tais como: tamanho e geometria da partícula, forma de aplicação da pressão e propriedades físicas do material particulado, dessa forma, a compressibilidade influencia diretamente a densidade a verde, o nível de porosidade e a recuperação elástica.

A Figura 4 apresenta um exemplo da matriz que será utilizada na compactação uniaxial. Nesse processo, o pó será introduzido em uma matriz e prensado através de êmbolos de simples ou dupla ação por meio de prensas mecânicas ou hidráulicas. E tem como objetivos a consolidação do pó no formato pré-determinado; diminuir efeitos de variação dimensional na sinterização e dar resistência ao manuseio do compactado do pó (DINIZ, 2007).

Figura 4: Exemplo esquemático da operação de compactação



Fonte: Chiaverini (1986)

2.5 Sinterização

Conforme Thümmler e Oberacker (1993) a sinterização pode também ser definida como sendo o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou em um compactado poroso, que resulta na diminuição da superfície específica livre (devido ao crescimento de contatos entre as partículas), na redução do volume e na alteração da geometria dos poros.

Para os autores Chiaverini (1992); Thümmler e Oberacker (1993); Neves (2005) e Grupo Setorial de Metalurgia do Pó (2009), o processo consiste em aquecer as partículas de pó, em temperaturas inferiores ao ponto de fusão, de pelo menos um dos constituintes majoritários, com o objetivo de promover a união entre as partículas com a movimentação dos átomos propiciando das mesmas, por meio da formação de um pescoço de sinterização, que eleva a resistência do sinterizado. Normalmente, a temperatura de sinterização é da ordem de $\frac{2}{3}$ a $\frac{3}{4}$ da temperatura de fusão do elemento principal constituinte.

Chiaverini (1992) cita ainda que a prática da sinterização é um processo relativamente simples, desde que se disponha de equipamento adequado (fornos com atmosferas protetoras e instrumentos de medição e controle). Contudo, ela depende de uma série de fatores que exige conhecimento e controle de todas as

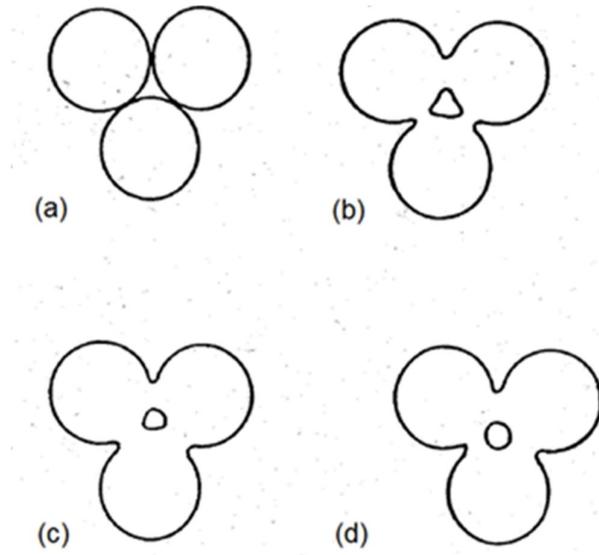
variáveis que podem influenciá-las. Essas variáveis são, entre outras, a natureza do pó, a natureza da mistura dos pós, as características do compactado verde obtido na primeira fase de consolidação, tais como porosidade, densidade e resistência verde, etc.

Ainda, conforme Chiaverini (1992, pag.119) as teorias sobre sinterização poderiam ser resumidas nos estágios a seguir conforme Figura 5:

- a) Ligação inicial entre as partículas e formação de um pescoço – O material é aquecido pela difusão de átomos desenvolvendo os contornos de grão. Essa difusão ocorre pelo contato entre as partículas adjacentes conferindo um alto grau de coesão. E quanto maior a densidade verde do compactado, mais eficiente essa ligação, devido a maior área de contato presente.
- b) Crescimento do pescoço – ocorre um maior grau de ligação no interior da massa sob sinterização, embora esse crescimento exija o transporte de material no interior da massa não diminui a quantidade de poros e não se verifica contração do material na formação de novos pescoços.
- c) Fechamento dos canais que interligam os poros – formam-se poros isolados, principalmente pelo crescimento do pescoço e pela contração dos poros, acarretando no fechamento dos canais, o que pode afetar as características de auto-lubrificação dos sinterizados.
- d) Arredondamento dos poros – consequência do crescimento do pescoço tornando o arredondamento dos poros perfeitamente esféricos quando existe tempo suficiente à temperatura de sinterização. O arredondamento de poros é promovido por temperaturas de sinterização elevadas.
- e) Contração dos poros ou densificação – é considerado o estágio mais importante da sinterização. Contudo, o estágio só fica evidenciado pela densificação da massa sob sinterização, com tempo suficiente a temperatura.
- f) Crescimento eventual dos poros – quando ocorre, acontece após outros estágios da sinterização. Na realidade, o estágio consiste na

contração e eliminação de poros pequenos e isolados e no crescimento dos poros maiores.

Figura 5: Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros.



Fonte: Chiaverini (1992)

Os autores Neves (2005) e Mello Junior (2011) relatam que durante a sinterização, as áreas de contato formadas na compactação apresentam redução da área superficial e do raio de curvatura, podendo ocorrer uma diminuição do tamanho da partícula, resultando no aumento da força motora do processo com a redução de energia total do sistema e com a ampliação de contato interpartícula e os caminhos de difusão). Já a avaliação do parâmetro temperatura é fundamental para o processo de sinterização, pois é o agente ativador do processo de difusão, permitindo os movimentos em nível atômico, responsável por todas as transformações e reações que ocorrem na sinterização (KNEWITZ, 2009).

A operação de sinterização deve ser num ambiente adequado com atmosfera protetora para evitar fenômenos indesejáveis, assim segundo o autor Chiaverini (1992):

- a) Evita ou minimiza reações químicas entre o compactado verde, que em geral se caracteriza pela presença de porosidade, com o meio ambiente;
- b) A oxidação é a reação mais importante que uma atmosfera protetora evita;
- c) Remove impurezas presentes, principalmente películas de óxidos existentes não só na superfície como igualmente no interior do compactado, devido sua porosidade intrínseca;
- d) Fornece, eventualmente, um ou mais elementos químicos para se ligarem com o metal do compactado.

A medição da contração volumétrica, tamanho dos grãos e dos poros em função das variáveis do processo é usada para compreender a cinética que ocorre durante a sinterização em função das variáveis do processo tais como: temperatura, tempo, taxa de aquecimento, atmosfera e tamanho do pó inicial (SOUZA JUNIOR, 2008).

2.6 Difusão

O processo de difusão ocorre pelo transporte de matéria por meio de movimentação atômica. Para ocorrer a difusão do átomo deve existir um espaço vazio e o átomo deve possuir energia para quebrar as ligações atômicas, que os unem aos átomos vizinhos. A uma temperatura específica alguma pequena fração do número total de átomos é capaz de movimento difusivo, em virtude das magnitudes de sua vibração energias. Esta fração aumenta com o aumento da temperatura (CALLISTER JR., 2007).

Conforme Gomes (1995) no processo de difusão o movimento atômico nos metais pode ser modelado de diferentes formas, sendo as principais: difusão por lacuna ou vacância e a difusão intersticial. E na difusão por lacuna o átomo se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago do retículo, ou lacuna adjacente em que a intensidade com que ocorre irá depender do número de defeitos que nos metais em altas temperaturas podem existir em quantidades significativas.

Para Callister Jr. (2007) a difusão é um processo que depende do tempo onde à quantidade de um elemento que é transportado dentro de outro, sendo necessário conhecer o quanto ocorre a taxa de transferência de massa. Esta taxa é frequentemente expressa como um fluxo de difusão (J), definido como a massa (ou, equivalentemente, o número de átomos) M que se difundem perpendicularmente por unidade de área através de uma seção reta do sólido por unidade de tempo. Em forma matemática, isto pode ser expresso como:

$$J = (M / At) \quad (1)$$

Onde:

M = massa (número de átomos)

A = área através da qual a difusão está ocorrendo

t = tempo no qual a difusão ocorre

Neves (2005) argumenta que a movimentação atômica nos pós de ferro, à temperatura ambiente, é pequena, no entanto, aumenta significativamente com a elevação da mesma. A temperatura tem uma enorme influência sobre os coeficientes de difusão e sobre as taxas de difusão. Os fenômenos de difusão atômica e sua dependência da temperatura com a movimentação atômica podem ser descritos pela equação de *Arrhenius* (CALLISTER JR., 2007).

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{R.T} \right) \quad (2)$$

Onde:

D_0 = um pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s)

Q = energia de ativação para difusão (J/mol, cal/mol, ou e V/átomo)

R = constante do gás

T = temperatura absoluta [K]

O movimento atômico depende da energia de ativação [Q]. A energia de ativação é composta pela soma das parcelas [$Q_B + Q_N$]. O valor de Q_B refere-se à energia (vibração) do átomo para quebrar as ligações existentes com átomos vizinhos e a parcela [Q_N] é a energia associada à formação de sítios de lacunas

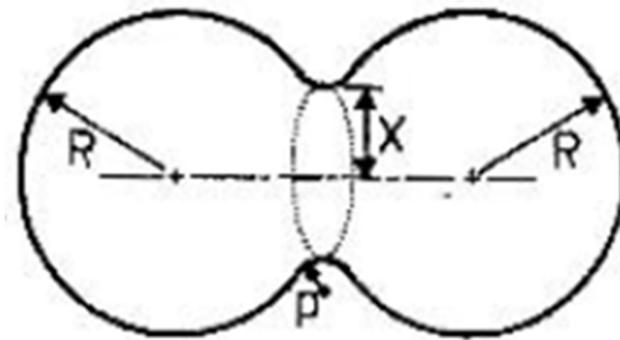
próximos ao átomo. A equação de *Arrhenius* pode ser reescrita levando em consideração estas parcelas conforme a relação descrita por German (1994), em que, $\frac{N_A}{N_Q}$ representa o número de locais disponíveis ou de átomos com energia suficiente para se movimentar em relação ao número total de átomos.

$$N_A = N_Q \exp \left[- \left(\frac{Q_B + Q_N}{R.T} \right) \right] \quad (3)$$

No pescoço de sinterização a concentração de lacunas é maior do que a concentração de equilíbrio em superfícies convexas (superfície da partícula). Assim, permanece o transporte de matéria em sentido oposto ao fluxo de lacunas, isto é, da partícula para o pescoço de sinterização (MOON, 1979).

Neves (2005) ilustra os raios de curvatura, pescoço de sinterização e de áreas adjacentes que ocasionam diferenças de tensões entre estes pontos. A diferença de concentração de lacunas nas superfícies, com diferentes raios de curvatura causa um elevado raio de curvatura para regiões com baixo raio de curvatura, conforme representado na Figura 6.

Figura 6: Aspecto das regiões do pescoço de sinterização



Fonte: Neves (2005)

Onde:

p = é o raio de curvatura do pescoço

X = é o raio do pescoço sinterizado

R = é o raio da partícula

Os átomos e lacunas em movimento na rede cristalina proporcionam a sinterização via difusão em volume. A sinterização de pós elementares segue a 1ª Lei de Fick, expressa pela relação matemática (ASM, 2004; CALLISTER JR., 2007):

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

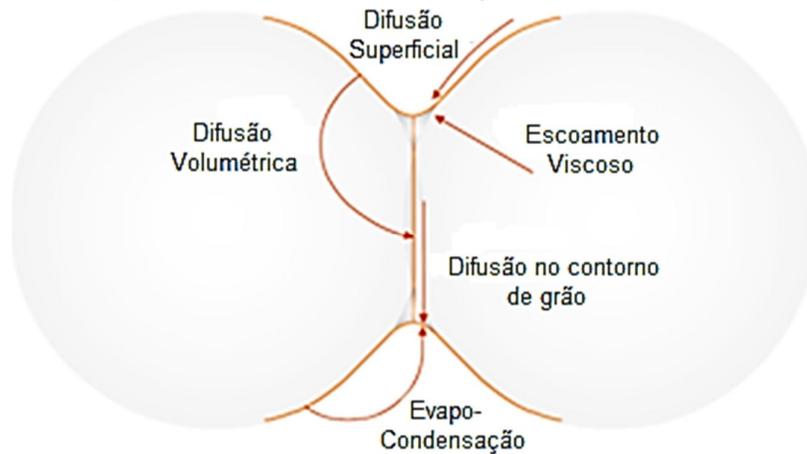
Em que:

J = fluxo de átomos ou lacunas por unidade de área e de tempo,

D = difusividade

dC = variação da concentração de lacunas ou átomos em uma distância dx

Figura 7: Mecanismos de sinterização na área do pescoço.



Fonte: Adaptado da página “ciência dos materiais.org”, (2014)

Callister Jr (2007) lembra que muitas situações práticas de difusão são em uma condição de estado não-estacionário. Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto particular num sólido varia com o tempo, o que resulta em um acúmulo líquido ou em decréscimo líquido das condições difusoras, estas circunstâncias são explicadas pela segunda lei de Fick. Essa lei deve ser verificada para cada situação particular de difusão, considerando que antes da difusão todos os átomos de soluto são distribuídos uniformemente e o tempo de zero é o imediatamente anterior ao processo de difusão (NEVES, 2005).

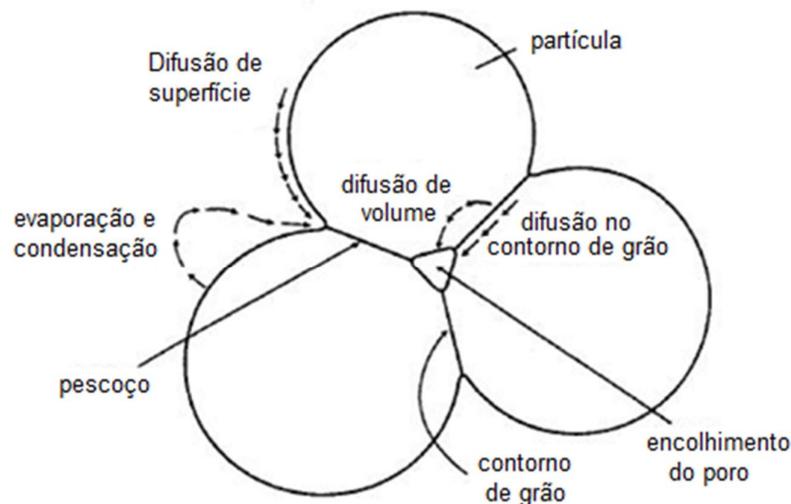
2.7 Porosidade em sinterização de misturas

Em sua tese, “Sinterização de misturas de pós de ligas de Ferro para aplicações automotivas, Neves”, (2005, p. 29) destaca que:

“Em uma mistura de pós de componentes "A" e "B" ocorre a difusão de um componente "A" no componente "B" e vice-versa. A força motriz é o gradiente de concentração na interface das partículas. Quando os coeficientes de difusão são diferentes e não se formam compostos entre os constituintes, dois fluxos de lacunas podem ser distinguidos, existindo o fluxo de lacunas responsável pelo crescimento do pescoço de sinterização. Devido à diferença de difusão dos componentes, existe um fluxo adicional de átomos e lacunas, em consequência de sua interdifusão. Assim, se o coeficiente de difusão do componente "A" (D_A) for maior do que o coeficiente de difusão do componente "B" (D_B) ocorre um fluxo líquido de lacunas de "B" para "A". O excesso de lacunas na partícula "A" facilita a formação de poros no interior ou na superfície da partícula.”

Knewitz (2009) ilustra que os poros podem ser interpretados como acúmulos de vazios, onde na sinterização é exemplificada pela movimentação e, por conseguinte difusão, incidindo nos mecanismos de movimento atômico pela ordem: difusão superficial, difusão ao longo do volume, do contorno de grão e por evaporação-condensação, como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Mecanismos de sinterização na área do pescoço



Fonte: Adaptada de German e Bose, (1997)

2.8 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis começaram a ser desenvolvidos pelo inglês Harry Brearly, em 1912, ao experimentar um liga ferro-cromo com aproximadamente 13% de cromo, ao realizar análises metalográficas constatou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes comumente usados em metalografia; a essa liga ele denominou "*Stainless Steel*", ou seja, "aço sem manchas". No mesmo ano, na Alemanha, Eduard Maurer afirmava que uma liga ferro-cromo elaborada por Brenno Straus resistiu por vários meses aos vapores agressivos do laboratório em que trabalhava.

O progresso obtido desde então nos processos de fabricação e refino de ligas metálicas permitiram o desenvolvimento de aços inoxidáveis com diferentes composições químicas, microestruturas e propriedades químicas e mecânicas. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com suas microestruturas em: austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecido por precipitação e aços inoxidáveis dúplex (WASKO e AGGEN , 1998).

2.8.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelentes propriedades de resistência à corrosão. Sua composição básica se resume a Fe-Cr-Ni, e o nome que lhes foi atribuído se deve a sua estrutura austenítica a temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC). Estes aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico e também como uma característica de não serem magnéticos, apresentam ótimas condições de estampabilidade e soldabilidade (BOTTON, 2008).

2.8.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas Fe-Cr, sendo o cromo o principal elemento da liga o que atribui a esta família de aços elevada resistência a corrosão, e o nome que lhe foi atribuído se deve a sua estrutura cristalina ferrítica de cubica de corpo centrado (CCC) (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1984).

2.8.3 Aços inoxidáveis martensíticos

Estes aços são formados por ligas similares as ferro-carbono austenitizadas, endurecidas por resfriamento rápido e revenidas com o proposito de aumentar sua tenacidade e ductibilidade (WASKO e AGGEN , 1998).

Conforme ASM (2004), estas ligas são compostas por carbono até (1,2%) e cromo (10,5 a 18%) e apresentam uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) proporcionando características ferromagnéticas.

2.8.4 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Apresentam os elementos cromo e níquel em sua estrutura base e EL que promovem o endurecimento por precipitação como o titânio e o alumínio. Essa classe de aço podem surgir como estruturas austeníticas, semiausteníticas ou martensíticas conforme as microestruturas apresentadas nos tratamentos de solubilização (WASKO e AGGEN , 1998; ASM, 2004).

2.8.5 Aços inoxidáveis Dúplex

A família dos aços inoxidáveis dúplex (austenítico-ferríticos) originou-se na França por volta de 1933, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inox do tipo (18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo), na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com (20%Cr - 8%Ni - 2,5%Mo), contendo uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica (SOUZA JUNIOR, 2008).

Os AID são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Sua composição química e processamento termomecânico conferem-lhes uma microestrutura bifásica com uma matriz de ferrita e ilhas de austenita em proporções balanceadas e com teores menores do que 0,03% de carbono e podem ter adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio, e cobre (MARTINS, 2006; SOUZA JUNIOR, 2008; YONEKUBO, 2010).

Souza Junior (2008) comenta que os aços inoxidáveis dúplex apresentam aproximadamente o dobro da resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos, isto combinado com uma boa tenacidade, oferecem uma elevada resistência ao trincamento por corrosão sob tensão em cloretos.

Embora apresentem um bom desempenho em seu emprego, o processo de obtenção de uma peça por meio de fundição é bastante difícil, devido ao fato da metalurgia física desses sistemas ser muito complexa.

A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de grande valor para sua fabricação, bem como para sua utilização em campo, visando sempre à integridade física e durabilidade dos equipamentos durante seu uso. Ainda, esses aços são susceptíveis a fragilização causada pela precipitação de fases, o que dificulta sua utilização na faixa de 350 a 900°C (MARTINS e CASTELETTI, 2014).

Aços inoxidáveis com microestrutura duplex podem ser dispostos em dois subgrupos (PADILHA e PLAUT, 2007):

1) Ligas com baixo teor de carbono ($0,01\%p \leq C \leq 0,08\%p$), geralmente trabalhadas mecanicamente (ligas deformadas, trabalhadas). AID's trabalhados mecanicamente apresentam uma interessante combinação de propriedades, tais como resistência à corrosão, resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e soldabilidade.

2) Ligas com alto teor de carbono ($0,3\%p \leq C \leq 0,5\%p$), usadas na condição fundida. AID's de alto teor de C apresentam baixa tenacidade e ductilidade, mas têm uma excelente resistência ao desgaste.

2.9 Precipitação de Fases em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Os AID e AISD formam sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição de solubilizado e resfriado em água, e para qualquer acréscimo de energia na forma de calor que receberem, haverá uma forte tendência termodinâmica de "buscar" uma condição de equilíbrio mais estável implicando em precipitações de fases secundárias, que podem comprometer a fabricação e desempenho em serviço dos componentes (SOUZA JUNIOR, 2008).

Assim, além da precipitação de fase secundária sigma na microestrutura em ligas AID e AISD; outras fases secundárias são formadas durante a exposição ao calor em temperaturas na faixa de 550°C e 1000°C, as principais são: fase "Chi" (χ),

fase "R", fase "G", Nitretos de cromo com estequiometrias CrN e Cr_2N , carbonetos complexos dos tipos: $Cr_{23}C_6$ e Cr_7C_3 (MARTINS e CASTELETTI, 2014).

2.10 Influência dos elementos de liga em Aços Inoxidáveis Duplex

A quantidade de elementos de liga acrescentados na mistura de pós irá influenciar na formação das microestruturas dos aços. Essencialmente são conhecidos dois grupos de elementos de liga: os estabilizadores da ferrita (Cr, Si, Mo) e os estabilizadores de austenita (Ni, C, Mn) com o nitrogênio de suma importância na formação da estrutura dúplex (YONEKUBO, 2010).

2.10.1 Carbono

Yonekubo (2010) destaca ainda que o carbono promove a resistência em aplicações com temperaturas elevadas, sendo limitado, porém em aplicações onde é necessário que se obtenha resistência à corrosão devido a sua reação com o cromo. Quando em elevados teores reduz a resistência intergranular causada pela formação de carboneto (OUTOKUMPU, 2013).

2.10.2 Molibdênio

Elemento que ajuda na formação da camada passivadora quando combinado com o cromo, além de estabilizar a fase ferrita e equilibrar a microestrutura. O molibdênio auxilia na resistência em materiais empregados em altas temperaturas e melhora a resistência à corrosão em meios cloretados (YONEKUBO, 2010; SOUZA, 2012; OUTOKUMPU, 2013).

2.10.3 Cromo

Elemento importante que auxilia nas propriedades de resistência à corrosão e também à oxidação a temperaturas elevadas. É responsável pelo surgimento da película passiva presente nos aços inoxidáveis e endurecimento da ferrita e austenita por solução sólida (YONEKUBO, 2010; SOUZA, 2012). O cromo aumenta a resistência da liga facilitando a solubilidade de nitrogênio no material (WASKO e AGGEN, 1998).

2.10.4 Níquel

O níquel quando em altas concentrações em ligas Fe-Cr-Ni tem como função de promover a estrutura austenítica, acrescentando a resistência à fluência. Apresenta propriedades magnéticas, no entanto na forma sólida em ligas Fe-Cr-Ni, não oferece essas propriedades. O níquel aumenta levemente a dureza retendo mais carbono na fase austenítica (BIEHL, 2002; OUTOKUMPU, 2013).

Para Souza (2012), esse elemento ajuda na formação da microestrutura bifásica de ferrita/austenita, ele também favorece a ductilidade. É utilizado também para o endurecimento por precipitação e formar os compostos intermetálicos que são utilizados para aumentar a resistência (OUTOKUMPU, 2013).

2.10.5 Manganês

Os compostos de ferro e enxofre tendem a se formar nos contornos de grão e fragilizam o aço a temperaturas elevadas, assim a adição de manganês busca formar um composto estável que previne a fragilização dos mesmos (YONEKUBO, 2010).

Nos aços inoxidáveis o manganês é utilizado para melhorar a ductilidade quente, formação de austenita e aumento da solubilidade do nitrogênio. Também é utilizado para diminuir a quantidade de níquel utilizada nas misturas (YONEKUBO, 2010; OUTOKUMPU, 2013).

2.10.6 Nitrogênio

O nitrogênio aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão localizada na fase austenítica, sobretudo em combinação com molibdênio, onde nível de nitrogênio presente na liga de aço inoxidável duplex define a microestrutura, pois ajuda na formação da austenita e favorece o balanço entre as fases de austenita e ferrita (IMOA, 2014).

2.10.7. Silício

O silício aumenta a resistência à oxidação, tanto a altas temperaturas e em soluções fortemente oxidantes a temperaturas mais baixas. Também promove uma microestrutura ferrítica aumentando a resistência (OUTOKUMPU, 2013).

2.11 Aço Inoxidável Duplex UNS S32205

Essa classe de aço usualmente designada como SAF 2205 devido seus teores de cromo e níquel (22% Cr e 5% Ni), foi introduzida com melhorias nas propriedades de soldabilidade quando comparada as anteriores. Nela foi empregada à adição de nitrogênio como elemento de liga, melhorando as propriedades de resistência à corrosão.

O seu desempenho é superior ao AISI 304L e ao AISI 316L, cogitando-se a substituição de alguns aços austeníticos por ele, pois trata-se de um aço com maior resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores.

Uma forma de quantificar empiricamente a sua resistência a corrosão por *pitting* é através do número equivalente conhecido como PRE (*Pitting Resistance Equivalent*). Dadas pela equação:

$$PRE = \% Cr + 3.3 \times \% Mo + 16 \times \% N \quad (5)$$

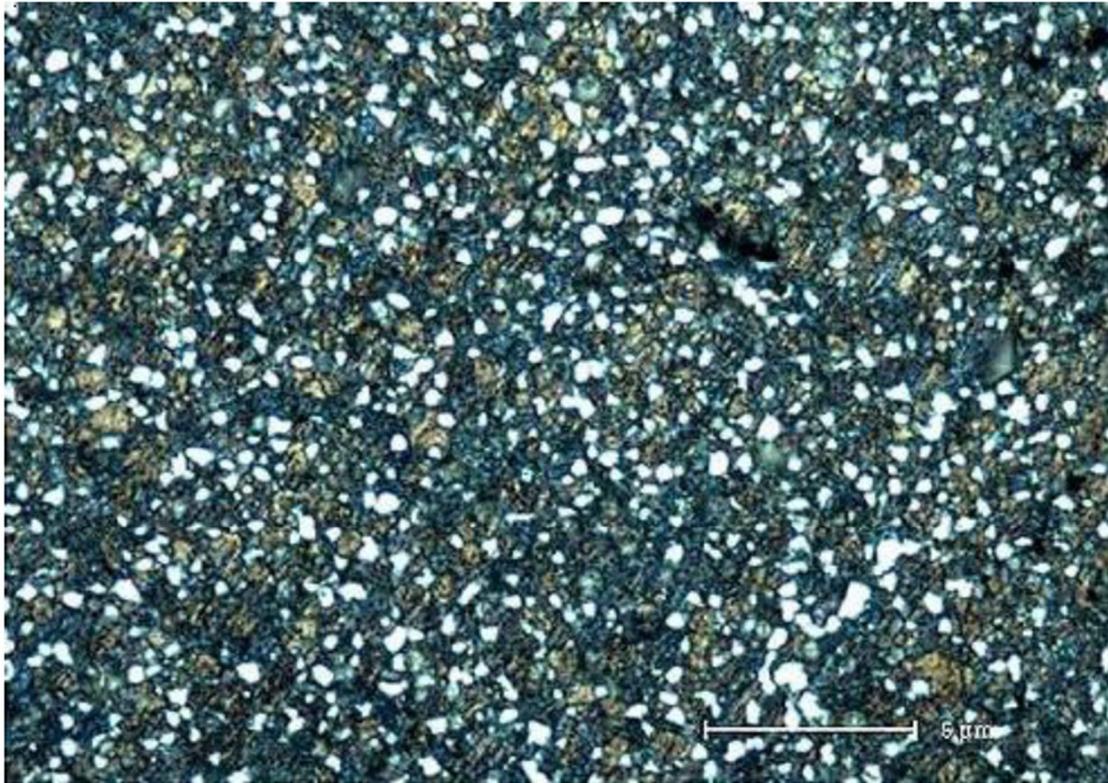
Onde as composições são dadas em % em peso (PADILHA e PLAUT, 2007)

Em aços austeníticos como o 316L, por exemplo, apresentam PRE de aproximadamente 25 enquanto em aços inoxidáveis dúplex o seu PRE tem valores maiores do que 35.

O aço 2205 pertence a linha mais utilizada dentro da família dos AID e atende pela designação americana/ alemã UNS 32205/ UNS S31803/ Type 2205/ DIN 1.4462 (ASTM A 890/A 890M, 2004; IMO, 2009; CHARLES E FARIA, 2013).

A Figura 9 apresenta a micrografia óptica de um aço inoxidável dúplex de composição Fe-19,5Cr-5Ni produzido a partir de misturas de pós moidos durante 15 horas em moinho Attritor (MOINHOS, 2005).

Figura 9: Microscopia óptica da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C/ 1hora. Aumento em função da barra de escala.



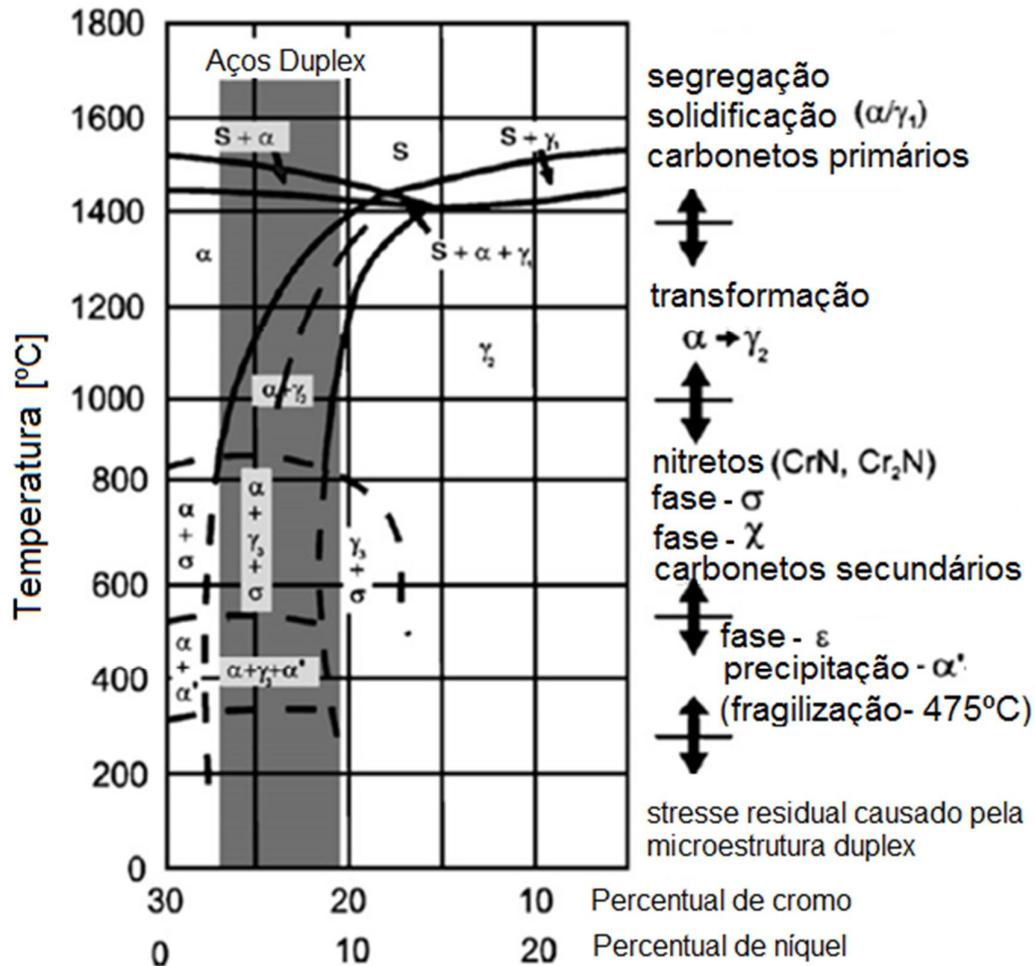
Fonte: Moinhos (2005)

2.12 Diagrama de Equilíbrio Pseudo-Binário

A solidificação dos aços duplex depende da composição química e o balanceamento entre os elementos de liga que formam as fases ferrita e austenita. As fases em equilíbrio podem ser obtidas traçando uma linha vertical no diagrama pseudo-binário com percentual de ferro de aproximadamente 70%, conforme a Figura 10. É possível também estudar a metalurgia física destes aços através da análise do sistema ternário Fe-Cr-Ni (SPOMBERG, 2010).

Ainda segundo a autora, o ternário Fe-Cr-Ni, apresenta basicamente quatro fases sólidas. Destas fases, três são soluções sólidas: austenita de estrutura cristalina (CFC); ferrita (CCC) e ferrita (CCC) rica em cromo.

Figura 10: Diagrama pseudo-binário dos AIDs



Fonte: adaptado de Pohl, Storz e Glogowski (2007)

2.13 Sistema ternário para liga Fe-Cr-Ni

Os principais componentes dos aços duplex são ferro, cromo e níquel, assim o conhecimento do sistema ternário Fe-Cr-Ni é necessário para a previsão das fases de equilíbrio que podem ocorrer nestes aços.

No diagrama ternário se retira uma seção vertical considerando o ferro constante e variando o cromo e o níquel. Deste modo, a Figura 10 apresenta o comportamento microestrutural de um AID durante a solidificação de equilíbrio da liga, no processo de resfriamento parte da ferrita transforma-se, no estado sólido, em austenita em uma transformação reversível. Assim, em temperatura ambiente forma-se uma estrutura bifásica (PINTO, 2006).

Os AID têm em sua composição básica ferro, cromo e níquel, além dos elementos que se assemelham aos dois últimos no comportamento, gerando o conceito de cromo e níquel equivalentes (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Assim, desenvolveram-se estudos relacionando a eficiência dos elementos em estabilizar a ferrita comparando com o cromo, expressa em “cromo equivalente” e austenita comparada ao níquel, expressa em “níquel equivalente”. Conforme apresentadas nas equações (5) e (6). Adotando-se os critérios de cromo e níquel equivalentes propostos por *DeLong*, encontrados no trabalho de Solomon e Devine (1982):

$$Cr_{Eq} = \%Cr + \% Mo + 1,5.\% Si + 0,5.\%Nb \quad (6)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\% Mn + 30(\% C + \%N) \quad (7)$$

Considerando a composição química do aço SAF 2205 utilizado no presente trabalho: 22,0% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C, obtém-se:

$$Cr_{Eq} = (22) + (3) + 1,5*(0,8) + 0,5*(0) = 26,2\% \quad (8)$$

$$Ni_{eq} = 5,5 + 0,5*(1,7) + 30*(0,03+ 0,14) = 11,45\% \quad (9)$$

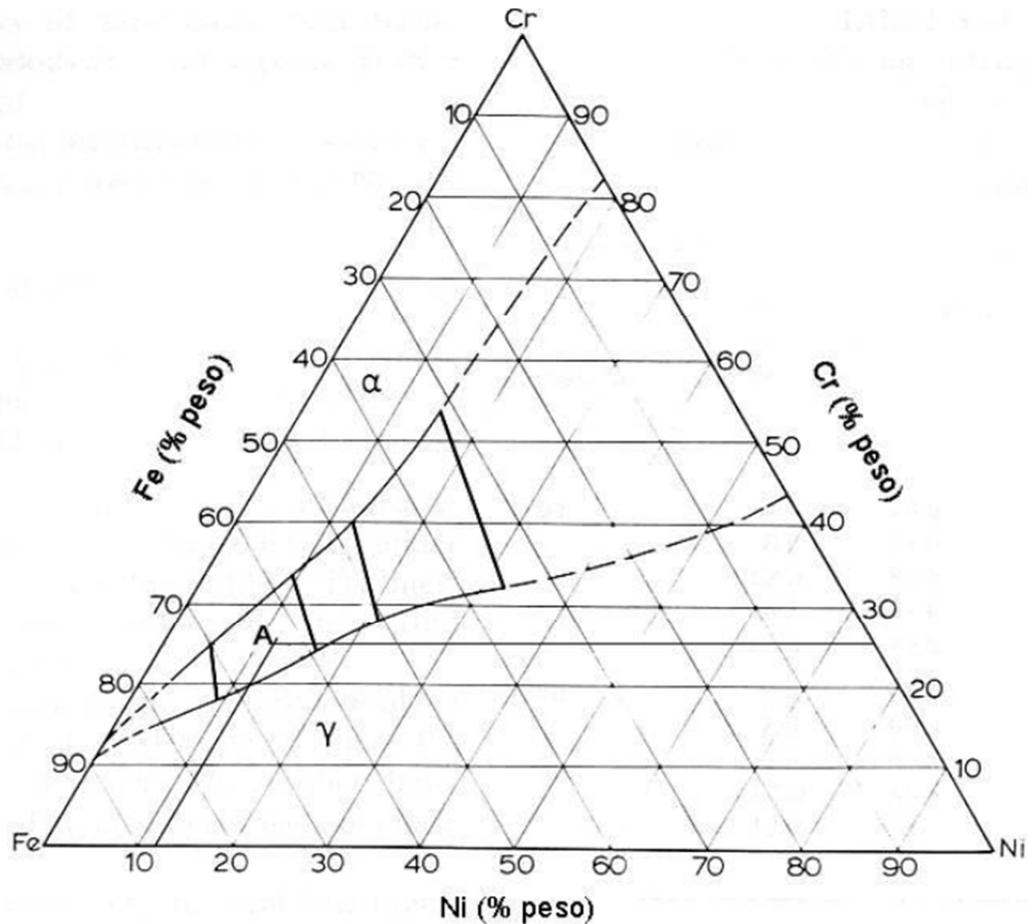
Traçando uma linha sobre a seção isotérmica a 1100°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni do aço SAF 2205, chega-se a valores que definem o equilíbrio entre ferrita e austenita determinados por Raynor e Rivlin (1985) e nomeados como composição “equivalente” de cromo e níquel, obtendo a Figura 11.

Desse modo, pela análise dos elementos Cr e Ni conclui-se que qualquer dos elementos adicionados em quantidades apreciáveis, elimina a alotropia do ferro,

onde o níquel estabiliza a austenita, ao passo que o cromo estabiliza a ferrita.” (CHIAVERINI, 2002, p. 375).

Figura 11: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie lines” no campo α e γ .

O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205



Fonte: Magnabosco (2001)

Magnabosco (2001) observa que conforme ilustra a figura, ao ser realizado o tratamento isotérmico a aproximadamente 1100°C, seguido de um resfriamento rápido, pode-se formar a estrutura dúplex ferrita-austenita, devendo apresentar estrutura contendo aproximadamente 40% em massa de ferrita e 60% de austenita.

2.14 Soluções sólidas

Essencialmente existem três tipos de soluções sólidas: substitucionais, intersticiais e ordenadas. Quando os átomos de soluto têm tamanho aproximadamente igual ao tamanho do solvente e não têm preferência marcante por determinadas posições da rede, como é caso dos elementos Si, Mn, Cr, Mo e Ni no Fe, esses formam soluções sólidas substitucionais.

Já para átomos de soluto menores que o solvente, eles na maioria das vezes ocupam posições intersticiais (PADILHA, 2000). Na Tabela 1 são apresentados alguns elementos de liga de ferro e suas respectivas solubilidades máximas de ferrita e austenita.

Tabela 1: Principais elementos de liga do aço (ferro).
As concentrações são dadas em % em peso.

Elemento	Raio atômico (Å)	Estrutura	Peso atômico (g)	Solubilidade máxima (%)		Tipo de Solução Sólida
				em Fe α (CCC)	em Fe γ (CFC)	
Fe	1,26	CCC/CFC	55,85	-	-	Intersticial
C	0,77	C. Diam.	12,01	0,02	2,06	Intersticial
N	0,75	Complexa	14,01	0,1	2,8	Substitucional
Mn	1,26	CFC	54,94	3,5	100	Substitucional
Si	1,11	C. Diam.	28,09	14,5	2,15	Substitucional
Cr	1,27	CCC	52,00	100	12,5	Substitucional
Ni	1,24	CFC	58,71	8,0	100	Substitucional
Mo	1,39	CCC	95,94	37,5	1,6	Substitucional
W	1,39	CCC	183,85	33	3,2	Substitucional
Nb	1,46	CCC	92,91	1,8	1,4	Substitucional
Ti	1,47	HC/CCC	47,90	7,0	0,65	Substitucional
Cu	1,28	CFC	63,54	2,1	8,5	Substitucional

Fonte: Padilha (2000)

Dados dois elementos químicos, o uso da regra de *Hume-Rothery* torna possível prevêr a propensão entre eles de formarem soluções sólidas substitucionais, devendo atender a características citadas por Padilha (2000):

- Estrutura cristalina - O tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo;
- Tamanho atômico - Os raios atômicos dos dois elementos não devem diferir entre si de mais de 15%;
- Valência química - As valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade.
- Eletronegatividade - As eletronegatividades devem ser quase iguais. Em caso contrário, poderão formar um composto, em consequência da diferença de afinidade por elétrons.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma descrição de matérias-primas, equipamentos e metodologia desenvolvida neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Para o processo de sinterização foi usado como parâmetro o aço AID UNS S32205, cuja composição química é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composições nominais em massa das misturas para AID UNS S32205

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	N	Fe
%	0,03	2,00	1,00	22,0 23,0	4,50 6,50	0,03	0,02	3,0 3,5	0,14 0,20	-

Fonte: Norma ASTM A240 (2004)

A Tabela 3 apresenta as características de pureza e fornecedores dos pós utilizados.

Tabela 3: Características dos pós comerciais e gases Nitrogênio e Argônio utilizados

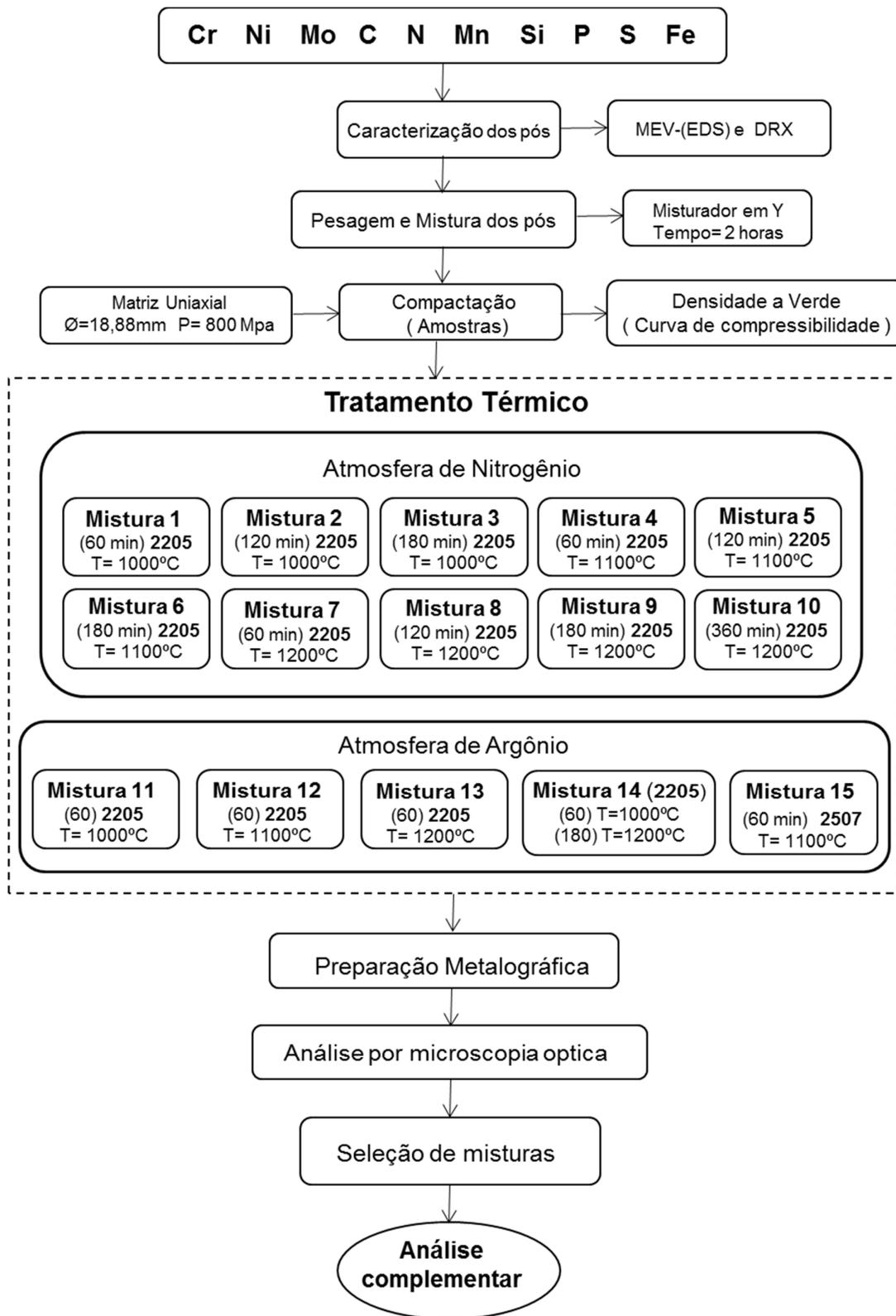
Composição Química		Fornecedor
Elemento	% (pureza)	
Fe com lubrificante Acrawax® C com 1% em peso.	>99	BRATS Indústria e Comercio de Produtos Metálicos Especiais Ltda.
Cr	> 99	CITRA do Brasil Comércio Internacional Ltda.
Mn	> 63	Microquímica Ind. Químicas Ltda
Mo	> 66	Microquímica Ind. Químicas Ltda
Ni	>99	CITRA do Brasil Comércio Internacional Ltda.
N ₂	>99	White Martins Praxair Inc
Ar	>99	White Martins Praxair Inc

Fonte: Próprio autor

3.2 Metodologia experimental

O trabalho foi dividido em duas etapas principais de preparação e análise. Na primeira etapa foram realizados os procedimentos experimentais para a conformação e sinterização das pastilhas (Misturas), variando tempo, temperatura e atmosfera protetora, conforme ilustrado na Figura 12. A etapa seguinte foi composta pela análise complementar das misturas selecionadas.

Figura 12: Fluxograma experimental da primeira etapa



Fonte: Próprio autor

3.2.1 Caracterização dos pós

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura para visualizar a morfologia e tamanho de grão e difratometria de raios X com o objetivo de verificar as fases presentes. Os resultados podem ser visualizados nos itens 4.1 e 4.2 de resultados e discussão.

3.2.2 Pesagem e preparação das misturas

A pesagem dos pós foi realizada em uma balança analítica modelo FA2204C com capacidade de 220g e precisão de 0,1mg, semelhante a vista na Figura 13. A pesagem dos pós pode ser visualizada na Tabela 4.

Figura 13: Balança utilizada para pesagem dos elementos



Fonte: Próprio autor

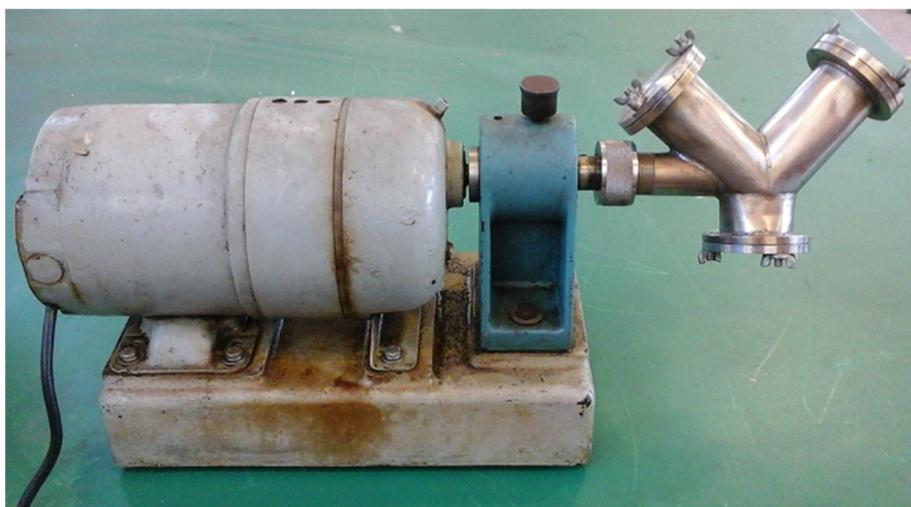
Tabela 4: Pesagem dos pós

Elemento	Percentual	Peso
Ferro com 1% de lubrificante	66,66%	199,984g
Cromo	22,5%	67,517g
Níquel	5,5%	16,508g
Molibdênio	3,25%	9,750g
Manganês	1,8%	5,408g

Fonte: Próprio autor

A mistura foi realizada em um misturador em forma de “Y” (Figura 14), a 45 r.p.m., durante 120 minutos. A etapa seguinte foi pesar quantidades de 10g (conforme eram sinterizadas) para as “formulações” de 1 a 14 do pó SAF 2205 e inseridas na matriz uniaxial de duplo efeito para formar pastilhas com diâmetro e altura em média respectivamente de $\varnothing=18,88$ e $h=5,5$ mm. A pastilha 15 foi feita a partir de pó pré-ligado de UNS S32750 ou também conhecido como superdúplex 2507.

Figura 14: Misturador em "Y"



Fonte: Próprio autor

3.2.3 Compactação

A mistura de pós foi compactada em matriz de aço ferramenta cilíndrica uniaxial de duplo efeito do laboratório de metalurgia do programa de pós graduação em engenharia mecânica, seu diâmetro é de 18,88 mm.

Na preparação da matriz uniaxial foi inserido o pó em sua cavidade com o embolo menor já posicionado na cavidade para ser comprimida pelo embolo maior, a seguir, foi fechada a cavidade. Posicionou-se a matriz na máquina de ensaio de tração com dispositivo de pressão interna e capacidade de 30 toneladas, também alocado no laboratório de ensaios mecânicos do programa de pós graduação em engenharia mecânica. Iniciou-se o acionamento da máquina até o medidor de pressão indicar 23 toneladas que, transformando as unidades conforme dimensões da matriz, resulta em uma pressão próxima a 800 MPa. A partir deste instante o tempo adotado de permanência foi de 300 segundos nesta posição de compressão. Concluído o período, o acionamento foi liberado. Então, o conjunto da matriz foi removido e posto na posição de 180 graus para que a compactação possa ser realizada em duas posições. Removido do equipamento, os punções foram retirados. A seguir o conjunto foi posicionado em uma prensa da marca Ribeiro com capacidade para 15 t, posicionada de modo a retirar a amostra da cavidade da matriz. A Figura 15 mostra a matriz utilizada.

Figura 15: Matriz uniaxial de duplo efeito



Fonte: Próprio autor

3.2.3.1 Densidade a Verde (Construção da curva de compressibilidade)

Para determinar a densidade a verde dos pós misturados, foram realizados ensaios na máquina de ensaio de tração com dispositivo de pressão interna e capacidade de 30 toneladas. O procedimento para traçar a curva foi dada nas seguintes etapas:

- O molde vazio é montado na prensa e a altura anotada como sendo o “ponto zero”.
- Então o pó é colocado na matriz e aplicada uma tensão de 1 MPa (0,0004 ton.f-métrica), somente para que haja a acomodação do pó com a matriz. O valor do deslocamento causado pela adição do pó no molde é anotado como sendo a altura inicial da pastilha.
- Em seguida, são aplicados carregamentos crescentes e descarregamentos até o ponto inicial (tensão padrão), onde são registrados os deslocamentos (com auxílio de um relógio comparador) causados na matriz nos instantes em que a força máxima é aplicada para cada carregamento.
- Após a conclusão do ensaio, os dados coletados de força e deslocamento são trabalhados. Cada deslocamento é diminuído da altura inicial, obtendo-se a altura indicada para cada ponto do carregamento.

Os resultados alcançados na plotagem da curva podem ser visualizados no item 4.2 de resultados e discussão.

3.3 Tratamento térmico

Foi realizado o tratamento térmico de solubilização através do aquecimento em temperatura acima da formação de precipitados indesejados na estrutura do aço inoxidável duplex e posterior resfriamento rápido. Além disso, este tratamento tem como finalidade manter os elementos de liga em solução sólida na matriz dúplex.

As amostras foram tratadas termicamente conforme apresentado na Tabela 5, com resfriamento rápido em água, utilizando um forno do tipo mufla EDG Série Inox Line até 1200°C com atmosfera controlada, pertencente ao laboratório de metalurgia

do programa de pós graduação em engenharia mecânica -FURG. A Figura 16 mostra o forno utilizado e a Figura 17 apresenta o desenho esquemático do sistema de tratamento térmico (forno e acessórios).

Figura 16: Forno para tratamento térmico com atmosfera controlada



Fonte: Próprio autor

Para a etapa de sinterização, a metodologia utilizada foi de compactar a “mistura” (amostra) e em seguida inserí-la no forno.

Para o uso do forno foi:

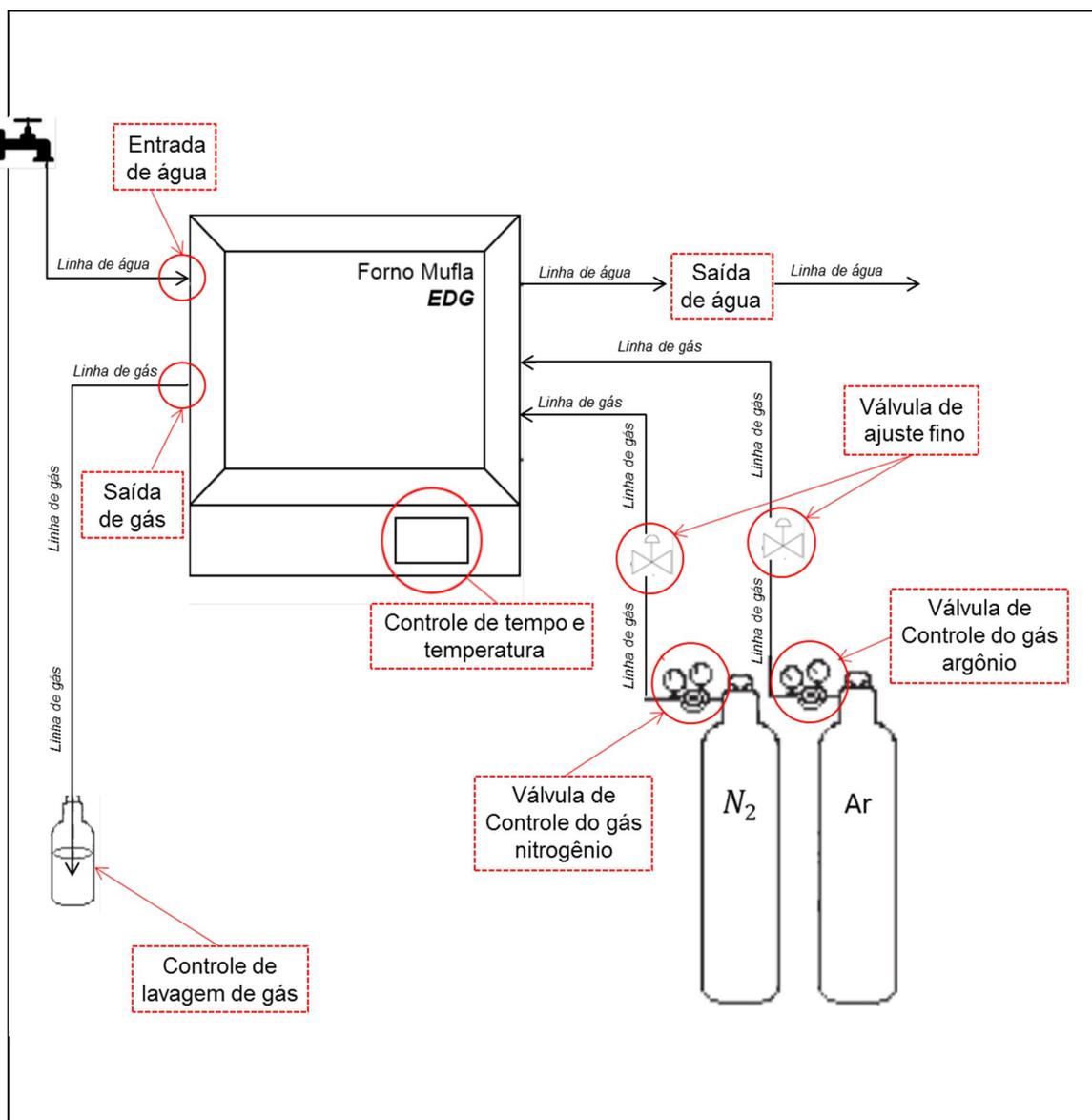
- Aberta a linha de água com uma vazão constante de 3 [L/min].
- A linha de gás [nitrogênio ou argônio] é aberta com um controle de vazão constante de aproximadamente 5 [L/min], mantendo uma pequena pressão positiva.
- O forno então é programado com tempo e a temperatura conforme listado na Tabela 5.

- Deve ser observado que foi utilizado um Multímetro da marca (Ice/ AD-7920) com Termopar tipo K (Cromel/Alume) para calibração de temperatura e como EPIs foram utilizadas (luvas de raspa, avental de raspa, máscara e uma tenaz de 1m de

comprimento) para retirar as amostras do forno e inserí-las em água para resfriamento rápido.

Os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio nas misturas 1 a 10 e atmosfera de argônio nas misturas 11 a 15. O uso do nitrogênio teve a finalidade de compor o mesmo como elemento constituinte da liga. O argônio foi utilizado como atmosfera inerte para evitar a oxidação das amostras.

Figura 17: Sistema para tratamento térmico com atmosfera controlada



Fonte: Próprio autor

Tabela 5: Parâmetros de tempo e temperatura utilizados na sinterização

Mistura	AID	Atmosfera	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	Tempo	Temperatura Isoterma (°C)
1	2205	Nitrogênio	5	60min	1000
2	2205	Nitrogênio	5	120min	1000
3	2205	Nitrogênio	5	180min	1000
4	2205	Nitrogênio	5	60min	1100
5	2205	Nitrogênio	5	120min	1100
6	2205	Nitrogênio	5	180min	1100
7	2205	Nitrogênio	5	60min	1200
8	2205	Nitrogênio	5	120min	1200
9	2205	Nitrogênio	5	180min	1200
10	2205	Nitrogênio	5	360min	1200
11	2205	Argônio	5	60min	1000
12	2205	Argônio	5	60min	1100
13	2205	Argônio	5	60min	1200
14	2205	Argônio	5	60min 180min	1000 1200
15	2507	Argônio	5	60min	1100

Fonte: Próprio autor

3.4 Metalografia

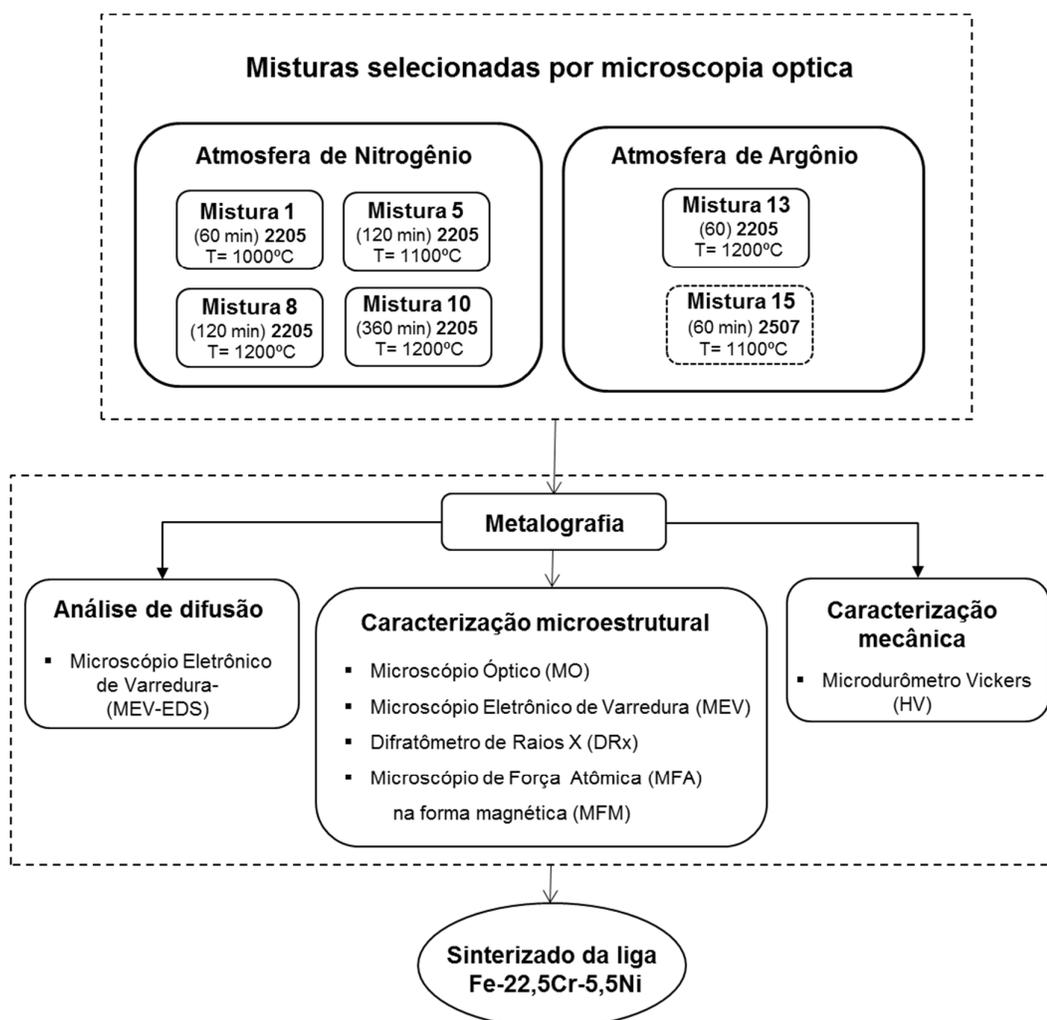
Após os tratamentos térmicos, foi realizada a preparação metalográfica das amostras no laboratório de Metalografia do programa de pós graduação em engenharia mecânica da FURG, empregando: uma cortadeira Metalográfica (marca: BUHLER, modelo: Delta Abrasimet) para o corte das amostras em 2 partes iguais; embutidora manual de baquelite (marca: BUHLER, modelo: Simplimet 2); para o lixamento foram utilizadas lixas d'água com granulometria de 400, 600, 1000 e 1200 mesh e para polimento a politriz com pano (marca: STRUERS).

O ataque químico foi realizado na mistura 15 com intuito de diferenciar as fases ferrita de austenita e assim realizar o ensaio de microdureza. O reagente usado foi o “Behara modificado” cuja composição é de 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada, 1 g de metabissulfito de potássio e 2 g de bifluoreto de amônio. O tempo de ataque foi de 20 segundos de imersão no reagente e foi interrompido com água. A superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar quente comprimido.

3.5 Análise das Amostras

As análises complementares nas 6 (seis) misturas selecionadas, foram realizadas conforme ilustrado na Figura 18 .

Figura 18: Fluxograma da etapa de avaliação complementar



Fonte: Próprio autor

O critério de seleção foi relacionado a tempo, temperatura e atmosfera de controle do processo de sinterização. Foram identificadas 6 amostras que representam os diferentes parâmetros adotados, sendo separadas para análises complementares.

3.5.1 Microscopia óptica

As análises foram realizadas em um microscópio ótico de luz refletida com sistema de análise de imagens - Olympus GX 51S com Sistema de aquisição de imagens digital, instalado no laboratório de metalografia do programa de pós graduação em engenharia mecânica -FURG.

3.5.2 Difratometria de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas em um Difrátômetro de raios X, marca Rigaku (modelo Ultima IV), no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA/Campus Bagé. Foi utilizada uma geometria focalizante, de Bragg-Brentano (geometria simétrica). O tubo usado foi o de Cu (radiação Kalfa - $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 segundo por ponto, no intervalo de 30° a 100° em $2(\theta)$. Os difratogramas obtidos foram analisados e identificados pela comparação com as fichas de padrões do "*International Centre for Diffraction Data (ICDD)*", disponíveis no software "Rigaku PDXL XRD analysis software".

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os mapeamentos por microscopia eletrônica de varredura foram realizados no equipamento da marca JEOL modelo JSM 6610L (Microscópio eletrônico de varredura alto e baixo vácuo) e equipado com JEOL JSM 6610LV Detectores de ES, BSE, EDS NORAN System) pertencente ao CEME-SUL- Centro de Microscopia. Eletrônica da Zona Sul da Universidade Federal do Rio Grande-FURG.

Foram realizadas em cada amostra 40 (quarenta) varreduras (*framers*) com uma distância de trabalho igual a 10 mm.

3.5.4 Microdureza

As análises de microdureza Vickers foram realizadas com o Micro-durômetro da marca Shimadzu e modelo HMV-2T e pertence ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do programa de pós graduação em engenharia mecânica –FURG.

Os ensaios de microdureza foram realizados para possibilitar a determinação da distribuição de deformação nos materiais em suas fases presentes. Assim, os experimentos foram conduzidos nas 6 (seis) amostras, utilizando como base a norma ASTM E384 (2000).

Para determinar a distribuição de dureza foram realizadas 5 (cinco) indetações que podem ser visualizadas nas discussões de resultados de microdureza.

Em termos experimentais, os ensaios foram conduzidos empregando uma carga de (0,5 kgf) e tempo de aplicação de 10s. A preparação das amostras para esses testes foi similar àquela conduzida para a caracterização microestrutural por microscopia óptica, com exceção do ataque com reagente químico na mistura 15.

O ensaio com penetrador pirâmide com ângulo de 136° tem uma incerteza associada de $\pm 4\%$ do valor medido. Esse valor considera as variáveis que entraram na medição da microdureza.

3.5.5 Microscopia de Força Atômica

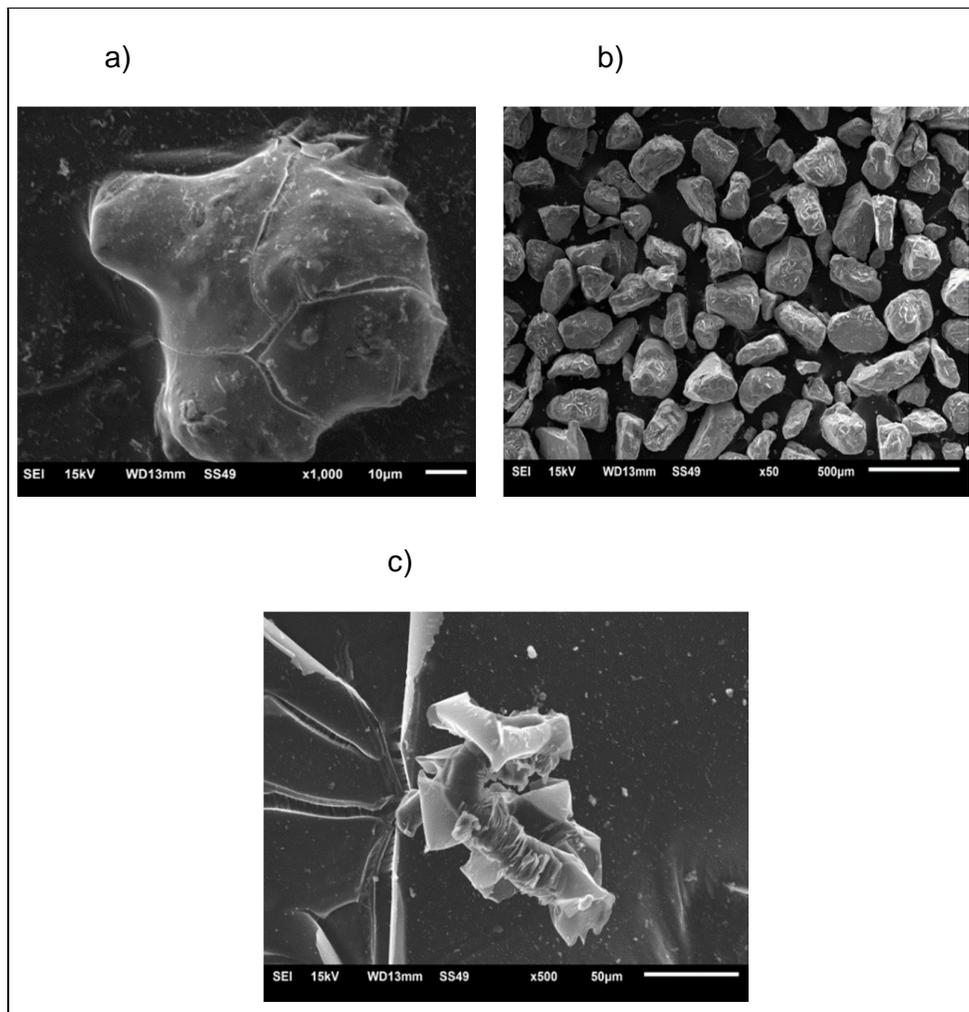
As imagens de Microscópio de Força Atômica (AFM) foram obtidas utilizando um microscópio Agilent Technologies 5500 da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé. As imagens ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) foram coletadas em modo não-contato usando pontas PPP-NCL (Nanosensors, constante de força = 48 N/m) e foram analisadas usando o software PicoView.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos pós de Fe, Cr e Ni por MEV

Uma análise inicial dos pós comerciais indicou a morfologia das partículas dos elementos constituintes da liga, antes de sua pesagem. Foi verificado com o MEV as imagens topográficas das partículas.

Figura 19: Morfologia dos pós utilizados na mistura: a) ferro b) cromo c) níquel



Fonte: Próprio autor

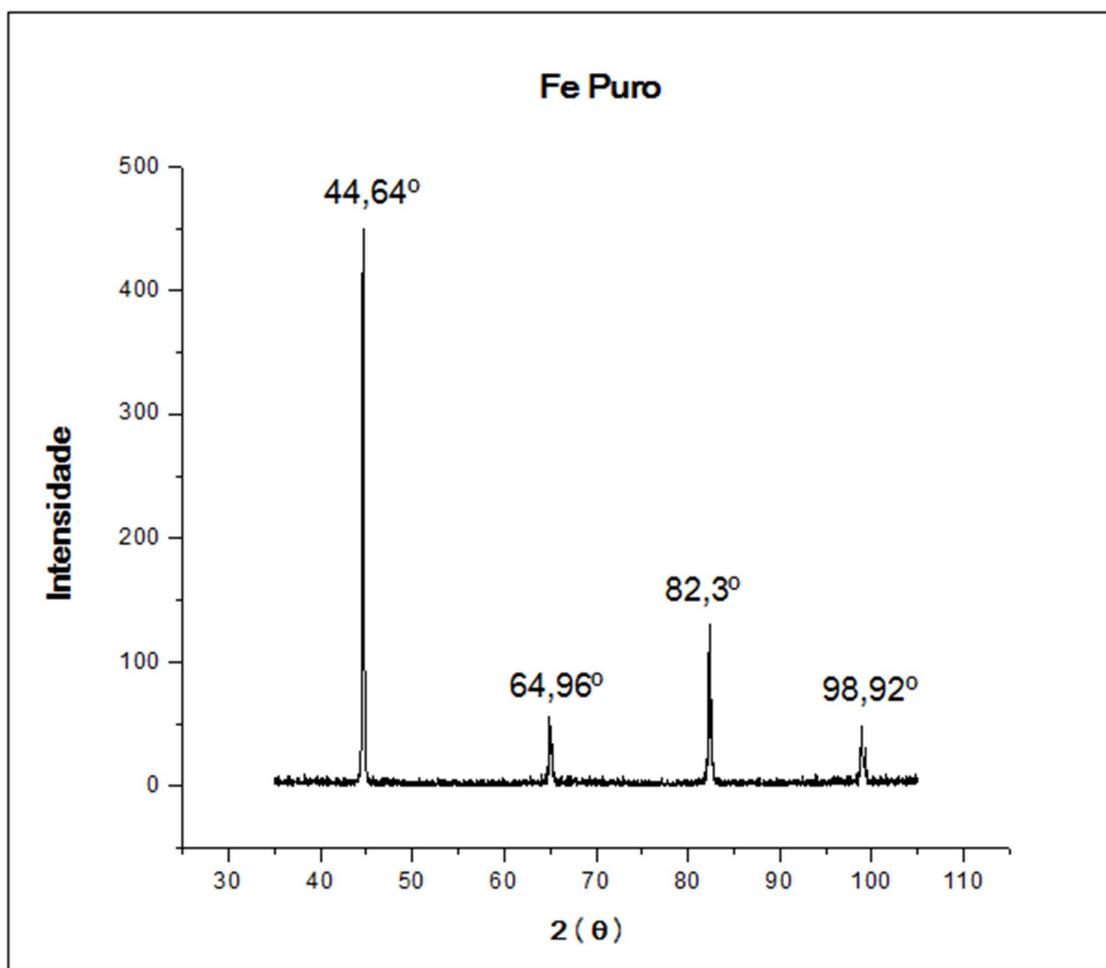
As partículas de Fe, Cr e Ni, apresentaram diâmetros médios (d_{50}) de 127 μm, 248 μm e 145 μm respectivamente. O ferro apresentou diâmetro médio menor, seguido do níquel. O cromo apresentou partículas maiores. As micrografias apresentam imagens com ordem de grandeza diferentes.

4.2 Caracterização dos pós de Fe, Cr e Ni por difração de raios X

A caracterização por DRX foi utilizada para identificar as fases austenita (CFC) e ferrita (CCC). Essa particularidade viabilizada por esta técnica, faz com que o mesmo seja largamente utilizada, principalmente nos casos em que deseja-se identificar duas fases de mesma composição, porém com diferentes estruturas cristalinas (SPOMBERG, 2010).

A caracterização dos pós que compõe a liga utilizada neste trabalho foram analisadas por esse método. O difratograma para o pó de ferro comercial pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20: Difratograma do pó de ferro

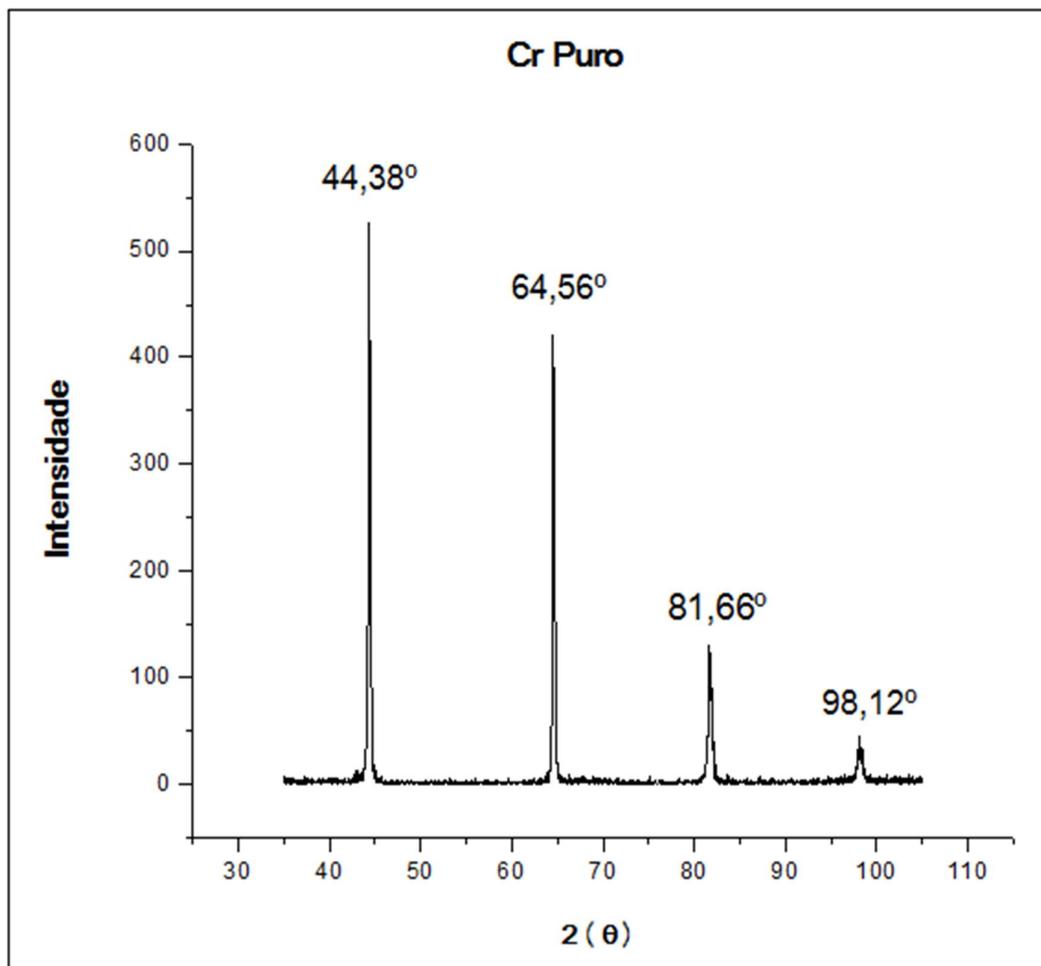


Fonte: Próprio autor

Observa-se os picos característicos nos ângulos $44,64^\circ$; $64,96^\circ$; $82,3^\circ$ e $98,92^\circ$, são equivalentes aos encontrados no cartão de referência (00-006-0696) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

O difratograma para o pó de cromo comercial utilizado nas mistura pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21: Difratograma para o pó de cromo

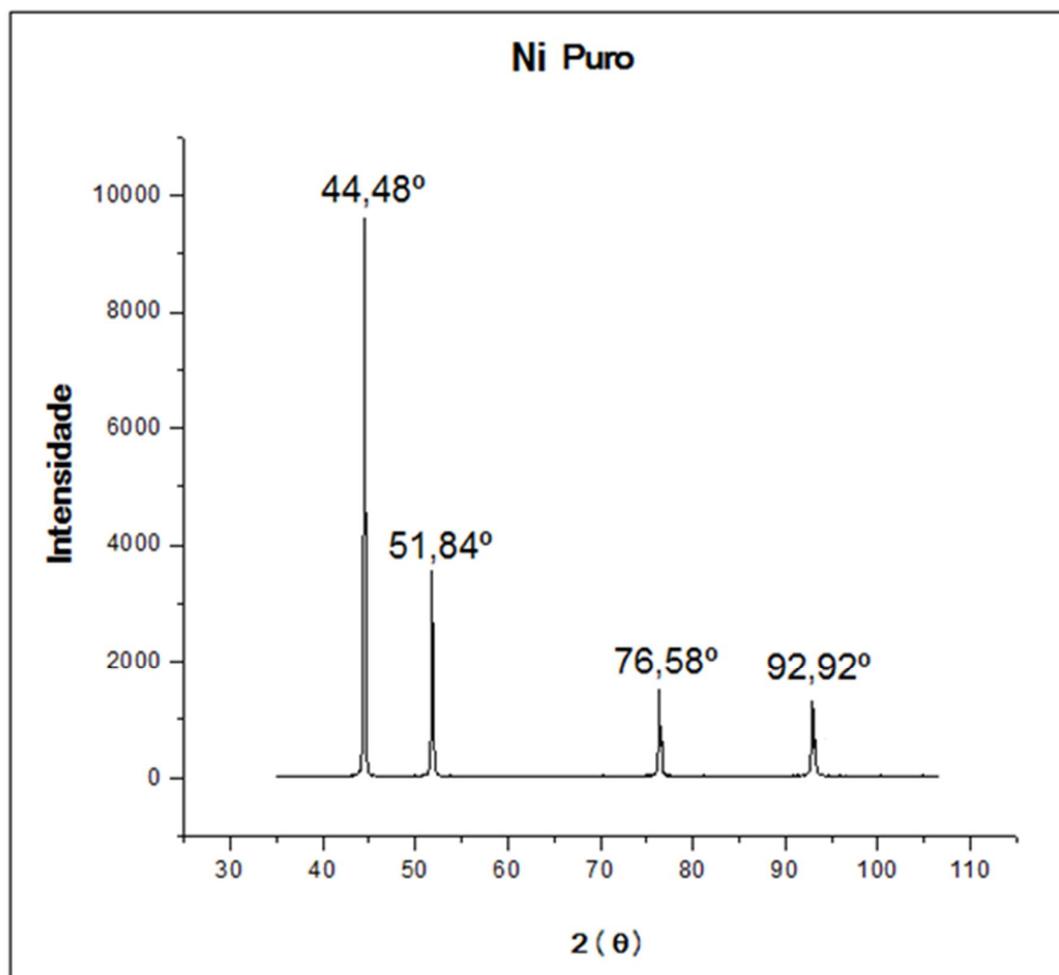


Fonte: Próprio autor

Verifica-se os picos característicos de cromo puro nos ângulos $44,38^\circ$; $64,56^\circ$; $81,66^\circ$ e $98,12^\circ$, sendo semelhantes aos encontrados no cartão de referência (00-085-1335) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

O difratograma para o pó de níquel comercial utilizado nas mistura pode ser visualizado na Figura 22.

Figura 22: difratograma para o pó de Níquel

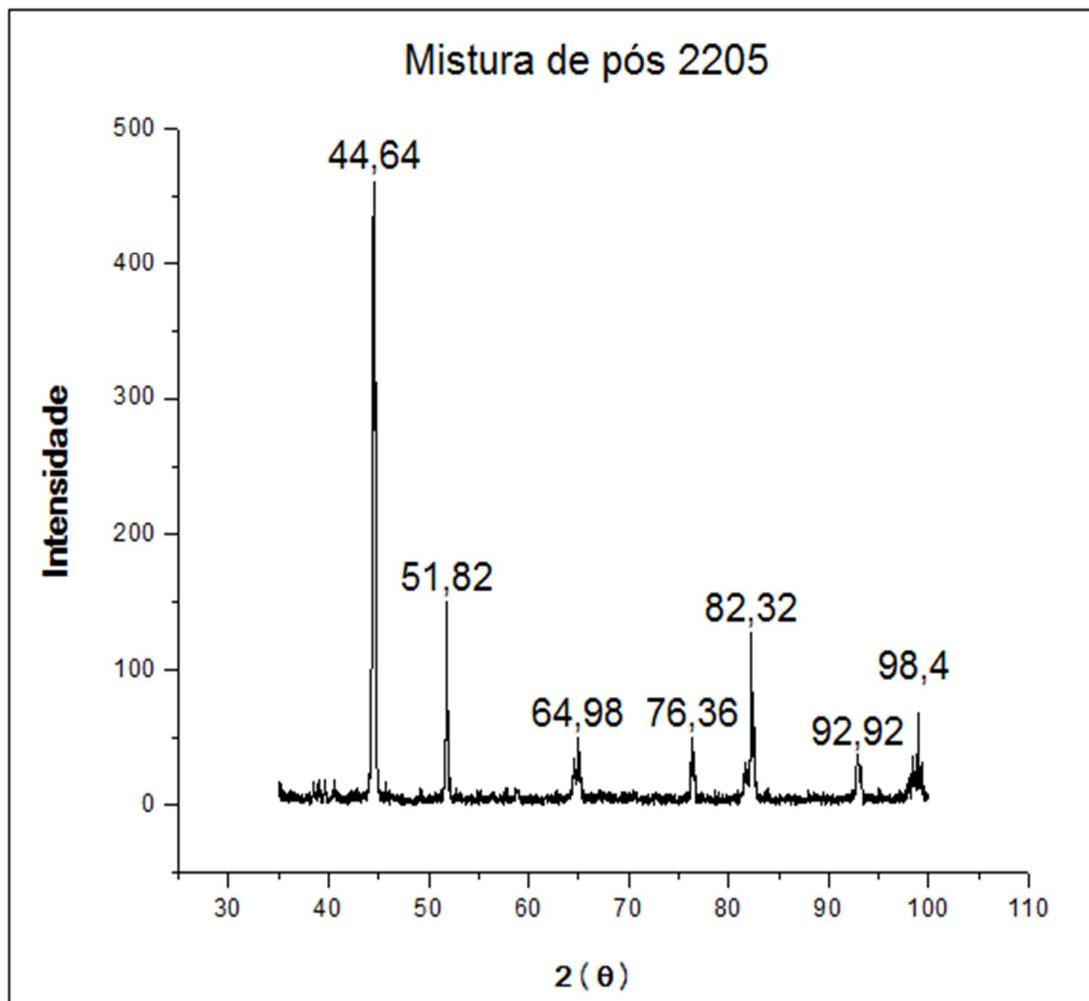


Fonte: Próprio autor

Nota-se os picos característicos nos ângulos em: 44,48°; 51,84°; 76,58°; e 92,92°, e são semelhantes aos encontrados no cartão de referência (04-0850) do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

A seguir foram realizadas a análise por difração de raios X na mistura dos pós dissociados do aço UNS S32205, servindo de referência na comparação com as misturas com tratamento térmico. A Figura 23 apresenta o difratograma das misturas de pós de partida, sem tratamento térmico.

Figura 23: Difratoograma de raios X para a mistura de pós de 2205, sem tratamento térmico



Fonte: Próprio autor

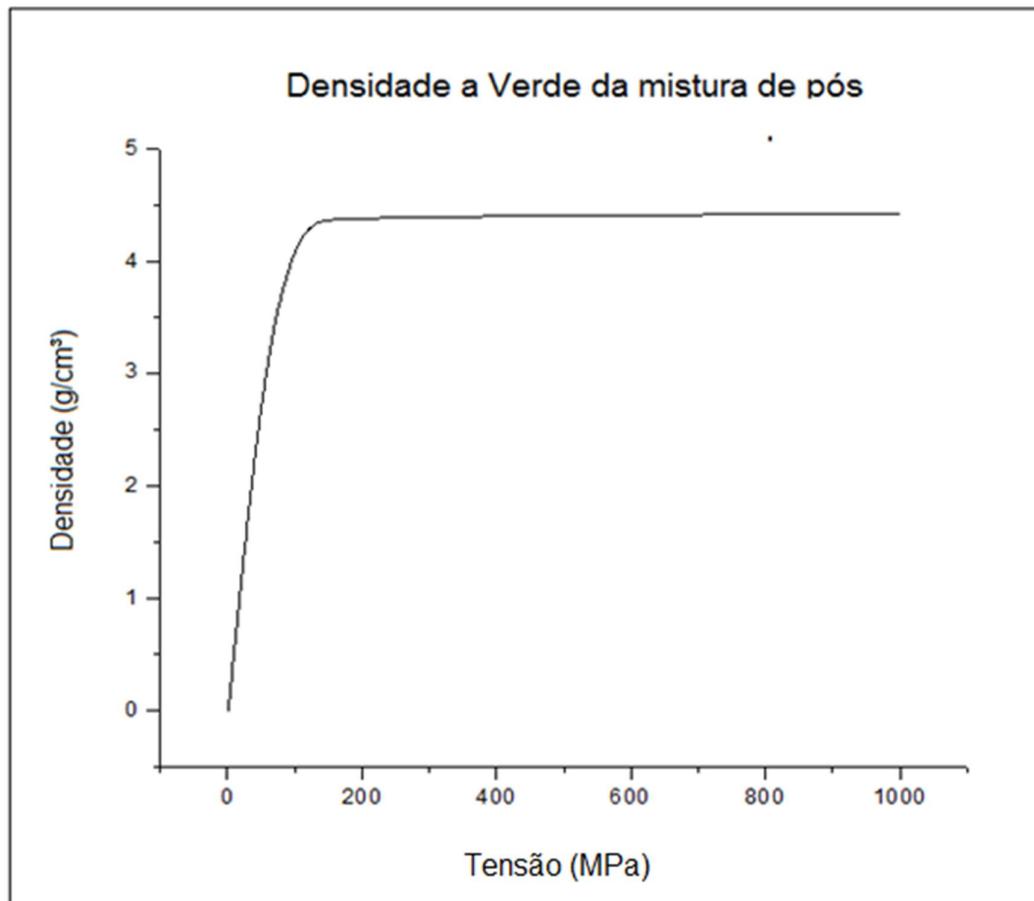
Fazendo um cruzamento dos picos obtidos nessa figura com os difratogramas do ferro, cromo e níquel apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente, é possível identificar a presença destes três elementos. Onde o ângulo $44,64^\circ$ pode-se tratar tanto de ferro, cromo ou níquel, os ângulos ($51,82^\circ$; $76,36^\circ$ e $92,92^\circ$) tratam-se do níquel e os ângulos ($64,98^\circ$; $82,32^\circ$ e $98,4^\circ$) podem tratar-se de ferro ou de cromo.

4.3 Curva de compressibilidade

A Figura 24 fornece a curva de compressibilidade dos pós elementares misturados durante duas horas em um misturador do tipo “Y”. A curva indicou o

desempenho característico na compressibilidade de pós metálicos, onde ocorreu uma redução no ganho de densidade com o aumento da pressão de compactação (menor inclinação das curvas de compactação).

Figura 24: Densidade a verde do compactado em relação à tensão



Fonte: Próprio autor

Este comportamento se justifica pelo encruamento das partículas, que causam um aumento da resistência a deformação (NEVES, 2005). A presença de partículas de maior dureza, como a do ferro e molibdênio contribuem para redução da densidade a verde. Assim como a granulometria variada entre os diferentes pós utilizados na mistura, onde grãos menores preenchem espaços vazios deixados pelos maiores aumentando a densidade a verde.

Considerando-se os estágios de consolidação dos pós metálicos na matriz utilizada, verificou-se uma densificação abrupta do pó, partindo-se com pressão de 1 MPa (acomodação do pó na câmara da matriz) até a pressão de 155 MPa (onde

ocorreu a consolidação da densidade em $4,38 \text{ g/cm}^3$). Entre as pressões aplicadas de 155 MPa e 800 MPa, houve uma acomodação do pó na matriz estabilizando a densidade em $4,42 \text{ g/cm}^3$, onde permaneceu até a compactação aplicada de 1GPa.

A construção da curva de compressibilidade possibilitou delimitar a carga aplicada na matriz em 800 MPa, esse valor representa também, o valor próximo ao sugerido pela literatura, na compactação de pós metálicos utilizando matrizes com diâmetro inferior a 25 mm (HOGANAS, 2013).

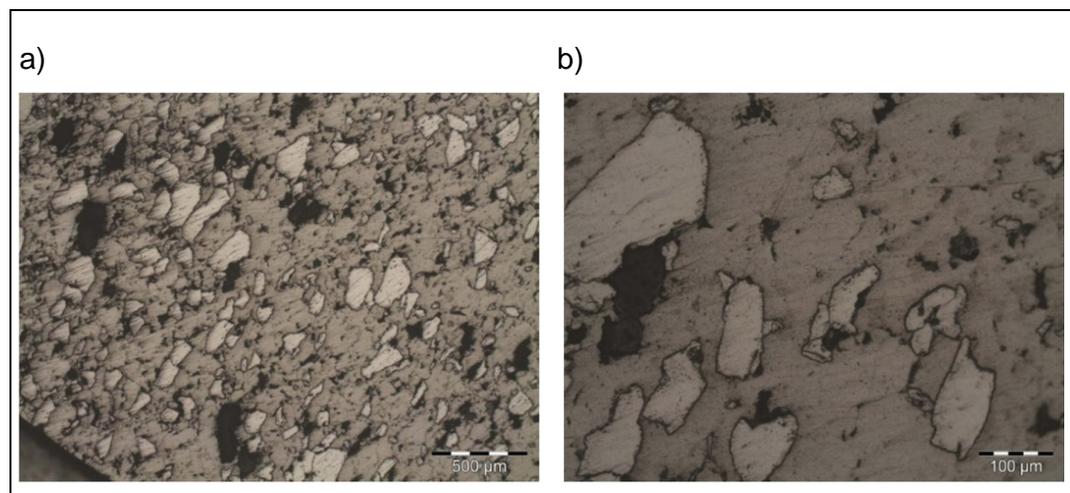
A densidade encontrada foi similar as encontradas por Aguiar (2008), que utilizou moagem de alta energia em moinho Spex de pós derivados de cavacos do aço inoxidável superdúplex UNS S 32520. As pastilhas conformadas uniaxialmente apresentaram em média altura de 5,5 mm, diâmetro de 18,88 mm e peso em média de 9,8 g. A seguir encontram-se os resultados obtidos por micrografia para os tratamentos térmicos realizados nas 6 (seis) misturas selecionadas.

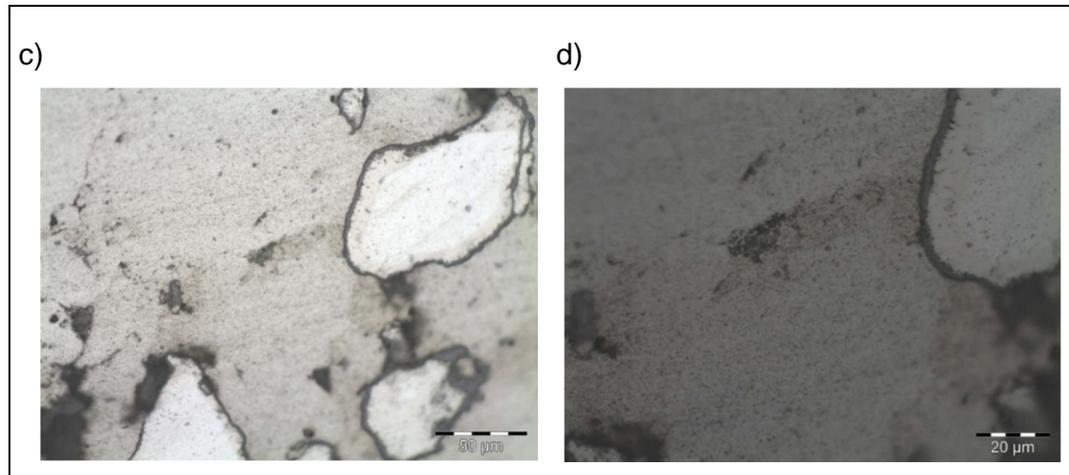
4.4 Análise por microscopia ótica

4.4.1 Microscopia ótica da Mistura 1

A mistura 1 foi tratada termicamente com isoterma de 1000°C por 60 minutos e atmosfera controlada com gás nitrogênio. A Figura 25 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 1. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 25: Microscopia ótica da pastilha1 ou "Mistura 1" em atmosfera de Nitrogênio e isoterma de 1000°C durante 1 hora





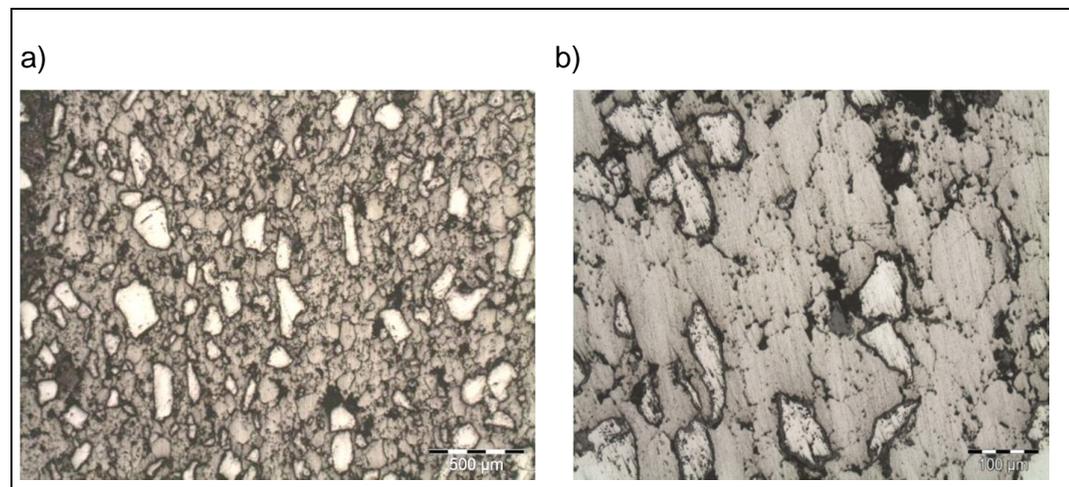
Fonte: Próprio autor

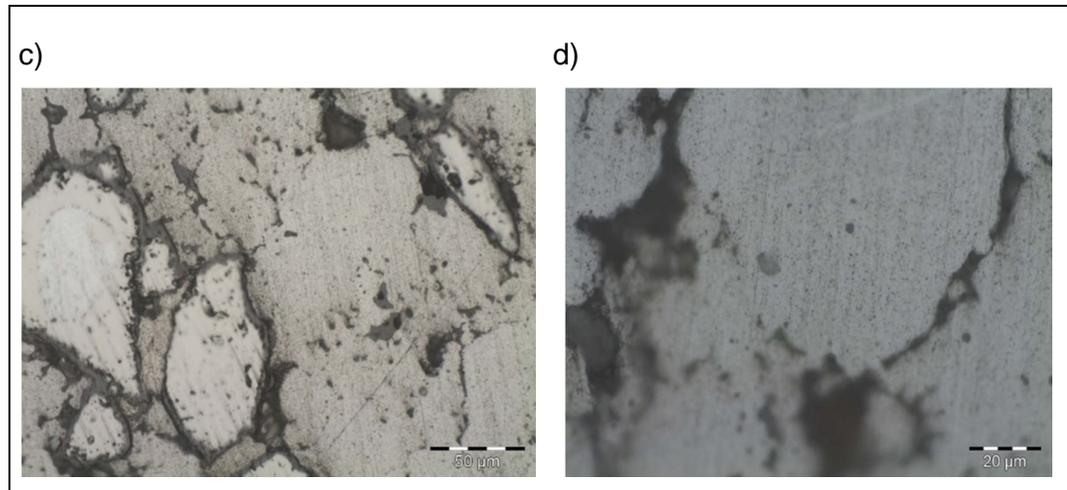
Comparando as partículas de cromo apresentam uma forma característica estando mesmo não difundido com a matriz, mas quando comparado com o trabalho de Moinhos (2005), nota-se que a micrografia apresentada no trabalho deste autor é muito semelhante ao resultado encontrado da figura 25 a), a dúvida que persiste no trabalho deste autor, vide Figura 9 que apresenta as partículas claras como austenita.

4.4.2 Microscopia óptica da Mistura 5

Essa mistura foi tratada termicamente com isoterma de 1100°C por 120 minutos e atmosfera controlada com gás nitrogênio. A Figura 26 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 5. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 26: Microscopia ótica da mistura 5 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 2 horas





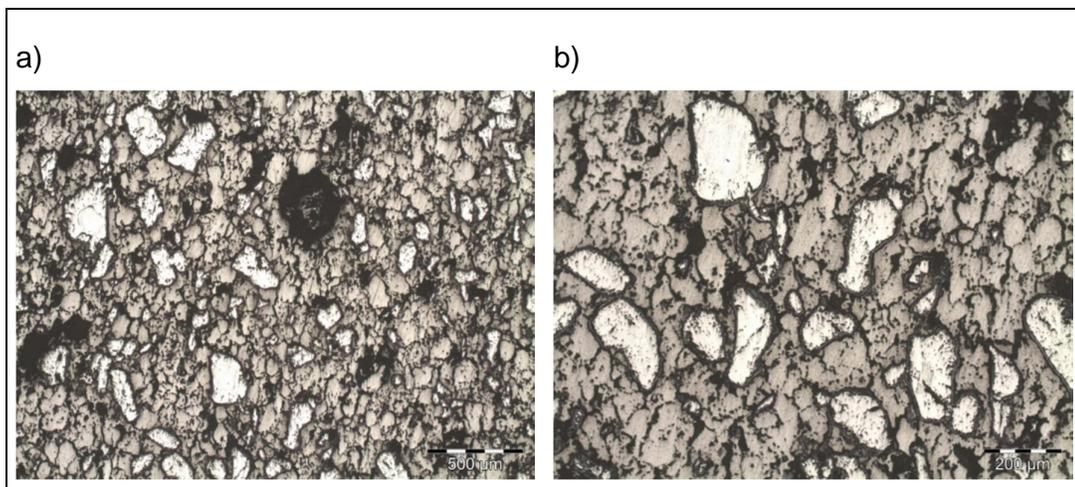
Fonte: Próprio autor

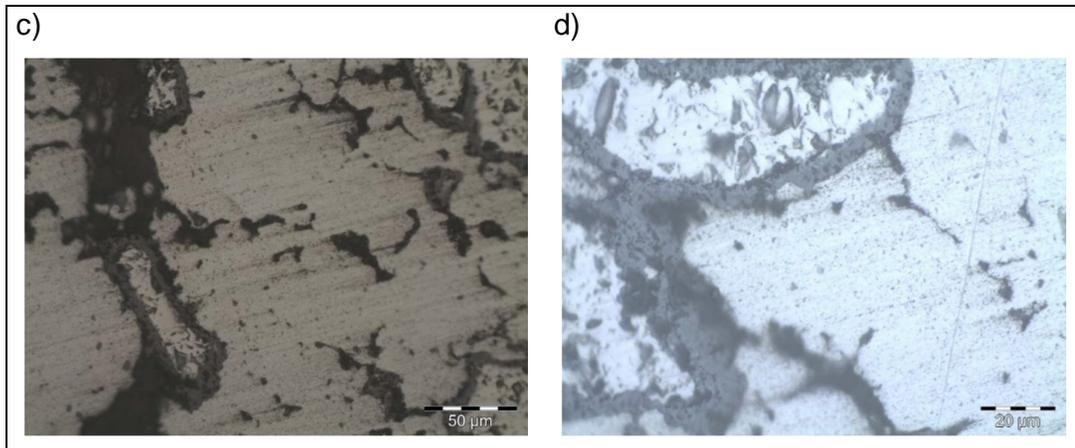
As análises na mistura 5 indicaram partículas de cromo que não difundiram na matriz de ferro, assim como ocorreu na mistura 1. Nessa amostra observa-se também um aumento na porosidade e um princípio de difusão entre os elementos ferro e cromo no entorno das partículas de cromo, comprovados com as imagens de MEV-EDS.

4.4.3 Microscopia óptica da Mistura 8

Essa mistura foi tratada termicamente com isoterma de 1200°C por 120 minutos e atmosfera controlada com gás nitrogênio. A Figura 27 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 8. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 27: Microscopia óptica da mistura 8 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 2 horas





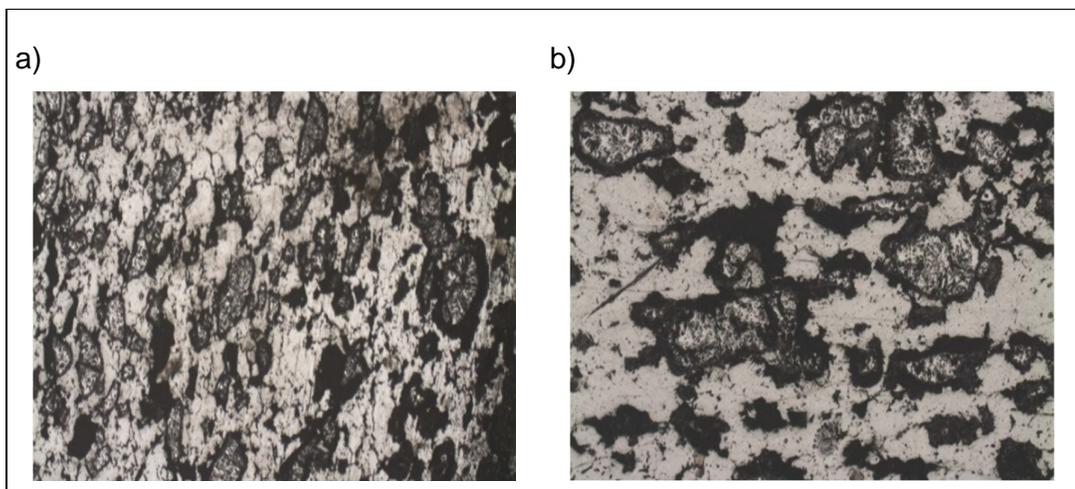
Fonte: Próprio autor

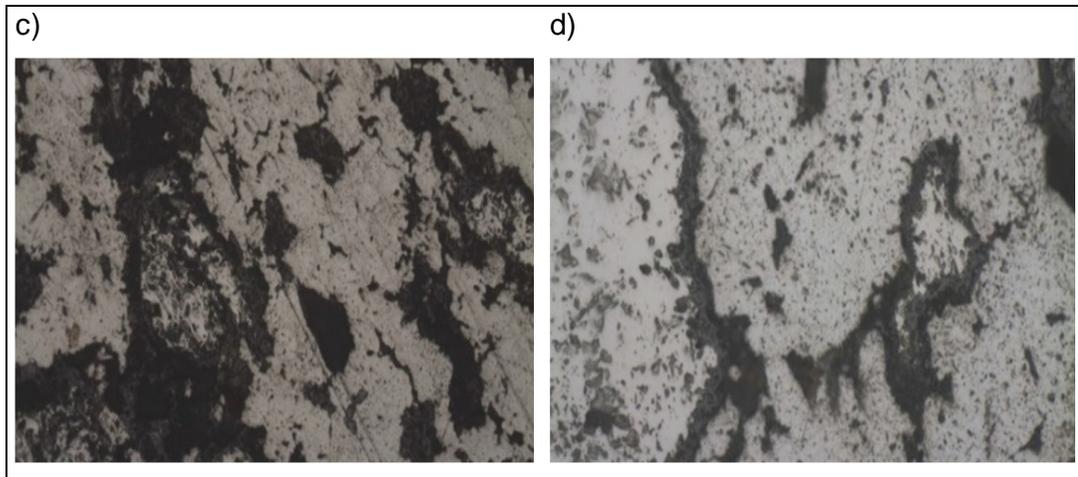
As análises na mistura 8 indicaram partículas de cromo que não difundiram na matriz de ferro. Comparando essa imagem com a Figura 9, mais uma vez nota-se a similaridade da forma do cromo não difundido na matriz de ferro. Também verifica-se um princípio de difusão entre o ferro e cromo no entorno das partículas de cromo, comprovado pelos mapeamentos do MEV-EDS. Essa mistura também apresentou fissuras na matriz de ferro.

4.4.4 Microscopia óptica da Mistura 10

Essa mistura foi tratada termicamente com isoterma de 1200°C por 360 minutos e atmosfera controlada com gás nitrogênio. A Figura 28 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 10. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 28: Microscopia óptica da mistura 10 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 6 horas





Fonte: Próprio autor

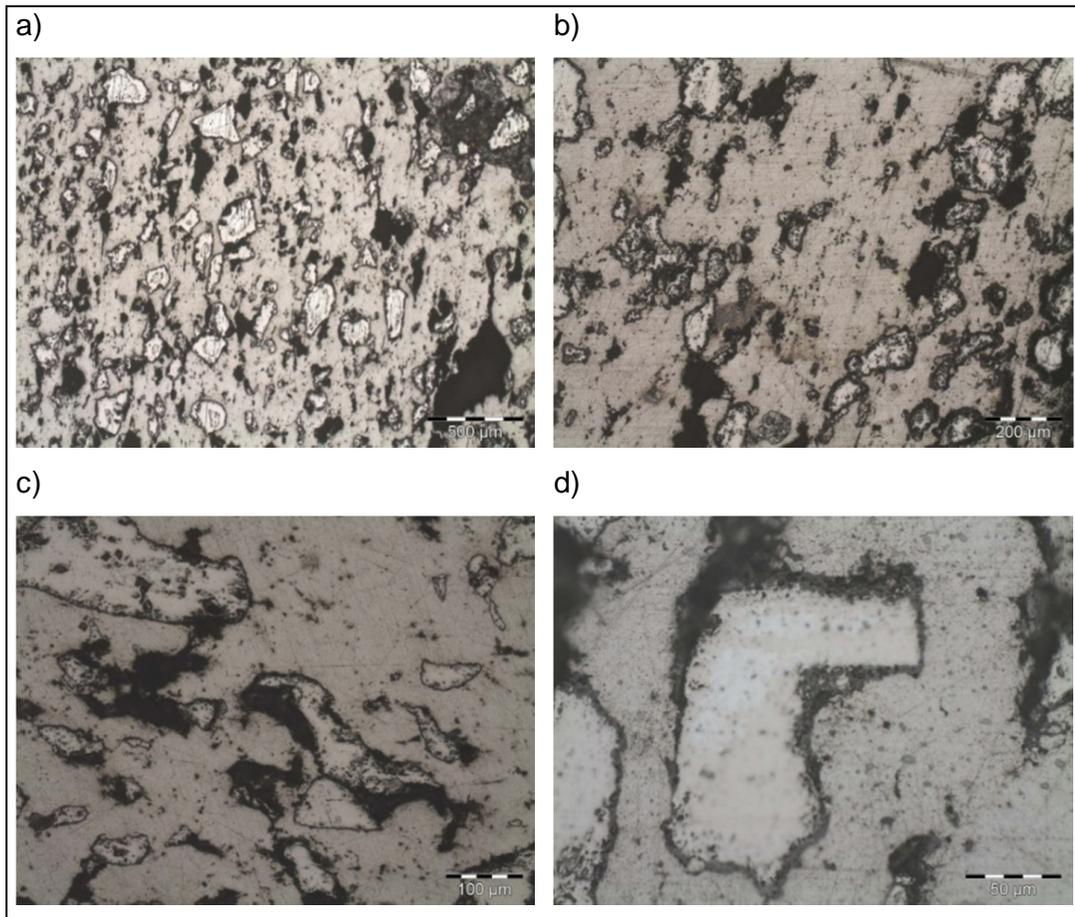
As micrografias da mistura 10 indicaram um princípio de difusão do cromo na matriz de ferro, no entanto, apresentou também uma grande porosidade e fissuras na matriz de ferro, como ocorrido na mistura 8.

Ficou comprovado que o tempo de sinterização altera a estrutura de ligas sinterizadas. Neste trabalho encontrou-se o limite máximo de 360 minutos em que as amostras conservavam suas propriedades mecânicas. Quando sinterizadas em atmosfera de nitrogênio com tempos superiores a 360 minutos, as amostras eram destruídas (pulverizadas) durante os tratamentos térmicos.

4.4.5 Microscopia óptica da Mistura 13

Essa mistura foi tratada termicamente com isoterma de 1200°C por 60 minutos e atmosfera controlada com gás argônio. A Figura 29 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 13. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 29: Microscopia ótica da mistura 13 em atmosfera de argônio e isoterma de 1200°C durante 1 hora



Fonte: Próprio autor

As análises na mistura 13 indicaram uma menor quantidade de partículas de cromo, quando comparados as amostras sinterizadas em nitrogênio, no entanto ocorreu muito pouca difusão do cromo na matriz de ferro e apresentou uma baixa porosidade, similar a mistura 1. As outras misturas sinterizadas em argônio apresentaram resultados similares a essa.

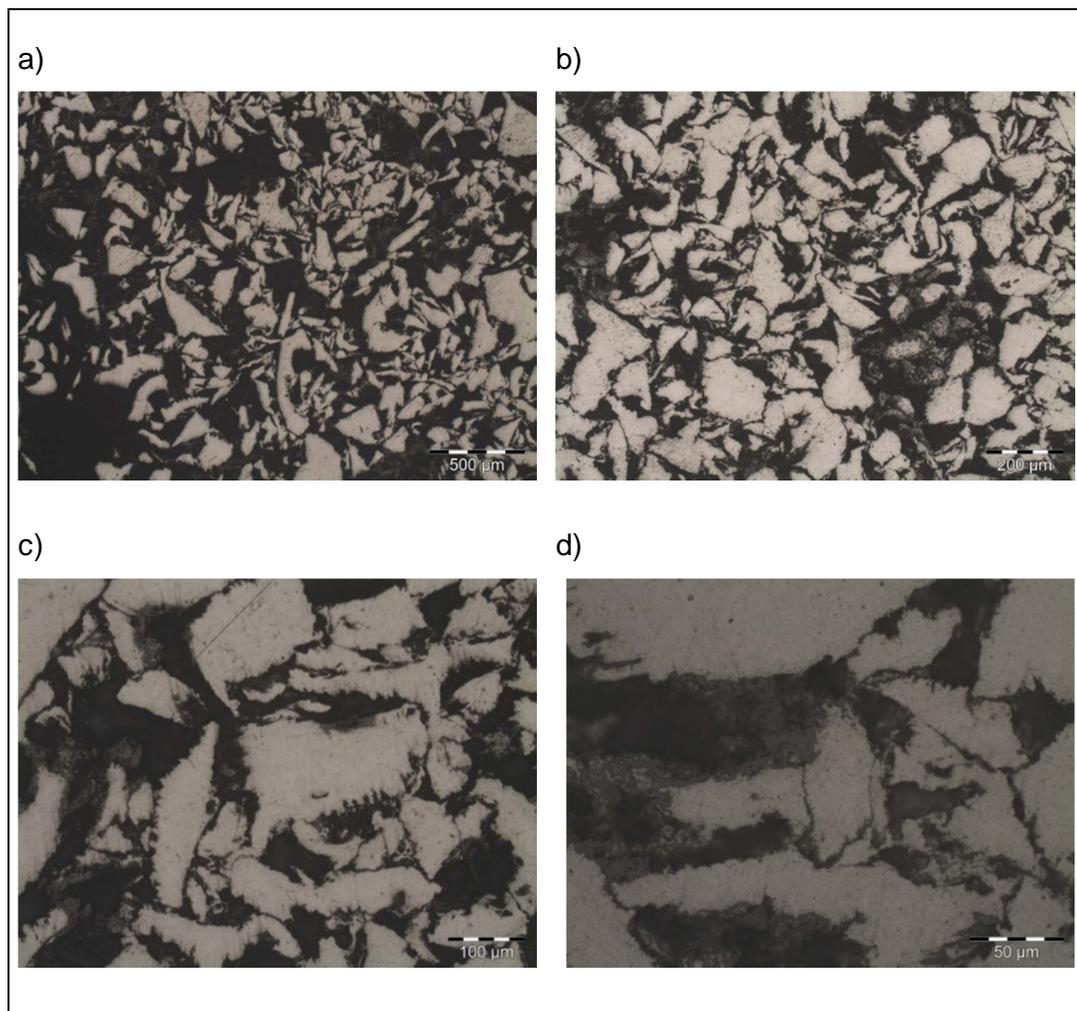
Moinhos (2005), utilizando misturas de pós em moagem de alta energia com moinho Attritor durante 15 horas, obteve uma estrutura duplex utilizando esses parâmetros de sinterização.

4.4.6 Mistura 15 (60 minutos com isoterma de 1100°C e atmosfera de argônio)

Essa mistura foi tratada termicamente com isoterma de 1100°C por 60 minutos e atmosfera controlada com gás argônio.

A Figura 30 apresenta imagens captadas no microscópio óptico com quatro ampliações da mistura 15. Aumentos em função das barras de escalas nas imagens.

Figura 30: Microscopia ótica da mistura 15 em atmosfera de argônio e isoterma de 1100°C durante 1 hora



Fonte: Próprio autor

A mistura 15 foi sinterizada a partir de pó pronto do aço inoxidável super duplex UNS S32705 (SAF 2507), disponível no laboratório de metalurgia do programa de pós graduação em engenharia mecânica da FURG. A sinterização dessa amostra teve três propósitos: verificar o correto tratamento térmico realizado nas amostras anteriores; servir de parâmetro nas análises de imagens no MO e MEV e como referência na comparação dos difratogramas das amostras sinterizadas por

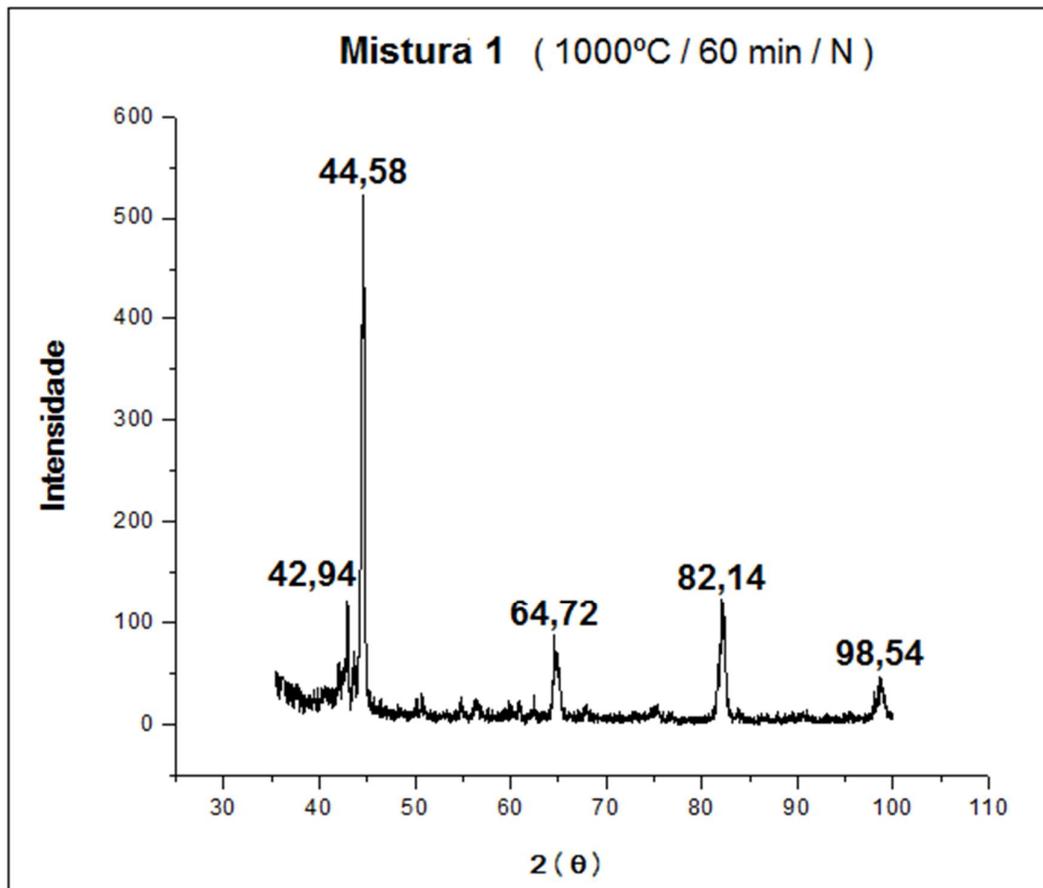
misturas de pós dissociados. A Microscopia ótica revelou uma alta porosidade da pastilha, explicada pela ausência de lubrificante no pó utilizado, o que dificultou a aglomeração das partículas no processo de compactação.

4.5 Análise por difração de raios x

4.5.1 Difração de Raios X da Mistura 1

A Figura 31 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 1 com tratamento térmico de 1000°C por 60 minutos em atmosfera de nitrogênio. Observa-se o aparecimento de cinco picos de maior intensidade.

Figura 31: Difratograma de raios X da pastilha feita com atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1000°C durante 1 hora



Fonte: Próprio autor

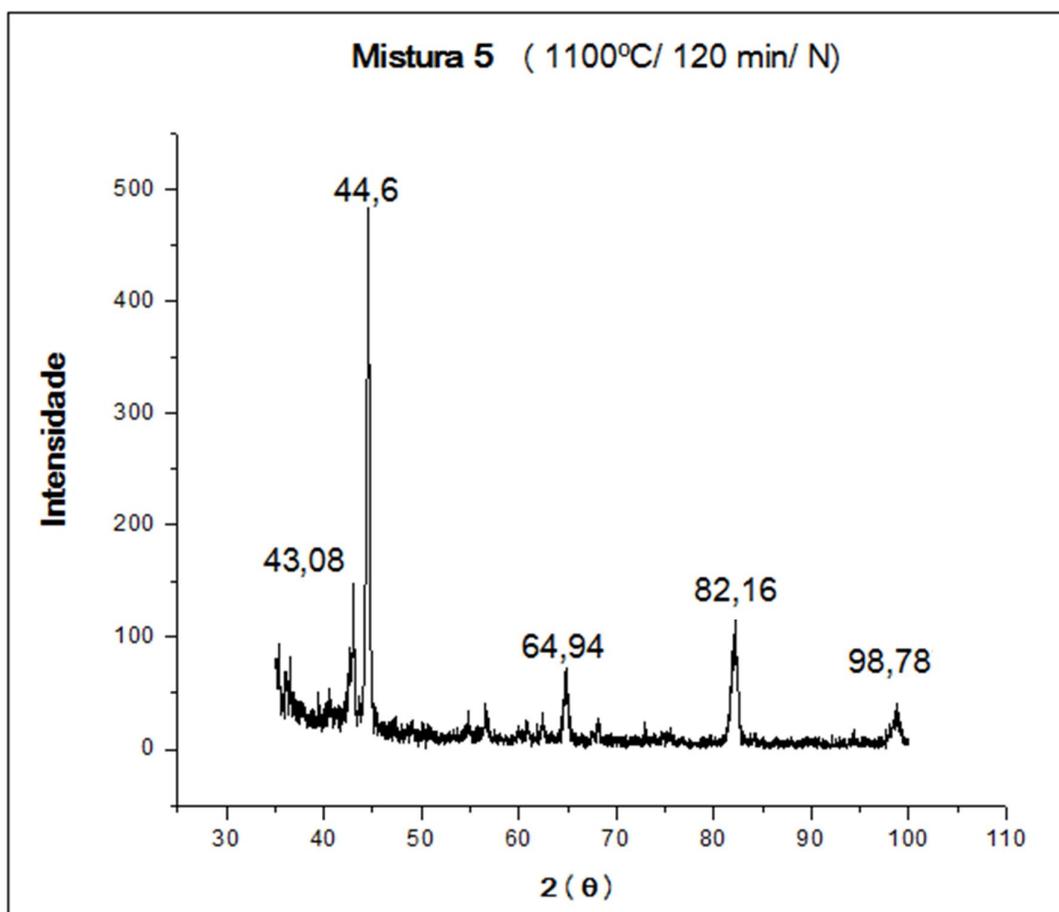
Ao analisar o difratograma não se pode assegurar que o primeiro pico (42,94°) pertença a fase austenita, pois encontra-se ligeiramente deslocado para esquerda, no entanto, pode-se afirmar que os outros picos (44,58°; 64,72°; 82,14° e

98,54°) tratam-se da fase ferrita, conforme os cartões de referência ICDD (00-033-0397) para austenita e ICDD (00-054-0331) para ferrita.

4.5.2 Difração de Raios X da Mistura 5

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 5 com tratamento térmico de 1100°C por 120 minutos em atmosfera de nitrogênio. Observa-se o aparecimento de cinco picos de maior intensidade.

Figura 32: Difratograma de raios X da pastilha feita com atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 2 horas



Fonte: Próprio autor

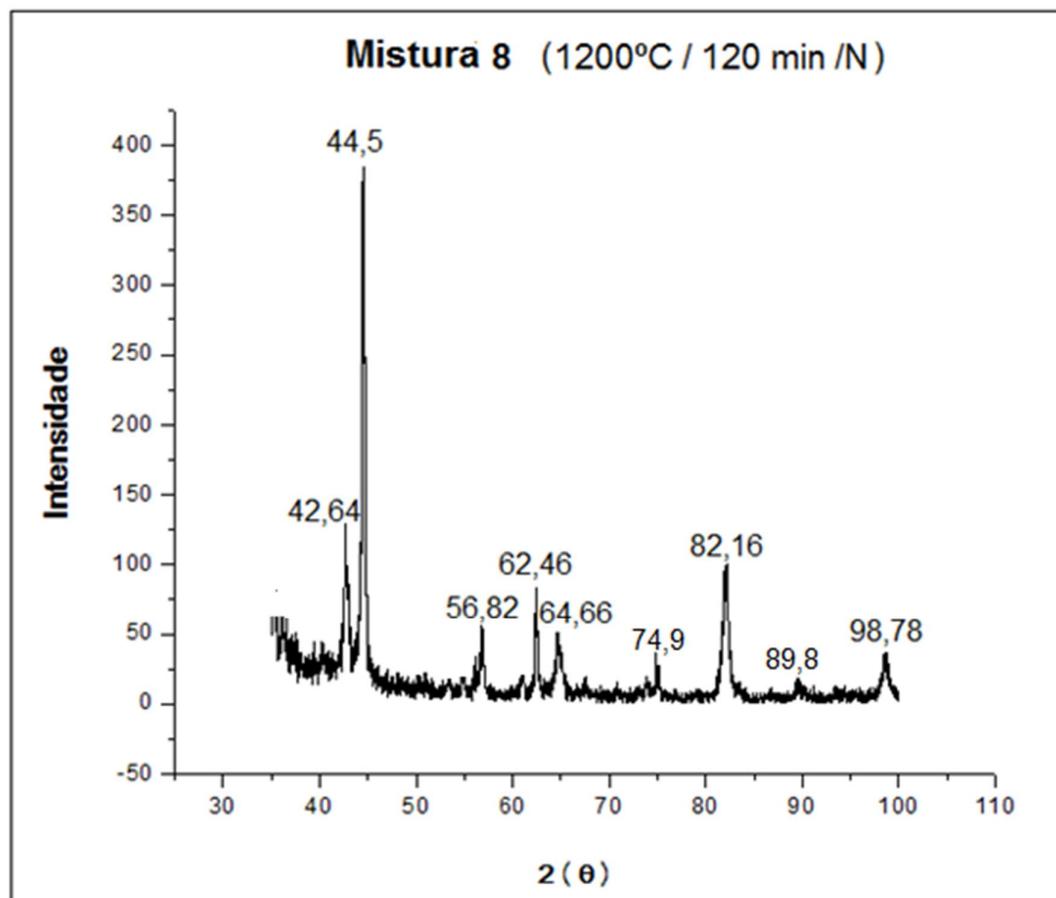
O ângulo 43,08° representa a austenita e os ângulos (44,6°; 64,94°; 82,16° e 98,78°) representam a ferrita, conforme os cartões de referência ICDD (00-033-0397) para austenita e (00-054-0331) para ferrita. No entanto, podemos considerar

para a mistura 5 a pouca formação de austenita, pois deveria apresentar um pico de intensidade próxima ao da ferrita.

4.5.3 Difração de Raios X da Mistura 8

A Figura 33 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 8 com tratamento térmico de 1200°C por 120 minutos em atmosfera de nitrogênio. Observa-se o aparecimento de nove picos de maior intensidade.

Figura 33: Difratograma de raios X da mistura 8 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 2 horas



Fonte: Próprio autor

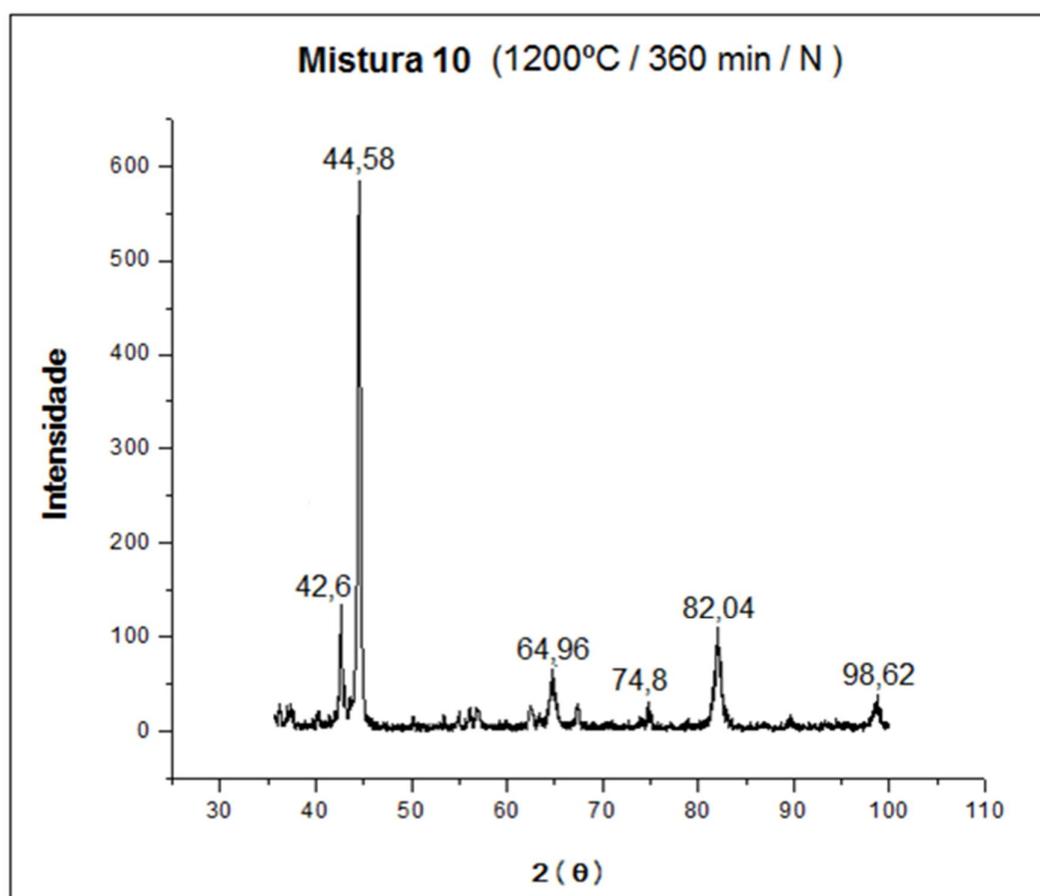
A mistura 8 apresentou picos de intensidade nos ângulos (42,64°, 74, 9°, 89,9°) com leve deslocamento para esquerda, não sendo possível afirmar que trata-se da fase austenita segundo cartão de referência ICDD (00-033-0397) e os ângulos

(44,5, 64,64°, 82,16°, e 98,78°) representando a fase ferrita conforme cartão de referência ICDD (00-054-0331).

4.5.4 Difração de Raios X da Mistura 10

A Figura 34 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 10 com tratamento térmico de 1200°C por 360 minutos em atmosfera de nitrogênio. Observa-se o aparecimento de seis picos de maior intensidade.

Figura 34: Difratograma de raios X da mistura 10 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1200°C durante 6 horas



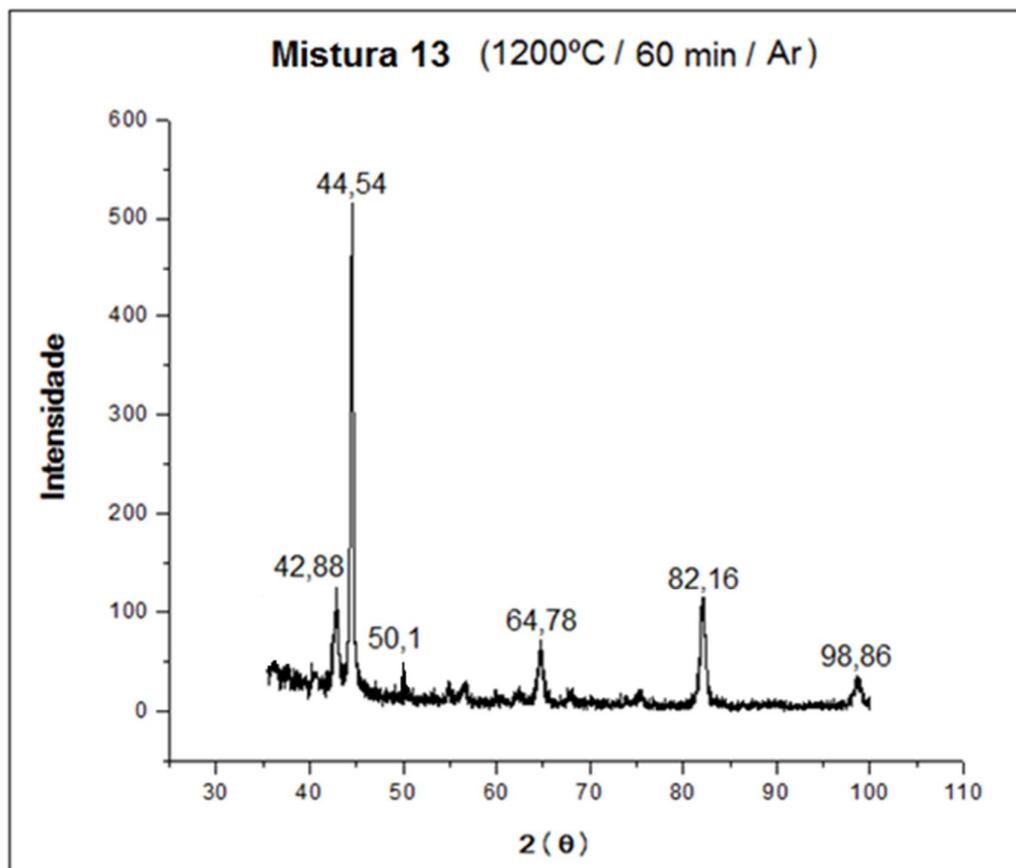
Fonte: Próprio autor

Observa-se neste ensaio picos de intensidade nos ângulos (42,6° e 74,8°) que também possuem um leve deslocamento para a esquerda não sendo possível afirmar a presença da fase austenita segundo cartão de referência ICDD (00-033-0397) e picos nos ângulos (44,58°, 64,96°, 82,04° e 98,62°) que representam a ferrita conforme cartão de referência ICDD (00-054-0331).

4.5.5 Difração de Raios X da Mistura 13

A Figura 35 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 13 com tratamento térmico de 1200°C por 60 minutos em atmosfera de argônio. Observa-se o aparecimento de seis picos de maior intensidade.

Figura 35: Difratograma de raios X da mistura 13 em atmosfera de argônio e isoterma de 1200°C durante 1 hora



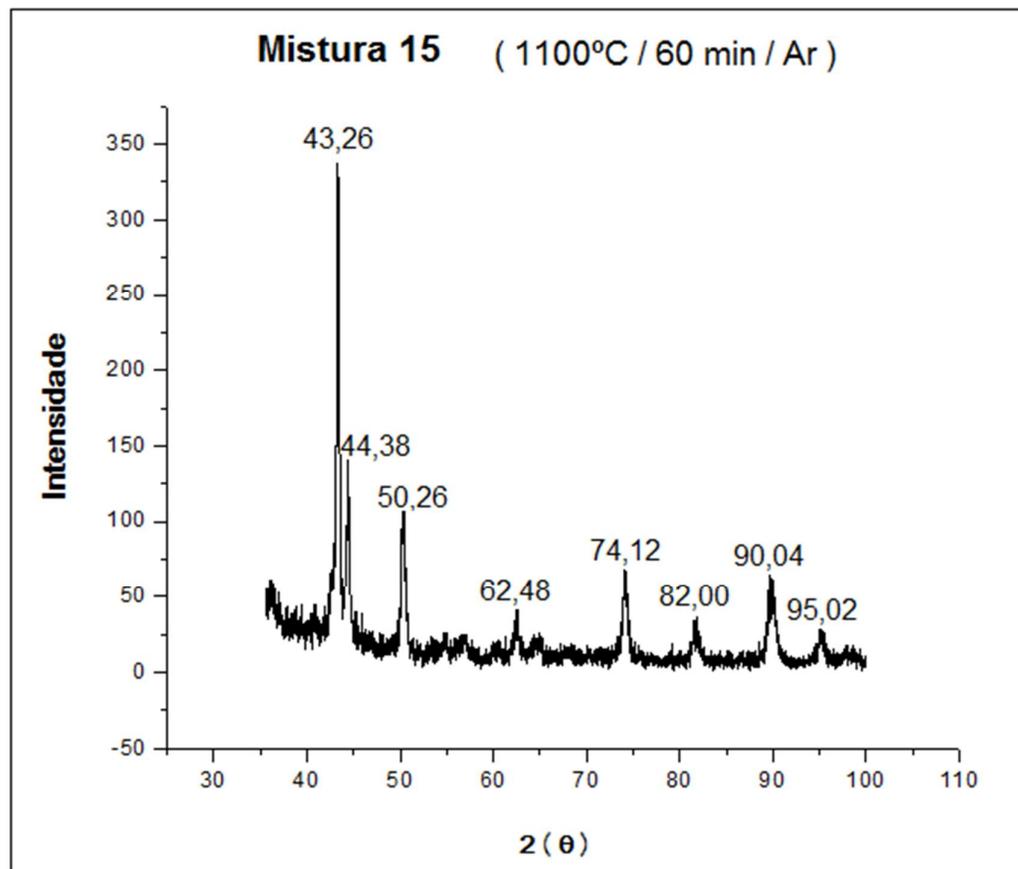
Fonte: Próprio autor

Observa-se neste ensaio picos de intensidade no ângulo de 42,88° que apresentam um leve deslocamento para a esquerda, não sendo possível afirmar a presença da fase austenita segundo cartão de referência ICDD (00-033-0397) e a presença da ferrita nos ângulos (44,58°; 64,78°, 82,16° e 98,86°) conforme o cartão de referência ICDD (00-054-0331).

4.5.6 Difração de Raios X da Mistura 15

A Figura 36 apresenta o difratograma de raios X da Mistura 15 com tratamento térmico de 1100°C por 60 minutos em atmosfera de argônio. Observa-se o aparecimento dos oito picos de maior intensidade.

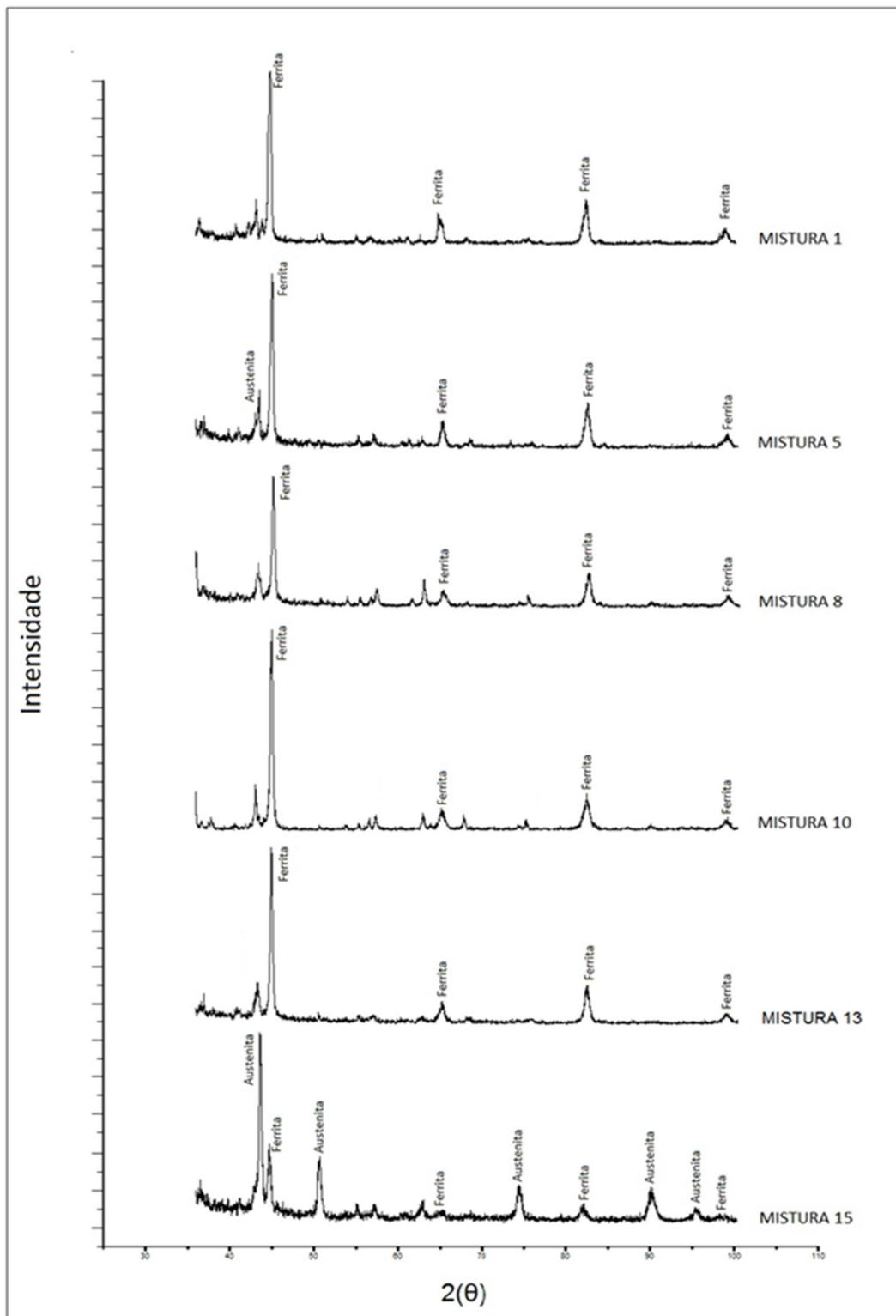
Figura 36: Difratograma de raios X da mistura 14 em atmosfera de nitrogênio e isoterma de 1100°C durante 1 hora



Fonte: Próprio autor

Observam-se neste ensaio, todos os picos característicos de uma estrutura de aço inoxidável duplex. Picos de máxima intensidade das fases austenita e ferrita nos ângulos 43,26° e 44,38°, respectivamente, conforme os cartões de referência ICDD (00-033-0397) para austenita (00-054-0331) e picos de menor intensidade nos ângulos (50,26°; 74,12°; 90,04° e 95,02) que representam a austenita (44,38°; 62,48° e 82°) que representam a ferrita.

Figura 37: Resumo dos difratogramas de raios X. Na figura é possível comparar os resultados obtidos em cada uma das 6 misturas



Fonte: Próprio autor

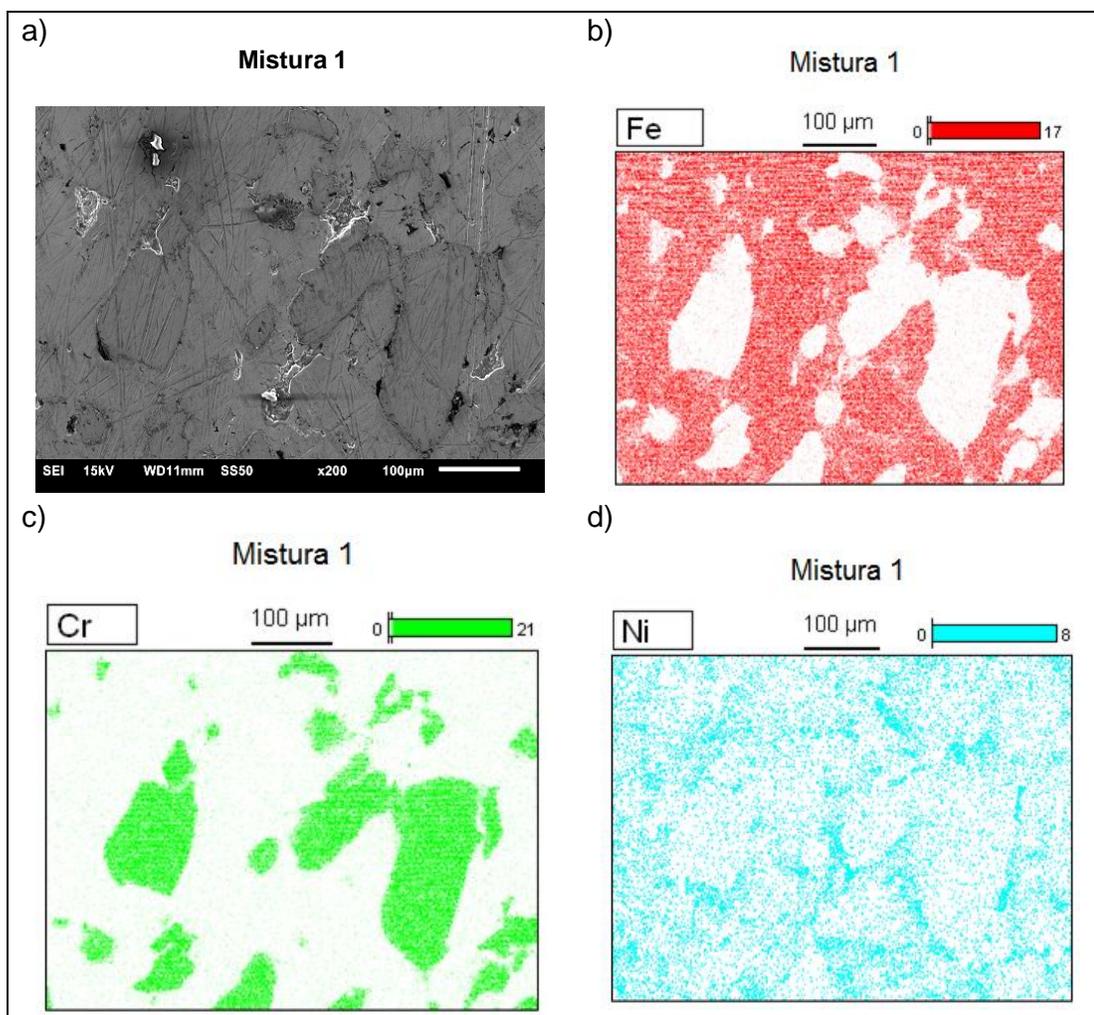
4.6 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

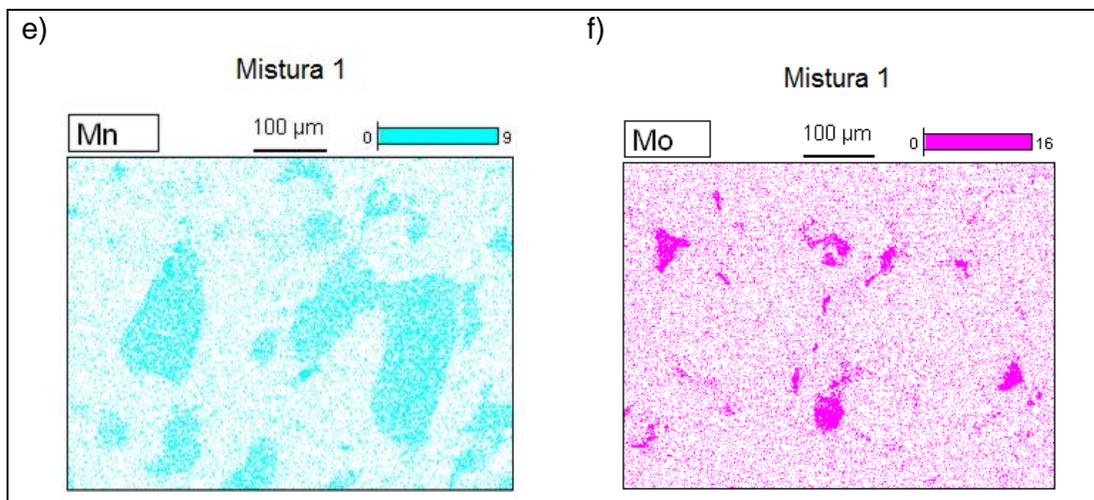
Esta análise busca identificar os traços dos elementos e suas proporções, presentes na região onde é obtida a imagem. Deste modo pode-se identificar a ocorrência da difusão e sua magnitude e alcance (ASM, 2004).

4.6.1 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 1

A Figura 38 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostra o mapeamento realizado pelo EDS, a difusão dos elementos na mistura 1 com tratamento térmico de 1000°C por 60 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Figura 38: a) Micrografia de varredura da Mistura 1 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura





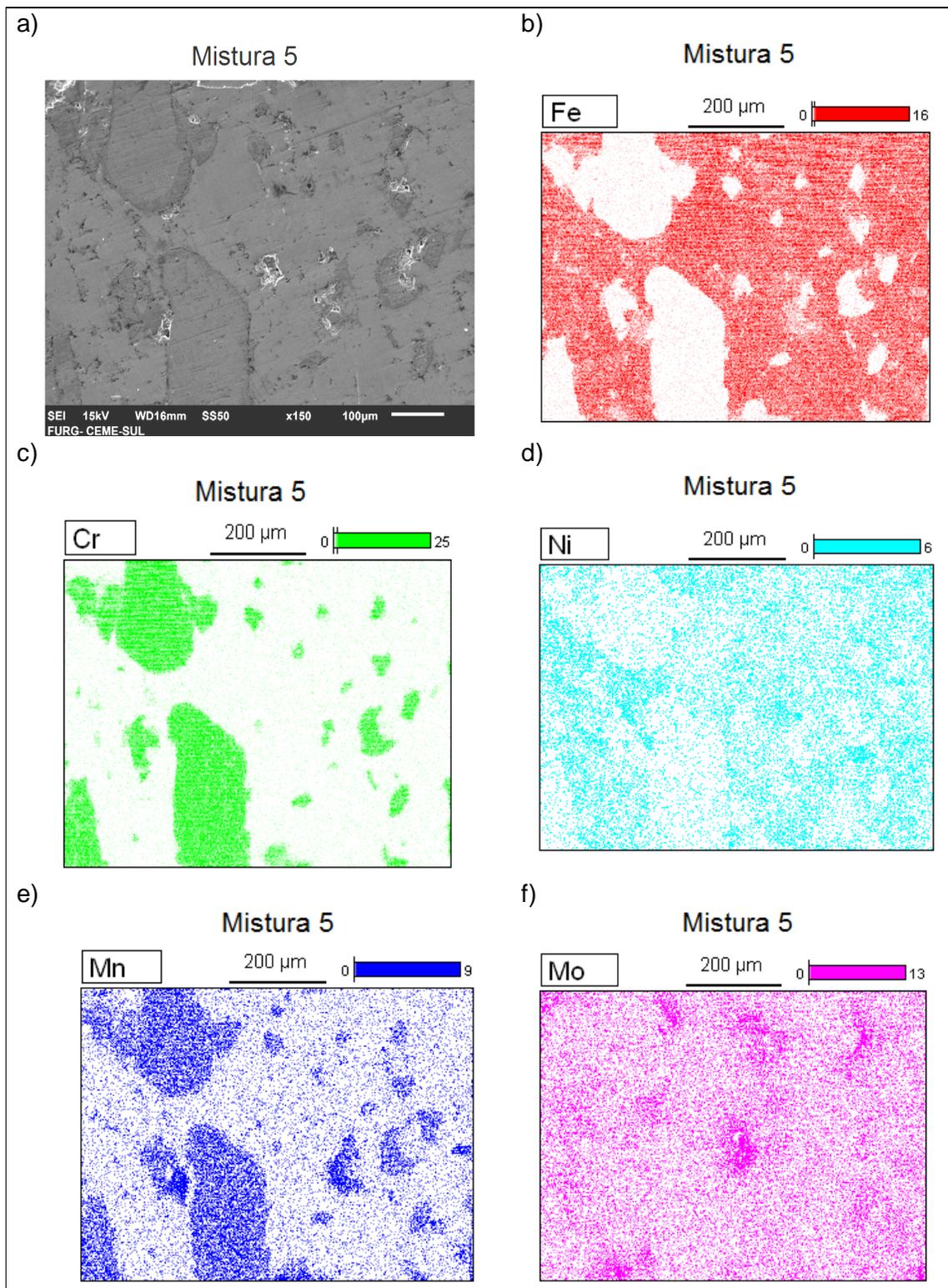
Fonte: Próprio autor

Existe uma grande dificuldade na detecção da difusividade de elementos metálicos dentro matrizes de ferro. Uma forma indireta de se compreender esta difusão é através da técnica utilizando um filtro por elementos e montando a figura (BIEHL, 2002). Na micrografia 38^a, podemos visualizar a imagem capturada pelo MEV da mistura 1 com tratamento a 1000°C por 60 minutos em atmosfera de nitrogênio, para a formação da figura 38b utilizou-se o filtro de ferro. A primeira conclusão que se tira é que o ferro não difundiu nas regiões brancas. Ao ser realizado o filtro do cromo, observa-se que a região branca é idêntica a imagem formada na figura 38c. A conclusão que se chega é que as regiões brancas presentes no filtro de ferro, tratam-se de partículas de cromo. Quando foi aplicado o filtro de níquel, o mesmo apresenta-se disperso tanto no ferro como no cromo, mas com uma maior dispersão no ferro. Já aplicando o filtro manganês, ocorre uma inversão, ou seja, o mesmo apresenta-se tanto no ferro como no cromo, mas com uma maior difusividade no cromo. Por fim o filtro molibdênio gera uma figura em que esse elemento igualmente disperso em toda matriz. O Resultado obtido por este mapeamento de EDS aponta que não ocorreu a formação da liga, pois seria necessário a difusividade homogênea entre os elementos constituintes

4.6.2 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 5

A Figura 39 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostram na forma EDS, a difusão dos elementos na mistura 5 com tratamento térmico de 1100°C por 120 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Figure 39: a) Micrografia de varredura da Mistura 5 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.



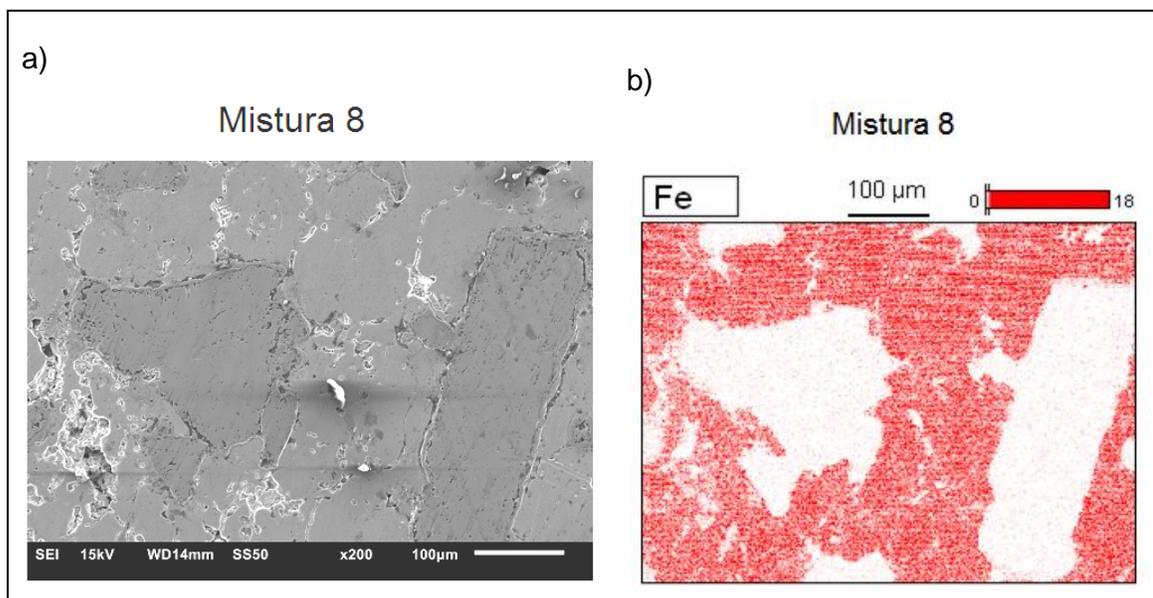
Fonte: Próprio autor

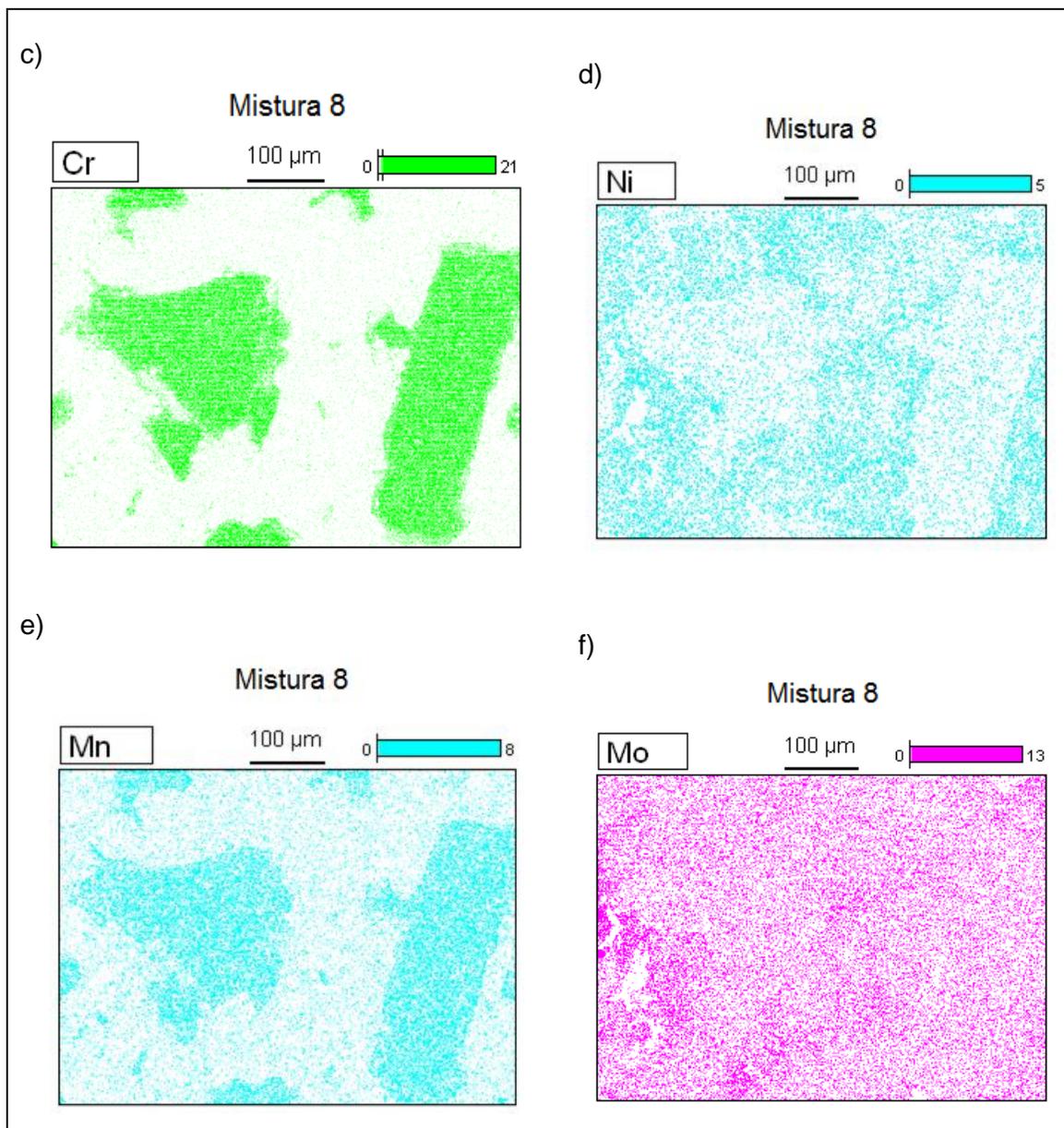
Nota-se novamente que o elemento níquel tem uma preferência maior de difusão na matriz de ferro e o manganês segrega preferencialmente no cromo em detrimento do ferro. Ocorreu pouca difusão ferro nas partículas de cromo, resultando na não formação da liga pois, seria necessário a difusão completa dos elementos constituintes, caracterizada pela homogeneidade das cores apresentadas nas figuras.

4.6.3 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 8

A Figura 40 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostram na forma EDS, a difusividade dos elementos na mistura 8 com tratamento térmico de 1200°C por 120 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Figura 40: a) Micrografia de varredura da Mistura 8 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.





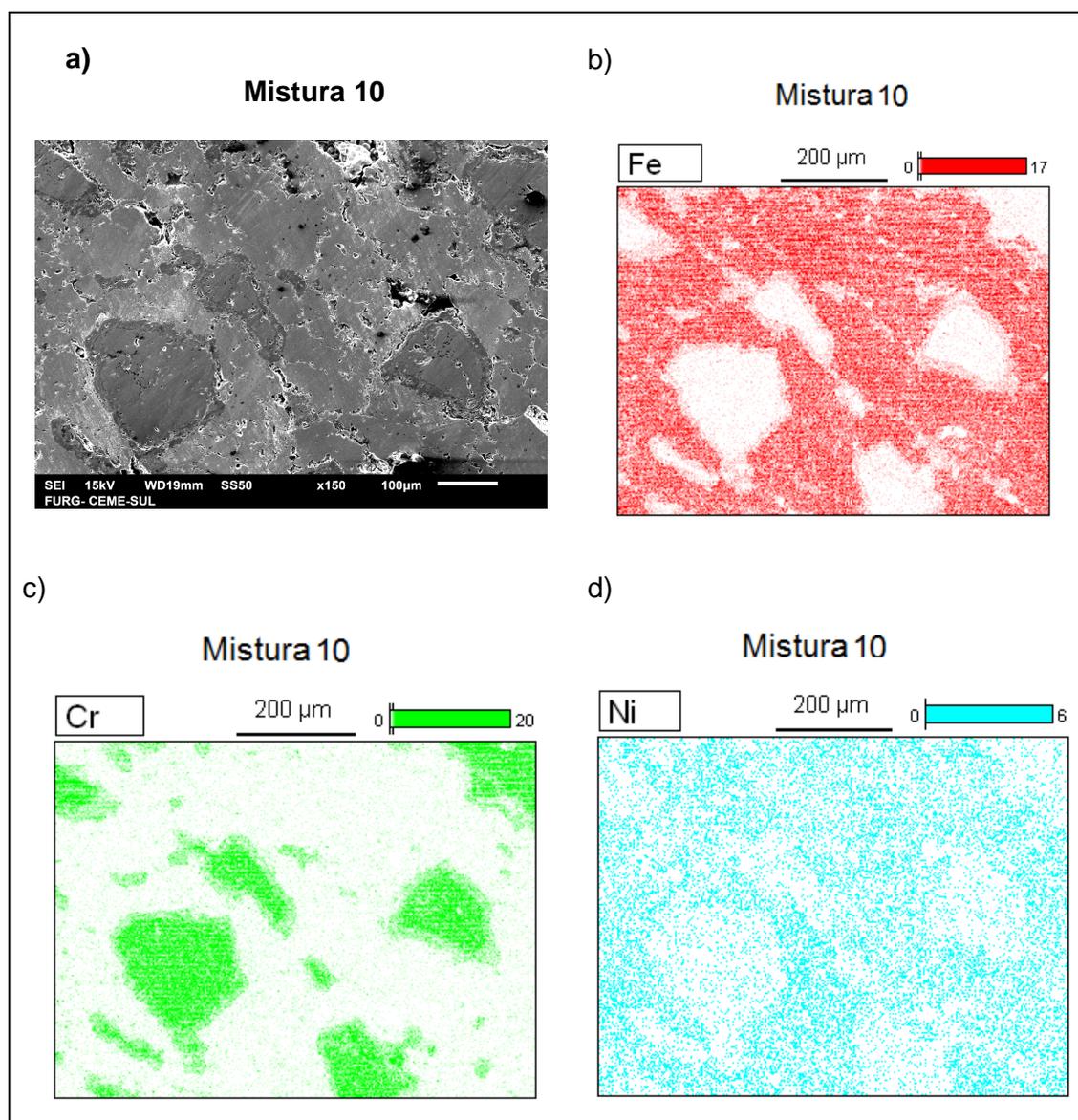
Fonte: Próprio autor

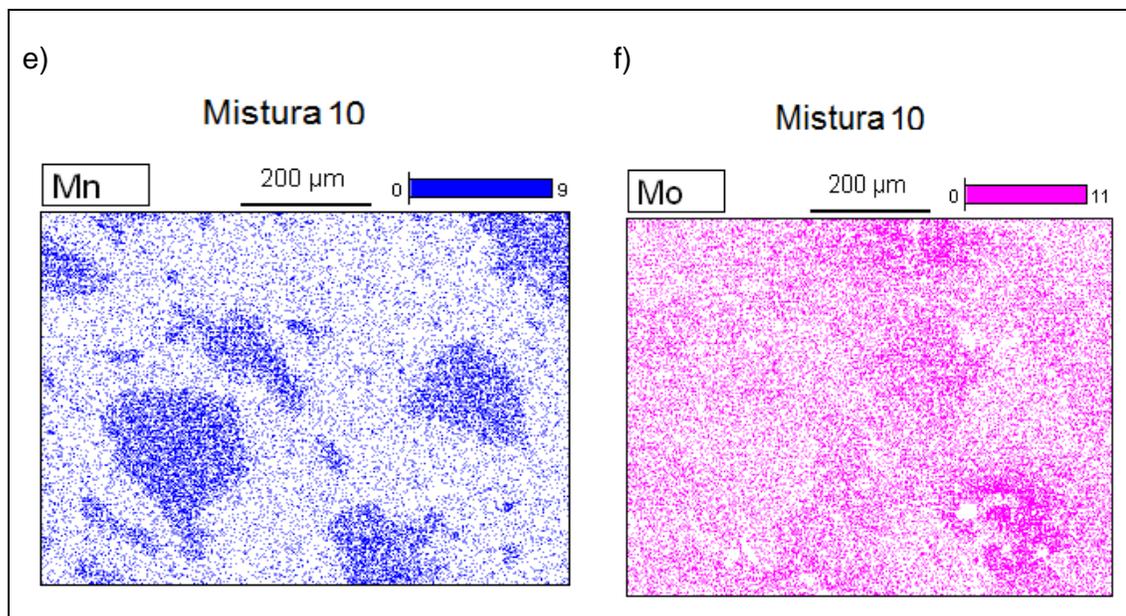
A micrografia da mistura 8 e mostrou-se similar aos resultados obtidos nas misturas 1 e 5, com a preferência de difusão entre os mesmos elementos. Com esses resultados podemos concluir que para isotermas de 1000°C; 1100°C 1200°C e tempos de sinterização de até duas horas, não se verifica uma maior variabilidade de difusão nas misturas, com exceção da homogeneidade do molibdênio caracterizada pela elevação da isoterma.

4.6.4 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 10

A Figura 41 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostram na forma EDS, a difusão dos elementos na mistura 10 com tratamento térmico de 1200°C por 360 minutos em atmosfera de nitrogênio

Figura 41: a) Micrografia de varredura da Mistura 10 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês referem-se ao mapeamento realizado por EDS para a mesma mistura.





Fonte: próprio autor

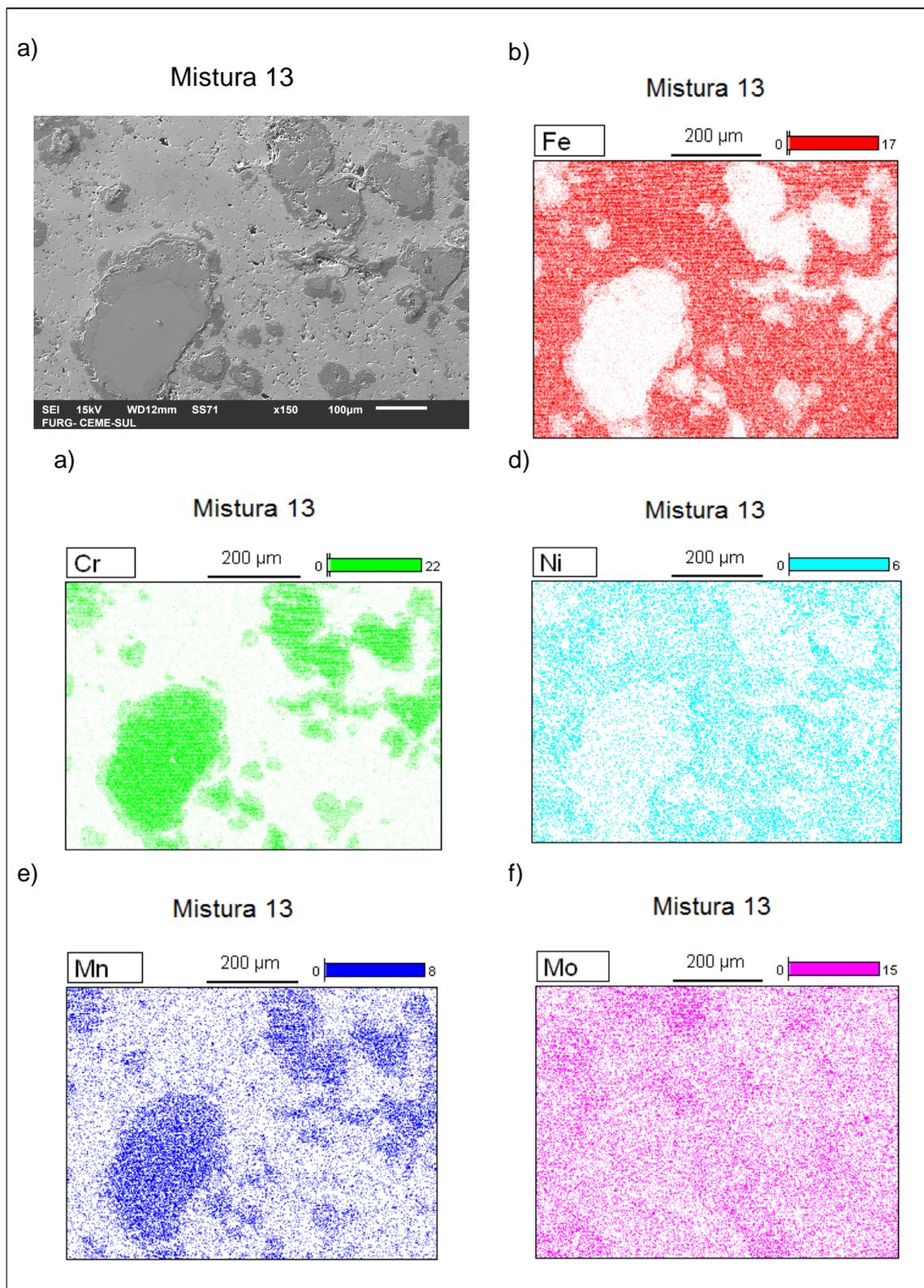
Verificou-se as preferências de difusividade entre elementos presentes nas discussões anteriores. No entanto, devido ao maior tempo de isoterma (360 min), ocorreu um princípio de difusão entre os elementos ferro e cromo. Isto gerou a formação de uma área superficial de difusão no entorno dos grãos de cromo.

Misturas tratadas termicamente por mais 360 minutos eram completamente destruídas no processo (pulverizadas). Com isso foi possível constatar o limite superior no tempo de sinterização.

4.6.5 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 13

A Figura 42 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostram na forma EDS, a difusão dos elementos na mistura 13 com tratamento térmico de 1200°C por 60 minutos em atmosfera de argônio.

Figura 42: a) Micrografia de varredura da Mistura 10 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês



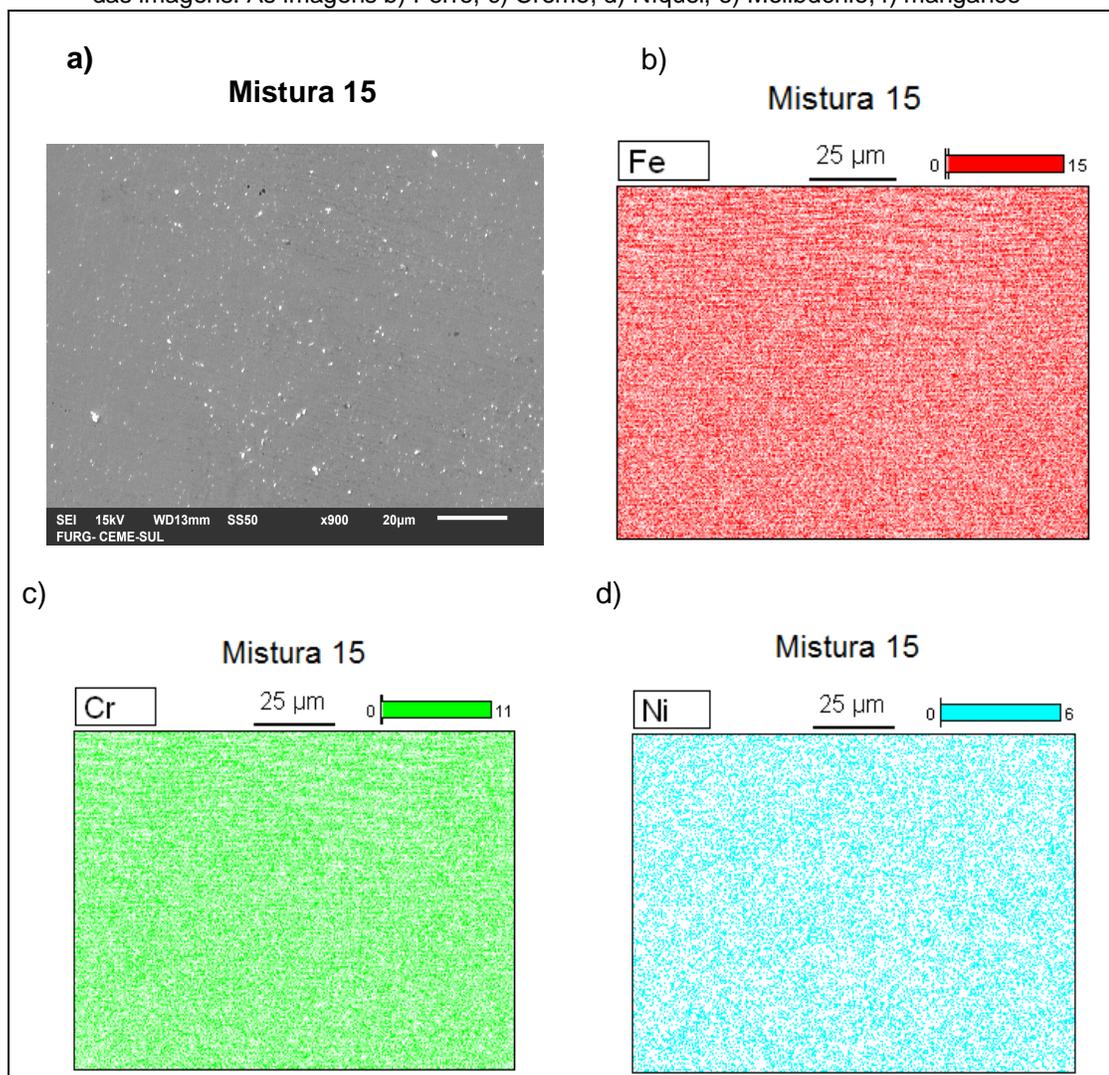
Fonte: Próprio autor

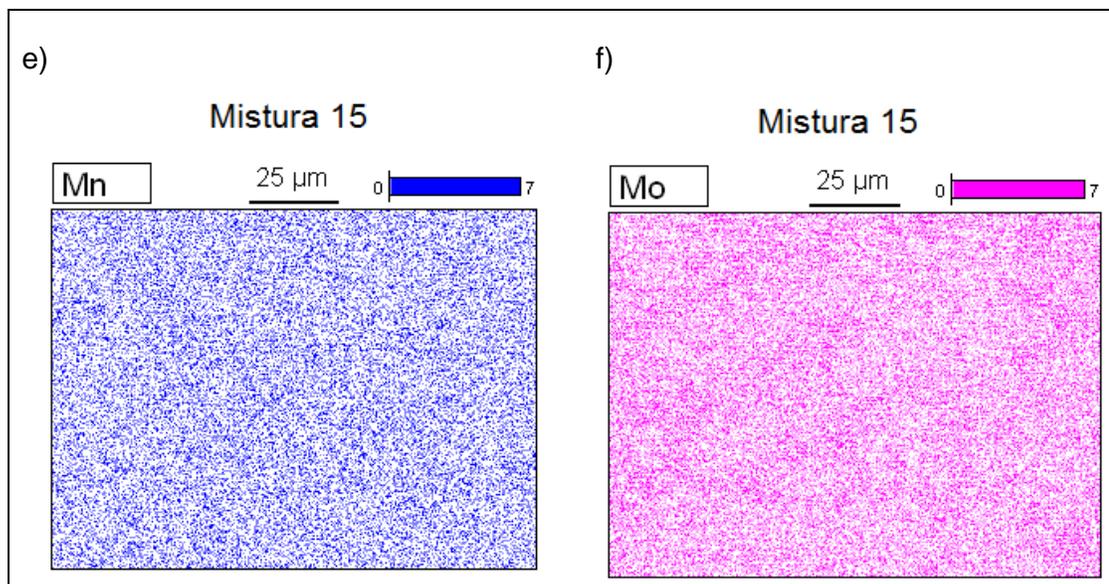
As micrografias apresentadas na mistura 13 mostraram-se similares aos resultados anteriores e difusão homogênea do molibdênio. Suas características microestruturais são similares a mistura 1 no entanto, com propriedades mecânicas superiores.

4.6.6 Micrografia por MEV-EDS da Mistura 15

A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, onde mostram na forma EDS, a difusão dos elementos na mistura 15 com tratamento térmico de 1100°C por 60 minutos em atmosfera de argônio.

Figura 43: a) Micrografia de varredura da Mistura 10 com aumentos em função das barras de escalas das imagens. As imagens b) Ferro, c) Cromo, d) Níquel, e) Molibdênio, f) manganês





Fonte: Próprio autor

O resultado do mapeamento para a mistura 15, apresenta os elementos homogeneizados, com a difusão completa do sinterizado. Separando as imagens em cada elemento confirma-se a formação da liga, não havendo regiões de maior intensidade da cor referente de cada elemento. Essa amostra comprova a confiabilidade na obtenção de aços inoxidáveis duplex via metalurgia do pó empregando pós pré-ligados realizando corretamente os tratamentos térmicos.

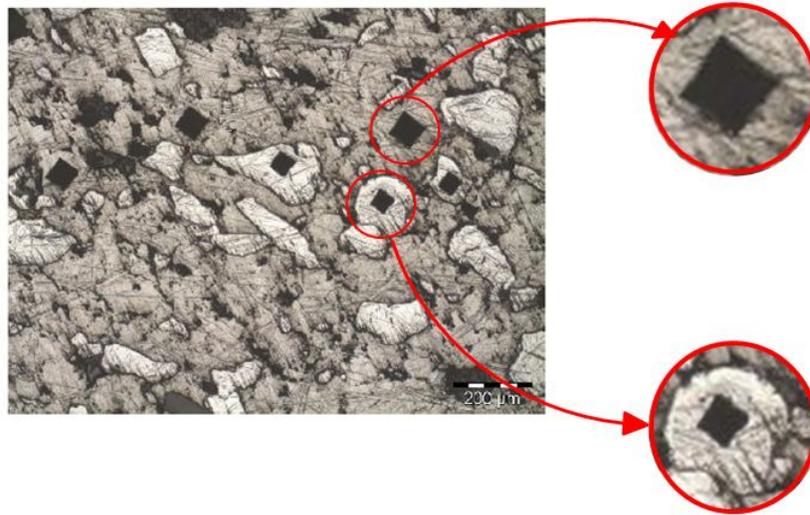
4.7 Ensaios de microdureza em escala Vickers HV-0,5

Os ensaios de microdureza foram realizados nas 6 (seis) misturas, permitindo determinar a distribuição de deformação do material em regiões de grãos de cromo e matriz de ferro. Para determinar a distribuição de dureza foram realizadas 5 (cinco) indentações em cada fase visível, caracterizadas por: uma fase clara (grãos de cromo) e uma fase em tom cinza (matriz de ferro). Os ensaios foram conduzidos com um microdurômetro equipado com um penetrador Vickers, empregando carga de 500gf e tempo de aplicação de 10s.

A preparação das amostras para esses testes foi similar a conduzida para a caracterização microestrutural por microscopia óptica, com exceção do ataque com reagente químico para mistura 15 (produzida com pós pré-ligados da liga superduplex UNS S32750/SAF2507).

A Figura 44 apresenta imagens da mistura 1, sendo possível visualizar as identações na “fase” em tom cinza (matriz de ferro) e na “fase” clara (partículas de cromo).

Figura 44: Imagem de microscopia óptica de impressões do penetrador no ensaio de microdureza instrumentada na mistura 1



Fonte: Proprio autor

A tabela 6 apresenta os valores obtidos no ensaio onde percebemos uma microdureza maior nos grãos de cromo em comparação as regiões com identações na matriz de ferro.

Tabela 6: Resultados do ensaio de microdureza onde apresenta as duas fases presentes nas amostras, fase clara (cromo) e fase em tom cinza (matriz de ferro)

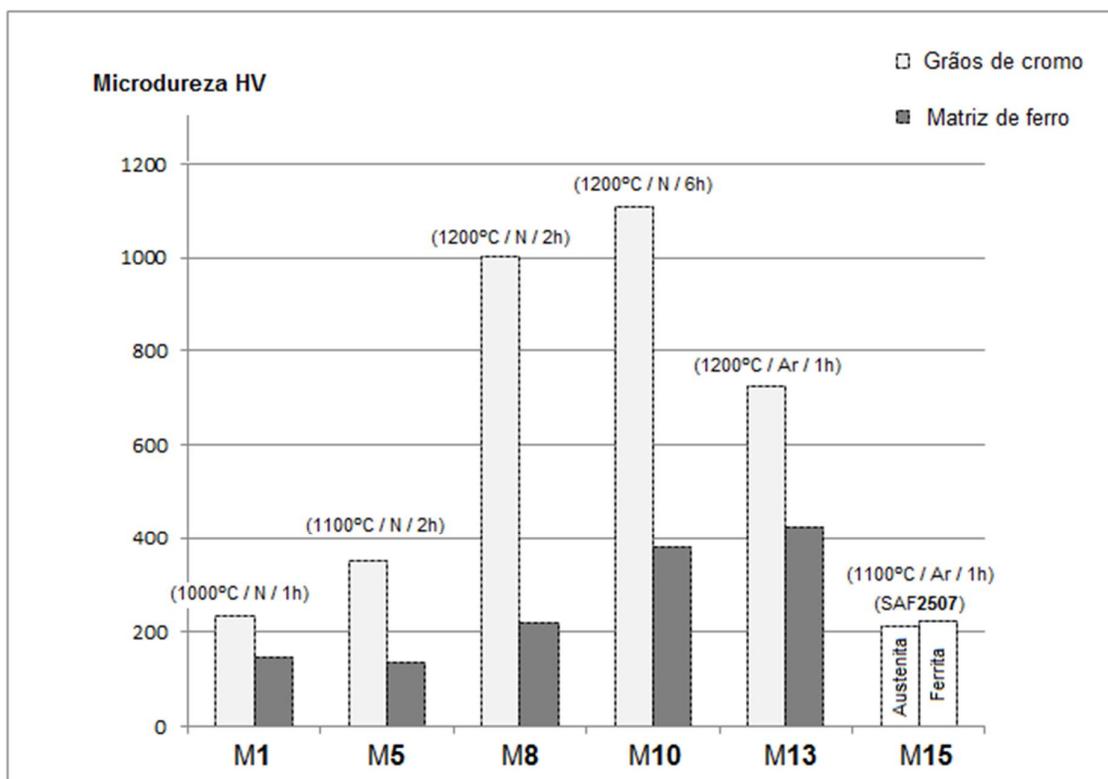
Mistura	(Região) Fase	Microdureza Média HV
Mistura 1	Cr	236 ± 25
	Fe	148 ± 55
Mistura 5	Cr	351 ± 31
	Fe	137 ± 16
Mistura 8	Cr	1001 ± 89
	Fe	220 ± 33
Mistura 10	Cr	1110 ± 85
	Fe	379 ± 38
Mistura 13	Cr	724 ± 66
	Fe	424 ± 73
Mistura 15	Austenita	211 ± 67
	Ferrita	225 ± 35

Fonte: Proprio autor

Outokumpu (2013), aponta as durezas dos aços UNS S32205 e UNS S32750 em 235 HV e 260 HV respectivamente. As misturas M1, M5, M8 apresentaram valores superiores a 235 HV nas regiões de grãos de cromo e inferiores na matriz de ferro. As misturas M10 e M13 obtiveram valores superiores na regiões de grãos de cromo e matriz de ferro. A mistura 15 (UNS S32750/SAF2507) apresentou valores de dureza inferiores a 260 HV, devido a alta porosidade da pastilha, conformada uniaxialmente sem o uso de lubrificante.

Para uma melhor visualização dos resultados da Tabela 6, construiu-se um gráfico (Figura 45) mostrando o aumento da dureza conforme eleva-se a temperatura nas misturas sinterizadas em nitrogênio.

Figura 45: Gráfico com os resultados de microdureza das 6 misturas.



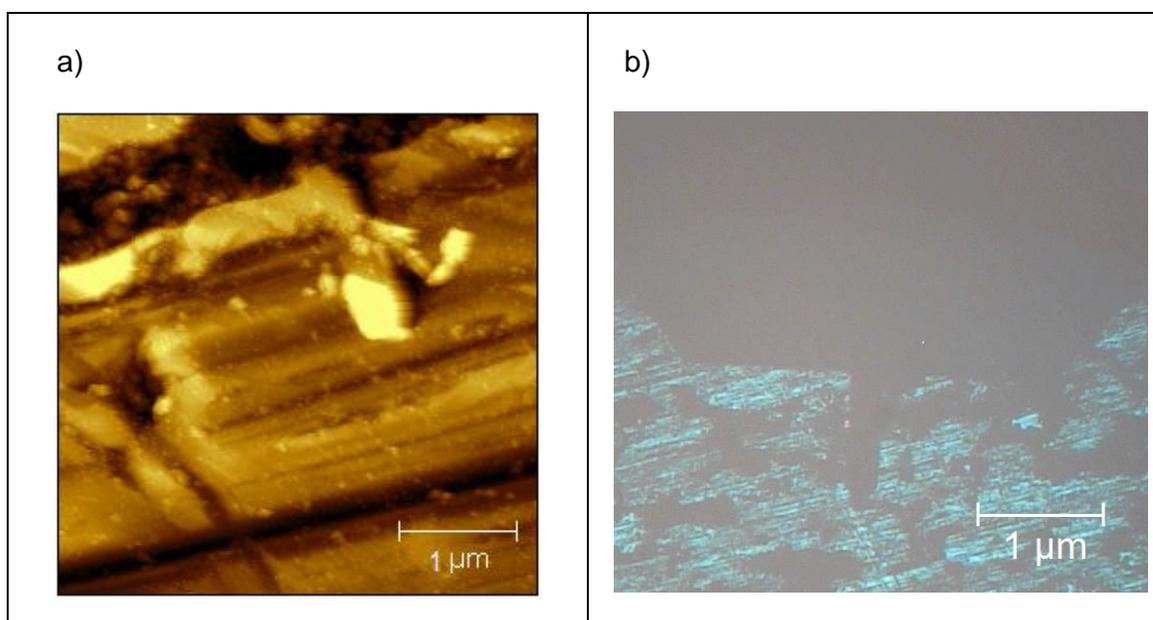
Fonte: próprio autor

Também é possível visualizar valores de dureza presentes nas misturas sinterizadas em atmosfera de argônio. Os valores apresentados para ferrita nas misturas M8, M10, M13 e M15 estão de acordo com os apresentados por (NEVES, 2005).

4.8 Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA) na Forma Microscopia de Força Magnética (MFM)

As imagens de Microscópio de Força Atômica (MFA) e Microscopia de Força magnética (MFM) foram analisadas com dimensões de ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$), onde foram coletadas em modo não-contato usando pontas PPP-NCL (Nanosensors, constante de força=48 N/m). A Figura 46 apresenta imagens presentes na mistura M15 (UNS S32750).

Figura 46: Imagens de MFA-MFM da mistura 15 solubilizada e polida a) Topografia ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); b) Imagem MFM ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 50\ \text{Hz}$)



Fonte: Próprio autor

O uso da microscopia de força atômica tinha como finalidade fornecer informações complementares no estudo da liga obtida. Esta técnica avalia os domínios magnéticos, diferenciando a fase magnética (ferrita) da fase paramagnética (austenita) (YONEKUBO, 2010).

No entanto este ensaio não revelou as fases presentes nas ligas obtida por misturas de pós dissociados e pós pré-ligados. Não devemos descartar a possibilidade de que a varredura por ter sido realizada em uma região muito pequena, esteja sobre um grão, dificultando a visualização de ferrita e austenita.

5. CONCLUSÕES

A partir do que foi exposto no presente trabalho, conclui-se que:

- Ocorreu uma baixa difusão do cromo nas partículas de ferro, impedindo a formação da liga;
- A difusividade de níquel foi maior na matriz de ferro e em menor proporção nos grãos de cromo em todos parâmetros avaliados;
- O manganês é mais susceptível a difundir no cromo e em mínimas proporções nas partículas de ferro;
- Conforme se eleva a isoterma de sinterização, a difusão do molibdênio com os demais elementos se torna mais homogênea;
- O limite superior de tempo de sinterização em atmosfera de nitrogênio não deve ultrapassar 360 minutos;
- O aumento da isoterma e tempo de sinterização proporcionou uma elevação na microdureza das misturas produzidas com pós elementares dissociados em atmosfera de nitrogênio;
- A microdureza apresentada pela mistura produzida a partir de pós elementares dissociados e tratada termicamente com isoterma de 1200°C durante duas horas, apresentou valor similar ao encontrado na literatura para a liga duplex UNS S32205;
- As microdurezas apresentadas pelas misturas produzidas a partir de pós elementares dissociados e tratada termicamente com isoterma de 1200°C em atmosfera de nitrogênio durante seis horas e argônio durante duas horas, foram superiores aos valores encontrados na literatura para a liga duplex UNS S32205.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos a serem realizados são apresentados os seguintes pontos:

- Investigar o fenômeno de difusão do cromo em ligas ferrosas sinterizadas a partir de misturas de pós elementares;
- Avaliar a resistência a corrosão e ao desgaste de ligas Fe-Cr-Ni sinterizadas a partir de misturas de pós elementares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 6023: informação e documentação: referências** – elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

AGUIAR, D. J. M. **Processamento do aço inoxidável super duplex UNS S32520 por moagem de alta energia**. 2008, 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

ASM SPECIALTY HANDBOOK. **Metallurgy and Properties of Wrought Stainless Steels**. In: ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. Material Park, ASM International, 1984. P. 13-65.

ASM, **ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications**. ASM International, 1998.

ASM, **ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures**, ASM International, 2004.

ASM, **Elements of Metallurgy and Engineering Alloys**. ASM International 2004.

ASM, **Powder Metallurgy Stainless Steels**. ASM International, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 240/A 240M-99 – Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. Annual Book of ASTM Standards. V.01. e 02. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384-99- Standard test method for microindentation hardness of materials**. West Conshohocken, ASTM, 2000.

BENJAMIN; J. S. **Fundamentals of mechanical alloying**. Materials Science Forum, vols. 88-90, 1992, p. 1-18.

BIEHL, L.V., 2002, **Estudo da Carburização de Tubos de Ligas de Fe-Cr-Ni Aplicadas em Fornos de Pirólise**. Tese de D.Sc., PPGEM / UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

BOTTON, T. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão em Meio Ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603, obtidos por laminação a quente.** Dissertação, São Paulo - SP, v. Escola Politécnica da, 2008.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: An Introduction**, Ed. John Wiley & Sons, Inc.; published by John Wiley & Sons Inc., 2007.

CASAGRANDE. J. **Estudo das Propriedades Mecânicas da Liga Ti-Nb Sinterizada para Aplicação na Área Biomédica.** Porto Alegre: UFRGS. 2011.

CHARLES, J. FARIA, R.A. **Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da arcelormittal.** Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_247-254.pdf> Acesso em 04 Out. 2013.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pós-Técnicas e Produtos.** 3^o Edição. São Paulo. 1992.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica – Processos de Fabricação e Tratamento**, V.2 Makron Books do Brasil Editora Ltda, 2 ed. 1986.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Ciência dos Materiais.org.** Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=16&top=215> Acesso em 23 Mar. 2014.

DINIZ, M. A. **Sinterização de Matrizes Cerâmicas à Base de Alumina Reforçada s por Carbetos a partir Precursores Poliméricos.** Natal, RN, 2007. 139 f.: il.

DONALDSON, I.; LUK, S.; POZMIK, G; NARASIMHAN, K.S. - **Processing of hybrid alloys to high densities**, PM[^] TEC2002 - World Congress on Powder Metallurgy & Particular Material. June 16-21, 2002 Orlando, Florida. Disponível em: <<http://www.gkn.com/>>. Acesso em 18 fev. 2014.

GARCIA, C. MARTIN, F. BLANCO, Y. DE TIEDRA, M.P. APARICIO, M.L. **Influence of Sintering under Nitrogen Atmosphere on Microstructures of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels.** Metallurgical and materials transactions a. Volume 40A. 2009.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science. 2nd. ed. Princeton**, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

GERMAN, R.M. & BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics.** Metal Powder Industries Federation. 1997. Princenton, NJ.

GOMES, U.U. **Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações**, UFRN, 1995.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, - **A Metalurgia do Pó, alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Editora Metallum Eventos Técnicos, 1ª edição, São Paulo, 2009. ISBN 978-85-62404-00-9

HÖGANAS. **Manual de pós de ferro e aço para componentes sinterizados**. Höganäs, 2004. 393p

HÖGANAS. **Handbook for Sintered Components. Production of Sintered Components**. PM-School HandBook 2. 2013.

HWANG, K. S.; HSIEH, C. H.; SHU, G. J.; **Comparison of mechanical properties of Fe-1.75Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.4C steels made from PIM and press and sinter processes**, Powder Metall. V.45, n.2, 160-166, 2002.

ICDD- **International Centre for Diffraction Data**. JCPDS - ICDD PDF-2. 2004.

IERVOLINO; F. **Compactação de Pó Metálico: De que Maneira o Pó Pode Ser Conformado?**. Revista Industrial Heating. Pag. 48. Jul a Set 2013.

IMOA - **INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION**. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**, International Molybdenum Association (IMOA), 2009. Disponível em: <http://www.imoa.info/files/stainlesssteel/DuplexStainless2dEdition.pdf>. Acesso em: 28 Fev. 2014.

KNEWITZ. F. L. **Estudo Comparativo de Amostras de NITI Produzidas por Metalurgia do Pó**. Porto Alegre: UFRGS. 2009

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo, 2001. 181 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Interunidades EESC-IFSC-IQSC, 2006.

MARTINS, M. CASTELETTI, L. C. **Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex – Obtenção e Caracterização**. Disponível em: <http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf> acesso em 19/03/2014.

MELLO JUNIOR, M.M.B. de. **Estudo sobre o efeito dos Parâmetros do processamento dos pós e sinterizados do aço inox 316L reforçado com NBC/** Murillo de Menna Barreto de Mello Júnior.- Natal, RN, 2011. 74 f.

MILAN, M.T., MALUF, O., SPINELLI, D., BOSE FILHO, W.W.; **Metais – uma visão objetiva.** Editora Suprema, 1º edição, 2004.

MOINHOS, C.; **Obtenção do aço inoxidável duplex Fe-19,5Cr-5Ni utilizando moagem de alta energia,** 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais- UEPG).

MOON, J. R. **Sintering of metal powders.** Powder Metall. Inter., v.3, n.3, p. 147-152, 1979.

NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pós de ligas de Ferro para aplicações automotivas.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. São Paulo. 2005.

OUTOKUMPU. **Handbook of Stainless Steel,** in: Outokumpu Oyj, 2013.

ORNATO, Davide. **Powder Metal.,** vol. 45, pp. 290–93. 2002.

PADILHA, A. F. In: **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, Vol. 1, 2000.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. **Stainless Steel Heat Treatment.** In: TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment Handbook. 2 ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2007. Cap. 12. P. 695-739.

PINTO, T.B. **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e precipitação de fases frágeis.** Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2006.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel.** Materials Characterization, v. 58, p. 65–71, 2007.

RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. **Phase equilibria in iron ternary alloys** The Institute of Metals, London, 1985 p. 316-32.

RAMAKRISHNAN. P. **History of Powder Metallurgy.** Indian Journal of History of Science, 18 (1): 109-114 (1983).

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases.** In: Duplex stainless steels – Conference Proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 693-756.

SONTEA; S.; R, LIVIU. **Introduction to Powder Metallurgy**. 8 th INTERNATIONAL CONFERENCE Târgu Jiu, May 24-26, 2002.

SOUZA JUNIOR, C. M.; **Influência da Deformação e do Tratamento Térmico na Textura Cristalográfica de um Aço Inoxidável Duplex**. [Rio de Janeiro] 2008 VII, 136 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008) Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

SOUZA, C. S. **Avaliação da Resistência à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Lean Duplex UNS S32304 Soldado Pelos Processos Smaw, Gmaw E Fcaw**. Universidade Federal de Minas Gerais- Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Carla Soares Souza. Belo Horizonte (MG), 2012. 99p.:il

SPOMBERG, S. **Uso de Difractometria de Raios-X na Quantificação de Ferrita e Austenita em Aços Inoxidáveis Dúplex**. São Bernardo do Campo, SP. 113f. Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica, FEI. 2010.

SMUK. O. **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels** .Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden. 2004.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. Ed. University Press, Cambridge, London, 1993.

WASKO, S. D. AGGEN, G. **Wrought Stainless Steels**. In: ASM Handbook- Properties and Selection: Irons, steels, and high performance alloys. ASM International, v.1, 1998.

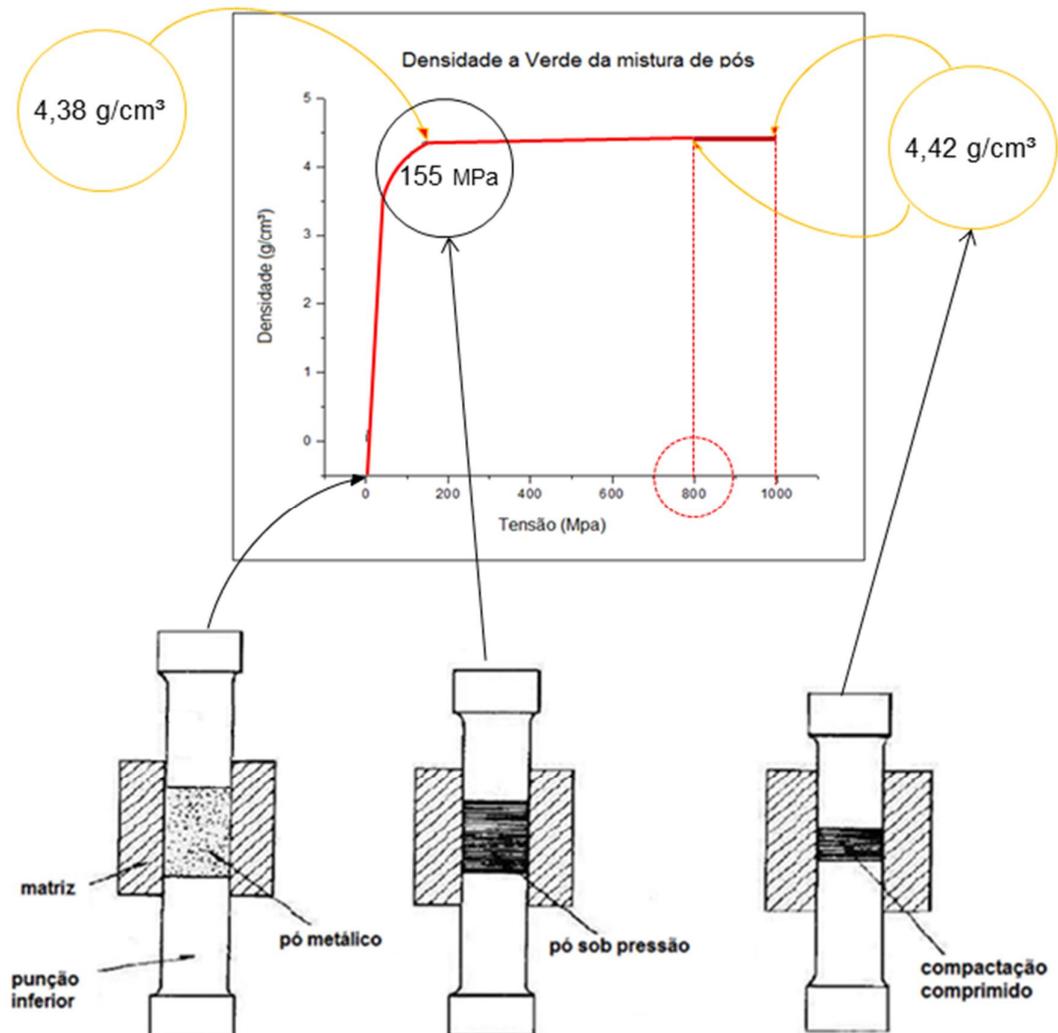
YONEKUBO, A. E. **Caracterização Microestrutural do aço inoxidável superduplex UNS S 32520 (UR 52 N⁺) processado por moagem de alta energia**. Ariane Emi Yonekubo, Ponta Grossa. 2010. 109f.

ZANI, M.D. **Experimentos dinâmicos de transformações de fase no microscópio eletrônico de varredura**. 22º Programa Bolsas de Verão do CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. Campinas, SP, 2013.

APÊNDICE A - Contribuição dos principais autores citados na Revisão de Literatura

Temas	Tópicos ou Contribuições	Fontes/Referências
Produção e caracterização de pós	<input type="checkbox"/> Conceito <input type="checkbox"/> Características	Benjamin (1992) Neves (2005) Milan <i>et al.</i> (2004) Casagrande (2011) Mello Junior (2011) Hoganas (2013) Zani (2013)
Mistura, compactação e sinterização	<input type="checkbox"/> Conceito <input type="checkbox"/> Características <input type="checkbox"/> Tipos	Thümmler e Oberacker (1993) Hwang (2002) Sontea e Liviu (2002) Diniz (2007) Iervolino (2013) Donaldson <i>et al.</i> (2014) Chiaverini (1992)
Difusão e porosidade	<input type="checkbox"/> Conceito <input type="checkbox"/> Características	German (1994) Gomes (1995) Callister Jr. (2007) Knewitz (2009)
Aços inoxidáveis duplex e elementos de liga	<input type="checkbox"/> Conceito <input type="checkbox"/> Características <input type="checkbox"/> Tipos <input type="checkbox"/> Funções	Wasko e Aggen (1998) Biehl (2002) ASTM (2004) Moinhos (2005) Martins (2006) Padilha e Plaut (2007) Souza Junior (2008) Botton (2008) IMO A (2009) Yonekubo (2010) Outokumpu (2013)
Diagrama pseudo-binário e sistema ternário	<input type="checkbox"/> Conceito <input type="checkbox"/> Características	Raynor e Rivlin (1985) Magnabosco (2001) Chiaverini (2002) Pinto (2006) Spomberg (2010)

APÊNDICE B - Curva de compressibilidade



APÊNDICE C - Aplicação da técnica de EDS na mistura 1

