

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

GREICE ANDREA ADAMATTI DE SÁ

**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI 316L
SINTERIZADO, ADITIVADO COM BORO, DIBORETO DE TITÂNIO, TITÂNIO E
NIÓBIO**

CAXIAS DO SUL

2025

GREICE ANDREA ADAMATTI DE SA

**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI 316L
SINTERIZADO, ADITIVADO COM BORO, DIBORETO DE TITÂNIO, TITÂNIO E
NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais

Orientadora Profa. Dra María Cristina Moré Farias

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S111m Sá, Greice Andrea Adamatti de

Microestrutura e resistência à corrosão do aço AISI 316L sinterizado,
aditivado com boro, diboreto de titânio, titânio e nióbio [recurso eletrônico] /
Greice Andrea Adamatti de Sá. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Maria Cristina Moré Farias.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Aço inoxidável - Corrosão. 2. Metalurgia do pó. 3. Microestrutura. 4.
Biomateriais. I. Farias, Maria Cristina Moré, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 669.14.018.8

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

GREICE ANDREA ADAMATTI DE SÁ

**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI 316L
SINTERIZADO, ADITIVADO COM BORO, DIBORETO DE TITÂNIO, TITÂNIO E NIÓBIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul.

Aprovado(a) em: 15 / 12 / 2025

Banca Examinadora

Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Lílian Vanessa Rossa Beltrami
Universidade de Caxias do Sul

Ao meu filho João Lucas, razão diária do meu esforço e inspiração que me motiva a jamais desistir dos meus sonhos.

Ao meu marido Alexandre, companheiro de todas as horas, cujo amor, apoio e principalmente paciência tornaram esta caminhada mais leve e possível.

Aos meus pais Mario (in memória) e Tereza que me ensinaram valores, coragem perseverança e resiliência. Este trabalho é para vocês.

AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Maria Cristina Moré Farias pela orientação, a amizade, os ensinamentos, paciência e apoio, os quais foram fundamentais e únicos para chegar até aqui.

Ao Dr. Daniel Rodrigues e à Empresa Brats Filtros Sinterizados Pós Metálicos Especiais pela disponibilidade na produção das amostras e todo apoio técnico ofertado.

A Professora Dra. Lilian Vanessa Rossa Beltrami por disponibilizar o Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial – LCOR para os ensaios de corrosão.

A Universidade de Caxias do Sul – UCS por disponibilizar os laboratórios LCMIC, LAMAT, LQUI e LAMEC e a todos os técnicos que não mediram esforços para auxiliar na conclusão e acompanhamentos dos testes.

E, principalmente a Deus, que me permitiu chegar até aqui e colocou todas estas pessoas maravilhosas no meu caminho.

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”
Albert Einstein*

RESUMO

O aço inoxidável AISI 316L é amplamente utilizado em aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade e resistência à corrosão, porém apresenta limitações quando processado por metalurgia do pó convencional, como porosidade residual e menor resistência à corrosão em meios fisiológicos. Este trabalho investigou o efeito da adição de boro (0,4% em massa) como ativador de sinterização em fase líquida, combinado com titânio (0,5%), nióbio (1,0%) e diboreto de titânio (4,5%), na microestrutura e resistência à corrosão do aço 316L sinterizado. As composições foram preparadas por mistura de pós, compactadas a 700 MPa e sinterizadas a 1240 °C por 30 min em atmosfera de argônio. Os pós de partida foram caracterizados por difração de raios X, granulometria a laser e microscopia eletrônica de varredura. Os materiais sinterizados foram avaliados quanto à densidade, porosidade, microestrutura (microscopia óptica e MEV-EDS) e microdureza Vickers. A resistência à corrosão foi determinada por medidas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) a 37 °C. A adição de boro reduziu a porosidade de 4,6% para 3,1% e aumentou a microdureza da matriz austenítica em 41% (de 215 para 303 HV). Boretos ricos em cromo e molibdênio foram identificados nos contornos de grão das composições aditivadas com boro. Todas as composições com boro apresentaram potencial de circuito aberto mais nobre que o 316L puro. A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ exibiu o melhor desempenho eletroquímico, com resistência de polarização 69 vezes maior e densidade de corrente de corrosão 50 vezes menor que a composição de referência. O sistema 316L-0,4B-4,5TiB₂, ainda não explorado na literatura para metalurgia do pó convencional, apresentou a melhor combinação de propriedades em meio fisiológico simulado, indicando potencial para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: aço inoxidável 316L; metalurgia do pó; boro; titânio; nióbio; diboreto de titânio; corrosão.

ABSTRACT

AISI 316L stainless steel is widely used in biomedical applications due to its biocompatibility and corrosion resistance; however, it presents limitations when processed by conventional powder metallurgy, such as residual porosity and lower corrosion resistance in physiological environments. This work investigated the effect of adding boron (0.4% by mass) as a liquid-phase sintering activator, combined with titanium (0.5%), niobium (1.0%), and titanium diboride (4.5%), on the microstructure and corrosion resistance of sintered 316L steel. The compositions were prepared by mixing powders, compacted at 700 MPa, and sintered at 1240 °C for 30 min in an argon atmosphere. The starting powders were characterized by X-ray diffraction, laser particle size analysis, and scanning electron microscopy. The sintered materials were evaluated for density, porosity, microstructure (optical microscopy and SEM-EDS), and Vickers microhardness. Corrosion resistance was determined by open-circuit potential and potentiodynamic polarization measurements in simulated body fluid (SBF) solution at 37 °C. Boron addition reduced porosity from 4.6% to 3.1% and increased the microhardness of the austenitic matrix by 41% (from 215 to 303 HV). Chromium- and molybdenum-rich borides were identified at the grain boundaries of the boron-added compositions. All boron-containing compositions exhibited a higher open-circuit potential than pure 316L. The 316L-0.4B-4.5TiB₂ composition exhibited the best electrochemical performance, with a polarization resistance 69 times higher and a corrosion current density 50 times lower than the reference composition. The 316L-0.4B-4.5TiB₂ system, not yet explored in the literature for conventional powder metallurgy, presented the best combination of properties in a simulated physiological medium, indicating potential for biomedical applications.

Keywords: 316L stainless steel; powder metallurgy; boron; titanium; niobium; titanium diboride; corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama Esquemático do AISI 316L e suas derivações.....	23
Figura 2 – Ilustração dos possíveis formatos de partículas de pós	26
Figura 3 – Fluxograma do processo de metalurgia do pó	27
Figura 4 – Formação de pescoço entre partículas durante a etapa de sinterização.....	29
Figura 5 – Possíveis caminhos de formação da fase líquida	31
Figura 6 – Diagrama esquemático das etapas experimentais do trabalho.....	42
Figura 7 – Ferramental de compactação	47
Figura 8 – Forno utilizado na sinterização das amostras	47
Figura 9 – (a) Potenciostato utilizado nos ensaios eletroquímicos; (b) Configuração do ensaio de polarização potenciodinâmica. 1- ER (ECS); 2- Célula Eletrolítica; 3- CE (placa de platina); 4- Eletrólito (SBF) e 5- ET (amostra)	52
Figura 10 – Composição química elementar AISI 316L	56
Figura 11 – Composição química elementar dos pós obtida por EDS. – (a) B, (b) TiB ₂ , (c) Nb, e (d) Ti.....	57
Figura 12 – Micrografias de MEV das partículas do pó de aço AISI 316L.....	58
Figura 13 – Micrografias de MEV das partículas do pó de B.....	58
Figura 14 – Micrografias de MEV das partículas do pó de Ti.....	59
Figura 15 – Micrografias de MEV das partículas do pó de Nb.....	60
Figura 16 – Micrografias de MEV das partículas do pó de TiB ₂	60
Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas (a) AISI 316L, (b) Ti, (c) Nb, (d) B, (e) TiB ₂	63
Figura 18 – Difratogramas dos pós.....	65
Figura 19 – Curva de compressibilidade, pressão de compactação <i>versus</i> densidade a verde	67
Figura 20 – Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras sinterizadas. (a) 316L. (b) 316L-0,4B. (c) 316L-0,4B-0,5Ti. (d) 316L-0,4B-1Nb. (e) 316L-0,4B-4,5TiB ₂ . Superfícies polidas sem ataque, 200×	73
Figura 21 – Microestrutura obtida por microscopia óptica do aço 316L sinterizado. (a) 100×. (b) 500×	76
Figura 22 – Imagem de MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado. (a) 500×. (b) 1000×	76
Figura 23 – EDS pontual do aço 316L sinterizado. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Matriz austenítica (Região 1)	77
Figura 24 – Microestrutura obtida por microscopia óptica do aço com adição de boro (316L-0,4%B). (a) 100×. (b) 500×	78
Figura 25 – Imagens de MEV-FEG da microestrutura do aço 316L com adição de boro (316L-0,4B).....	79

Figura 26 – EDS pontual da amostra 316L-0,5B. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza (Região 22). (c) Fase clara (Região 23).	80
Figura 27 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e titânio (316L-0,4%B-0,5Ti). (a) 100×. (b) 500×.....	81
Figura 28 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e titânio (316L-0,4B-0,5Ti)	82
Figura 29 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-0,5Ti. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza (Região 58). (c) Fase clara (Região 59). (d) Precipitado (Região 52)	83
Figura 30 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e nióbio (316L-0,4%B-1,0Nb). (a) 100×. (b) 500×.....	84
Figura 31 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e nióbio (316L-0,4B-1,0Nb)	85
Figura 32 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-1,0Nb. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza escura (Região 107). (c) Fase cinza clara (Região 103). (d) Fase clara (Região 101).....	86
Figura 33 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e diboreto de titânio (316L-0,4%B-4,5TiB ₂). (a) 100×. (b) 500×.....	87
Figura 34 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e diboreto de titânio (316L-0,4B-4,5TiB ₂)	87
Figura 35 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-4,5TiB ₂ . (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza escura (Região 112). (c) Fase preta (Região 114). (d) Matriz (Região 120)	88
Figura 36 – Microdureza Vickers (HV0,05) das amostras sinterizadas. (a) Matriz austenítica. (b) Fases precipitadas.....	89
Figura 37 – Imagens de indentações Vickers nas fases secundárias: (a-b) 316L-0,4B, 375-799 HV; (c-d) 316L-0,4B-0,5Ti, 375-1215 HV; (e-f) 316L-0,4B-1,0Nb, 455-1188 HV; (g-h) 316L-0,4B-4,5TiB ₂ , 573-2330 HV. Microscopia ótica	90
Figura 38 – Imagens de indentações Vickers nas fases secundárias: (a-b) 316L-0,4B, 375-799 HV; (c-d) 316L-0,4B-0,5Ti, 375-1215 HV; (e-f) 316L-0,4B-1,0Nb, 455-1188 HV; (g-h) 316L-0,4B-4,5TiB ₂ , 573-2330 HV. Microscopia ótica	91
Figura 38 – Curvas OCP vs. tempo das cinco composições	92
Figura 39 – (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das composições estudadas em solução SBF. (b) Exemplo de extrapolação de Tafel para a composição 316L-0,4B-4,5TiB ₂	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das características principais da família de aços inoxidáveis	22
Tabela 2 – Síntese das fontes bibliográficas sobre sinterização de aço AISI 316L com aditivos. T: temperatura; t: tempo; Atm: atmosfera; ρ : densidade; LRT: resistência à tração; AL: alongamento; LE: limite de escoamento; HV: dureza Vickers; ϕ : porosidade.	37
Tabela 3 – Composição química do pó de aço AISI 316L.....	42
Tabela 4 – Características dos pós aditivos: fornecedor, método de obtenção, pureza e tamanho de partícula	43
Tabela 5 – Codificação e composição (% em massa; % m) amostras	43
Tabela 6 – Reagentes utilizados na preparação de 1 L da solução SBF	53
Tabela 7 – Composição química (% m) do pó de aço AISI 316L.....	55
Tabela 8 – Diâmetro médio e decis D_{10} , D_{50} e D_{90} das partículas dos pós	61
Tabela 9 – Dados cristalográficos dos pós de partida.....	66
Tabela 10 – Densidade a verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_R) das composições para as diferentes pressões de compactação.....	67
Tabela 11 – Densidade a verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_r) das amostras compactadas	69
Tabela 12 – Densidade aparente (ρ_A) e densidade relativa (ρ_r) das amostras sinterizadas	70
Tabela 13 – Porosidade experimental das amostras sinterizadas	72
Tabela 14 – Parâmetros morfológicos dos poros obtidos por análise de imagens	74
Tabela 15 – Potencial de circuito aberto (OCP) das composições estudadas em SBF	93
Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização potenciodinâmica em SBF ..	95
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos relativos, normalizados em relação à composição 316L ($i_{corro} = 3,37 \text{ mA/cm}^2$; $R_{po} = 20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$)	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BRATS	Brats Filtros Sinterizados Pós Metálicos Especiais
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRX	Difração de raios X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FRX	Fluorescência de raios X
HC	Hexagonal compacta
ISO	International Organization for Standardization
LAMAT	Laboratório de Materiais
LAMEC	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
LCOR	Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial
LQUI	Laboratório de Química
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MO	Microscopia óptica

MP	Metalurgia do pó
POW COD	Powder Crystallography Open Database
SBF	Simulated Body Fluid (fluido corpóreo simulado)
UCS	Universidade de Caxias do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
E	Módulo de elasticidade ou Módulo de Young	GPa
HB	Dureza Brinell	-
D ₁₀	Diâmetro correspondente ao percentil 10%	μm
D ₅₀	Diâmetro mediano	μm
D ₉₀	Diâmetro correspondente ao percentil 90%	μm
ρ _R	Densidade relativa	%
ρ _T	Densidade teórica	g/cm ³
m _m	Fração mássica da matriz	-
m _r	Fração mássica do reforço/aditivo	-
ρ _m	Densidade teórica da matriz	g/cm ³
ρ _r	Densidade teórica do reforço/aditivo	g/cm ³
Φ	Porosidade percentual	%
ρ _A	Densidade aparente (experimental)	g/cm ³
CI	Índice de circularidade (fator de forma)	-
A	Área do poro	μm ²
P	Perímetro do poro	μm
D _{eq}	Diâmetro equivalente	μm
HV	Dureza Vickers	-
OCP	Potencial de circuito aberto	V

E_{corr}	Potencial de corrosão	mV
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão	mA/cm ²
V_{corr}	Taxa de corrosão	-
β_a	Coefficiente de Tafel anódico	mV
β_c	Coefficiente de Tafel catódico	mV
R_p	Resistência de polarização	$\Omega \cdot \text{cm}^2$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivo geral.....	19
1.1.2	Objetivos específicos	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	21
2.1.1	Características gerais.....	21
2.1.2	O aço inoxidável austenítico AISI 316L	23
2.2	METALURGIA DO PÓ	24
2.2.1	Fundamentos do processo.....	24
2.2.2	Limitações dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados.....	31
2.3	ADITIVOS PARA AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS... 32	
2.4	CORROSÃO	33
2.4.1	Corrosão por pite.....	34
2.4.2	Corrosão intergranular	34
2.4.3	Biocorrosão em implantes de AISI 316L.....	35
2.5	SÍNTESE DA LITERATURA E IDENTIFICAÇÃO DA LACUNA	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	MATERIAIS PARTICULADOS E COMPOSIÇÕES	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	44
3.3	COMPRESIBILIDADE E DENSIDADE A VERDE	45
3.4	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS POR MP CONVENCIONAL	46
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	48
3.5.1	Densidade aparente e densidade relativa	48
3.5.2	Porosidade.....	48
3.5.3	Microestrutura.....	50
3.5.4	Microdureza.....	51
3.5.5	Resistência à corrosão.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	55
4.1.1	Composição química.....	55
4.1.2	Morfologia das partículas.....	57
4.1.3	Distribuição de tamanho de partícula.....	61
4.1.4	Difração de raios X	64

4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMPACTADAS.....	66
4.2.1	Compressibilidade	66
4.2.2	Densidade a verde	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	69
4.3.1	Densidade aparente	69
4.3.2	Porosidade	71
4.3.3	Microestrutura	75
4.3.4	Microdureza	88
4.3.5	Resistência à Corrosão	91
5	CONCLUSÃO	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7	REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS DE REFERÊNCIA - DRX DOS PÓS		
106		
APÊNDICE B – CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)		
INDIVIDUAIS DAS CINCO COMPOSIÇÕES ESTUDADAS		116

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos (ASSs) dominam o mercado global de aço inoxidável, representando mais de 59% da receita do setor em 2023 (Grand View Research, 2023), com aplicações que abrangem os setores químico, alimentício, nuclear, naval, automotivo, aeroespacial e biomédico, sendo frequentemente produzidos por metalurgia do pó (Debecka; Hebda, 2019; Oke *et al.*, 2019). No setor biomédico, são utilizados em dispositivos de fixação de fraturas, implantes espinhais e aplicações ortopédicas, desde o início do século XX, devido à sua biocompatibilidade e vantagem econômica (Marin; Lanzutti, 2025).

O aço inoxidável austenítico AISI 316L apresenta ampla aplicação no campo biomédico, sendo empregado na fabricação de diversos dispositivos implantáveis. De modo semelhante a outros biomateriais metálicos amplamente utilizados, como as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), titânio (Ti), níquel-titânio (Ni-Ti) e magnésio (Mg), esse material tem sido aplicado, desde a década de 1970, na produção de próteses ortopédicas e dispositivos de fixação óssea, incluindo placas, parafusos e componentes articulares destinados a regiões como tornozelos, cotovelos, joelhos e quadris (Marin; Lanzutti, 2025; Nouri; Wen, 2021). Caracterizado por elevada resistência à corrosão, ductilidade e biocompatibilidade (Liu *et al.*, 2024; Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023), o 316L apresenta vantagem econômica significativa em relação às ligas de Co-Cr e Ti, com custo de um décimo a um quinto destas últimas, aliado a boas propriedades mecânicas, elevada dureza e facilidade de processamento (Ali *et al.*, 2022; Nouri; Wen, 2021).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, mas são suscetíveis à sensitização. Esse fenômeno consiste em uma perda de resistência à corrosão quando os aços são resfriados lentamente a partir da temperatura de solubilização (1100 °C), comum em processos que são realizados em temperaturas próximas à faixa crítica, como é o caso da soldagem ou resfriamento após sinterização na metalurgia do pó. A precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão provoca a depleção local desse elemento nas regiões adjacentes, com redução de concentração abaixo do limite crítico de aproximadamente 10,5% em massa necessário para a manutenção da camada passiva, o que torna essas regiões suscetíveis à corrosão intergranular (Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023; Nouri; Wen, 2021).

Estratégias como tratamentos térmicos de redissolução de carbonetos de cromo ou adição de elementos estabilizadores têm sido empregadas para contornar a sensitização

(Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023). Nesse contexto, a metalurgia do pó representa uma rota de processamento que permite a incorporação controlada de aditivos com funções complementares (Rodrigues, 2024; Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016): (i) boro, como ativador de sinterização em fase líquida devido à reação eutética, a qual reduz a temperatura solidus, promove densificação e formação de boretos duros (Peruzzo *et al.*, 2019; Serafini *et al.*, 2019); (ii) titânio e nióbio, como elementos estabilizadores, previnem a sensitização e a corrosão intergranular, pois formam carbonetos (TiC) e carbonitretos (Nb(C,N)) que precipitam na matriz em vez de carbonetos de cromo e evitam a depleção de cromo nos contornos de grão (Ali *et al.*, 2022; Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023; Terada *et al.*, 2006); e (iii) diboreto de titânio (TiB₂), como reforço cerâmico, melhora as propriedades mecânicas e tribológicas (Liu *et al.*, 2024; Sulima *et al.*, 2023).

Entretanto, embora estudos anteriores tenham investigado combinações de boro com titânio ou nióbio elementares (Ali *et al.*, 2022; Hastuty *et al.*, 2023) e de boro com diboreto de titânio (Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska, 2015), essas pesquisas empregaram teores de aditivos, parâmetros de sinterização ou condições de ensaio de corrosão distintos dos adotados no presente trabalho. Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska (2015) utilizaram rotas de processamento mais complexas, como sinterização sob alta pressão e alta temperatura (HP-HT), enquanto Hastuty *et al.* (2023), embora tenham avaliado corrosão em solução SBF, empregaram condições experimentais diferentes das fisiológicas. Outros estudos investigaram compósitos de aço inoxidável 316L reforçados com TiB₂ por rotas distintas da metalurgia do pó convencional, como sinterização por alta pressão e alta temperatura (Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska, 2015; Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016) e manufatura aditiva por revestimento a laser (Liu *et al.*, 2024). Investigações sobre a formação *in situ* de TiB₂ em sistemas Fe-B-Ti por sinterização convencional também evidenciam que o teor de boretos e as condições de processamento influenciam a microestrutura e as propriedades finais do material (Skaloń *et al.*, 2019). Além disso, não foram identificados trabalhos que utilizaram o sistema 316L + B + TiB₂ por metalurgia do pó convencional. Dessa forma, permanece inexplorada a comparação sistemática do efeito de diferentes aditivos, Ti, Nb e TiB₂, combinados com boro como ativador de sinterização, no aço AISI 316L processado por metalurgia do pó convencional, especialmente quanto à resistência à corrosão em meio fisiológico simulado.

Neste contexto, este trabalho baseia-se na hipótese de que a fabricação por metalurgia do pó de um compósito híbrido de AISI 316L aditivado com B, Ti, Nb e TiB₂ possibilitará reunir múltiplas funcionalizações em um único material para aplicações biomédicas.

Especificamente, busca-se: (i) maior densificação e melhoria das propriedades mecânicas, promovidas pela adição de boro, que atua como ativador de sinterização em fase líquida e favorece a precipitação de segunda fase; (ii) melhoria da resistência à corrosão, devido à adição de Ti e Nb, elementos estabilizadores que controlam a corrosão intergranular em aços inoxidáveis; (iii) aumento da resistência mecânica (reforço mecânico), proporcionado pela presença de partículas duras, devido à adição de TiB_2 .

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. Após este capítulo introdutório e a apresentação dos objetivos do trabalho na subseção seguinte, o Capítulo 2 aborda o referencial teórico sobre os aços inoxidáveis austeníticos e os fundamentos da metalurgia do pó, da corrosão e dos aditivos, discutidos no contexto da aplicação e do comportamento desses aços quando processados por metalurgia do pó. O Capítulo 3 descreve os materiais utilizados e os procedimentos experimentais empregados na fabricação dos materiais por metalurgia do pó, bem como as técnicas de caracterização aplicadas aos pós e às amostras compactadas e sinterizadas. O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos, enquanto o Capítulo 5 reúne as conclusões do trabalho e propõe sugestões para estudos futuros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral avaliar a microestrutura e a resistência à corrosão em meio fisiológico simulado do aço inoxidável austenítico AISI 316L, produzido por sinterização convencional, com diferentes combinações de teores de boro (B), diboreto de titânio (TiB_2), titânio (Ti) e nióbio (Nb).

1.1.2 Objetivos específicos

1. Analisar as características dos pós de AISI 316L, B, Ti, Nb e TiB_2 no que se refere à sua composição química, morfologia, distribuição granulométrica e tamanho e fases cristalinas.
2. Analisar o efeito dos aditivos B, Ti, Nb e TiB_2 na densidade e porosidade das diferentes composições do aço 316L sinterizado.

3. Identificar a microestrutura do aço 316L sinterizado, resultante da adição de B como ativador da sinterização, de TiB_2 como reforço mecânico e de Ti e Nb como estabilizadores, e determinar a dureza dos constituintes microestruturais.
4. Avaliar a resistência à corrosão das diferentes composições dos materiais sinterizados em meio fisiológico simulado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção apresenta a fundamentação teórica que embasa o desenvolvimento do trabalho. Inicialmente, são descritas as características dos aços inoxidáveis austeníticos, com ênfase no aço AISI 316L. Em seguida, são abordados os princípios da metalurgia do pó, incluindo as etapas de mistura, compactação e sinterização. Na sequência, são discutidos os aditivos empregados para melhoria das propriedades de aços inoxidáveis sinterizados, como boro, titânio, nióbio e diboreto de titânio. Por fim, são apresentados os mecanismos de corrosão relevantes para aplicações biomédicas e a síntese da literatura com identificação da lacuna científica que motivou este estudo.

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

2.1.1 Características gerais

Os aços inoxidáveis austeníticos têm origem no início do século XX, com o desenvolvimento das ligas Fe-Cr-Ni por Strauß e Maurer, na Alemanha, em 1920 (Padilha; Guedes, 2004). Atualmente, os aços inoxidáveis são especificados pelo *American Iron and Steel Institute* (AISI), *Society of Automotive Engineers* (SAE) e *Unified Numbering System* (UNS) e são classificados de acordo com suas microestruturas em: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex (ferríticos-austeníticos) e endurecidos por precipitação. Segundo o AISI, as séries 200 e 300 correspondem aos aços austeníticos, enquanto a série 400 inclui os ferríticos e martensíticos (Washko; Aggen, 1990).

A Tabela 1 apresenta um resumo das principais propriedades das famílias dos aços inoxidáveis. Observa-se que os aços austeníticos distinguem-se pela estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada), ausência de ferromagnetismo no estado recozido e elevada ductilidade, características que os tornam adequados para aplicações que demandam conformabilidade e resistência à corrosão. Apresentam endurecimento limitado a processos de trabalho a frio, não sendo temperáveis por tratamento térmico convencional.

Tabela 1 – Resumo das características principais da família de aços inoxidáveis

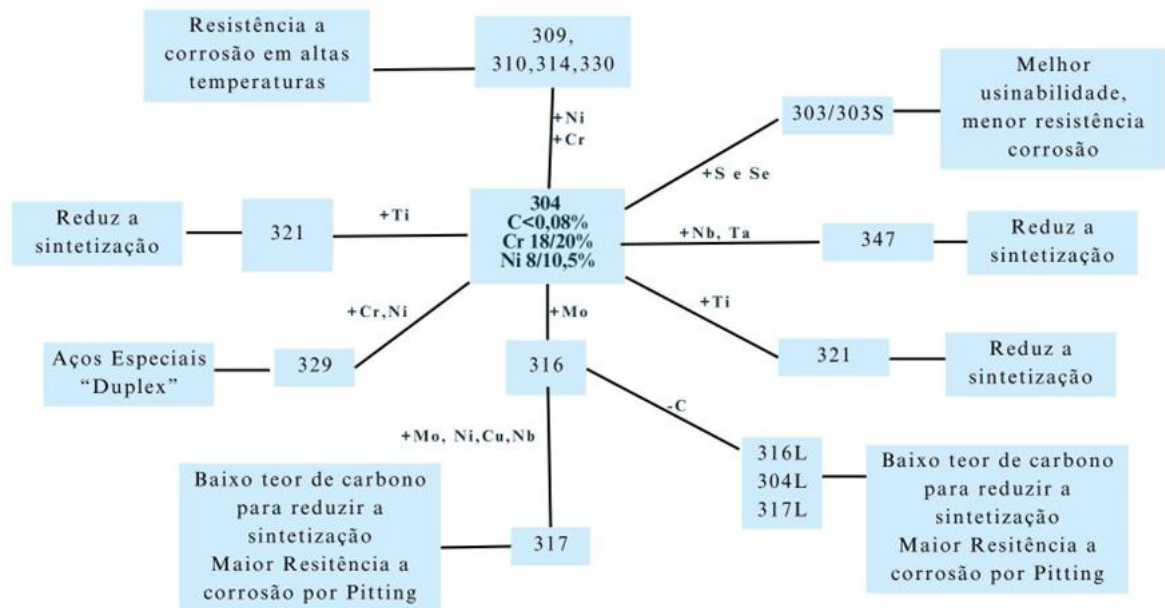
Característica	Família de aços inoxidáveis				
	Austeníticos	Martensíticos	Ferríticos	Duplex	Endurecidos por precipitação
Estrutura	CFC	CCC	CCC	CCC e CFC	CCC e CFC
Composição química (min - máx %)	0,03-0,25 C 16-26 Cr 1-37 Ni	0,15-1,2 C 11,5-18 Cr 0,5-2,5 Ni	0,15-1,2 C 10,5-30 Cr 0,5-2,5 Ni	0,15-1,2 C 10,5-30 Cr 0,5-2,5 Ni	0,05-0,09 C 12,25-18 Cr 3,0-8,5 Ni
Ferromagnético	Não (no estado recozido)	Sim	Sim	Sim	Sim
Endurecimento (processo ou mecanismo)	Muito alto (trabalho a frio)	Médio (tratamento térmico)	Médio	Médio	Médio
Temperável	Não (envelhecimento)	Sim	Não	Não	Sim
Ductilidade	Muito alta	Baixa	Média	Média	
Resistência à corrosão	Alta	Média	Média	Muito alta	Média

Fonte: Adaptado de Washko; Aggen (1990, p. 2006).

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático que ilustra as principais variações do aço inoxidável austenítico AISI 304. A partir do aço 304, com alterações nos teores de elementos como carbono, níquel, cromo, molibdênio, titânio e nióbio resultam em classes com maior resistência à corrosão, melhor desempenho em altas temperaturas, redução da sensitização ou aprimoramento da usinabilidade. O diagrama evidencia também a formação de ligas de baixo carbono (graus “L”), estabilizadas (como 321 e 347) e variantes com resistência superior ao pitting, bem como a relação com famílias especiais, como os aços duplex.

Um aspecto crítico dos aços inoxidáveis austeníticos é o fenômeno de sensitização, que ocorre quando o material é submetido a temperaturas entre 450 e 850 °C. Nessa faixa de temperatura, há precipitação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grão, o que resulta em empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes. Esse empobrecimento compromete a formação da camada passiva protetora (Cr_2O_3), tornando o material susceptível à corrosão intergranular (Ruelas-Santoyo *et al.*, 2024). Uma estratégia para reduzir essa susceptibilidade é diminuir o teor de carbono abaixo de 0,03%, originando os graus de baixo carbono, como os aços AISI 304L e 316L (low-carbon grade), que minimizam a formação de $Cr_{23}C_6$ durante resfriamento lento (Nouri; Wen, 2021).

Figura 1 – Diagrama Esquemático do AISI 316L e suas derivações



Fonte: Adaptado de Padilha; Guedes (2004, p. 15).

2.1.2 O aço inoxidável austenítico AISI 316L

O aço inoxidável austenítico AISI 316L apresenta uma combinação de propriedades químicas, físicas e mecânicas que justificam sua ampla utilização em ambientes agressivos e em processos de fabricação avançados (Lei *et al.*, 2021). Sua composição química distingue-se pela presença de cromo (16-18%), níquel (10-14%) e molibdênio (2-3%), além do baixo teor de carbono ($\leq 0,03\%$), conforme especificado pela norma DIN EN 10088-1, 2014). O cromo é responsável pela formação da camada passiva de Cr_2O_3 , enquanto o molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pite em meios contendo íons cloreto (Cl^-). O níquel estabiliza a fase austenítica ($\gamma\text{-Fe}$, estrutura CFC) à temperatura ambiente, resultando em elevada ductilidade e tenacidade. O baixo teor de carbono, aliado à presença de molibdênio, minimiza a formação de carbonetos de cromo e aumenta a resistência à corrosão em ambientes fisiológicos contendo íons cloreto, comuns nos fluidos corporais (Padilha; Guedes, 2004).

Em termos de propriedades mecânicas, o AISI 316L apresenta módulo de elasticidade em torno de 193 GPa (Kuffner *et al.*, 2021). No estado recozido, o material apresenta valores mínimos especificados de 205 MPa para limite de escoamento, 515 MPa para resistência à tração e 40% para alongamento, com dureza máxima de 217 HB (ASTM A240/A 240M – 01, 2001). Essas características garantem desempenho confiável em aplicações estruturais, embora

a dureza relativamente baixa limite seu uso em situações que exigem elevada resistência ao desgaste (Singh *et al.*, 2019). No campo biomédico, o AISI 316L consolidou-se como um dos materiais metálicos mais utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, dispositivos cirúrgicos e componentes odontológicos devido à sua elevada biocompatibilidade, resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e custo menor comparado às ligas de cobalto-cromo e titânio (Kuffner *et al.*, 2021; Oke *et al.*, 2019). No entanto, há uma limitação relacionada ao elevado módulo de elasticidade do aço (193 GPa) em comparação com o osso cortical (5-30 GPa), o que pode levar ao fenômeno de *stress shielding*, causando instabilidade do implante, falha na união osso-implante, necrose óssea e atraso no processo de cicatrização (Kuffner *et al.*, 2021).

Para mitigar limitações como o fenômeno de *stress shielding*, a Metalurgia do Pó (MP) representa uma rota de processamento atrativa em relação às técnicas tradicionais de fabricação, pois permite o controle da porosidade para reduzir a incompatibilidade de rigidez com o tecido ósseo (Debecka; Hebda, 2019; Festas; Ramos; Davim, 2020). Além disso, técnicas de MP, particularmente quando combinadas com elementos de liga específicos, podem aumentar a densidade e o desempenho mecânico do material. No entanto, a porosidade residual inerente ao processo de MP ainda é um desafio na melhora da resistência à corrosão e propriedades mecânicas (Qin *et al.*, 2023), o que demanda estratégias de melhoria como a adição de elementos ativadores de sinterização e partículas de reforço, conforme discutido nas seções seguintes.

2.2 METALURGIA DO PÓ

2.2.1 Fundamentos do processo

A metalurgia do pó (MP) é um processo metalúrgico para a conformação de metais e produção de peças a partir de pós metálicos (German, 1994; Rodrigues, 2024). O desenvolvimento industrial da MP teve início no século XX, estimulado pela necessidade de processar metais de alto ponto de fusão como tungstênio e molibdênio. A partir de 1920, teve início a produção de metal duro, seguida pela fabricação de metais porosos para filtros e mancais autolubrificantes. A década de 1930 foi marcada pela produção de peças a partir de pós de aço e de bronze, fato que consolidou a MP e a tornou amplamente conhecida e aplicada na indústria moderna (Ramakrishnan, 1983; Rodrigues, 2024; White, 1990).

A MP difere dos métodos convencionais por permitir a produção de peças sólidas a partir de pós metálicos e não metálicos. O processo apresenta vantagens significativas em relação a processos convencionais de fundição e conformação mecânica e, entre elas, destacam-se: (i) produção de peças com geometrias complexas próximas da forma final (*near-net-shape*), o que minimiza operações secundárias de usinagem; (ii) elevado aproveitamento de matéria-prima, superior a 95%, o que reduz desperdício de material; (iii) controle preciso da composição química, o que permite a fabricação de ligas com elementos imiscíveis ou de alto ponto de fusão e (iv) capacidade de produzir componentes com porosidade controlada, característica desejável em aplicações específicas como filtros, mancais autolubrificantes e implantes biomédicos. A MP é um processo cativo, isto é, tecnicamente viável para peças porosas, ímãs, metais refratários e único, ao viabilizar a obtenção de ligas complexas e compósitos com microestruturas excepcionais (Angelo; Subramanian; Ravisankar, 2022; German, 1994; James, 2015; Oke *et al.*, 2019; Rodrigues, 2024).

A matéria-prima da MP constitui na maioria dos processos metalúrgicos convencionais um fator básico, principalmente no que diz respeito à uniformidade e morfologia da partícula. Isso exige o controle e a determinação das características relevantes para o desempenho dos pós, como morfologia, distribuição granulométrica e tamanho de partícula, composição química, densidade, microestrutura, propriedades mecânicas e propriedades tecnológicas (empacotamento, escoabilidade e compressibilidade). Essas características estão interligadas ao processo de fabricação do pó, que são classificados em três categorias: processos mecânicos (moagem), processos metalúrgicos envolvendo a fusão do metal ou liga (atomização) e processos químicos que incluem precipitação, deposição eletrolítica e reações de decomposição gasosa e de redução (Rodrigues, 2024, p. 25).

A atomização é o processo mais consagrado na produção de pós metálicos, tanto elementais quanto de ligas e se destaca pela sua flexibilidade, versatilidade, produtividade e economia. O processo consiste na desintegração de um filete de metal líquido, gerando gotas em alta temperatura que, ao solidificarem, dão origem às partículas do pó metálico. O metal fundido passa através de um pequeno orifício e, ao sair na forma de filete, é atingido por um jato de água ou gás, permitindo a fabricação de pós de diversos metais puros e ligas metálicas. Esse processo é amplamente utilizado na produção de pó de ferro, além de cobre, bronze, latão, alumínio, aços inoxidáveis e aços para ferramentas, superligas, entre outros. Dependendo do meio utilizado para desintegrar o filete de metal líquido, a atomização pode ser classificada em duas categorias: atomização a água, que utiliza um jato de água, e atomização a gás, que

emprega gases como nitrogênio, hélio ou argônio. O tamanho e morfologia das partículas dos pós atomizados dependem de propriedades do metal, como viscosidade, temperatura de fusão e tensão superficial, além dos parâmetros da atomização, como taxa de resfriamento, pressão, velocidade do jato e do fluxo de metal, entre outros (Rodrigues, 2024, p. 26).

A Figura 2 representa esquematicamente os principais formatos de partículas. Processos de moagem resultam em partículas angulares. Os pós produzidos por atomização a gás são, geralmente, mais finos com morfologia esférica, enquanto os pós atomizados a água são irregulares, sem geometria definida e tamanhos na faixa de 30 a 1000 μm . Formatos bidimensionais (*flake*) surgem da moagem intensa de metais dúcteis. Pós esponjosos são característicos de processos de redução de óxidos. Pós com aspecto dendrítico ou agregado são típicos de eletrodeposição (Rodrigues, 2024, p. 29, 62).

Figura 2 – Ilustração dos possíveis formatos de partículas de pós



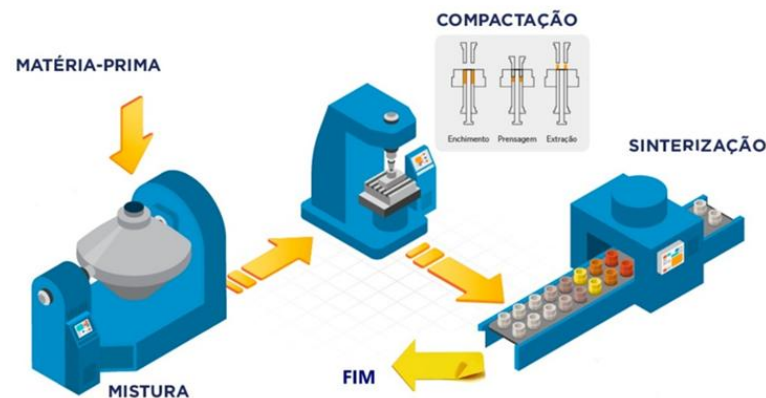
Fonte: Adaptado de German (2005, p. 40).

O processo de MP compreende três etapas principais: mistura, compactação e sinterização (Rodrigues, 2024, p. 9, 21), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3. O termo MP convencional é utilizado para diferenciar o processo de técnicas menos convencionais, como compactação isostática a quente (HIP, do inglês *hot isostatic pressing*),

moldagem de pós por injeção (PIM, *powder injection molding*), sinterização por descarga elétrica (SPS, *spark plasma sintering*), manufatura aditiva (MA), entre outras. Neste trabalho, empregou-se a rota de MP convencional para a fabricação das amostras, com compactação uniaxial das misturas seguida de sinterização, conforme descrito no Item 3.3, p. 45.

A operação de mistura é o ponto de partida e tem a finalidade de garantir a distribuição uniforme das diversas matérias-primas que irão compor o material sinterizado, assegurando a homogeneidade da composição dos pós, sejam eles pós de metais puros, pós pré-ligados, aditivos ou lubrificantes. Os componentes da mistura podem ser de natureza diferente, em termos de tamanho, morfologia e composição química. Uma distribuição uniforme de lubrificantes e aditivos reduz o atrito, o que facilita a compactação e reduz incidência de defeitos na peça. Além disso, a homogeneidade da mistura evita a segregação e flutuações na granulometria e nas concentrações dos componentes (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009, p. 143; Rodrigues, 2024, p. 88).

Figura 3 – Fluxograma do processo de metalurgia do pó



Fonte: Adaptado de BS Powder Metallurgy (2021).

A compactação é a etapa subsequente à mistura dos pós, na qual ocorre a moldagem de uma massa de pós em uma pré-forma por meio da aplicação de uma pressão externa, visando a obtenção de uma densidade desejada (Thummler, 1994, p. 121). Uma pressão externa é aplicada para dar forma ao pó contido em uma matriz, conformando-o e dando forma dimensional, densidade e porosidade controlada. O processo de compactação causa um rearranjo e deformações das partículas, criando ligações intergranulares, com o principal objetivo de consolidar o pó no formato predeterminado, diminuir os efeitos de variação dimensional na sinterização e atingir o nível de porosidade desejada (Oliveira, 2016). Para aços inoxidáveis austeníticos, os valores típicos de compressão estão entre 550 a 830 MPa (Peruzzo *et al.*, 2019).

A sinterização é um tratamento térmico que consiste no aquecimento dos compactados verdes (peças obtidas após a compactação) em temperaturas elevadas, mas sempre abaixo do ponto de fusão do metal principal. Geralmente, trabalha-se entre 70% e 90% da temperatura de fusão do material. Este processo ocorre sob condições rigorosamente controladas de tempo, temperatura e atmosfera. Como resultado, as partículas que constituem o compactado ligam-se entre si e o material adquire as características desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica. A resistência mecânica é obtida devido ao contato das partículas umas com as outras e, com a alta temperatura do processo, promove-se uma ligação metalúrgica entre elas, chamada difusão atômica (German, 1994; Rodrigues, 2024, p. 36).

A sinterização é a etapa que promove a consolidação metalúrgica do compactado e exerce influência determinante na microestrutura final, impactando diretamente as propriedades e o desempenho do material (Rodrigues, 2024, p. 36). O processo pode ocorrer por dois mecanismos: (i) sinterização no estado sólido, na qual o material é transportado sem presença de líquido e a densificação é alcançada pelo aumento da área de contato entre partículas (Silva; Alves Júnior, 1998); (ii) sinterização em fase líquida, onde a temperatura é suficientemente alta para fundir um ou mais componentes. Na fase líquida transiente, o líquido forma-se, redistribui-se entre as partículas e solidifica-se por difusão no sólido. Na fase líquida persistente, o líquido mantém-se presente durante todo o ciclo de sinterização (German, 1994; Rodrigues, 2024, p. 36). Os mecanismos, características e aplicações dessas duas classes de sinterização, particularmente no contexto de sinterização ativada, serão abordados a seguir.

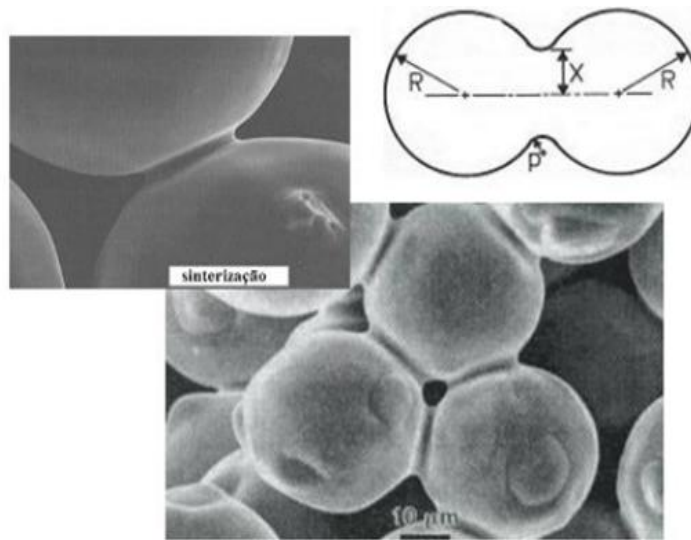
2.2.1.1 Sinterização no estado sólido

Na sinterização por fase sólida, material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos, o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria. Outros mecanismos podem ser encontrados em sistemas particulares (Silva; Alves Júnior, 1998).

A sinterização em estado sólido ocorre em três estágios principais, as quais são responsáveis pela transformação microestrutural e a densificação do material. São eles:

- 1º estágio forma-se a uma ligação entre as partículas, chamada de pescoço, onde ocorre a difusão atômica, aumentando a área de contato e iniciando a densificação (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009, p. 119). Neste estágio ocorre as mudanças na microestrutura, como a redução da porosidade e o crescimento do “pescoço” de ligação entre as partículas, isto ocorre a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do material. A Figura 4 representa este crescimento no pescoço.

Figura 4 – Formação de pescoço entre partículas durante a etapa de sinterização



Fonte: Grupo Setorial Metalurgia do pó (2009, p. 119).

2.2.1.2 Sinterização em fase líquida

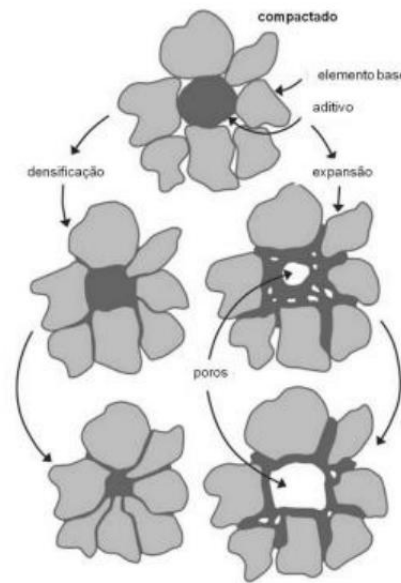
Em diversos casos, a temperatura de sinterização é suficientemente alta para fundir um ou mais componentes do material, caracterizando a chamada sinterização com fase líquida.

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema com baixo ponto de fusão. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos (Silva; Alves Júnior, 1998).

A sinterização com fase líquida é uma técnica de consolidação de pós compactados contendo mais de um componente, ocorrendo a uma temperatura acima da linha sólidos de um deles e com presença de uma fase de metal líquido. A formação de uma fase líquida durante a sinterização é um meio eficaz de acelerar a sinterabilidade de ligas ferrosas. A rápida movimentação atômica faz ser possível usar tempos curtos de sinterização se comparados com o processo sem formação de fase líquida e incrementar a densidade final, uma vez que durante o processo, grãos sólidos coexistem com um líquido molhante. Na metalurgia do pó ferrosa, o processo de sinterização é aplicado na grande maioria das vezes, cerca de 70 % dos casos, com a presença de fase líquida (Thummler, 1994). A sinterização com fase líquida permanente pode ser separada em três partes:

- rearranjo primário: rearranjo das partículas por penetração do líquido no esqueleto sólido devido a forças capilares;
- dissolução e reprecipitação: Acontece a dissolução de átomos em pontos de raio de curvatura convexa e precipitação de átomos do soluto em pontos de raio de curvatura côncavo. Esse fenômeno é controlado pelo processo de difusão dentro da fase líquida. Também ocorre o arredondamento das partículas e o crescimento de grão (rearranjo secundário);
- sinterização no estado sólido: ocorre coalescência de partículas e poros, crescimento de grãos e contatos com um pouco de densificação. O líquido formado durante a sinterização pode ser transiente ou permanente, dependendo da relação de solubilidade e difusividade com a matriz. A solubilidade influencia a interação química e o fluxo de massa, conseqüentemente, define o comportamento de retração ou expansão do sinterizado. Os processos de contração estão associados à baixa solubilidade do líquido no sólido e uma elevada solubilidade do sólido no líquido. Quando a solubilidade do líquido no sólido for alta e a do sólido no líquido for baixa, ocorre a formação de porosidade secundária e, conseqüentemente, expansão da peça em sinterização (German, 1994). No processo com fase líquida permanente, o líquido está presente em todo o ciclo de sinterização, já a fase líquida transiente formada durante a sinterização se dissolve em um sólido, formando uma solução sólida ou gerando uma nova fase. A sinterização com fase líquida transiente pode ser dividida nas seguintes etapas: formação de fase líquida, distribuição intergranular do líquido e consumo do líquido pela formação de uma solução sólida, com a distribuição dos elementos de liga na matriz por difusão em estado sólido (German, 1994). A Figura 5 representa a formação da fase líquida no processo de sinterização.

Figura 5 – Possíveis caminhos de formação da fase líquida



Fonte: Adaptado de German (2005).

2.2.2 Limitações dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados

Os aços inoxidáveis austeníticos sinterizados (PM ASS) apresentam menor resistência mecânica em comparação aos materiais forjados ou fundidos, devido à sua porosidade intrínseca. A porosidade residual, tipicamente entre 5 e 10% em volume, atua como concentrador de tensões e sítio preferencial para iniciação de trincas, comprometendo significativamente as propriedades mecânicas do material.

As aplicações de PM ASS são também limitadas pela relativa baixa dureza e elevada susceptibilidade ao desgaste adesivo, abrasivo e por fadiga, bem como ao desgaste-corrosão (wear-corrosion). A presença de poros interconectados facilita a penetração de meios corrosivos e o acúmulo de íons cloreto, aumentando a susceptibilidade à corrosão localizada por pites, particularmente crítica em aplicações biomédicas onde o material está constantemente exposto a fluidos corpóreos. Desafios adicionais incluem a formação de martensita induzida por deformação a frio, que pode resultar em anisotropia nas propriedades mecânicas e comprometer a resistência à corrosão. Quando elementos ativadores são utilizados inadequadamente, podem ocorrer precipitados grosseiros nos contornos de grão, deteriorando as propriedades mecânicas, ductilidade e resistência à corrosão do material.

Para superar essas limitações e alcançar densidades próximas às teóricas (>95%), diversas estratégias têm sido implementadas, incluindo: (i) modificação superficial do corpo

sinterizado por tratamentos assistidos por plasma; (ii) otimização de parâmetros de processamento (pressão de compactação, condições de sinterização); (iii) modificação das características do pó (tamanho e morfologia das partículas); (iv) adição de elementos específicos (ativadores de sinterização e reforços); e (v) aplicação de técnicas não convencionais de consolidação (SPS, HIP). A escolha da estratégia adequada depende dos requisitos específicos da aplicação, considerando que o aumento da pressão de compactação é frequentemente identificado como o fator de maior impacto nas propriedades finais de amostras PM 316L.

2.3 ADITIVOS PARA AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS

Diversas estratégias podem ser implementadas para superar as limitações dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados. Este trabalho concentra-se na adição de elementos específicos (ativadores ou intensificadores de sinterização e reforços), uma abordagem que permite o controle simultâneo da densificação, microestrutura e propriedades finais do material. A seleção adequada de aditivos e suas combinações possibilita atingir uma boa combinação de propriedades mecânicas, de desgaste e corrosão, essencial para aplicações biomédicas exigentes.

Os compostos a base de boro são amplamente utilizados para fins de lubrificação, como aditivos inibidores de corrosão (principalmente intergranular) e antioxidantes. O alto desempenho como lubrificante ocorre de duas formas distintas

1. o boro interage com o oxigênio e com o nitrogênio dando origem a B_2O_3 e BN, que geram baixo atrito;
2. o boro interage com metais, dando origem a materiais superduros, como boretos metálicos que reduzem o desgaste do material. Além disto, o bom comportamento tribológico se dá devido as suas afinidades específicas de interagir com diferentes materiais em temperaturas e pressões elevadas. Nos sistemas biotribológicos a sua utilização aumentou significativamente devido a biocompatibilidade com as ligas de cobalto e titânio (Shah; Glavatskih; Antzutkin, 2013).

O titânio é um dos biomateriais mais utilizados na fabricação de implantes devido à elevada resistência a corrosão por pites. A adição de titânio, chamado também de elemento estabilizador, possui como objetivo aumentar a resistência à corrosão e à fluência de aços inoxidáveis e resistentes ao calor austeníticos. Este elemento possui como principal efeito

formar carbonetos mais estáveis que os de cromo, evitando a corrosão intergranular causada pelo empobrecimento em cromo nas regiões próximas aos contornos de grão devido à precipitação de $M_{23}C_6$. Quando o Ti é adicionado ao metal base, ele aumenta a temperabilidade e previne a sensitização à corrosão intergranular (Nouri; Wen, 2021).

O diboreto de titânio (TiB_2) é um material utilizado em aplicações muito específicas em diversas áreas da indústria por apresentar bom desempenho em altas temperaturas e em peças que requerem alta resistência à abrasão. É um material cerâmico que se destaca por sua elevada resistência mecânica, estabilidade química e dureza a altas temperaturas (Sulima *et al.*, 2023; Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016).

O nióbio atua como elemento estabilizador em aços inoxidáveis austeníticos por mecanismo análogo ao do titânio, porém com características distintas. Forma carbonetos (NbC) e carbonitreto $Nb(C,N)$ estáveis que inibem a precipitação de $Cr_{23}C_6$ nos contornos de grão, o que previne a sensitização na faixa de 550 a 800 °C e a consequente corrosão intergranular (Bai *et al.*, 2016). Adicionalmente, o nióbio refina o grão austenítico ao aumentar a energia de ativação para o crescimento do grão (Samaei Baghbadorani *et al.*, 2015) e melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Entre outras aplicações, destaca-se como elemento austenitizante e ferritizante, para melhoria da resistência à fluência em aços ferríticos, em aplicações de supracondutividade e para fortalecimento de aços microligados (Nouri; Wen, 2021).

2.4 CORROSÃO

Segundo Gentil (2011), corrosão é a deterioração de um material, normalmente um metal, por uma ação química ou eletroquímica do ambiente o qual está exposto, podendo ou não estar associado a esforços mecânicos, ocorrendo a transferência de elétrons para o meio ambiente. Esta deterioração, na sua grande maioria é prejudicial e indesejada, tornando-o impróprio para a sua aplicação.

Para Jambo e Fofano (2009, p. 195), os tipos de corrosão podem ser classificados de acordo com sua aparência ou forma de ataque. Desta forma, a corrosão pode ocorrer segundo: a sua morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque.

Considerando a localização do ataque corrosivo, destacam-se a corrosão por pite e a corrosão intergranular como as formas mais recorrentes em aços inoxidáveis AISI. Embora os

aços inoxidáveis austeníticos apresentem elevada resistência à corrosão, esses mecanismos podem ocorrer em determinadas condições de serviço, o que compromete o desempenho do material. Seu caráter localizado dificulta a identificação precoce do processo corrosivo (Gentil, 2011).

2.4.1 Corrosão por pite

A corrosão por pite, que é uma das formas mais prejudiciais, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar perfurações e pontos de concentração de tensões, ocasionando a diminuição de resistência mecânica do material e consequente possibilidade de fratura (Gentil, 2011).

Os aços inoxidáveis austeníticos sofrem com a corrosão por pites quando em ambiente rico em cloretos. A corrosão por pite é considerada uma das formas mais preocupantes de corrosão, pois pode levar à perfuração, perda rápida de espessura de material e a consequente falha das estruturas (Jambo; Fofano, 2009). Se caracteriza por ser extremamente localizada e se manifestar como cavidades em uma superfície de metal, requer um tempo prolongado para detecção visual devido ao pequeno tamanho dos buracos em sua formação inicial. Durante a corrosão alguns materiais podem ter áreas localizadas da superfície que atuam como ânodos, enquanto as outras partes de sua superfície atuam como cátodos. Em soluções de alta concentração de cloretos, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado.

2.4.2 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é caracterizada pela presença de carbonetos precipitados nos contornos de grão do material base, que promovem o enfraquecimento das regiões adjacentes aos contornos, fenômeno conhecido como sensitização. Esse fenômeno consiste na precipitação de carbeto rico em cromo ($M_{23}C_6$) nos contornos de grão, enquanto que as regiões adjacentes se tornam empobrecidas no elemento. Uma vez pobre em cromo, há um prejuízo na formação da camada protetora, e o aço sensitizado tem sua resistência à corrosão diminuída, tornando-se susceptível à corrosão intergranular.

A exposição a altas temperaturas não é a única influência no aparecimento de corrosão intergranular, a atmosfera em que o aço está exposto também influencia diretamente no surgimento de corrosão intergranular. Segundo Gentil (2011, p. 132) quando uma liga é

aquecida em atmosferas que contenham hidrocarbonetos ou monóxidos de carbono, pode ocorrer o processo de carbonetação, ocorrendo a precipitação de carbeto ou carbonetos de cromo, titânio ou nióbio. Nesse processo, podem ocorrer o surgimento de trincas ao longo dos contornos de grão do material, ocorrendo a fratura do aço inoxidável.

2.4.3 Biocorrosão em implantes de AISI 316L

A resposta inflamatória e o contato direto com proteínas abundantes após a implantação levam a problemas de corrosão em aços inoxidáveis biomédicos, podendo ocasionar falhas e principalmente a liberação de íons metálicos perigosos nos fluidos corpóreos (Xu *et al.*, 2018).

Em meio fisiológico o AISI 316L apresenta elevada suscetibilidade à corrosão por pite e intergranular (Bayraktaroglu *et al.*, 2012). A presença dos íons cloretos no fluido corpóreo ocasiona a ruptura da camada passiva rica em óxido de cromo, ocorrendo a nucleação e propagação de pites, principalmente em regiões heterogêneas da microestrutura (Xu *et al.*, 2018). Já a corrosão intergranular ocorre principalmente pela segregação de elementos como cromo e molibdênio nos contornos de grão durante processos de fabricação ou tratamentos térmicos inadequados. Essa segregação leva à formação de zonas empobrecidas em cromo adjacentes aos contornos, reduzindo a capacidade local de repassivação e tornando essas regiões mais suscetíveis à penetração de íons cloreto presentes no fluido corporal (Nogueira *et al.*, 2024).

O comportamento frente à corrosão intergranular e por pite do AISI 316L utilizado em implantes está diretamente relacionado ao processamento. Na metalurgia do pó convencional, a presença de porosidade residual e heterogeneidade da microestrutura favorece a penetração de eletrólitos, aumentando a suscetibilidade tanto à corrosão intergranular, pela concentração de tensões e segregação de elementos em contornos de grão, quanto à corrosão por pite, devido ao aprisionamento de cloretos em microporos presentes na estrutura do material. A porosidade é inerente ao processo de fabricação por metalurgia do pó, sendo ela minimizada pela adição de aditivos conforme tratado nas seções anteriores.

Em estudos recentes, a adição de compostos à base de boro melhora a densificação e favorece a bioatividade, reduz a porosidade, porém a viabilidade celular não foi superior à do 316L puro (Bayraktaroglu *et al.*, 2012). Com a adição de nióbio melhorou a resposta biológica e com camada de superfície reduziu a corrosão superficial. Revestimentos de titânio formados *in situ* sobre o 316L reduz a liberação iônica e melhora a resistência a corrosão e à tribocorrosão

em soro fisiológico (Alontseva *et al.*, 2025). Ao adicionar TiB₂ os estudos revelaram elevada resistência ao desgaste (Ding *et al.*, 2015; Sulima; Boczkal, 2018).

2.5 SÍNTESE DA LITERATURA E IDENTIFICAÇÃO DA LACUNA

A Tabela 2 consolida os parâmetros de sinterização e as propriedades reportadas na literatura para o aço inoxidável AISI 316L processado por metalurgia do pó com diferentes aditivos. A compilação abrange técnicas de sinterização convencional, em fase líquida, por SPS e alta pressão, e permite identificar os sistemas investigados e as lacunas existentes.

O efeito do boro como ativador de sinterização no aço 316L foi investigado por diversos autores. Molinari *et al.* (1994) demonstraram que adições de 0,2 a 0,8% de boro promovem a formação de fase líquida durante a sinterização, o que resulta em maior densificação. Uzunsoy (2010) confirmou esse efeito e reportou densidades entre 7,06 e 7,50 g/cm³ para teores de 0,2 a 0,6% de boro, com porosidade entre 4,8 e 11,3%.

As adições de titânio ao 316L foram investigadas por (Han *et al.*, 2023) em amostras processadas por manufatura aditiva, com teores de 0,5 a 2%. Os autores reportaram aumento da dureza de 240 para 315 HV e da resistência à tração de 425 para 637 MPa. Ali *et al.* (2022) estudaram combinações de boro (0,25%) com titânio e nióbio (0,5 a 2% cada) em atmosfera de nitrogênio e obtiveram dureza entre 283 e 387 HV.

O diboreto de titânio (TiB₂) foi investigado como fase de reforço por Sulima *et al.* (2023) e Sulima e Boczkal (2018). Entretanto, esses estudos empregaram sinterização por SPS a 1000 °C por 10 min e alta pressão (5-7 GPa) a 1300 °C, respectivamente. Essas técnicas diferem da metalurgia do pó convencional quanto à temperatura, tempo e pressão de processamento.

Além dos parâmetros de densificação e propriedades mecânicas apresentados na Tabela 2, poucos trabalhos avaliaram a resistência à corrosão de sistemas similares. Menapace *et al.* (2007) avaliaram o sistema 316L + boro por polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5 M e NaCl 3,5%; Bayraktaroglu *et al.* (2012) avaliaram o sistema 316L + NiB via PIM em SBF e NaCl 3,5%; Mendoza *et al.* (2023) avaliaram 316L + Ti por MP convencional em H₂SO₄ com NaCl; e Hastuty *et al.* (2023) avaliaram 316L + B + Nb em fluido corpóreo artificial. Esses estudos empregaram composições, rotas de processamento ou condições de ensaio distintas das adotadas no presente trabalho, o que evidencia a ausência de dados de corrosão em meio fisiológico simulado para os sistemas investigados neste trabalho.

Tabela 2 – Síntese das fontes bibliográficas sobre sinterização de aço AISI 316L com aditivos. T: temperatura; t: tempo; Atm: atmosfera; ρ : densidade; LRT: resistência à tração; AL: alongamento; LE: limite de escoamento; HV: dureza Vickers; φ : porosidade.

(continua)

Fonte	Aditivos				Processo de sinterização				Propriedades relevantes						
	Boro	Ti	TiB ₂	Nb	Processo	T (°C)	t (min)	Atm.	ρ (g/cm ³)	LRT (MPa)	AL (%)	LE (MPa)	HV (kgf/mm ²)	ε (%)	
(Han <i>et al.</i> , 2023)	NA	0,5	NA	NA	Manufatura aditiva	NA	NA	NA	NA	425	61	562	carga 0,05kgf - 242		
		1								451	68	655	240		
		2								637	43	857	315		
(Molinari <i>et al.</i> , 1994)	0,2	NA	NA	NA	Sinterização em fase líquida	1240	30 - 60	H ₂	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
	0,4														
	0,6														
	0,8														
(Ali <i>et al.</i> , 2022)	0,25	0,5			MP Convencional	1200	NA	N ₂	6,385	358	10,41	723	286		
	0,25	1								6,212	347	10,32	766	318	
	0,25	1,5								6,116	331	10,21	802	356	
	0,25	2								6,002	304	10,04	987	366	
	0,25			0,5						6,37	449	17,02	824	283	
	0,25			1						6,24	442	16,24	917	321	
	0,25			1,5						6,16	429	17,57	1102	360	
	0,25			2						6,08	413	14,57	1318	387	

(continuação)

Fonte	Aditivos				Processo de sinterização				Propriedades relevantes					
	Boro	Ti	TiB ₂	Nb	Processo	T (°C)	t (min)	Atm.	ρ (g/cm ³)	LRT (MPa)	AL (%)	LE (MPa)	HV (kgf/mm ²)	ϵ (%)
(Ali <i>et al.</i> , 2022)	0,25	0,5		1,5					6,189	409	14,15	850	380	
	0,25	1		1					6,194	346	10,86	893	376	
	0,25	1,5		0,5					6,086	354	10,21	747	385	
		0,5		1,5					6,192	438	13,45	1380	327	
		1		1					6,196	414	13,81	1408	338	
		1,5		0,5					6,108	416	12,86	1375	350	
(Uzunsoy, 2010)	0,2	NA	NA	NA	Convencional	1280	30 (5°C/m in)	Argônio	7,06	83,5	8,8		113,3 HRB	11,3
	7,41								164,1	15,4		119 HRB	5,9	
	7,5								227,3	2,1		131,1 HRB	4,8	
(Sulima <i>et al.</i> , 2023)	NA	NA	5	NA	SPS	1000	10	Argônio	7,61	83,5	91			0,9
			10						7,39	227,3	92			1,3
(Molinari <i>et al.</i> , 1994)	0,4	NA	NA	NA	fase líquida	1140 - 1200 - 1240		H ₂ (100%) 75%H ₂ / 25N ₂ 50H ₂ / 50N ₂						1200°C - 1% - 1110°C 9%
(Sulima; Boczkal, 2018)			2%		Alta pressão 5-7 GPa	1000 a 1300	60 s						267	
			4%									336		
			6%									370		
			8%									368		

(conclusão)

Fonte	Aditivos				Processo de sinterização				Propriedades relevantes					
	Boro	Ti	TiB ₂	Nb	Processo	T (°C)	t (min)	Atm.	ρ (g/cm ³)	LRT (MPa)	AL (%)	LE (MPa)	HV (kgf/mm ²)	ε (%)
(Kurgan; Varol, 2010)	NA	NA	NA	NA	Convencional	1200 - 1250 - 1300	30min	N ₂						1200°C - 1% - 1110°C 9%
(Kurgan, 2013)	NA	NA	NA	NA	Convencional	1300	30min	N ₂ e Argônio	6,82	290 - 226	5,33 - 7,22		355,2 - 181,8	
(Kurgan, 2014)	NA	NA	NA	NA	Convencional	1200 - 1250 - 1300	30min	N ₂	6,35 - 6,59 - 6,973				245 - 260 - 330	20,12 - 17,11 - 12,29

Fonte: Elaboração própria.

A análise comparativa das referências permite identificar as seguintes lacunas:

1. **Sistema 316L + B + TiB₂ via metalurgia do pó convencional:** os estudos com TiB₂ empregaram técnicas de alta pressão ou SPS, com tempos curtos e condições distintas da sinterização convencional.
2. **Teor de boro superior a 0,25% combinado com Ti ou Nb:** foram investigadas combinações com 0,25% de boro. Teores mais elevados nessas combinações não foram reportados.
3. **Comparação sistemática do efeito de diferentes aditivos:** não foi identificado estudo que compare, nas mesmas condições de processamento, o efeito de Ti, Nb e TiB₂ combinados com boro.
4. **Resistência à corrosão em solução SBF:** embora alguns estudos tenham avaliado a corrosão em sistemas similares, nenhum reportou dados para combinações de boro com TiB₂ processadas por metalurgia do pó convencional em meio fisiológico simulado (SBF)..

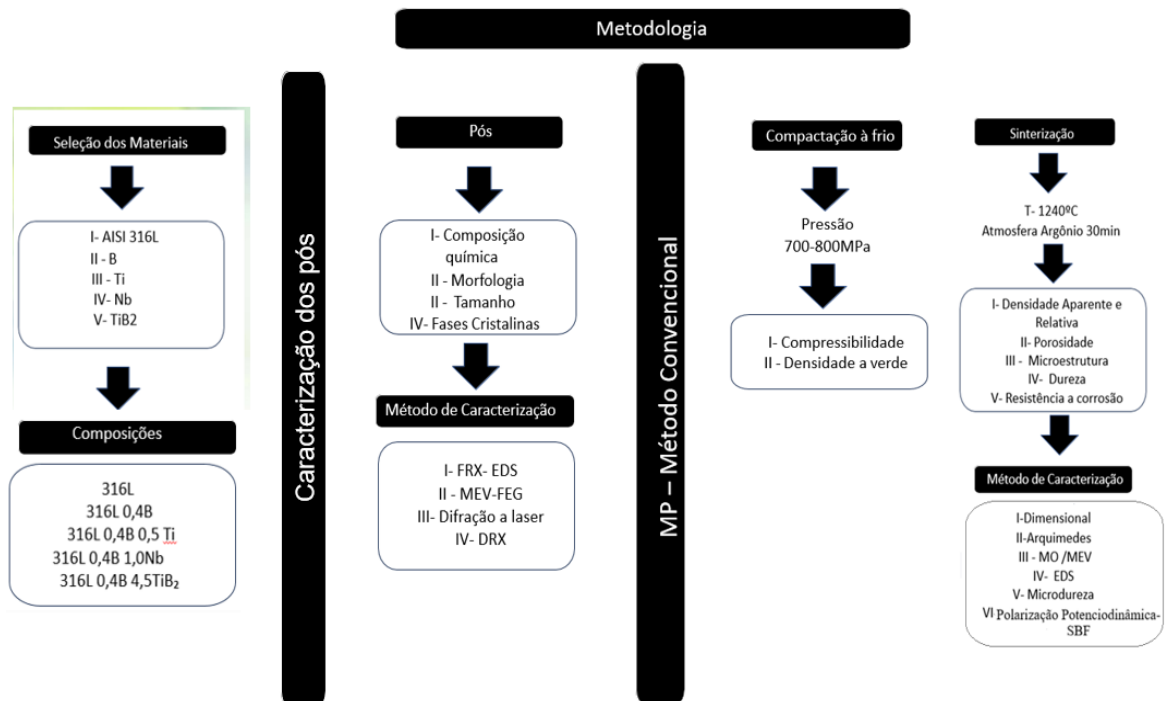
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, descrevem-se as matérias-primas utilizadas e os procedimentos para obtenção das amostras por metalurgia do pó, por meio do método convencional. Também estão descritos todos os ensaios de caracterização, equipamentos e laboratórios utilizados na execução deste trabalho.

Conforme ilustrado na Figura 6, o desenvolvimento experimental deste trabalho foi dividido em quatro etapas principais. A figura inclui também todas as técnicas de análise utilizadas. Essas etapas são:

- (1) Seleção dos materiais e definição das composições (combinações de 316L e aditivos B, Ti, Nb e TiB₂);
- (2) Caracterização dos pós quanto a tamanho, morfologia, composição química, fases cristalinas;
- (3) Compactação dos pós e caracterização dos compactados quanto compressibilidade e densidade a verde;
- (4) Sinterização e caracterização das amostras sinterizadas, quanto a densidade, porosidade, microestrutura, composição química, dureza e resistência à corrosão.

Figura 6 – Diagrama esquemático das etapas experimentais do trabalho



Fonte: Elaboração própria.

3.1 MATERIAIS PARTICULADOS E COMPOSIÇÕES

Neste trabalho, para a confecção das amostras sinterizadas, foram utilizados pós de aço inoxidável austenítico AISI 316L, com tamanho de partícula menor que 100 mesh, fornecidos pela empresa North American Höganäs. A composição química do aço AISI 316L é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do pó de aço AISI 316L

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	O	N
% em massa	0,025	0,81	0,13	16,8	12,8	2,2	0,10	0,21	0,04

Fonte: North American Höganäs

Os aditivos incorporados aos pós de aço 316L foram boro (B), titânio (Ti), nióbio (Nb) e diboreto de titânio (TiB₂). As informações sobre fornecedor método de obtenção, pureza e tamanho de partícula são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características dos pós aditivos: fornecedor, método de obtenção, pureza e tamanho de partícula

Pó	Fornecedor	Método de obtenção	Pureza (%)	Tamanho de partícula (μm)
B	North American Höganäs	Fundição e Moagem	99,7	5-7
Ti	AEM Metals	Atomização a gás	99,8	170,26
Nb	CBMM	Não revelado	99,7	180,0
TiB ₂	North American Höganäs	Sinterização e Moagem	99,7	2,5 – 3,5

Fonte: North American Höganäs; AEM Metals, CBMM

As composições estudadas neste trabalho e suas respectivas codificações são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Codificação e composição (% em massa; % m) amostras

Codificação	B	Ti	Nb	TiB ₂
316L	-	-	-	-
316-0,4B	0,4	-	-	-
316L-0,4B-0,5Ti	0,4	0,5	-	-
316L-0,4B-1,0Nb	0,4	-	1,0	-
316L-0,4B-4,5TiB ₂	0,4	-	-	4,5

Fonte: Elaboração própria.

Os teores dos aditivos (B, Ti, Nb e TiB₂), adicionados ao aço inoxidável 316L foram estabelecidos com base em estudos prévios da literatura, conforme discutido na Seção 2.3, p. 32 e nas informações compiladas na Tabela 2, p. 37. A escolha desses teores considerou seus efeitos na densificação, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço 316L sinterizado.

Boro (0,4% m): O teor de 0,4% em massa de B foi selecionado para promover sinterização em fase líquida, o que maximiza a densificação sem causar distorção dimensional excessiva. Esse teor representa um equilíbrio entre os benefícios da fase líquida e a manutenção da integridade microestrutural sem formação de fases que provoquem a fragilização do material

(Bollina, 2005; Menapace *et al.*, 2007; Molinari *et al.*, 1994; Molinari; Kazior; Straffelini, 1995; Peruzzo, 2018).

Titânio (0,5% m): O teor de 0,5% em massa de Ti foi selecionado com base nos trabalhos de Ali *et al.* (2021, 2022) e Mendoza *et al.* (2023). O Ti atua como elemento estabilizante em aços inoxidáveis, e o teor escolhido, em combinação com 0,4% de B, foi estabelecido considerando o limite de 1,0% acima do qual ocorre formação de fases intermetálicas prejudiciais. O teor de B ligeiramente superior ao reportado na literatura (0,4% contra 0,25%) foi adotado para potencializar o efeito da sinterização em fase líquida.

Nióbio (1,0% m): O teor de 1,0% em massa de Nb foi selecionado com base nos trabalhos de Ali *et al.* (2021, 2022), Benedito *et al.* (2024) e Nouri e Went (2021). Assim como o Ti, o Nb atua como elemento estabilizante em aços inoxidáveis. Esse teor foi estabelecido por representar um equilíbrio entre os efeitos de reforço mecânico e estabilização, o que evita a formação excessiva de fases intermetálicas reportada em concentrações superiores, responsável pela maior suscetibilidade à corrosão e pelo aumento da porosidade.

Diboreto de titânio (4,5% m): O teor de 4,5% em massa de TiB_2 foi estabelecido com base nos estudos de Sulima *et al.* (2023; 2018; 2016). O TiB_2 , devido à sua elevada dureza (≈ 33 GPa) e alto módulo de elasticidade (≈ 560 GPa), atua como fase de reforço cerâmico. Esse teor representa um ponto intermediário entre os valores de 3% e 5% estudados na literatura, que reportam comportamento frágil acentuado em teores superiores a 6%.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Conforme ilustrado na Figura 6, p. 42, os pós de aço inoxidável AISI 316L e dos aditivos (B, Ti, Nb e TiB_2) foram caracterizados quanto à composição química, morfologia das partículas, distribuição de tamanho de partícula e fases cristalinas. A seguir, são descritos os procedimentos e equipamentos utilizados em cada técnica de caracterização.

A composição química do pó de aço inoxidável AISI 316L foi determinada por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), em equipamento modelo Shimadzu EDX-7000, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento (LEEST) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

A composição química dos pós de B, Ti, Nb e TiB_2 foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector modelo X-Max50, marca

Oxford, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, localizado no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS.

A morfologia das partículas dos pós foi avaliada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), no microscópio modelo MIRA3, marca Tescan, disponível no LCMIC/UCS.

A distribuição do tamanho de partícula (DTP) dos pós foi determinada por difração a laser, utilizando um analisador de partículas modelo Camsizer P4, marca Retsch, disponível no Laboratório de Materiais (LAMAT) da UCS.

As fases cristalinas presentes nos pós de aço AISI 316L, B, Ti, Nb e TiB₂ foram identificadas por difração de raios X (DRX), com o objetivo de identificar as fases cristalinas e verificar a ausência de fases indesejadas nos pós de partida. Nessa análise, foi utilizado o difratômetro XRD-6000 da marca Shimadzu, localizado no LCMIC/UCS. Os parâmetros da análise foram: radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura 2θ de 10° a 100°, passo de 0,05° e tempo de integração de 5 s. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o software QualX (Altomare *et al.*, 2008), utilizando as fichas cristalográficas do banco de dados POW_COD (*Crystallography Open Database*), que fornecem os parâmetros cristalográficos de referência para comparação com os difratogramas experimentais.

3.3 COMPRESIBILIDADE E DENSIDADE A VERDE

A compressibilidade dos pós foi determinada por meio da análise da curva de densidade a verde em função da pressão de compactação aplicada, o que permitiu avaliar o comportamento de cada composição e identificar a faixa de pressão que proporcionou a máxima densificação. O ensaio de compressibilidade foi conduzido com matriz cilíndrica de 11,3 mm de diâmetro previamente lubrificada com estearato de zinco. As pressões de compactação aplicadas variaram de 100 a 800 MPa, em intervalos de 100 MPa.

A densidade a verde foi calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra como compactada. A massa foi medida em uma balança analítica modelo FA2104N, marca Bioprecisa. Para o cálculo do volume, foram medidas a altura e o diâmetro dos compactados com um paquímetro digital (faixa de 0-150 mm, resolução de 0,01 mm) e um micrômetro digital (faixa de 0-25 mm, resolução de 0,001 mm), ambos da marca Mitutoyo.

Os valores reportados para as amostras destinadas à sinterização, compactadas a 700 MPa e 800 MPa, correspondem à média aritmética de cinco medições acompanhada do desvio padrão. A compressibilidade e a densidade a verde foram determinadas na empresa BRATS (BRATS Indústria e Comercio de Produtos Metalicos Especiais Ltda, Cajamar, São Paulo, SP).

3.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS POR MP CONVENCIONAL

Nesta seção, descreve-se o procedimento de obtenção de amostras por MP convencional, conforme ilustrado na Figura 6, que incluiu as etapas de mistura, compactação e sinterização. Essas etapas foram realizadas na empresa BRATS e são descritas a seguir.

As misturas de pós de aço inoxidável com B, Ti, Nb e TiB₂, correspondentes às composições especificadas na Tabela 5, foram preparadas utilizando um misturador tipo V. Na etapa de compactação dos pós, foi utilizada uma matriz cilíndrica e dois punções (superior e inferior), conforme mostrado na Figura 7. Inicialmente, as paredes internas da matriz de compactação foram lubrificadas com estearato de zinco sólido para facilitar o deslizamento dos punções em relação à matriz e à mistura de pós. Posteriormente, cada mistura de pós foi pesada em balança analítica (modelo FA2104N, marca Bioprecisa), alimentada na matriz e conformada a frio, por compactação uniaxial em prensa hidráulica. Para as amostras destinadas à caracterização, microestrutural e mecânica, foi utilizado inserto de 11,3 mm de diâmetro e pressão de compactação de 800 MPa, o que resultou em amostras cilíndricas com aproximadamente 11,3 mm de diâmetro e 6,1 mm de altura. Para as amostras destinadas aos ensaios de corrosão, foi utilizado inserto de 24,5 mm de diâmetro e pressão de 700 MPa, o que resultou em discos de Ø24,5×5,1 mm de espessura. A diferença nas pressões aplicadas teve como objetivo preservar a integridade do equipamento, dentro da faixa de pressão que resultou em máxima densidade a verde nos ensaios de compressibilidade.

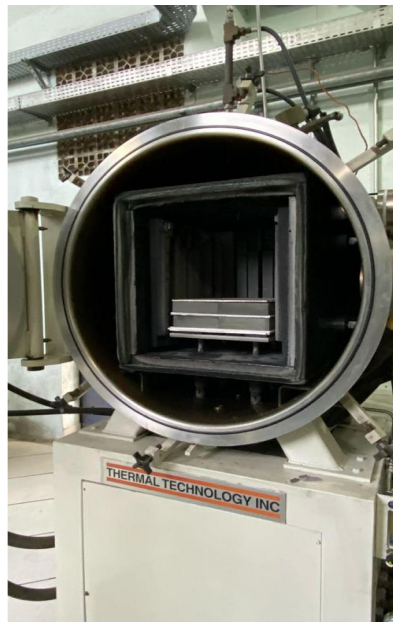
Figura 7 – Ferramental de compactação



Fonte: Acervo BRATS (2025).

As amostras foram sinterizadas em forno tubular (Figura 8), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até temperatura de 1240 °C, com patamar de 30 min, em atmosfera de argônio (5 NL/min, em que NL corresponde a *Normal Liter*, litro medido em condições normais de temperatura e pressão), seguido de resfriamento ao forno. A temperatura de 1240 °C foi selecionada por ser amplamente empregada na sinterização do aço inoxidável 316L contendo boro, visto que promove sinterização em fase líquida e elevada densificação (Bollina, 2005; Molinari *et al.*, 1994; Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska, 2015).

Figura 8 – Forno utilizado na sinterização das amostras



Fonte: Acervo BRATS (2025).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A caracterização das amostras sinterizadas incluiu a determinação da densidade aparente (ρ_A) e relativa (ρ_R), bem como a análise da porosidade, microestrutura, dureza e resistência à corrosão. Os procedimentos empregados em cada tipo de ensaio são descritos nas subseções seguintes.

3.5.1 Densidade aparente e densidade relativa

A densidade aparente (ρ_A) das amostras sinterizadas foi determinada pela empresa BRATS utilizando o procedimento descrito no Item 3.3. A densidade relativa (ρ_R) foi obtida pela razão entre a densidade aparente e a densidade teórica (ρ_T). A densidade teórica das composições foi calculada utilizando a regra linear inversa das misturas, que considera os valores teóricos de densidade de cada componente e suas respectivas frações mássicas, conforme apresentado na Equação (1). Este modelo pressupõe a ausência de solubilidade ou de reações entre as fases durante a sinterização (Chawla, 1998, p. 306). Os valores teóricos de densidade do AISI 316L, B, Ti, Nb e TiB₂ foram extraídos da literatura e são 7,95 g·cm⁻³, 2,34 g·cm⁻³, 4,5 g·cm⁻³, 8,57 g·cm⁻³ e 4,38 g·cm⁻³, respectivamente (MatWeb, 2005).

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_r}{\rho_r}} \quad (1)$$

em que:

m_m é a fração mássica da matriz (aço AISI 316);

m_r é a fração mássica do reforço ou aditivo (B, Ti, Nb e TiB₂);

ρ_m é a densidade teórica da matriz (aço AISI 316);

ρ_r é densidade do reforço ou aditivo (B, Ti, Nb e TiB₂).

3.5.2 Porosidade

A porosidade percentual (ε) das amostras sinterizadas foi calculada a partir da densidade aparente (ρ_A) e da densidade teórica (ρ_T), conforme a Equação (2).

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (2)$$

A porosidade das amostras sinterizadas também foi avaliada por análise quantitativa de imagens em microscopia óptica (MO), com o objetivo de determinar parâmetros que não são fornecidos pelo cálculo da Equação (2), relacionados com a morfologia dos poros, conforme descrito a seguir.

As amostras sinterizadas foram preparadas segundo o procedimento padrão de preparação metalográfica, que incluiu seccionamento em cortadeira metalográfica, embutimento em resina acrílica de cura a frio, lixamento progressivo com lixas d'água de carbetto de silício (granulometria de 400, 600, 800 e 1200 mesh) e polimento com pasta abrasiva de diamante de 3 μm .

A análise de porosidade por imagens foi realizada nas superfícies polidas sem ataque químico, uma vez que o ataque pode modificar as características morfológicas originais dos poros (Cipolloni *et al.*, 2014; Khraisat *et al.*, 2018). As imagens foram obtidas em microscópio óptico Zeiss, modelo Axio Lab.A1, com câmera digital integrada, localizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos (LAMEC) da UCS. Para cada amostra, foram capturadas cinco imagens com aumento de 200 \times .

A análise quantitativa das imagens foi realizada utilizando o software ImageJ versão 1.54p, por meio do qual foram determinados os seguintes parâmetros: fração de porosidade, índice de circularidade e diâmetro equivalente dos poros. As imagens coloridas foram convertidas para escala de cinza pelo canal verde, conversão adotada para melhorar o contraste entre a matriz austenítica (mais reflexiva) e poros (mais escuros) em imagens sem ataque químico. Para redução de ruído, aplicou-se filtro mediana com raio de 2 pixels. A segmentação dos poros foi realizada por *threshold* pelo método Otsu, com valor padronizado para todas as imagens de cada composição. Partículas com área inferior a 1 μm^2 foram excluídas para eliminar artefatos (Schneider; Rasband; Eliceiri, 2012).

A fração de porosidade foi determinada pela razão entre a área total ocupada pelos poros e a área total analisada, expressa em percentual. A morfologia dos poros foi caracterizada por meio do índice de circularidade (*CI*), também conhecido como fator de forma (Khraisat *et al.*, 2018; Molinari; Kazior; Straffelini, 1995; Shahabi Kargar; Babakhani; Moayed, 2011), calculado pela Equação (3).

$$CI = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3)$$

em que:

CI é o índice de circularidade (adimensional);

A é a área do poro (μm^2);

P é o perímetro do poro (μm).

O índice de circularidade varia de 0 a 1, em que valores próximos de 1 indicam poros com morfologia circular, enquanto valores próximos de 0 indicam poros irregulares ou alongados.

O tamanho dos poros foi determinado pelo diâmetro equivalente (D_{eq}), que corresponde ao diâmetro de um círculo com área equivalente à do poro, calculado pela Equação (4).

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4)$$

3.5.3 Microestrutura

Para a análise da microestrutura, amostras adicionais foram preparadas seguindo o mesmo procedimento de preparação metalográfica descrito no Item 3.5.2, com subsequente ataque químico e observação por MO e MEV-FEG. O ataque químico das amostras polidas foi realizado por imersão em solução *Waterless Kalling* (5 g CuCl_2 + 100 mL HCl + 100 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), reagente preparado no Laboratório de Química (LQUI) da UCS, conforme procedimento descrito no ASM Handbook (Vander Voort, 1992).

As análises por MO foram realizadas no microscópio do LAMEC/UCS. Para cada amostra, foram obtidas e analisadas cinco micrografias com aumentos de 100×, 200× e 500×, o que permitiu avaliar a distribuição das fases, a morfologia da porosidade e características gerais da microestrutura.

A caracterização microestrutural detalhada foi realizada por MEV-FEG no microscópio do LCMIC/UCS. Esta técnica possibilitou a identificação de fases secundárias, cuja composição química foi analisada por EDS.

3.5.4 Microdureza

Para a medição da microdureza, as superfícies das amostras sinterizadas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostras metalográficas (Item 3.5.2), com ataque químico (Item 3.5.3). A microdureza Vickers foi determinada em microdurômetro modelo HMV Microhardness Tester, marca Shimadzu Scientific Instruments, localizado no LAMEC/UCS. Os ensaios foram realizados conforme a norma ISO 6507-1:2018 (ASTM E 384 – 99, 1999), com carga aplicada de 0,49 N ($HV_{0,05}$) e tempo de permanência da carga de 10 s. Para cada amostra, foram realizadas cinco medições distribuídas aleatoriamente na superfície, respeitando distância mínima de $2,5\times$ o tamanho da diagonal da impressão entre indentações e das bordas. Os valores de microdureza apresentados correspondem à média aritmética dessas medições acompanhada do desvio padrão.

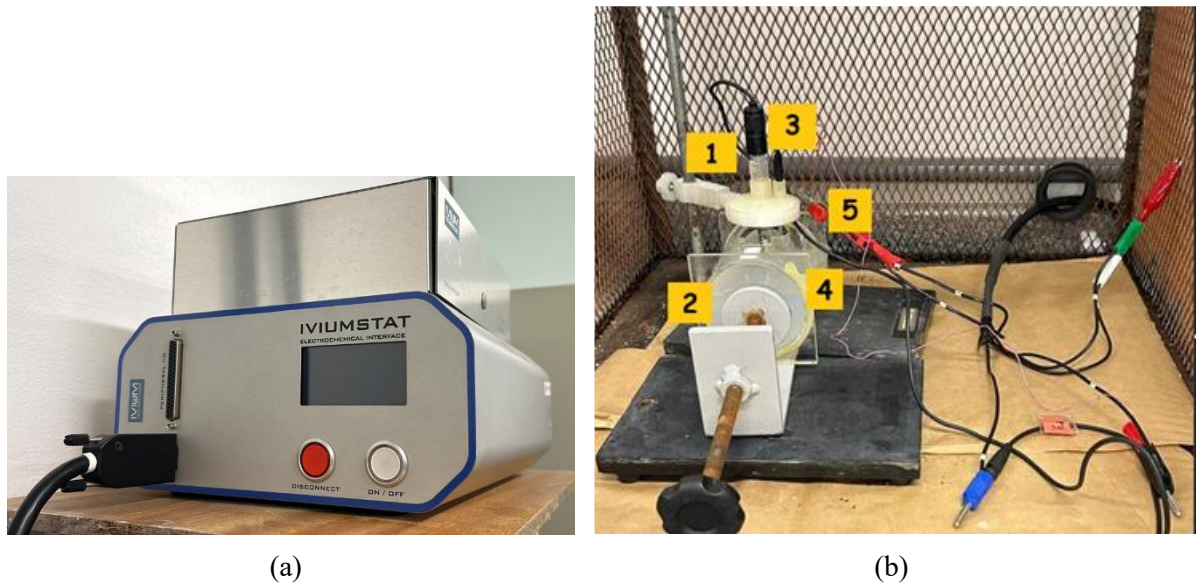
3.5.5 Resistência à corrosão

Para a determinação quantitativa da resistência à corrosão mediante técnicas eletroquímicas, foram utilizados discos sinterizados com 24 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Previamente aos ensaios, as amostras foram submetidas à limpeza em acetona para remoção de resíduos e contaminantes da superfície. Posteriormente, as amostras foram secas com ar quente. A região exposta de cada amostra ao eletrólito foi delimitada a uma área de trabalho em aproximadamente 10 mm².

A resistência à corrosão das amostras sinterizadas foi avaliada pelo método de polarização potenciodinâmica, conforme recomendações da norma (ASTM G5 – 94, 2014). Os ensaios foram realizados em potenciostato modelo Iviumstat do fabricante Ivium Technologies conforme Figura 9(a), localizado no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS.

A técnica padrão de três eletrodos foi empregada para as medições eletroquímicas, conforme configuração apresentada na Figura 9(b). O sistema foi composto por: (i) eletrodo de trabalho (ET) – amostra sinterizada; (ii) eletrodo de referência (ER) – eletrodo saturado de calomelano (ECS) e (iii) contra-eletrodo (CE) – placa de platina.

Figura 9 – (a) Potenciostato utilizado nos ensaios eletroquímicos; (b) Configuração do ensaio de polarização potenciodinâmica. 1- ER (ECS); 2- Célula Eletrolítica; 3- CE (placa de platina); 4- Eletrólito (SBF) e 5- ET (amostra)



Fonte: Elaboração própria.

A célula eletroquímica, com capacidade para 350 mL, foi preenchida com 300mL de solução de fluido corpóreo simulado (SBF – *Simulated Body Fluid*), solução aquosa com concentração iônica semelhante à do plasma sanguíneo humano, mantida sob condições fisiológicas de pH. O SBF foi selecionado como eletrólito por simular o ambiente fisiológico ao qual implantes metálicos são expostos in vivo. Esse eletrólito foi empregado na avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis 316L processados por metalurgia do pó para aplicações biomédicas (Bayraktaroglu *et al.*, 2012). Ensaio em eletrólitos convencionais, como NaCl, não foram realizados neste trabalho; sua aplicação em estudos futuros permitiria comparação direta com a literatura de corrosão de aços inoxidáveis sinterizados. A preparação da solução de SBF foi baseada no protocolo estabelecido por Kokubo e Takadam (2006).

Na Tabela 6 apresentam-se os reagentes e quantidades utilizadas para o preparo de 1 L de solução SBF. Os reagentes foram adicionados sequencialmente sob aquecimento constante a 36,5 °C e agitação magnética. O pH foi ajustado para 7,4 por meio da adição de solução de HCl 1,0 M (item 10 da Tabela 6), conforme necessário.

Após a montagem da célula eletroquímica e fixação das amostras em contato com a solução SBF, registrou-se a variação do potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*) a cada um segundo durante 40 min de imersão, tempo necessário para estabilização da interface eletrodo-eletrólito e obtenção de um valor de potencial de corrosão (E_{corr}) estável. O

monitoramento do OCP permitiu verificar a estabilização das condições superficiais antes do início da varredura potenciodinâmica.

Tabela 6 – Reagentes utilizados na preparação de 1 L da solução SBF

Ordem	Reagente	Fórmula química	Quantidade	Pureza (%)
1	Cloreto de sódio	NaCl	8,035 g	99,5
2	Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	0,355 g	99,5
3	Cloreto de potássio	KCl	0,225 g	99,5
4	Fosfato de potássio dibásico trihidratado	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231 g	99,0
5	Cloreto de magnésio hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311 g	98,0
6	Ácido clorídrico	HCl (1,0M)	39 mL	99,0
7	Cloreto de cálcio	CaCl ₂	0,292 g	95,0
8	Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	0,072 g	99,0
9	Tris(hidroximetil)aminometano	(OHCH ₂) ₃ CNH ₂	6,118 g	99,0
10	Ácido clorídrico ^(a)	HCl (1,0M)	0-5 mL	99,5

Fonte: Adaptado de Kokubo; Takadama (2006).

Nota: ^(a)Reagente produzido no LQUI/UCS.

Após a estabilização, foram realizadas as medidas de polarização potenciodinâmica. A varredura de potencial foi iniciada em -2000 mV em relação ao ECS e finalizada em +1000 mV (vs. ECS), com taxa de varredura de 1,0 mV/s. A taxa adotada foi superior à recomendada pela norma ASTM G59 (0,167 mV/s), porém corresponde a um valor frequentemente utilizado na literatura para aços 316L sinterizados, que permite reduzir o tempo de ensaio sem comprometer a qualidade dos dados (Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016; Viera Zatkalíková; Lenka Markovičová; Daniela Valčuhova, 2022). A faixa de potencial, mais ampla na região catódica, situa-se dentro dos valores reportados na literatura para este tipo de material. Para cada composição estudada, foram realizadas três repetições de ensaio, para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

As curvas de polarização potenciodinâmica (corrente versus potencial) foram obtidas e analisadas para determinação dos parâmetros eletroquímicos. A análise quantitativa foi realizada pelo método de extrapolação de Tafel, que permite determinar: (i) o potencial de corrosão (E_{corr}), potencial no qual a taxa de oxidação se iguala à taxa de redução; (ii) a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), obtida pela extrapolação das regiões lineares de Tafel; (iii) os

coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c) e (iv) a resistência de polarização (R_p), calculada pela equação de Stern-Geary. Os cálculos foram realizados conforme a norma (ASTM G102 – 99, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.1.1 Composição química

O resultado da análise química do pó do aço AISI 136L realizada por FRX é apresentado na Tabela 7, juntamente com os valores disponibilizados pelo fornecedor e os valores nominais da norma (ASTM A 276 – 00a, 2000).

Tabela 7 – Composição química (% m) do pó de aço AISI 316L

Fonte	Elemento (% m)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
FRX	0,030	0,727	2,658	0,524	0,875	17,237	12,947	2,137	balanço
Hoganäs	0,025	0,81	0,13	NE	0,10	16,8	12,8	2,2	balanço
ASTM A276	≤ 0,03	≤ 1	≤ 2	≤ 0,0045	≤ 0,030	16 - 18	10 - 14	2 - 3	balanço

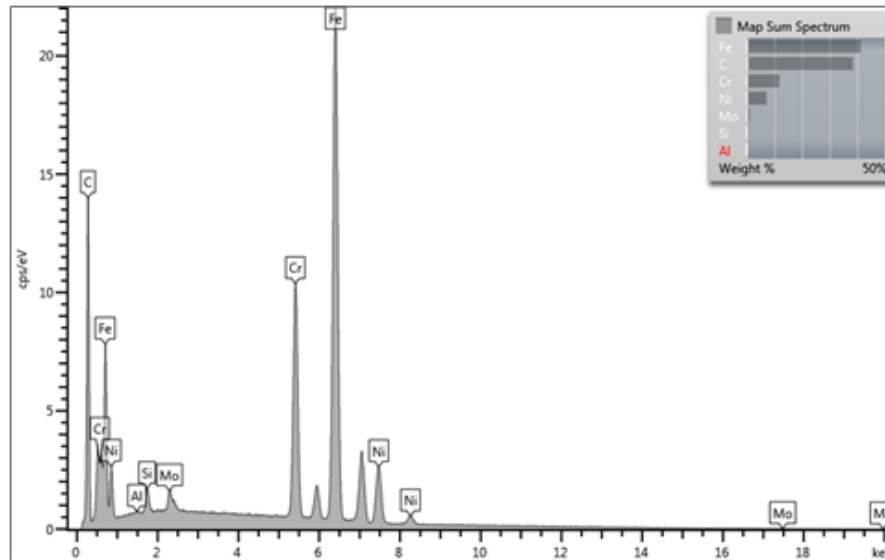
Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados de FRX, da informação do fornecedor do pó (North American Hoganäs) e da norma (ASTM A 276 – 00a, 2000).

Adicionalmente, foi realizada a análise por EDS do pó do aço AISI 316L (Figura 10), a qual confirmou a presença dos elementos de liga Cr, Mo, C e Ni corroborando os resultados obtidos na análise de FRX, bem como as especificações fornecidas pelo próprio fabricante do pó.

Também foi possível constatar uma distribuição uniforme dos elementos Cr, Ni e Mo, que são os principais elementos da liga dos AISI 316L, o restante dos elementos pode ser considerados elementos residuais. O carbono foi observado em grande quantidade na análise de FRX; contudo, pode ser considerado como material de fundo, uma vez que a amostra foi fixada em uma fita de carbono para a análise, tornando irrelevante, para os objetivos desta análise, o teor encontrado acima do limite. Em avaliação comparativa, foi possível observar que os teores de Mn, Cr e S estão em desacordo com os dados fornecidos pelo fabricante. Em comparativo com a ASTM A276 os teores de Mn e S estão em desacordo com o especificado. O manganês ajuda a reduzir os óxidos (elemento desoxidante) e também a neutralizar a presença de sulfeto de ferro (elemento desulfurante). O enxofre é geralmente uma impureza indesejável

no aço, em vez de um elemento de liga. Em quantidades superiores a 0,05%, tende a causar fragilidade a quente e reduzir a soldabilidade. Entretanto, adições de enxofre de 0,10% a 0,30% tendem a melhorar a usinabilidade de um aço (digimeta.com.br, [2025.]).

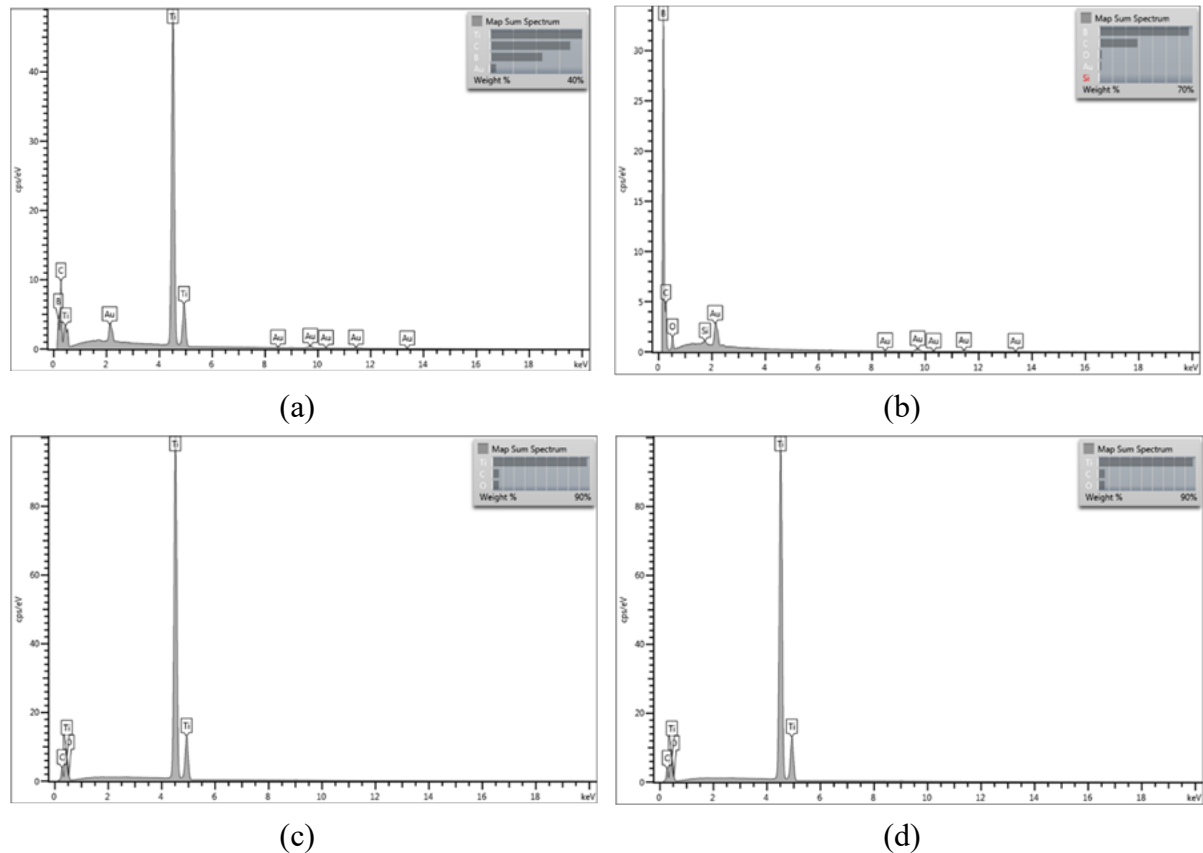
Figura 10 – Composição química elemental AISI 316L



Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por EDS.

Para os demais pós também foi utilizada a técnica de EDS e os gráficos estão representados na Figura 11. Foi possível observar apenas a presença dos principais elementos constituintes dos pós, o que confirma o nível de pureza informado pelos fabricantes. A quantidade significativa de carbono, conforme informado anteriormente, é devido ao substrato utilizado para nas análises.

Figura 11 – Composição química elementar dos pós obtida por EDS. – (a) B, (b) TiB₂, (c) Nb, e (d) Ti

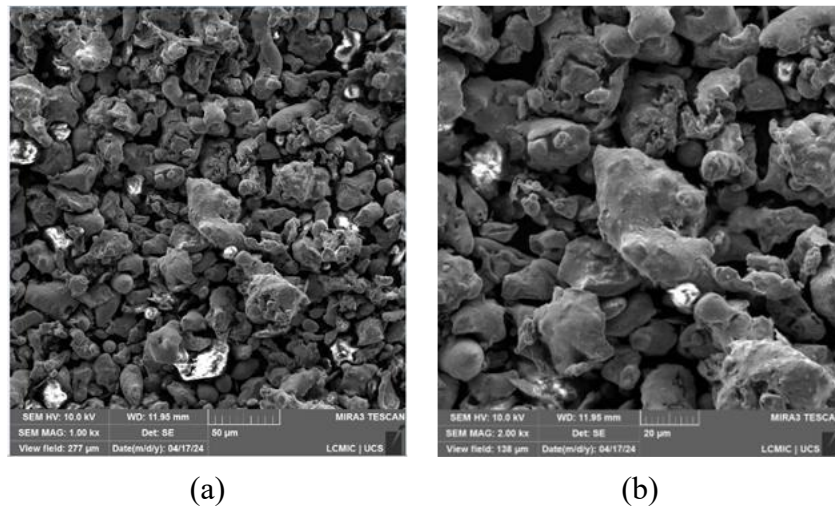


Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por EDS.

4.1.2 Morfologia das partículas

A Figura 12 apresenta as micrografias do pó de aço AISI 316L obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Observa-se que a maioria das partículas apresenta morfologia irregular, característica típica de pós produzidos pelo processo de atomização a água (German, 1994). A morfologia irregular aumenta o atrito entre as partículas durante a compactação, o que favorece a resistência mecânica do compactado antes da sinterização, embora resulte em compressibilidade limitada (Bakan; Heaney; German, 2001). Pós atomizados a água apresentam camadas superficiais de óxidos formadas durante o processo de atomização, que podem consumir parte do boro ativador durante a sinterização e limitar a densificação final em relação a pós atomizados a gás (Bollina, 2005), o que fundamenta a seleção do teor de boro adotado neste trabalho.

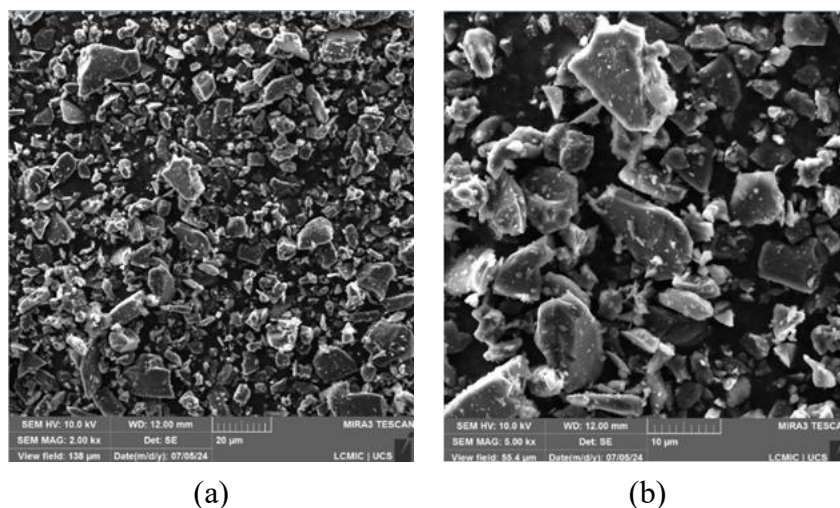
Figura 12 – Micrografias de MEV das partículas do pó de aço AISI 316L



Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por MEV.

As micrografias dos pós de boro estão apresentadas na Figura 13. Observa-se a heterogeneidade no tamanho das partículas, bem como a presença de pequenos aglomerados, que indicam uma granulometria em escala micrométrica. As partículas se encontram aglomeradas devido à sua alta energia de superfície (Feng *et al.*, 2017). Sua morfologia é predominantemente irregular e angular, o que é característico dos pós obtidos por atomização a água, embora essa informação não tenha sido confirmada pelo fabricante.

Figura 13 – Micrografias de MEV das partículas do pó de B

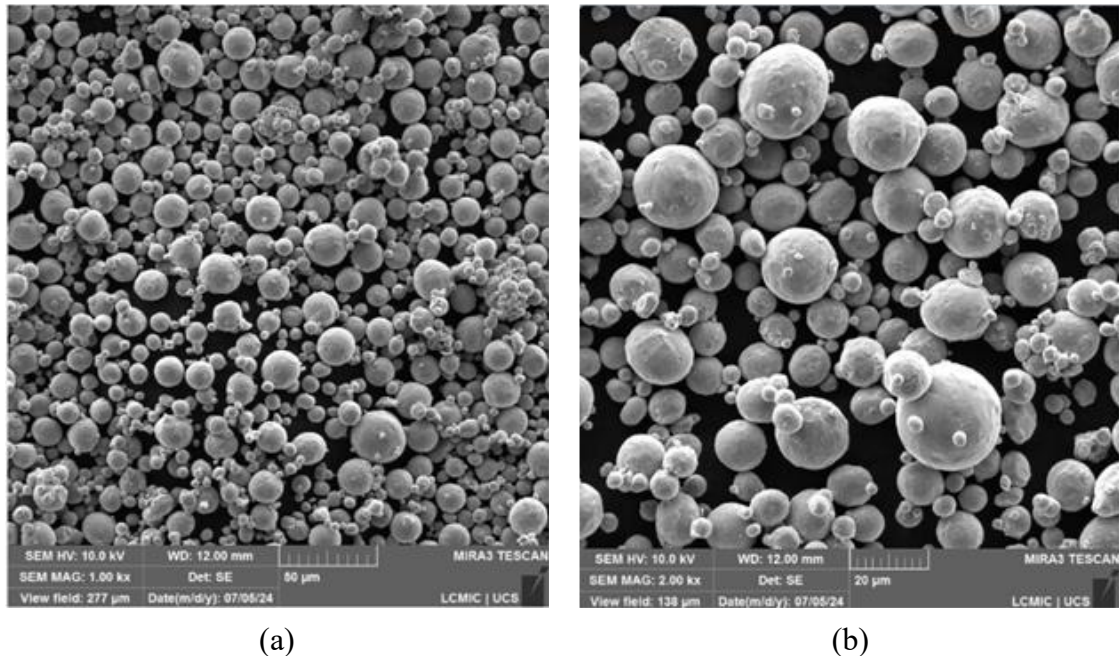


Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por MEV.

As micrografias dos pós de titânio são mostradas na Figura 14. Observa-se na Figura 14(a) partículas com uma morfologia esférica, característica do processo de obtenção por atomização a gás. Já a Figura 14(b) mostra, com maiores detalhes, partículas menores com a

presença de pequenos aglomerados, conforme descrito na literatura (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009).

Figura 14 – Micrografias de MEV das partículas do pó de Ti

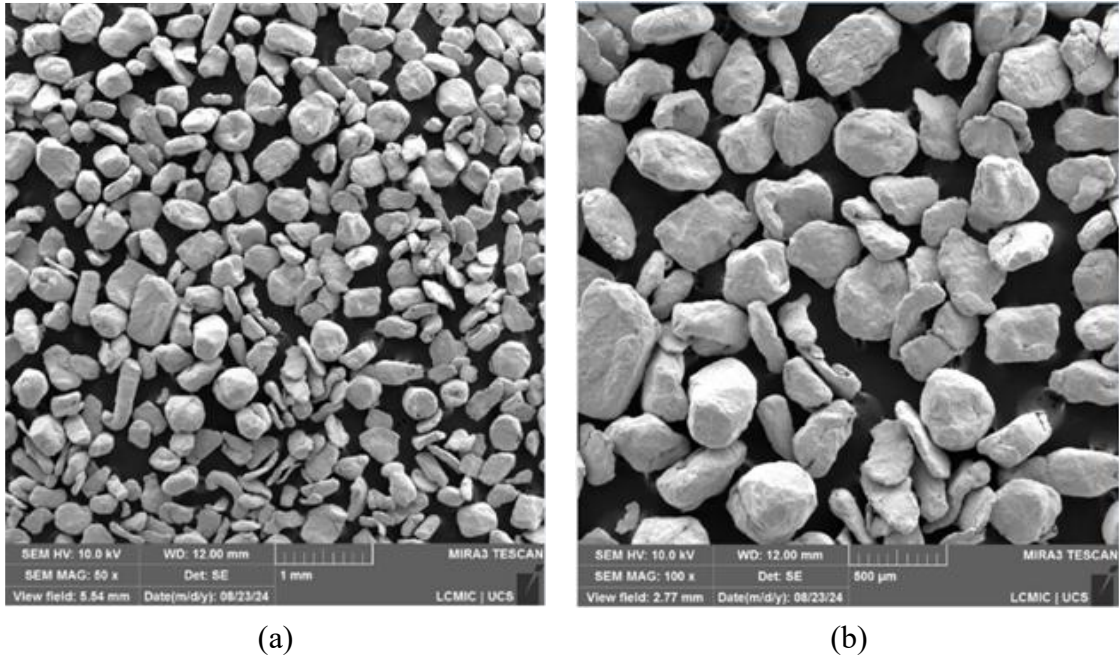


Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por MEV.

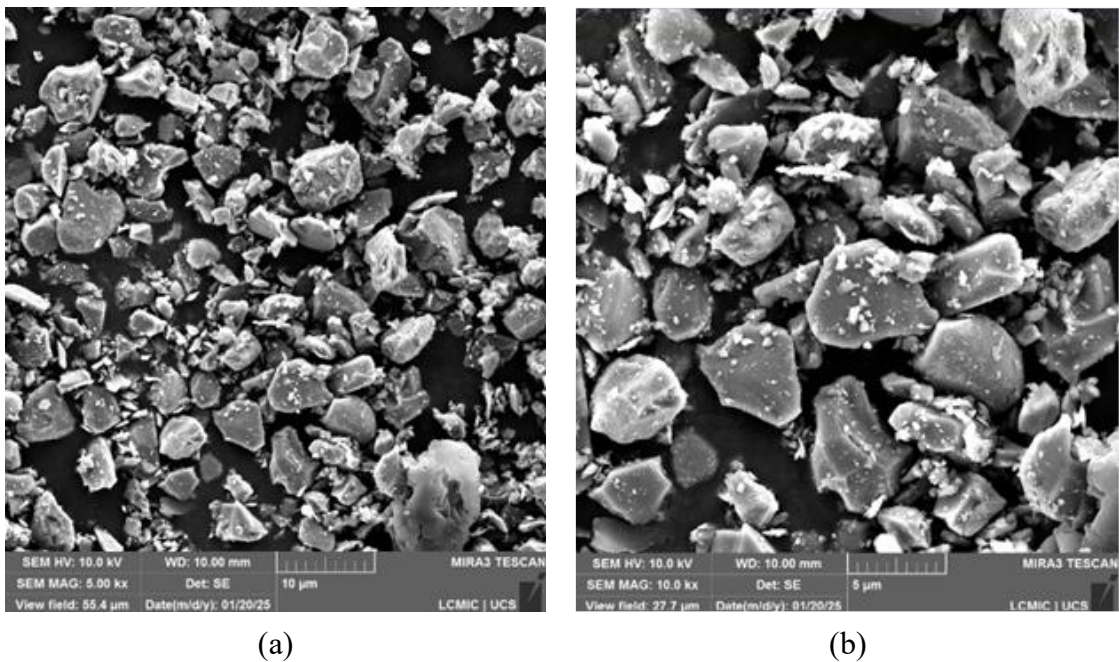
A Figura 15 apresenta as micrografias dos pós de nióbio. Na Figura 15(a), observa-se que as partículas apresentaram morfologia irregular, com forma próximas a blocos, com contornos arredondados e superfície com aspecto rugoso. Essas imagens sugerem que a morfologia das partículas de Nb estão associadas ao processo de fabricação de atomização a água, conforme descrito na literatura (German, 1994; Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009).

As micrografias dos pós de diboreto de titânio são apresentadas na Figura 16. Observa-se que as partículas apresentam morfologia irregular, angular e facetada. Há partículas menores aderidas às maiores que juntamente, com a aparência fraturada sugere que o pó foi obtido por moagem mecânica de alta energia. Esse método é amplamente utilizado para materiais cerâmicos como o TiB_2 , dados seus níveis elevados de dureza e de ponto de fusão, conforme descrito na literatura consultada.

Figura 15 – Micrografias de MEV das partículas do pó de Nb



Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por MEV.

Figura 16 – Micrografias de MEV das partículas do pó de TiB_2 

Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise por MEV.

4.1.3 Distribuição de tamanho de partícula

Para a avaliação da distribuição do tamanho de partícula dos pós de AISI 316L, B, Ti, Nb e TiB₂, foram utilizados os decis de frequência D₁₀, D₅₀ e D₉₀, obtidos a partir da curva de distribuição acumulada do diâmetro das partículas. Esses parâmetros representam os diâmetros abaixo dos quais se encontram, respectivamente, 10%, 50% (diâmetro mediano) e 90% das partículas presentes na amostra. Os valores obtidos do diâmetro médio e dos decis estão apresentados na Tabela 8.

A análise desses valores permite caracterizar a dispersão granulométrica dos pós e compreender a presença de partículas com diferentes tamanhos. Em processos que utilizem a MP, a distribuição de tamanhos de partículas exerce influência direta nas etapas de mistura, compactação e consolidação, uma vez que partículas menores podem ocupar os espaços entre partículas maiores, o que favorece o empacotamento do pó e contribui para o aumento da densidade durante o processamento (German, 1994).

Tabela 8 – Diâmetro médio e decis D₁₀, D₅₀ e D₉₀ das partículas dos pós

Pós	D _{médio} (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
AISI 316L	19,97	13,78	28,84	51,19
Ti	15,90	5,83	13,43	27,17
Nb	180,09	170,10	321,21	522,44
B	14,18	14,05	27,34	39,51
TiB₂	2,51	3,38	13,32	33,94

Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise de difração a laser.

Os resultados de granulometria foram representados em um gráfico duplo, contendo as curvas de frequência simples e as curvas de frequência acumulada em escala de probabilidade, das partículas menores que (CPFT – *cumulative percent finer than*), em função do tamanho de partícula (em μm), conforme mostrado na Figura 17.

A análise granulométrica do pó do aço AISI 316L apresentada na Figura 17(a) indicou um diâmetro médio de partícula de 19,97 μm, com valores dos decis D₁₀, D₅₀ e D₉₀ estimados em aproximadamente 14 μm, 29 μm e 51 μm, respectivamente, o que indica que o pó contém predominantemente partículas com tamanho próximo do valor médio. Observa-se que o tipo de distribuição é monomodal, com um único pico de frequência simples definido, o que indica

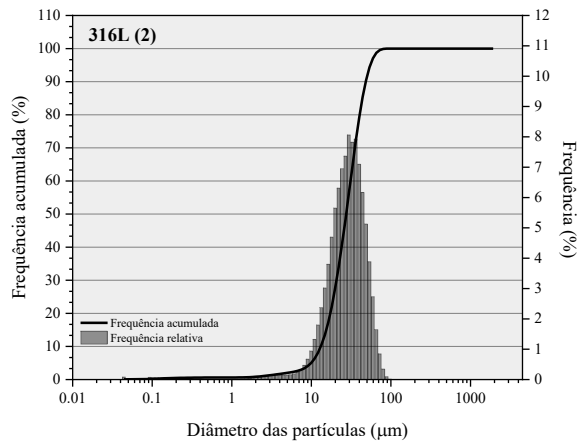
uma homogeneidade no tamanho das partículas, característica que favorecem o processo de empacotamento de partículas e a sinterização homogênea do material. A análise visual do curtose da distribuição aponta para uma curva de frequência simples leptocúrtica, caracterizada por um pico acentuado e caudas relativamente curtas, o que confirma a baixa dispersão de tamanhos em torno da média. Por fim, em relação à assimetria da curva acumulada, observa-se um aspecto ligeiramente assimétrico com inclinação suave para a direita, o que sugere a presença de poucas partículas com diâmetros um pouco maiores que a média.

A análise do pó de Ti, apresentada na Figura 17(b) indicou que as partículas possuem, em média, 15,90 μm de diâmetro. Os valores que representam os tamanhos menores, médios e maiores das partículas (D_{10} , D_{50} e D_{90}) são aproximadamente 5,83 μm , 13,43 μm e 27,17 μm , respectivamente. A distribuição das partículas é monomodal e relativamente estreita. A curva de frequência é leptocúrtica, com uma leve assimetria à direita o que indica a presença das partículas maiores.

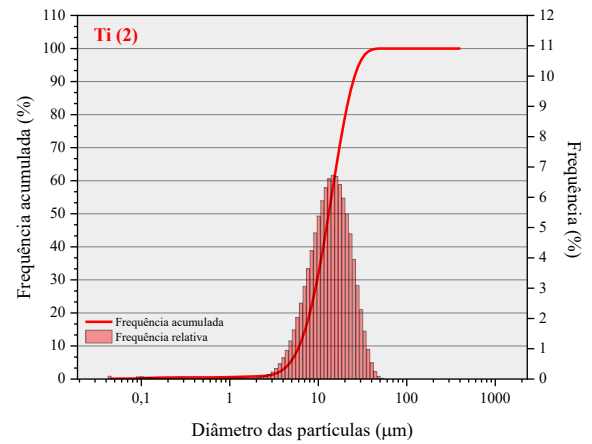
Na análise do pó de Nb (Figura 17(c)), observou-se que as partículas possuem, em média, 180 μm de diâmetro. Os valores que representam os tamanhos menores, médios e maiores das partículas (D_{10} , D_{50} e D_{90}) são aproximadamente 170 μm , 321 μm e 521 μm . As partículas estão distribuídas de forma monomodal, isto é, de forma homogênea e apresentam formato leptocúrtica. A análise do pó de B indicou que as partículas possuem, em média, 14,18 μm de diâmetro (Figura 17(d)). Os valores que representam os tamanhos menores, médios e maiores das partículas (D_{10} , D_{50} e D_{90}) são aproximadamente 14,05 μm , 27,34 μm e 39,51 μm . As partículas estão distribuídas de forma bimodal e apresentam formato mesocúrtica.

A análise do pó de TiB_2 mostrou que as partículas possuem, em média, 2,51 μm de diâmetro (Figura 17(e)). Os valores que representam os tamanhos menores, médios e maiores das partículas (D_{10} , D_{50} e D_{90}) são aproximadamente 3,38 μm , 13,32 μm e 33,94 μm . As partículas estão distribuídas de forma bimodal e apresentam formato mesocúrtica.

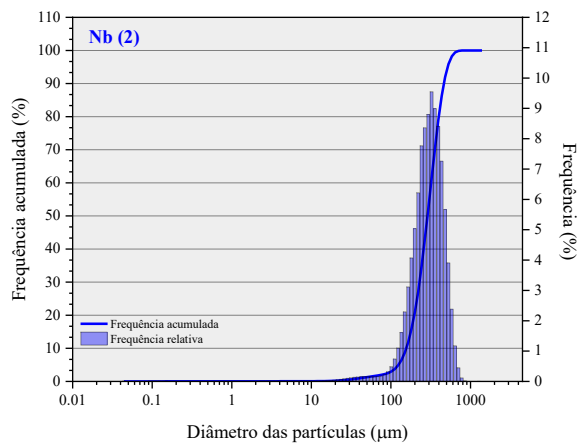
Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas (a) AISI 316L, (b) Ti, (c) Nb, (d) B, (e) TiB₂



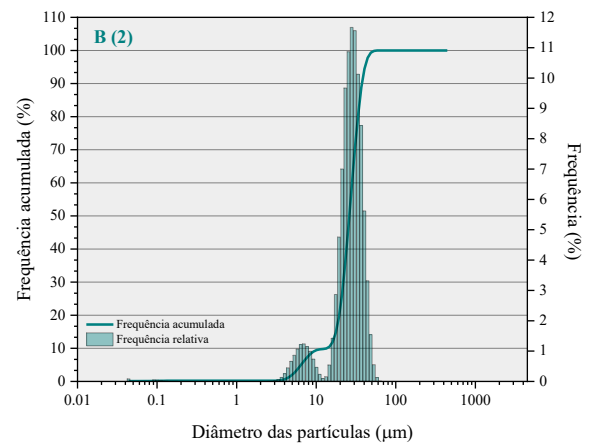
(a)



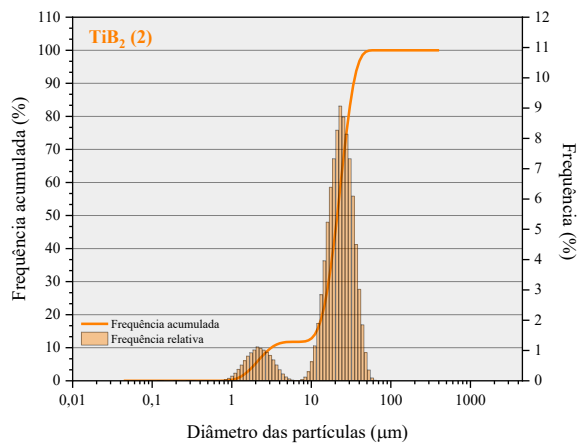
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaboração própria a partir dos resultados da análise de difração a laser.

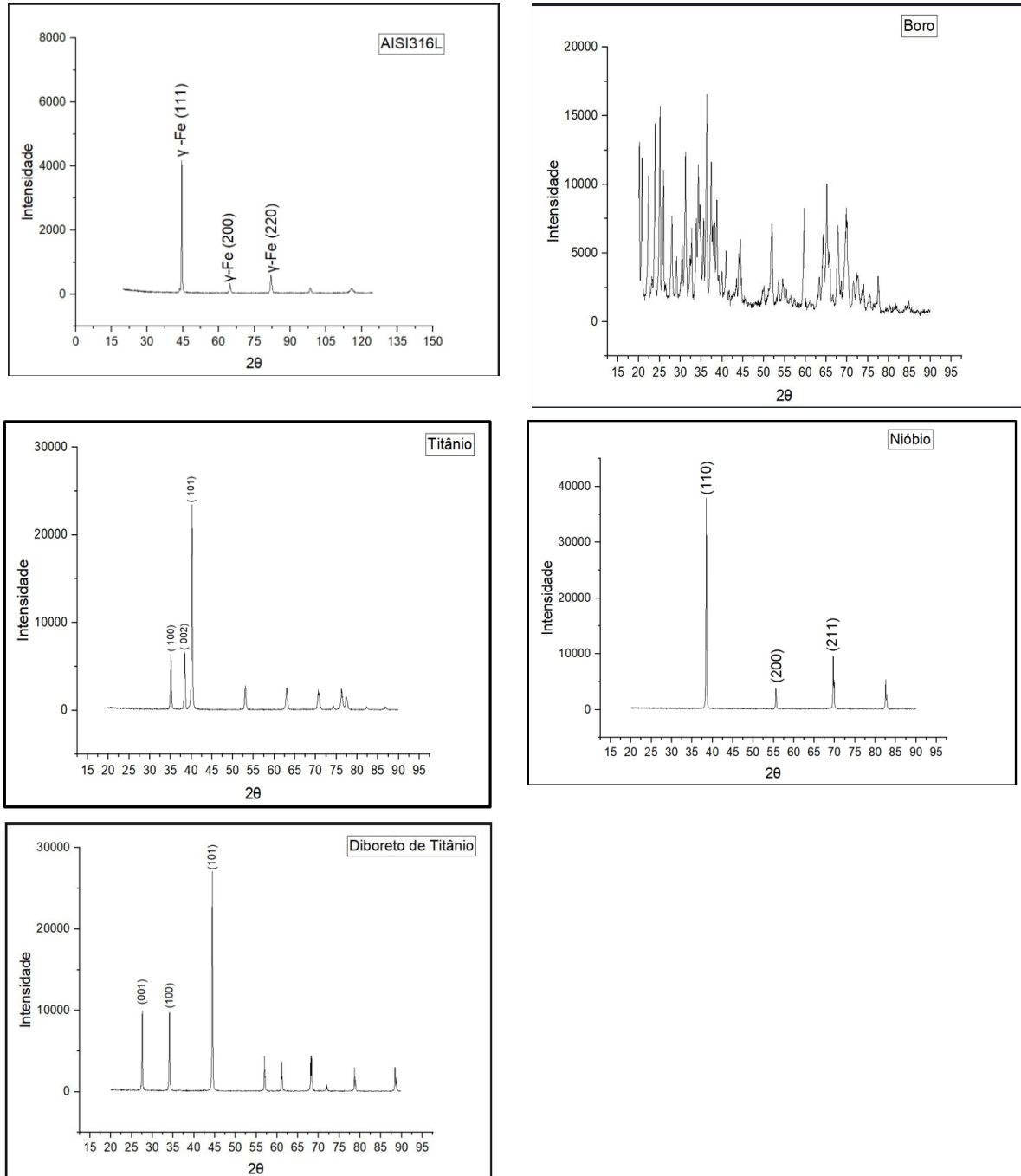
4.1.4 Difração de raios X

A Figura 18 apresenta os difratogramas dos pós utilizados neste trabalho. Os dados cristalográficos, incluindo grupo espacial, parâmetros de rede e fichas de referência, são apresentados na Tabela 9. Os difratogramas experimentais sobrepostos aos padrões de referência de cada fase identificada, bem como os dados cristalográficos completos das fichas utilizadas, são apresentados no Apêndice A. Os cinco materiais exibiram picos intensos e estreitos, indicativos de elevada cristalinidade. A identificação das fases confirmou a presença das estruturas cristalinas esperadas: austenita (γ -Fe) com estrutura cúbica de face centrada para o aço 316L, β -B com estrutura romboédrica para o boro elementar, α -Ti com estrutura hexagonal compacta para o titânio, estrutura cúbica de corpo centrado para o nióbio e estrutura hexagonal tipo AlB_2 para o TiB_2 .

Para o boro e o nióbio, os resultados são consistentes com a literatura de caracterização de pós elementares (Eze *et al.*, 2021; Hiroto; Soga; Kimura, 2020; Slack *et al.*, 1988). O difratograma do boro apresenta múltiplos picos de difração distribuídos principalmente na faixa de 20° a 50° em 2θ , característica da estrutura romboédrica complexa do β -boro (R-3m), que possui elevado número de átomos por cela unitária e, conseqüentemente, numerosas reflexões cristalográficas (Hiroto; Soga; Kimura, 2020; Slack *et al.*, 1988). A identificação dos picos confirma que o pó de boro utilizado neste trabalho é cristalino. Para o titânio e o TiB_2 , embora a literatura apresente predominantemente difratogramas de amostras sinterizadas (Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016; Yan *et al.*, 2012), as propriedades cristalográficas intrínsecas são independentes do estado de processamento (Bolzoni; Yang, 2024).

A ausência de óxidos nos pós de partida indica que esses materiais são adequados para a sinterização, uma vez que filmes de óxido atuam como barreiras ao contato entre partículas e impedem a formação de pescoços, o que resulta em porosidade interconectada (Bakan; Heaney; German, 2001; Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016).

Figura 18 – Difratomogramas dos pós



Fonte: Elaboração própria

Tabela 9 – Dados cristalográficos dos pós de partida

Pó	Fase Identificada	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede	Ficha de Referência
316L	γ -Fe (austenita)	CFC	Fm-3m	$a \approx 3,60 \text{ \AA}$	POW_COD 00-901-4476
B	β -B	Romboédrica	R-3m	$a \approx 10,93 \text{ \AA}$ $c \approx 23,82 \text{ \AA}$	POW_COD 00-201-6171
Ti	α -Ti	HCP	P6 ₃ /mmc	$a \approx 2,95 \text{ \AA}$ $c \approx 4,68 \text{ \AA}$	POW_COD 00-900-8517
Nb	Nb	CCC	Im-3m	$a \approx 3,30 \text{ \AA}$	POW_COD 00-900-8546
TiB ₂	TiB ₂	Hexagonal (tipo AlB ₂)	P6/mmm	$a \approx 3,03 \text{ \AA}$ $c \approx 3,23 \text{ \AA}$	POW_COD 00-200-2799

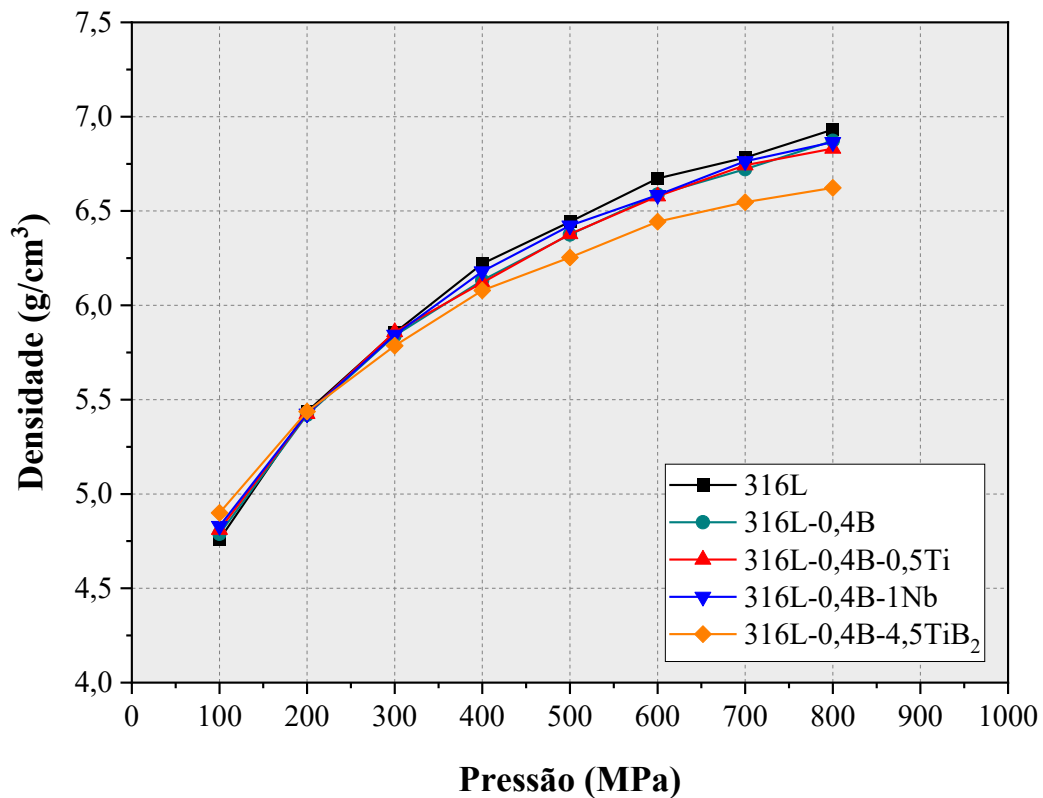
Fonte: Elaboração própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COMPACTADAS

4.2.1 Compressibilidade

A Figura 19 apresenta as curvas de compressibilidade, e a Tabela 10, os valores de densidade a verde e densidade relativa em função da pressão de compactação das cinco composições.

Todas as curvas apresentaram aumento da densidade a verde com a pressão de compactação, com tendência à estabilização em pressões elevadas. As densidades a verde variaram entre 4,76 e 4,90 g/cm³ em 100 MPa até 6,62 e 6,93 g/cm³ em 800 MPa. Até 300 MPa, as curvas apresentaram-se praticamente sobrepostas. A partir de 400-500 MPa, as diferenças entre as composições tornam-se mais evidentes. Em 800 MPa, o 316L sem aditivos atingiu a maior densidade absoluta (6,93 g/cm³), enquanto a composição com TiB₂ apresentou a menor (6,62 g/cm³). As densidades relativas atingiram ~87% da densidade teórica para todas as composições.

Figura 19 – Curva de compressibilidade, pressão de compactação *versus* densidade a verde

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 10 – Densidade a verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_R) das composições para as diferentes pressões de compactação

Pressão (MPa)	316L		316L-0,4B		316L-0,4B-0,5Ti		316L-0,4B-1Nb		316L-0,4B-4,5TiB ₂	
	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)
100	4,76	59,87	4,79	60,85	4,81	61,36	4,83	61,29	4,9	64,47
200	5,44	68,39	5,42	68,86	5,42	69,19	5,43	68,85	5,44	71,53
300	5,86	73,65	5,84	74,19	5,86	74,72	5,84	74,15	5,79	76,13
400	6,22	78,25	6,13	77,92	6,12	78,06	6,18	78,41	6,08	79,99
500	6,44	81,04	6,38	81,01	6,38	81,35	6,42	81,51	6,25	82,28
600	6,67	83,93	6,59	83,69	6,58	83,9	6,58	83,55	6,44	84,79
700	6,78	85,32	6,72	85,4	6,74	86,01	6,76	85,83	6,55	86,14
800	6,93	87,19	6,87	87,32	6,83	87,13	6,86	87,12	6,62	87,14

Nota: Densidade teórica (ρ_T em g/cm³): 7,95 (316L); 7,87 (316L-0,4B); 7,84 (316L-0,4B-0,5Ti); 7,88 (316L-0,4B-1Nb); 7,60 (316L-0,4B-4,5TiB₂).

Fonte: Elaboração própria.

As curvas de compressibilidade apresentaram comportamento típico de pós metálicos, em que a densidade a verde parte da densidade aparente e aumenta assintoticamente em direção a um valor limite inferior à densidade teórica (Rodrigues, 2024, p. 11). A morfologia irregular dos pós de 316L, B, Nb e TiB₂ favorece o intertravamento mecânico das partículas durante a compactação e densificação em pressões elevadas (German, 2005, p. 48). As menores densidades absolutas das composições modificadas refletem a menor densidade teórica das misturas que contêm B (2,34 g/cm³), Ti (4,50 g/cm³) e TiB₂ (4,38 g/cm³), e não uma menor compressibilidade. A similaridade das densidades relativas (~87%) confirma que a compressibilidade das composições é equivalente.

Com base nesses resultados, foi selecionada a pressão de compactação de 800 MPa para as amostras com Ø11,3 mm. Embora pressões superiores a 700 MPa sejam pouco usuais em metalurgia do pó convencional (Rodrigues, 2024, p. 11), a geometria simples das amostras permitiu sua aplicação sem comprometimento do ferramental. Para os discos de maior diâmetro (Ø24,5 mm), a pressão foi limitada a 700 MPa para preservar a integridade do equipamento. Essa pressão também ficou na faixa de estabilização das curvas, com diferença de densidade inferior a 0,15 g/cm³ em relação a 800 MPa.

4.2.2 Densidade a verde

A Tabela 11 apresenta os valores de densidade a verde e densidade relativa das amostras compactadas a 800 MPa (Ø11,3 mm) e 700 MPa (Ø24,5 mm). As amostras compactadas a 800 MPa apresentaram densidades a verde entre 6,63 e 6,92 g/cm³, correspondentes a 87,1-87,2% da densidade teórica. As amostras compactadas a 700 MPa apresentaram valores ligeiramente inferiores, entre 6,59 e 6,91 g/cm³ (86,8-87,0%). A diferença entre as duas pressões foi inferior a 0,1 g/cm³ para todas as composições, o que confirma que ambas se situam na faixa de estabilização das curvas de compressibilidade (Seção 4.2.1).

Os baixos valores de desvio padrão ($\leq 0,02$ g/cm³) indicam boa reprodutibilidade do processo de compactação. A similaridade das densidades relativas (~87%) entre todas as composições confirma que os aditivos não comprometem a compressibilidade do sistema. Os valores de densidade relativa obtidos (~87%) são compatíveis com os reportados na literatura para aços inoxidáveis austeníticos compactados em pressões de 700 MPa, na faixa de 85-86% (Abenojar *et al.*, 2007; Rodriguez *et al.*, 2011; Tojal; Gómez-Acebo; Castro, 2007).

Tabela 11 – Densidade a verde (ρ_v) e densidade relativa (ρ_r) das amostras compactadas

Composição	Ø11,3 mm – 800 MPa		Ø24,5 mm – 700 MPa	
	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_R (%)
316L	6,92 ± 0,02	87,1 ± 0,2	6,91 ± 0,01	86,9 ± 0,2
316L-0,4B	6,86 ± 0,01	87,1 ± 0,1	6,85 ± 0,01	87,0 ± 0,1
316L-0,4B-0,5Ti	6,84 ± 0,01	87,2 ± 0,2	6,81 ± 0,02	86,9 ± 0,3
316L-0,4B-1Nb	6,87 ± 0,01	87,1 ± 0,1	6,84 ± 0,01	86,9 ± 0,1
316L-0,4B-4,5TiB ₂	6,63 ± 0,01	87,2 ± 0,1	6,59 ± 0,02	86,8 ± 0,2

Nota: Valores expressos como média ± desvio padrão (n = 5). Densidade teórica (ρ_T em g/cm³): 7,95 (316L); 7,87 (316L-0,4B); 7,84 (316L-0,4B-0,5Ti); 7,88 (316L-0,4B-1Nb); 7,60 (316L-0,4B-4,5TiB₂).

Fonte: Elaboração própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

4.3.1 Densidade aparente

A Tabela 12 apresenta os valores de densidade aparente e densidade relativa das amostras sinterizadas e compactadas com pressão de 800 MPa (Ø11,3 mm) e a 700 MPa (Ø24,5 mm). Os valores de densidade relativa podem apresentar desvios nas composições com aditivos reativos, uma vez que a regra das misturas não considera as reações químicas que ocorrem durante a sinterização.

As densidades aparentes das amostras sinterizadas e compactadas com pressão de 800 MPa variaram de 6,95 g/cm³ (91,4%) a 7,31 g/cm³ (93,2%). A adição de 0,4% de boro ao 316L elevou a densidade aparente de 7,12 g/cm³ para 7,21 g/cm³, o que confirma o efeito do boro como ativador de sinterização. A adição combinada de boro e titânio (316L-0,4B-0,5Ti) resultou na maior densidade entre todas as composições, com 7,31 g/cm³, o que representa um incremento adicional em relação à composição apenas com boro e indica efeito sinérgico entre esses aditivos. A adição combinada de boro e nióbio (316L-0,4B-1Nb) resultou em densidade de 7,16 g/cm³, valor inferior à composição apenas com boro, o que indica que o nióbio não contribuiu para a densificação. A adição combinada de boro e TiB₂ (316L-0,4B-4,5TiB₂) resultou em densidade aparente de 6,95 g/cm³, valor inferior às demais composições devido à

menor densidade teórica do TiB₂ e ao seu maior teor na composição. No entanto, a densidade relativa de 91,4% foi próxima à da composição apenas com boro (91,6%), o que indica que o reforço cerâmico não prejudicou a densificação promovida pela LPS.

Tabela 12 – Densidade aparente (ρ_A) e densidade relativa (ρ_R) das amostras sinterizadas

Composição	Ø11,3 mm – 800 MPa		Ø24,5 mm – 700 MPa	
	ρ_A (g/cm ³)	ρ_R (%)	ρ_A (g/cm ³)	ρ_R (%)
316L	7,12 ± 0,00	89,6 ± 0,0	7,22 ± 0,02	90,8 ± 0,2
316L-0,4B	7,21 ± 0,02	91,6 ± 0,2	7,15 ± 0,02	90,8 ± 0,2
316L-0,4B-0,5Ti	7,31 ± 0,04	93,2 ± 0,5	7,19 ± 0,04	91,7 ± 0,5
316L-0,4B-1Nb	7,16 ± 0,03	90,9 ± 0,4	6,99 ± 0,08	88,7 ± 1,0
316L-0,4B-4,5TiB ₂	6,95 ± 0,06	91,4 ± 0,8	7,09 ± 0,01	93,3 ± 0,2

Nota: Valores expressos como média ± desvio padrão (n = 5). Densidade teórica (ρ_T em g/cm³): 7,95 (316L); 7,87 (316L-0,4B); 7,84 (316L-0,4B-0,5Ti); 7,88 (316L-0,4B-1Nb); 7,60 (316L-0,4B-4,5TiB₂).

Fonte: Elaboração própria.

As densidades das amostras sinterizadas e compactadas a 700 MPa apresentaram tendências similares em relação ao efeito dos aditivos. A adição de titânio elevou a densidade aparente em relação à composição apenas com boro (7,15 g/cm³ para 7,19 g/cm³), enquanto a adição de nióbio reduziu a densidade (7,15 g/cm³ para 6,99 g/cm³). A composição com TiB₂ também apresentou densidade aparente inferior à composição apenas com boro (7,09 g/cm³ vs. 7,15 g/cm³). As diferenças entre as duas pressões podem estar associadas às distintas condições de compactação (pressão, geometria das amostras, atrito nas paredes da matriz) e ao empacotamento das partículas.

O aumento de densidade com a adição de boro confirma o papel desse elemento como ativador da sinterização em fase líquida (LPS), que favorece a coalescência das partículas e a redução da porosidade (Molinari *et al.*, 1994; Peruzzo *et al.*, 2019; Serafini *et al.*, 2019). A maior densificação da composição com titânio pode ser atribuída ao papel estabilizador desse elemento, que reage com carbono e nitrogênio residuais para formar TiC e TiN, o que evita a precipitação de carbeto de cromo e favorece a eficiência da LPS (Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023; Shahed *et al.*, 2023). A menor densificação da composição com nióbio pode ser atribuída à formação de fases refratárias como NbN e NbB₂, que consomem parte do boro

disponível e reduzem a eficiência da LPS (Ali *et al.*, 2022). O TiB₂ atua primariamente como reforço cerâmico (Liu *et al.*, 2024; Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska, 2015). A presença do boro elementar como ativador de LPS supera o possível efeito inibitório do reforço, o que resulta em densidade relativa similar à composição apenas com boro.

Os valores de densidade aparente obtidos (6,95–7,31 g/cm³) são compatíveis com a literatura para metalurgia do pó convencional. Peruzzo *et al.* (2019) reportaram 7,40 g/cm³ (~93%) e Serafini *et al.* (2019) reportaram 7,37 g/cm³ (~93%) para 316L com 0,6% de boro sinterizado a 1240 °C em argônio. A densidade obtida para 316L-0,4B de 7,21 g/cm³ (~91%) pode ser atribuída ao menor teor de boro (0,4% vs. 0,6%), selecionado para evitar distorção dimensional associada ao excesso de fase líquida (Ali *et al.*, 2022; Bollina, 2005; Peruzzo *et al.*, 2019) reportaram densidades relativas de 94,4% e 93,7% para composições com Ti e Nb, respectivamente, valores próximos aos obtidos para a composição com titânio (93,2%) e superiores aos da composição com nióbio (90,9%).

4.3.2 Porosidade

A Tabela 13 apresenta os valores de porosidade das amostras sinterizadas, calculados a partir da densidade aparente e da densidade teórica (Tabela 12), conforme a Equação (2). Os valores de porosidade são inversamente proporcionais à densidade relativa, conforme esperado pela relação $\varepsilon = 100 - \rho_r$. Nas amostras compactadas a 800 MPa, a menor porosidade foi obtida para a composição 316L-0,4B-0,5Ti (6,8%) e a maior para o 316L (10,4%). Nas amostras compactadas a 700 MPa, a menor porosidade foi obtida para a composição 316L-0,4B-4,5TiB₂, (6,7%), e a maior para a composição 316L-0,4B-1Nb (11,3%).

Os valores de porosidade obtidos situam-se na faixa de 6,7 a 11,3%, compatível com os reportados na literatura para aços inoxidáveis austeníticos sinterizados por MP convencional (Menapace *et al.*, 2007; Peruzzo *et al.*, 2019; Serafini *et al.*, 2019). As diferenças de porosidade entre as amostras compactadas a 800 MPa (Ø11,3 mm) e 700 MPa (Ø24,5 mm) não seguem uma tendência sistemática atribuível exclusivamente à pressão. Ambas as pressões situam-se na faixa de estabilização das curvas de compressibilidade (Seção 4.2.1, p. 66), com diferença de densidade a verde inferior a 0,05 g/cm³. A literatura indica que, nessa faixa, a porosidade final é mais sensível à cinética de sinterização em fase líquida e à geometria das amostras do que à pressão de compactação isoladamente (Bollina, 2005; German; D'Angelo, 1984). As diferenças observadas são, portanto, atribuídas à variabilidade experimental e à geometria

distinta das amostras. A adição de boro reduziu a porosidade em relação ao 316L sem aditivos nas amostras compactadas a 800 MPa (de 10,5% para 8,4%), o que é consistente com o papel do boro como ativador de sinterização em fase líquida. A 700 MPa, a porosidade do 316L-0,4B (9,2%) foi equivalente à do 316L (9,2%), o que reforça a influência da geometria distinta das amostras sobre os resultados.

Tabela 13 – Porosidade experimental das amostras sinterizadas

Composição	Ø11,3 mm – 800 MPa	Ø24,5 mm – 700 MPa
	ε (%)	ε (%)
316L	10,5 ± 0,0	9,2 ± 0,2
316L-0,4B	8,4 ± 0,2	9,2 ± 0,2
316L-0,4B-0,5Ti	6,8 ± 0,5	8,3 ± 0,5
316L-0,4B-1Nb	9,1 ± 0,4	11, 3 ± 1,0
316L-0,4B-4,5TiB ₂	8,6 ± 0,8	6,7 ± 0,2

Fonte: Elaboração própria.

A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou a menor porosidade entre todas as composições compactadas a 700 MPa (6,7 ± 0,2%), valor inferior ao do 316L (9,2%) e ao do 316L-0,4B (9,2%). Esse resultado indica que a presença do TiB₂ não prejudicou a densificação por sinterização em fase líquida ativada pelo boro. O TiB₂ é termodinamicamente estável à temperatura de sinterização utilizada (1240 °C), o que sugere que o boro permaneceu parcialmente disponível para atuar como ativador de fase líquida sem ser integralmente consumido por reações com o reforço cerâmico (Sulima; Jaworska; Karwan-Baczewska, 2015). Essa interpretação é parcialmente corroborada pela análise microestrutural, discutida na Seção 4.3.3.5. A menor porosidade dessa composição é relevante para o desempenho eletroquímico, uma vez que a redução da área superficial ativa exposta ao eletrólito está associada à menor susceptibilidade à corrosão (Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023; Nouri; Wen, 2021).

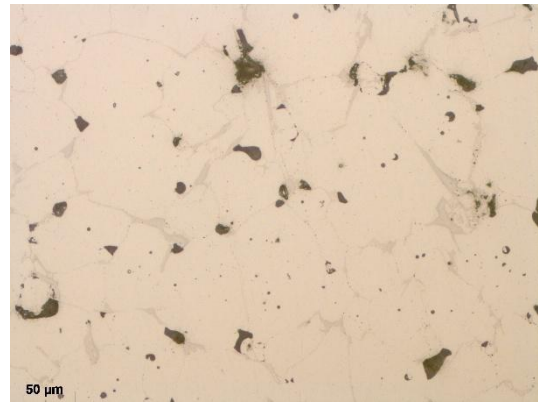
A Figura 20 apresenta imagens de microscopia óptica das amostras sinterizadas, obtidas em superfícies polidas sem ataque químico. Na micrografia do 316L (Figura 20(a)), observou-se elevada quantidade de poros pequenos alguns com morfologia irregular e outros arredondados, distribuídos de forma homogênea pela matriz. Na micrografia do 316L-0,4B

(Figura 20(b)), os poros apresentaram-se em menor quantidade, maiores, também irregulares e outros arredondados. Os contornos de grão mostraram-se delineados por fases de coloração cinza-clara, mesmo sem ataque químico, o que indicou a presença de boretos nos contornos.

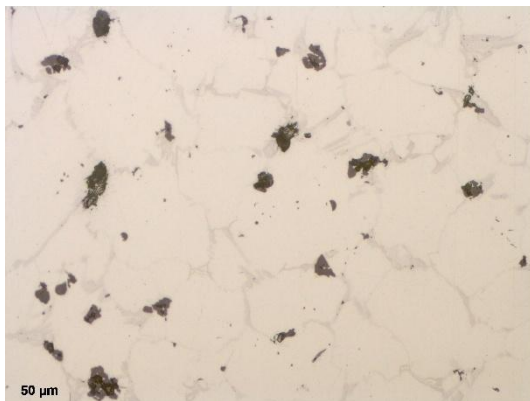
Figura 20 – Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras sinterizadas. (a) 316L. (b) 316L-0,4B. (c) 316L-0,4B-0,5Ti. (d) 316L-0,4B-1Nb. (e) 316L-0,4B-4,5TiB₂. Superfícies polidas sem ataque, 200×



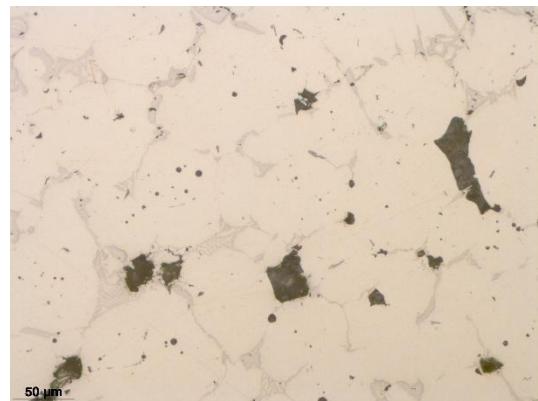
(a)



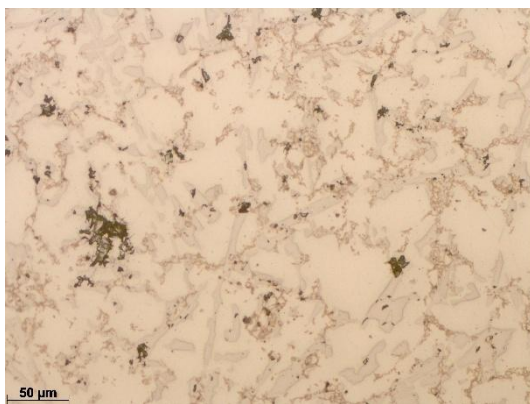
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaboração própria.

Nas composições contendo Ti, Nb e TiB₂ (Figura 20(c, d, e)), além dos contornos de grão visíveis, observaram-se regiões escuras heterogêneas. Parte dessas regiões eram poros, enquanto outras apresentaram coloração esverdeada ou amarronzada e estrutura interna bem definida (sem poros), o que indicou a presença de fases secundárias. Essas fases exibiram contraste similar ao dos poros (tons muito escuros), o que resultou na sobreposição de intensidades no histograma do ImageJ. Devido a esse contraste óptico semelhante na microscopia óptica, a segmentação por *threshold* não conseguiu distinguir adequadamente os poros das fases secundárias, o que impossibilitou a análise quantitativa de imagens dessas composições.

Devido à limitação do *threshold*, a análise quantitativa de imagens foi realizada apenas para as composições 316L e 316L-0,4B. A Tabela 14 apresenta os parâmetros morfológicos dos poros. O percentual de porosidade obtido por análise de imagens foi inferior aos valores calculados a partir da densidade (Tabela 13). Essa diferença é esperada, uma vez que a análise de imagens fornece uma estimativa local da porosidade, limitada às seções transversais analisadas e aos poros visíveis acima do limiar de detecção, enquanto a densidade dimensional ou por Arquimedes quantifica a porosidade a partir do volume total de poros da peça (Debecka; Hebda, 2019). Contribuem adicionalmente para a subestimação a exclusão de partículas menores que 1 μm^2 na análise e o número limitado de campos analisados (cinco por amostra). Por isso a análise de imagens se concentrou nos parâmetros morfológicos dos poros.

Tabela 14 – Parâmetros morfológicos dos poros obtidos por análise de imagens

Composição	Porosidade (%)	Índice de circularidade (CI)	Diâmetro equivalente (D_{eq} , μm)	Quantidade de poros
316L	4,6 \pm 1,7	0,75 \pm 0,06	3,8 \pm 0,7	549 \pm 93
316L-0,4B	3,1 \pm 0,6	0,71 \pm 0,05	6,5 \pm 0,6	126 \pm 42

Fonte: Elaboração própria.

O 316L apresentou maior número de poros (549 versus 126) e menor diâmetro equivalente médio (3,8 μm versus 6,5 μm) em comparação ao 316L-0,4B. Esses resultados indicam que a presença de fase líquida durante a sinterização promoveu a coalescência de poros pequenos em poros maiores e mais isolados (Molinari *et al.*, 1994).

O aumento do diâmetro equivalente com a adição de boro está em concordância com Serafini *et al.* (2019), que reportaram aumento do D_{50} de 5,41 μm (316L) para 6,56 μm (316L-

0,6B) em amostras sinterizadas a 1240 °C em argônio. O índice de circularidade médio foi similar para ambas as composições (0,75 e 0,71, respectivamente), o que indica poros com morfologia arredondada. Peruzzo *et al.* (2019) reportaram CI de 0,59 para o 316L e 0,79 para o 316L-0,8B. Os valores de CI do 316L obtidos neste trabalho foram superiores, o que pode ser atribuído à exclusão de poros com diâmetro equivalente inferior a 1 µm na análise de imagens, que removeu poros pequenos com morfologia irregular.

4.3.3 Microestrutura

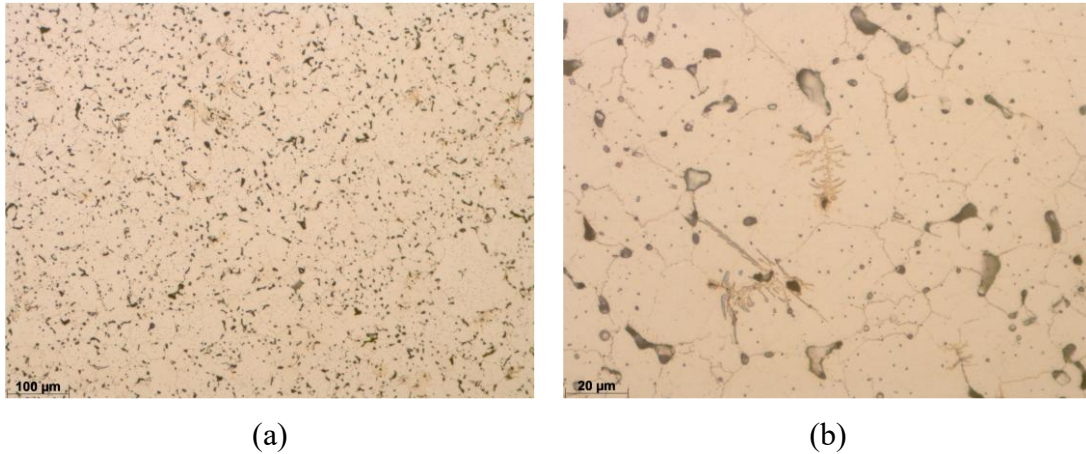
A seguir apresentam-se os resultados da análise microestrutural das cinco composições estudadas, iniciando pelo aço 316L (sem aditivos; material de referência) e prosseguindo com as composições modificadas com: (1) boro como ativador de sinterização por fase líquida; (2) titânio e nióbio como elementos estabilizadores; e (3) diboreto de titânio (TiB₂) como reforço cerâmico. A caracterização por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia revelou diferenças significativas entre as composições na morfologia e distribuição da porosidade e presença de fases secundárias.

4.3.3.1 Aço inoxidável austenítico 316L

A Figura 21 apresenta a microestrutura obtida por MO da amostra de 316L sinterizado sem aditivos. Observa-se a matriz austenítica (γ), caracterizada por regiões claras com contornos de grão bem definidos. Os grãos apresentam tamanhos e formas irregulares. A porosidade residual manifesta-se como regiões escuras distribuídas de forma heterogênea na microestrutura. Os poros apresentam morfologia predominantemente irregular, estão interconectados entre si e alguns localizam-se preferencialmente nos contornos de grão.

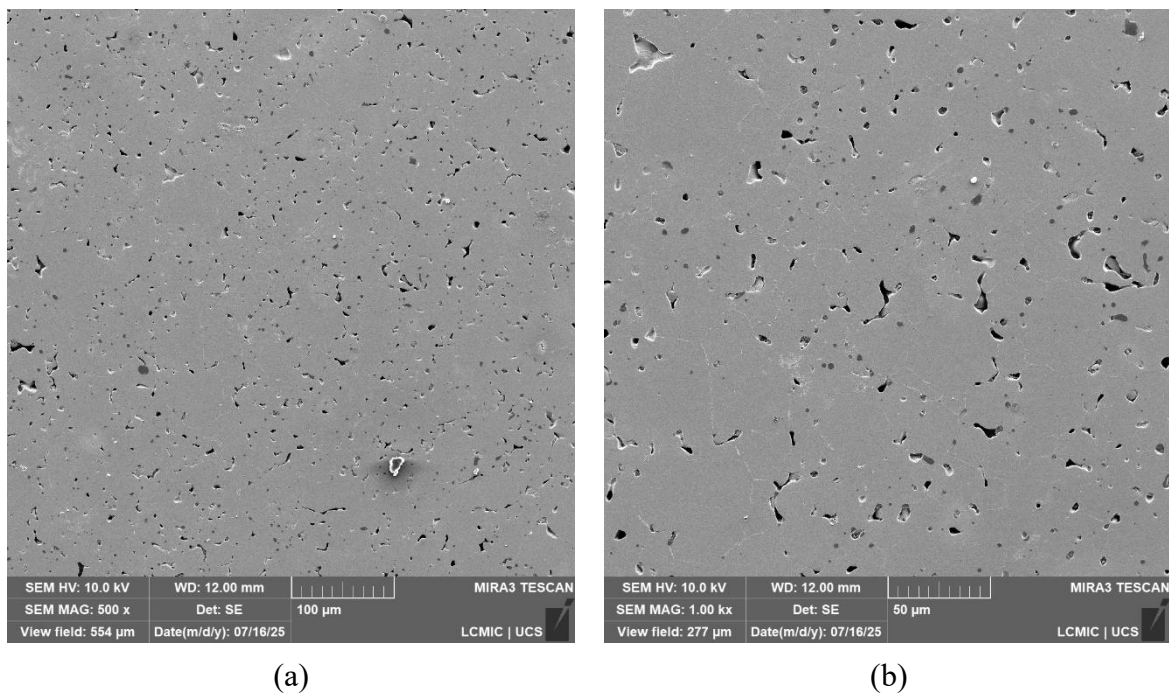
A Figura 22 e Figura 23 apresentam a microestrutura obtida por MEV-FEG e os espectros de EDS, respectivamente. A análise em maior magnificação confirmou a natureza irregular dos poros e da porosidade aberta observada por MO. Os poros apresentaram bordas não definidas e a matriz austenítica foi a única fase visível. O espectro obtido na matriz austenítica (Figura 23(b)) revelou a presença de ferro, cromo, níquel e molibdênio, com aproximadamente 18% de Cr, 11% de Ni e 2% de Mo, teores coerentes com a composição nominal do aço 316L (Tabela 3, p. 42).

Figura 21 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço 316L sinterizado. (a) 100×. (b) 500×



Fonte: Elaboração própria.

Figura 22 – Imagem de MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado. (a) 500×. (b) 1000×

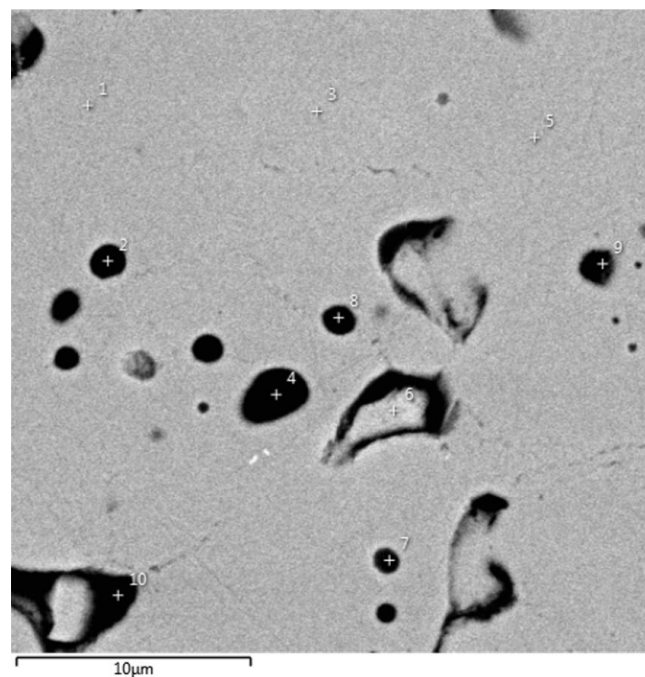


Fonte: Elaboração própria.

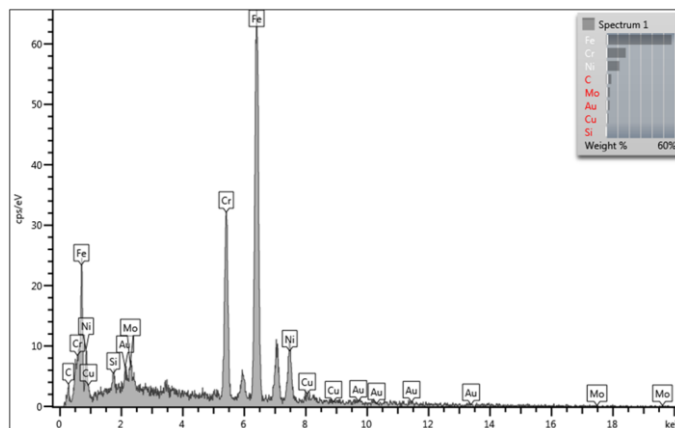
A morfologia irregular e a interconectividade dos poros são características de sinterização por difusão em fase sólida com densificação incompleta, o que indica que os parâmetros de sinterização utilizados (temperatura de 1240 °C por 30 min) não foram suficientes para promover fechamento completo da porosidade. A difusão atômica em fase sólida, embora efetiva para promover formação de pescoços de sinterização entre partículas adjacentes, é um processo lento que requer temperaturas elevadas ou tempos prolongados para densificação completa (Jaworska *et al.*, 2019; Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016).

As observações visuais corroboram os baixos valores de índice de circularidade obtidos (Seção 4.3.2) e confirmam a natureza irregular da porosidade. Peruzzo *et al.* (2019) e Serafini *et al.* (2019) reportaram morfologia similar em amostras de 316L sinterizadas nas mesmas condições e atribuíram a porosidade irregular à difusão limitada durante a sinterização em fase sólida. Sulima *et al.* (2017; 2016) destacam que os métodos convencionais de metalurgia do pó (prensagem e sinterização) apresentam grau limitado de compactação, que requer longos tempos e altas temperaturas para densificação adequada.

Figura 23 – EDS pontual do aço 316L sinterizado. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Matriz austenítica (Região 1)



(a)



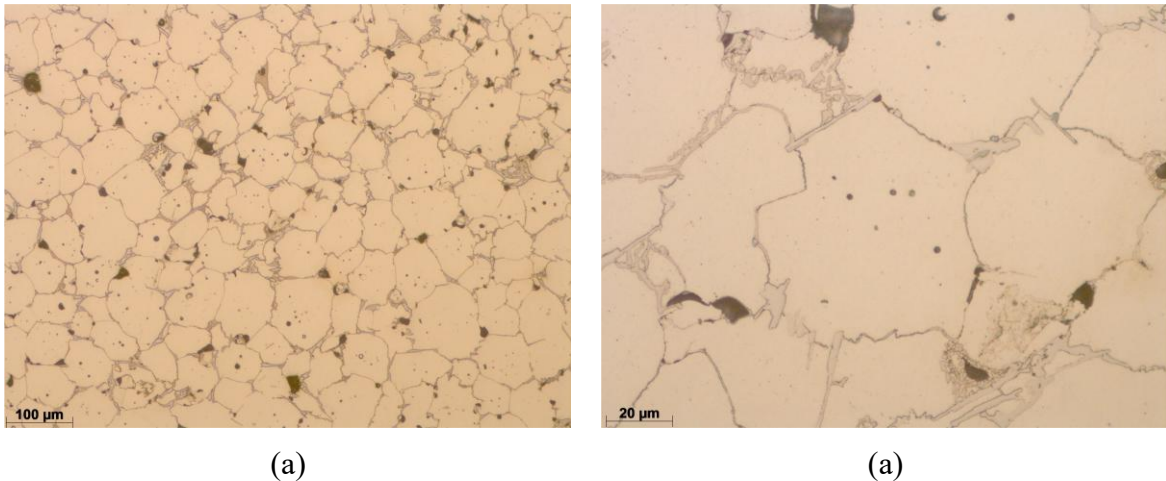
(b)

Fonte: Elaboração própria.

4.3.3.2 Aço 316L com adição de boro (316L-0,4B)

A Figura 24 apresenta a microestrutura obtida por microscopia ótica da amostra de 316L-0,4B sinterizada. A microestrutura apresenta grãos de austenita (γ) irregulares, delimitados por contornos de grão bem definidos. Observou-se a presença de poros predominantemente arredondados e isolados no interior dos grãos de austenita, o que caracteriza a porosidade fechada resultante da sinterização em fase líquida. Adicionalmente, identificou-se a formação de dois constituintes nos contornos de grão de austenita, um com um de morfologia contínua e outro de distribuição descontínua, como observado no detalhe da Figura 24(b).

Figura 24 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro (316L-0,4%B). (a) 100 \times . (b) 500 \times



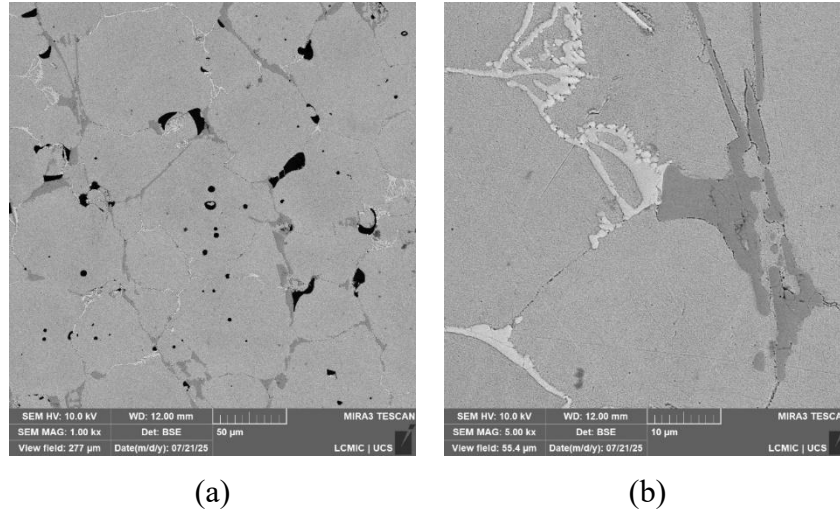
Fonte: Elaboração própria.

A Figura 25 apresenta a microestrutura obtida por MEV-FEG em modo de elétrons retroespalhados (BSE) da amostra 316L-0,4B. A Figura 25(a) confirma a presença de poros arredondados e isolados observados por microscopia ótica. No entanto, observam-se poros maiores e irregulares remanescentes. A Figura 25(b) evidencia em maior ampliação os dois constituintes intergranulares identificados na MO: o constituinte de morfologia contínua apresenta tonalidade cinza, enquanto o constituinte de distribuição descontínua apresenta contraste claro, o que indica diferenças composicionais entre as fases.

A Figura 26(a) identifica as regiões selecionadas para análise por EDS. A análise do constituinte de morfologia contínua e tonalidade cinza (Figura 26(b)) revelou enriquecimento significativo em Cr (de 18% para 60%, aproximadamente) comparado à matriz austenítica (Figura 26(b)). Também observou-se um ligeiro aumento na quantidade de Mo, de 2% para 7%,

aproximadamente. Para o constituinte descontínuo claro (Figura 26(c)) observou-se um enriquecimento significativo em Mo (de 2% para 31%, aproximadamente) e de Cr de forma menos acentuada (de 18% para 29%).

Figura 25 – Imagens de MEV-FEG da microestrutura do aço 316L com adição de boro (316L-0,4B)



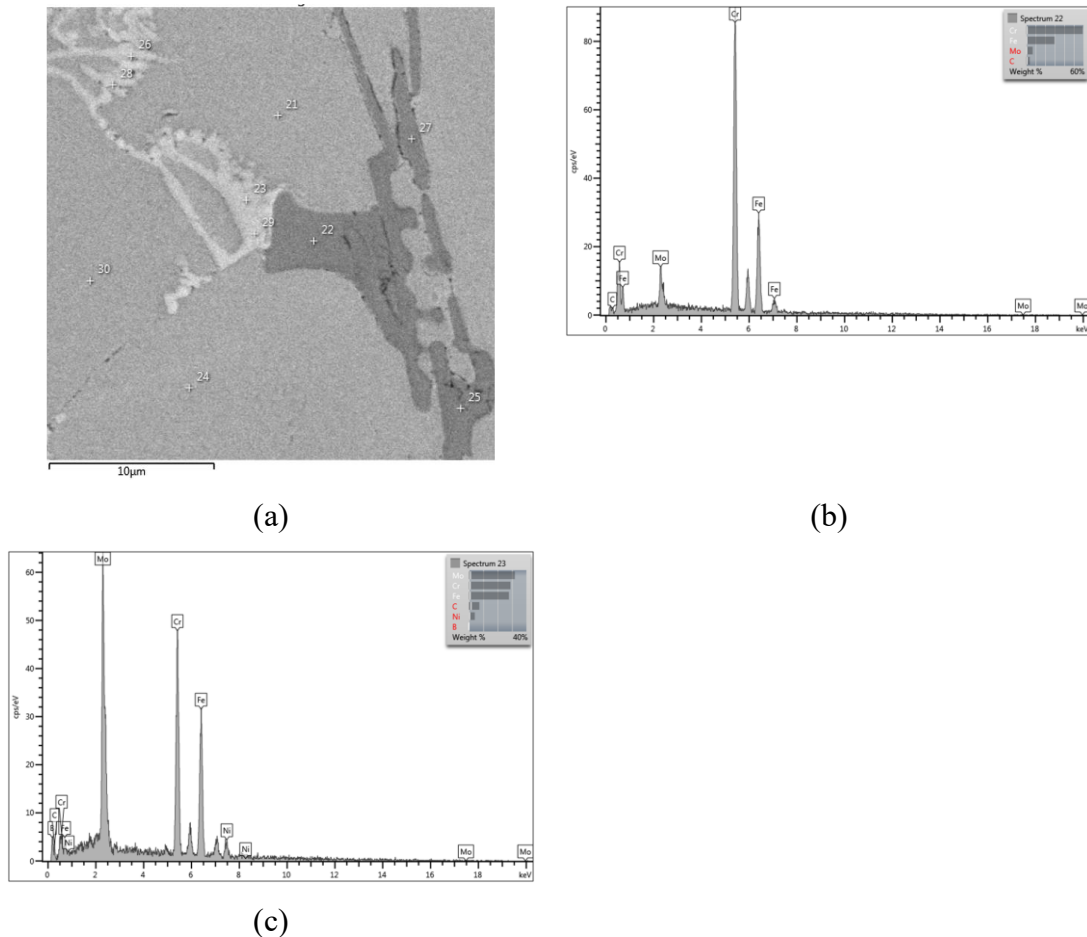
Fonte: Elaboração própria.

Em comparação com o 316L sem aditivos (Figura 21), observaram-se alterações microestruturais induzidas pela adição de boro: aumento do tamanho de grão, mudança na porosidade de irregular e interconectada para arredondada e fechada, e formação de microconstituintes intergranulares, um de morfologia contínua rico em Cr e outro descontínuo rico em Mo.

Essas alterações microestruturais são atribuídas ao mecanismo de sinterização em fase líquida ativada pelo boro. As reações em estado sólido entre os elementos de liga (Cr, Mo) e o boro formaram boretos intermetálicos complexos $(Fe, Cr, Mo)_2B$ nos contornos de grão durante o aquecimento (Rodriguez *et al.*, 2011; Serafini *et al.*, 2019). A composição química e a morfologia desses boretos primários são coerentes com o constituinte contínuo cinza observado na Figura 25(b). Acima de 1200 °C, a reação eutética entre a austenita e esses boretos primários gera uma fase líquida que se espalha pelos espaços intergranulares por ação capilar, que promove o rearranjo de partículas e o fechamento de poros por caminhos de difusão acelerados (Molinari *et al.*, 1994). Durante o resfriamento, o líquido solidifica na forma de constituinte eutético (γ -austenita + boretos M_2B), que permanece segregado circundando os contornos de grão sem difusão apreciável de boro para a matriz austenítica (Menapace *et al.*, 2007; Molinari

et al., 1994; Molinari; Kazior; Straffellini, 1995). Esse constituinte eutético foi associado àquele com aspecto descontínuo claro observado na Figura 25(b).

Figura 26 – EDS pontual da amostra 316L-0,5B. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza (Região 22). (c) Fase clara (Região 23).



Fonte: Elaboração própria.

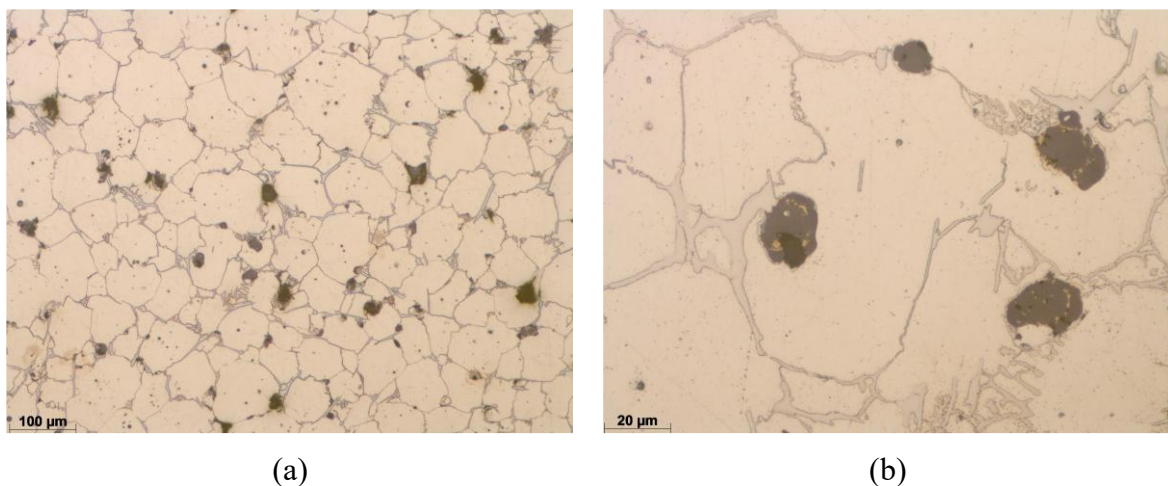
Essas observações estão em acordo com a literatura consolidada sobre LPS em aços inoxidáveis austeníticos com adição de boro. Molinari *et al.* (1994) reportam a formação de eutético líquido transitório e boretos do tipo M_2B , mecanismo confirmado por estudos de Skalon & Kazior (2012) em sistemas 316L-B sinterizados em atmosfera redutora. Wu *et al.* (2021) e Serafini *et al.* (2019) (2019) identificaram por TEM e XRD com refinamento Rietveld a formação de boretos complexos $(Fe,Cr,Mo)_2B$ ricos em Cr e Mo. A formação de fase líquida ocorre acima de $1200^\circ C$, com densificação acelerada observada entre $1245-1277^\circ C$ para composições com 0,4-0,6% B (Bollina & German, 2010; Wu et al., 2021). A literatura reporta que atmosfera redutora com hidrogênio ou livre de nitrogênio é necessária para a efetividade da LPS (Skalon & Kazior, 2012), porém os resultados obtidos neste trabalho demonstram que

a sinterização a vácuo também promoveu densificação significativa e formação de boretos com 0,4% B, evidenciado pela transformação pelos ganhos em densidade relativa.

4.3.3.3 Aço 316L com adição de boro e titânio (316L-0,4B-0,5Ti)

Na Figura 27 apresentam-se a micrografia de MO do aço 316L sinterizado com adição de B e de Ti (316L-0,4B-0,5Ti). Semelhante à amostra 316L-0,4B, observaram-se grãos de austenita poligonais com contornos bem definidos e morfologia predominantemente equiaxial. Em maior ampliação (Figura 27(b)), observou-se constituinte de cor clara contornando os grãos de austenita, similar ao observado na amostra aditivada com B. Adjacente a esse constituinte, identificou-se uma fase de coloração escura com aspecto de precipitado. A porosidade residual foi quase imperceptível na análise por MO.

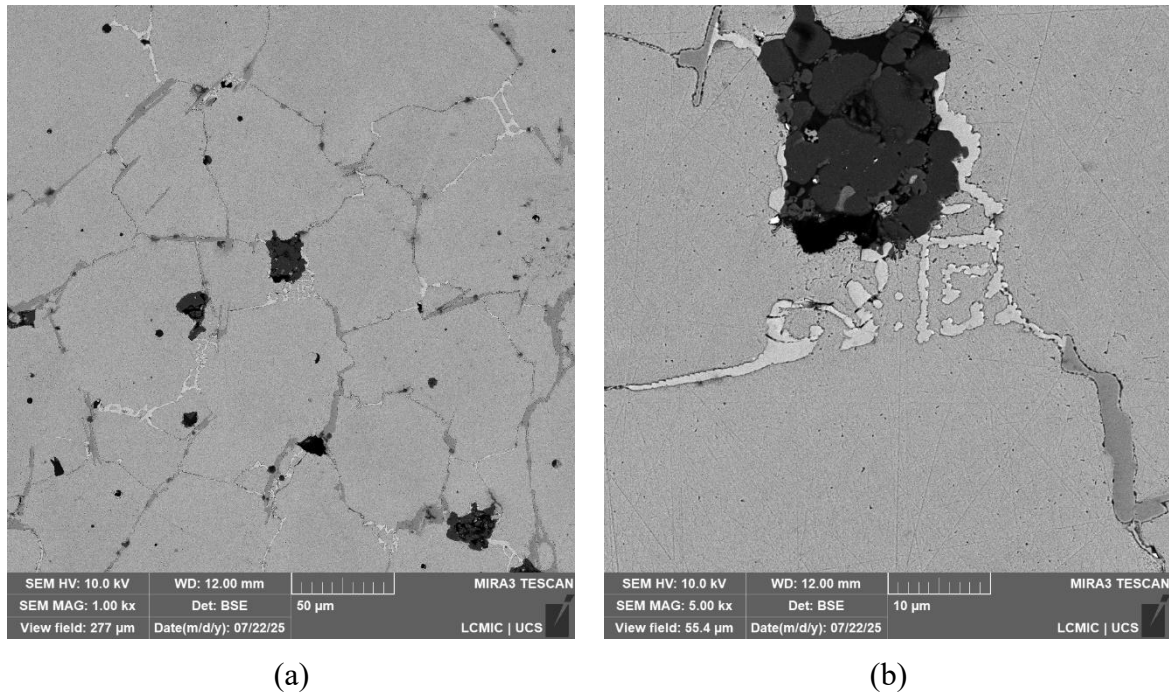
Figura 27 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e titânio (316L-0,4%B-0,5Ti). (a) 100×. (b) 500×



Fonte: Elaboração própria

As análises por MEV-FEG (Figura 28) e EDS (Figura 29) da amostra 316L-0,4B-0,5Ti revelaram com maior detalhe os constituintes intergranulares observados por MO. Identificou-se uma fase contínua de contraste cinza, rica em Cr (Figura 29(b)) e uma fase descontínua de contraste claro, rica em Mo (Figura 29(c)), similares às observadas na composição contendo apenas boro (316L-0,4B). Como discutido anteriormente, esses constituintes são característicos dos boretos formados pela reação sólido-sólido e pela reação eutética. Além desses constituintes, observou-se outro de coloração escura com aspecto de precipitado, observado por MO, cuja análise por EDS revelou composição rica em Mn (~30%), Ti (~23%) e S (~19%), com detecção de Cr, O e C (Figura 29(d)).

Figura 28 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e titânio (316L-0,4B-0,5Ti)

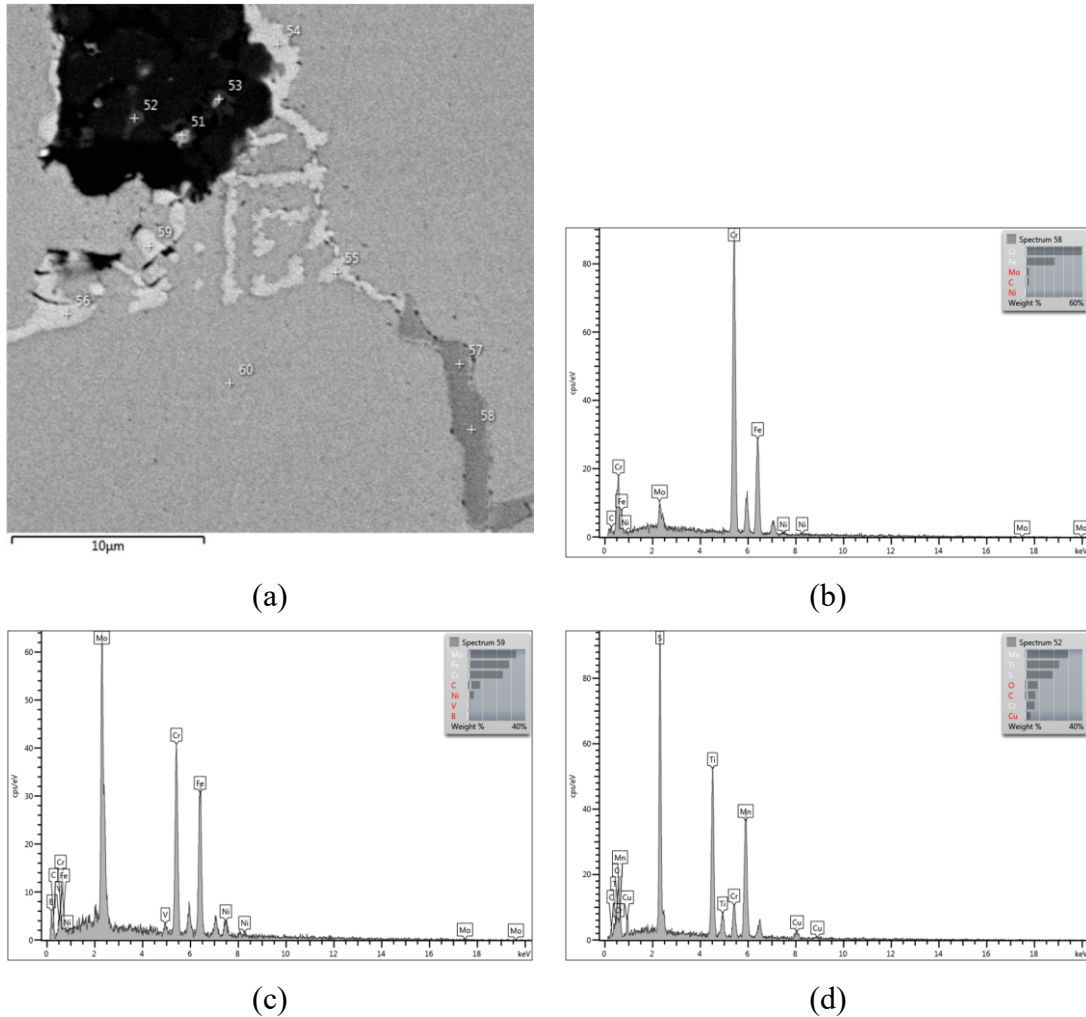


Fonte: Elaboração própria.

Os precipitados de coloração escura observados por MO apresentaram composições distintas nas análises por EDS. O precipitado da Região 52 (Figura 29(d)) revelou composição rica em Mn, Ti e S, compatível com sulfetos do tipo (Mn,Ti)S. Outras regiões similares apresentaram composição rica em Ti (~51%) e O (~39%), o que sugere a formação de óxidos de titânio durante a sinterização. A presença de fases oxidadas, em vez dos carbonetos de titânio (TiC) esperados, indica que o oxigênio residual na atmosfera ou na matriz reagiu preferencialmente com o titânio adicionado.

A microestrutura da composição 316L-0,4B-0,5Ti apresentou os mesmos boretos intergranulares observados na composição 316L-0,4B, o que confirma que a adição de Ti não alterou a formação das fases características da LPS. Resultados similares foram reportados por Ali et al. (2022) para composições 316L com B e Ti processadas por PIM, nas quais os boretos do tipo M_2B permaneceram como fase intergranular predominante. A formação de óxidos de Ti, em vez de TiC, difere do comportamento esperado para aços estabilizados com Ti (Mendoza et al., 2023), possivelmente devido às condições de processamento por metalurgia do pó convencional. Apesar disso, a composição 316L-0,4B-0,5Ti apresentou a maior densidade relativa (93,2%) entre as amostras compactadas a 800 MPa, o que indica que a presença de Ti não prejudicou a eficiência da LPS.

Figura 29 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-0,5Ti. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza (Região 58). (c) Fase clara (Região 59). (d) Precipitado (Região 52)

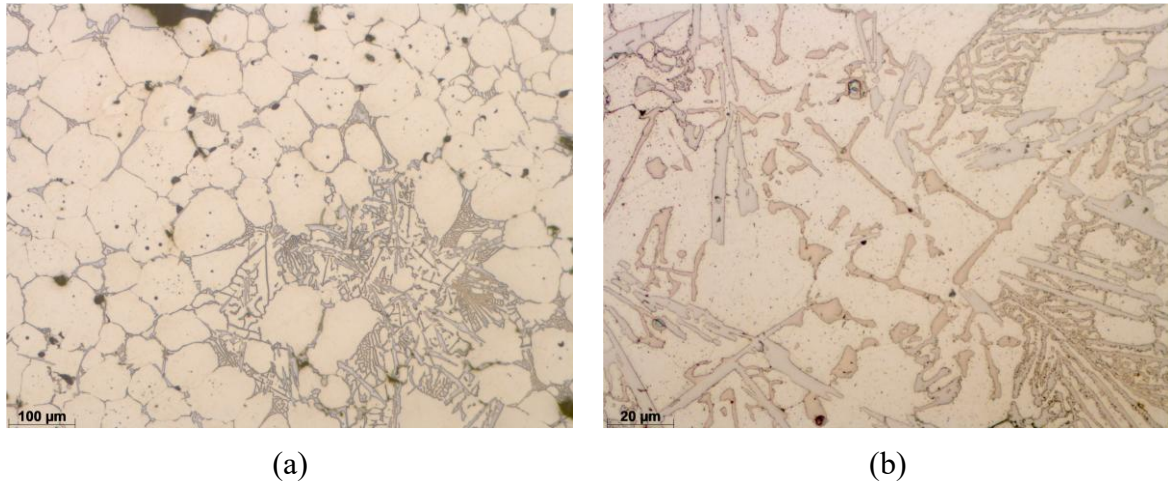


Fonte: Elaboração própria

4.3.3.4 Aço 316L com adição de boro e nióbio (316L-0,4B-1,0Nb)

A Figura 30 apresenta as micrografias obtidas por MO do aço 316L sinterizado com adição de B e Nb (316L-0,4B-1,0Nb). A microestrutura apresentou algumas características similar às composições 316L-0,4B e 316L-0,4B-0,5Ti, com grão de austenita e fases claras nos contornos de grão. Em maior ampliação (Figura 30(b)), identificou-se uma fase com aspecto de eutético.

Figura 30 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e nióbio (316L-0,4%B-1,0Nb). (a) 100×. (b) 500×



Fonte: Elaboração própria

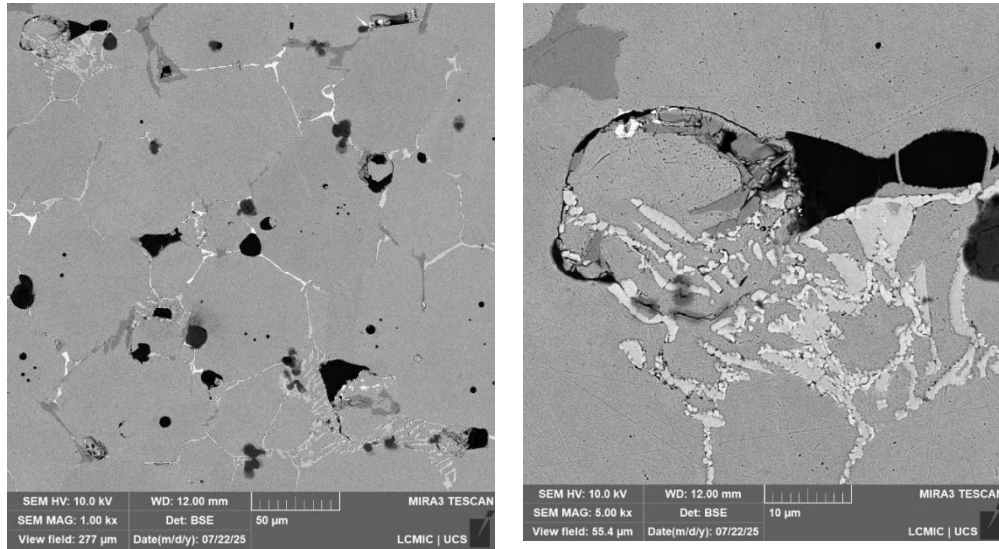
As análises por MEV-FEG (Figura 31) e EDS (Figura 32) da amostra 316L-0,4B-1,0Nb revelaram com maior detalhe os constituintes observados por MO. Identificou-se uma fase de contraste cinza escuro, rica em Cr (49%), Fe (21%), B (19%) e Nb (7%) (Figura 31(b)), e uma fase de contraste cinza claro, rica em Mo (40%), Cr (25%), Fe (13%), Nb (11%) e C (9%) (Figura 31(c)). Além dessas, observou-se uma fase clara com composição rica em Nb (85%) e B (10%) (Figura 31(d)).

As fases de contraste cinza escuro e cinza claro apresentaram composições ricas em Cr-Fe-B e Mo-Cr-Fe, respectivamente, similares aos boretos M_2B observados nas composições anteriores. A incorporação de Nb nessas fases indica participação desse elemento na rede cristalina dos boretos. A fase clara, com composição de 85% Nb e 10% B, é compatível com boreto de nióbio. A formação de NbB indica que o Nb competiu com Cr e Fe pelo boro disponível durante a sinterização. A presença de C (9%) na fase rica em Mo sugere a formação de carboboretos. A fase com aspecto eutético observada por MO pode estar associada à solidificação de líquido enriquecido em Nb e B durante o resfriamento.

A formação de NbB confirma a competição entre Nb e os elementos da matriz pelo boro, conforme reportado por Ali et al. (2019) para composições 316L com B e Nb processadas por PM. Esses autores observaram que o Nb forma fases refratárias que consomem parte do boro disponível, o que reduz a quantidade de fase líquida formada durante a sinterização. Esse mecanismo explica a menor densidade relativa obtida para a composição 316L-0,4B-1,0Nb (90,9%) em comparação com as composições 316L-0,4B (91,6%) e 316L-0,4B-0,5Ti (93,2%). A presença de carboboretos ricos em Mo também foi reportada por Serafini et al. (2019) em

composições 316L com boro, o que indica que a adição de Nb não alterou a formação dessas fases características da LPS.

Figura 31 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e nióbio (316L-0,4B-1,0Nb)

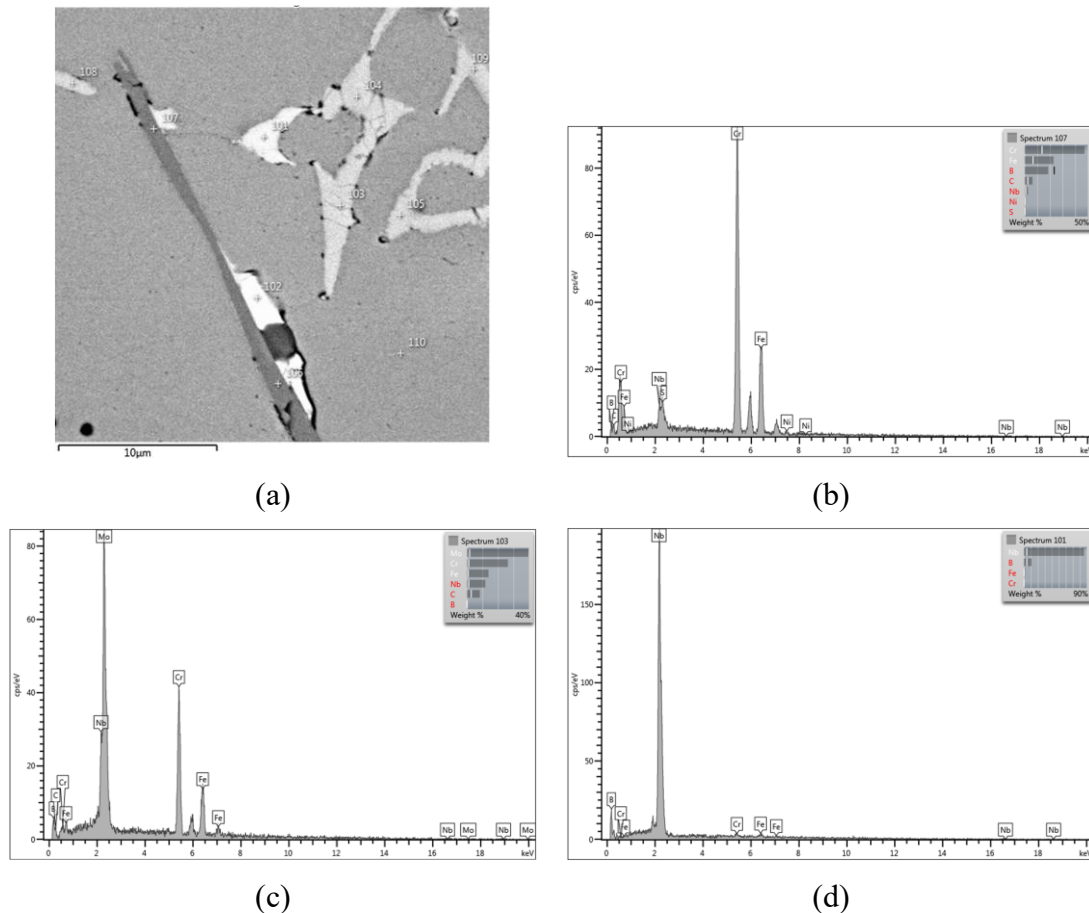


(a)

(b)

Fonte: Elaboração própria.

Figura 32 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-1,0Nb. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza escura (Região 107). (c) Fase cinza clara (Região 103). (d) Fase clara (Região 101)



Fonte: Elaboração própria

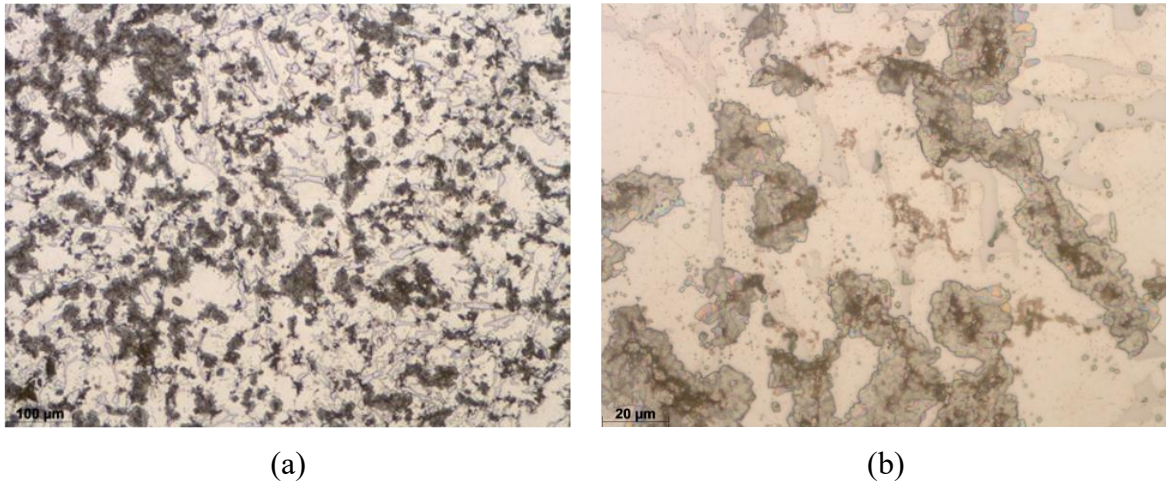
4.3.3.5 Aço 316L com adição de boro e diboreto de titânio (316L-0,4B-4,5TiB₂)

A Figura 33, Figura 34 e Figura 35 apresentam a microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de 0,4% de boro e 4,5% de diboreto de titânio, obtida por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), respectivamente. A microestrutura apresentou aspecto heterogêneo, característico de compósitos com reforço cerâmico, com três constituintes principais: matriz austenítica, aglomerados de cor escura e fases precipitadas de cor clara.

A matriz austenítica corresponde às regiões de coloração clara na MO (Figura 33) e MEV-FEV (Figura 34), com composição química rica em Fe, Cr e Ni, conforme análise EDS da região 120 (Figura 35(d)). Os aglomerados de contraste escuro observados na MO apresentaram morfologia alongada nas imagens de elétrons retroespalhados (Figura 34) e composição rica em Ti na análise EDS da região 112 (Figura 35(b)), compatível com TiB₂

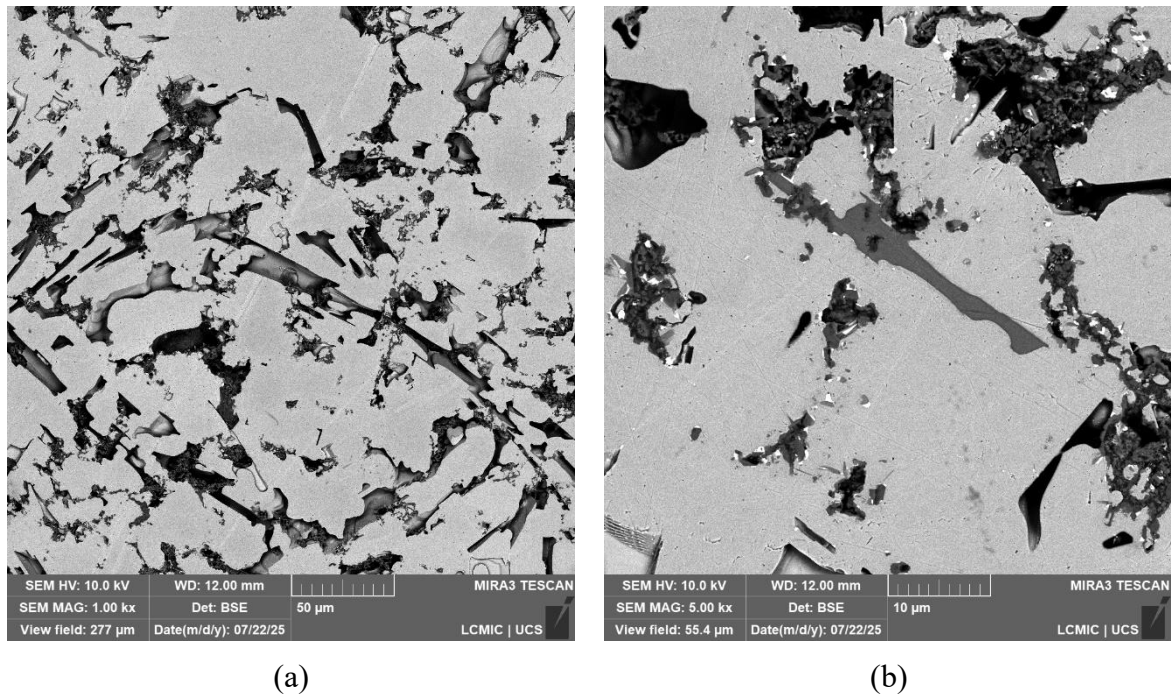
residual. Este resultado sugere que o TiB_2 adicionado permaneceu parcialmente como fase discreta após a sinterização, conforme reportado por (Sulima; Boczkal; Jaworska, 2016) para compósitos 316L/ TiB_2 .

Figura 33 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço com adição de boro e diboreto de titânio ($316L-0,4\%B-4,5TiB_2$). (a) $100\times$. (b) $500\times$



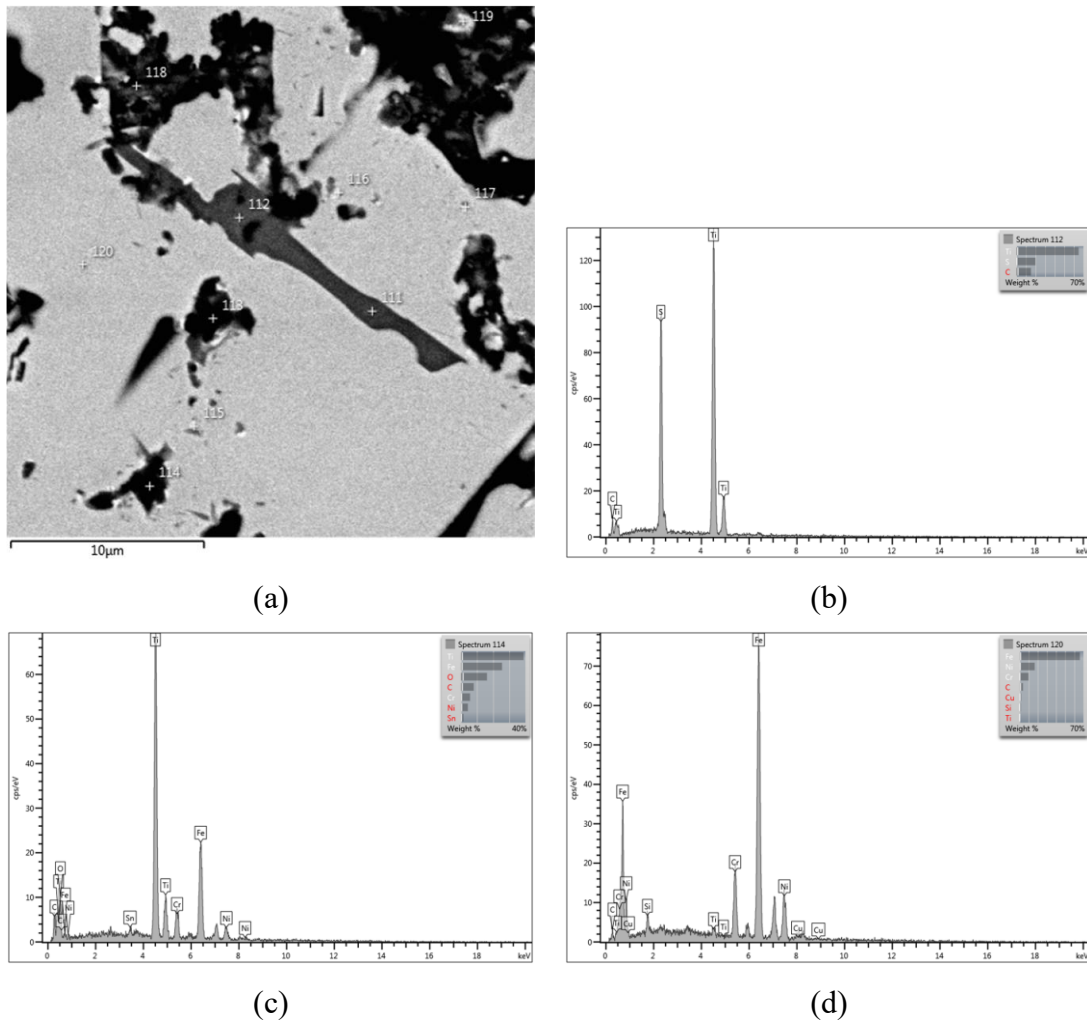
Fonte: Elaboração própria

Figura 34 – MEV-FEG da microestrutura do aço 316L sinterizado com adição de boro e diboreto de titânio ($316L-0,4B-4,5TiB_2$)



Fonte: Elaboração própria.

Figura 35 – EDS pontual da amostra 316L-0,4B-4,5TiB₂. (a) Imagem com indicação das regiões analisadas. (b) Fase cinza escura (Região 112). (c) Fase preta (Região 114). (d) Matriz (Região 120)

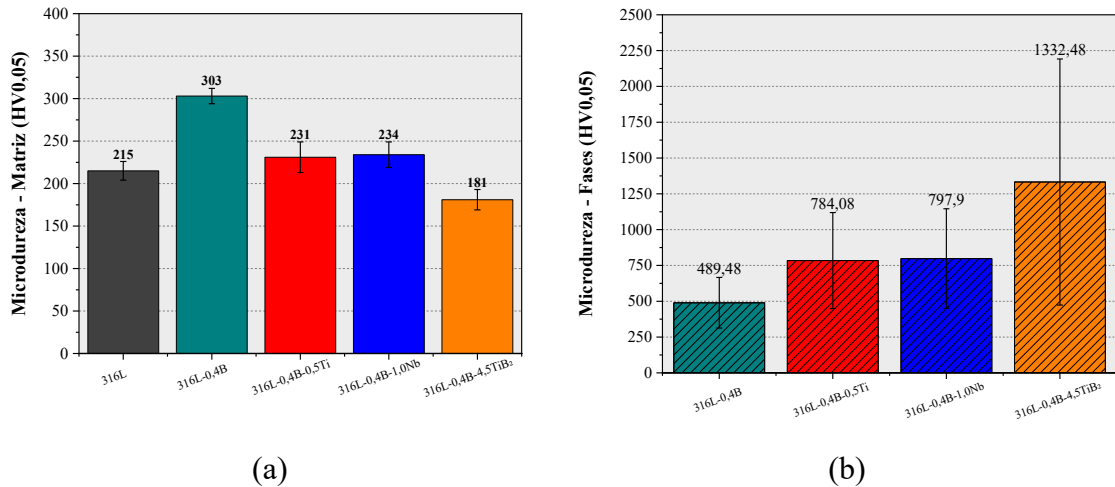


Fonte: Elaboração própria

4.3.4 Microdureza

A Figura 36 apresenta os valores de microdureza Vickers ($HV_{0,05}$) das amostras sinterizadas. A matriz austenítica do 316L sem aditivos apresentou dureza de 215 ± 11 HV (Figura 36(a)). A adição de 0,4% de boro elevou a dureza da matriz para 303 ± 9 HV, o maior valor entre todas as composições. As composições com Ti e Nb apresentaram valores intermediários de 231 ± 18 HV e 234 ± 15 HV, respectivamente. A composição com TiB₂ apresentou a menor dureza de matriz (181 ± 12 HV), inferior ao 316L sem aditivos.

Figura 36 – Microdureza Vickers (HV_{0,05}) das amostras sinterizadas. (a) Matriz austenítica. (b) Fases precipitadas



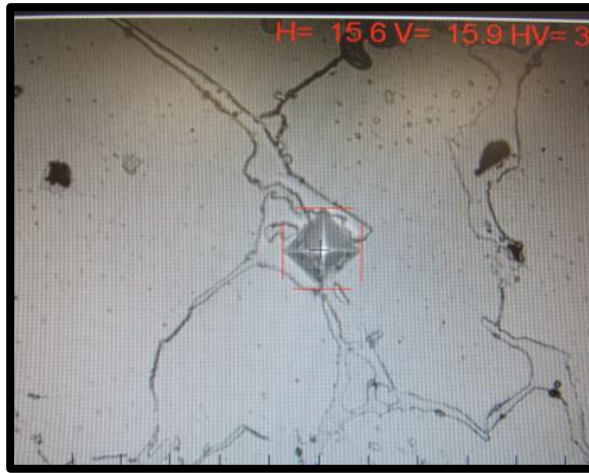
Fonte: Elaboração própria.

O aumento de dureza da matriz na composição 316L-0,4B pode ser atribuído ao endurecimento por solução sólida dos átomos de boro dissolvidos na austenita e ao endurecimento por precipitação de fases finas (Serafini et al., 2019). As composições com Ti e Nb apresentaram dureza da matriz inferior à composição apenas com boro, o que sugere menor teor de boro dissolvido na austenita devido à formação preferencial de fases secundárias contendo esses elementos. A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou a menor dureza da matriz (181 ± 12 HV), inferior ao 316L sem aditivos. Este resultado é atípico, visto que a literatura reporta aumento de dureza em compósitos 316L/TiB₂ (Sulima et al., 2015). O valor reduzido pode estar associado a características microestruturais localizadas, como porosidade residual ou interfaces matriz/reforço, que influenciaram as medições de microdureza.

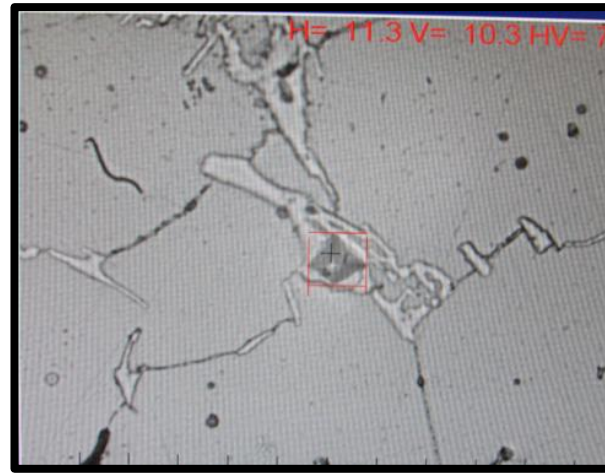
As fases intergranulares apresentaram elevada dispersão de valores de microdureza, característica da heterogeneidade microestrutural dos boretos (Figura 36(b)). A Figura 37 e a

Figura 38 apresentam imagens representativas das indentações realizadas nas fases secundárias das composições contendo boro. A composição 316L-0,4B apresentou dureza das fases boretos observados por MEV-FEG e EDS na faixa de 375 a 799 HV. Nas composições com Ti e Nb, a faixa situou-se entre 375 e 1215 HV e entre 455 e 1188 HV, respectivamente. Os valores máximos podem ser atribuídos à formação de fases cerâmicas identificadas por EDS, como boreto de nióbio na composição com Nb (Benedito et al., 2024), e à incorporação de Ti e Nb em boretos complexos do tipo M_3B_2 , com $M = Cr, Fe, Mo, Ni, Ti$ (Liu et al., 2024). A composição com TiB_2 apresentou a maior amplitude de valores (573 a 2330 HV). Os valores máximos são compatíveis com a dureza de boretos M_2B ricos em Cr, reportada como 23 GPa por Peruzzo et al. (2019), e com a presença de partículas de TiB_2 , cuja dureza intrínseca atinge 33 GPa (Sulima et al., 207; 2023).

Figura 37 – Imagens de indentações Vickers nas fases secundárias: (a-b) 316L-0,4B, 375-799 HV; (c-d) 316L-0,4B-0,5Ti, 375-1215 HV; (e-f) 316L-0,4B-1,0Nb, 455-1188 HV; (g-h) 316L-0,4B-4,5TiB₂, 573-2330 HV. Microscopia óptica



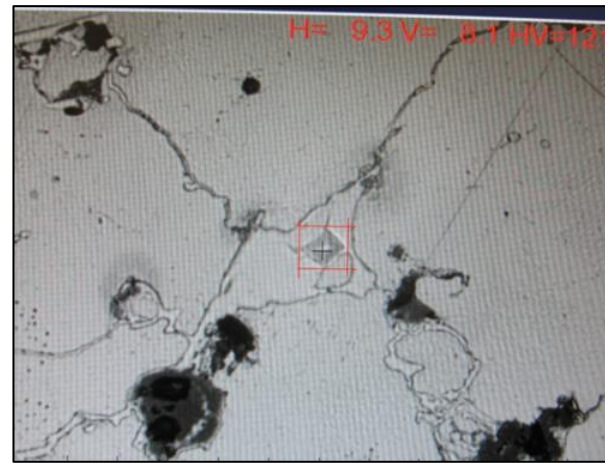
(a)



(b)

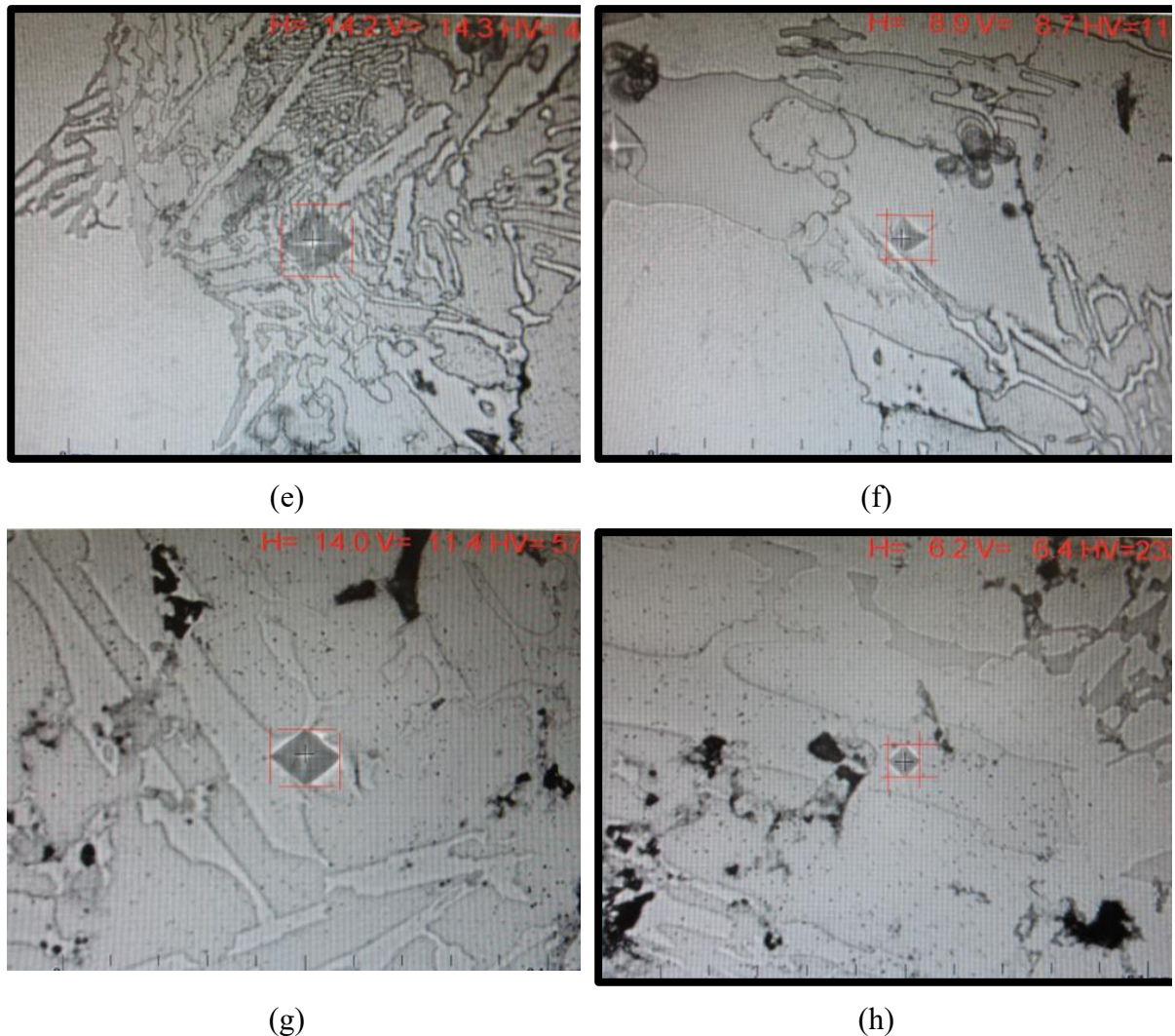


(c)



(d)

Figura 38 – Imagens de indentações Vickers nas fases secundárias: (a-b) 316L-0,4B, 375-799 HV; (c-d) 316L-0,4B-0,5Ti, 375-1215 HV; (e-f) 316L-0,4B-1,0Nb, 455-1188 HV; (g-h) 316L-0,4B-4,5TiB₂, 573-2330 HV. Microscopia óptica



Fonte: Elaboração própria.

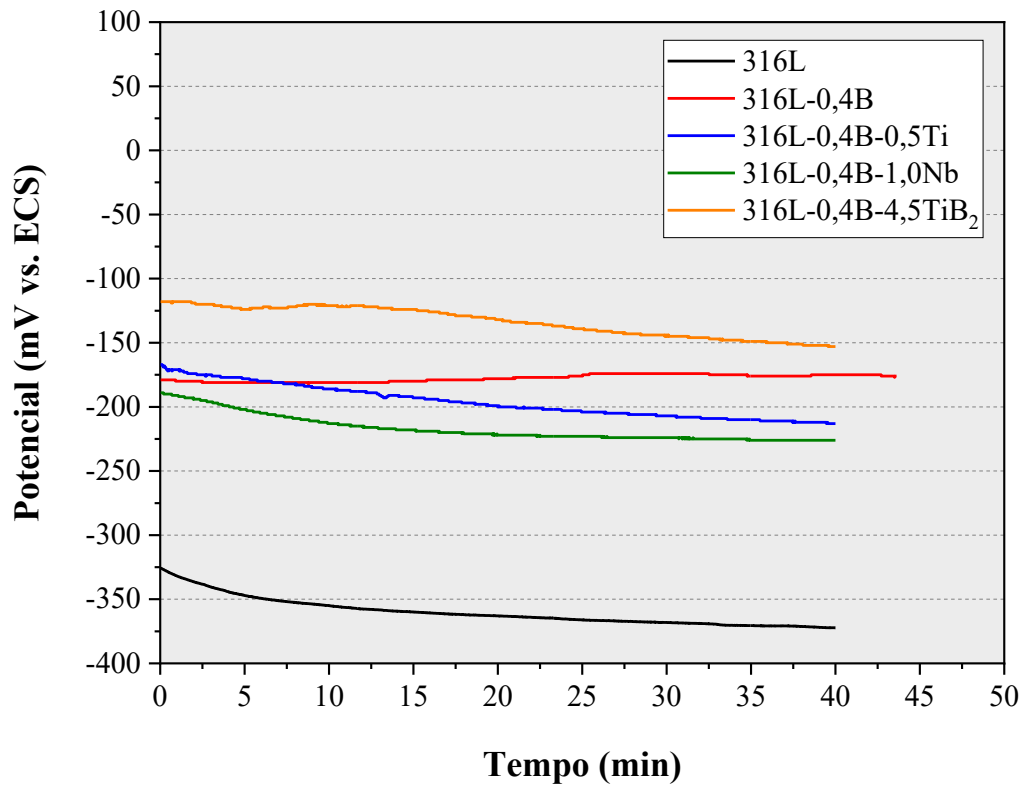
4.3.5 Resistência à Corrosão

A Figura 39 apresenta o potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo de imersão em solução SBF a 37 °C para uma curva representativa de cada uma das cinco composições estudadas, sobrepostas no mesmo gráfico. Os valores médios de OCP após estabilização são apresentados na Tabela 15. O valor de OCP reportado corresponde à média dos últimos 10 min de ensaio, de um tempo total de 40 a 43 min, para amostras que atingiram estabilização, verificada visualmente na curva E vs. t. Para amostras que não atingiram estabilização, utilizou-se a média dos últimos 5 min. Para a composição 316L-0,4B-1,0Nb,

apenas uma curva de OCP foi obtida devido a problemas experimentais que invalidaram os resultados das outras três leituras realizadas.

Todas as composições com adição de boro apresentaram valores de OCP mais nobres (menos negativos) em comparação ao 316L puro. O 316L sem aditivos exibiu o potencial mais ativo (-386 mV), que reflete maior susceptibilidade à dissolução espontânea em SBF em comparação às composições com boro. A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou o potencial mais nobre (-149 mV), que indica menor tendência à dissolução espontânea do material e maior estabilidade da superfície metálica em contato com o eletrólito fisiológico simulado.

Figura 39 – Curvas OCP vs. tempo das cinco composições



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 15 – Potencial de circuito aberto (OCP) das composições estudadas em SBF

Composição	OCP (mV vs. ECS)
316L	-385,8 ± 21,9
316L-0,4B	-179,3 ± 29,6
316L-0,4B-0,5Ti	-216,3 ± 6,8
316L-0,4B-1,0Nb	-225
316L-0,4B-4,5TiB ₂	-148,6 ± 33,8

Fonte: Elaboração própria.

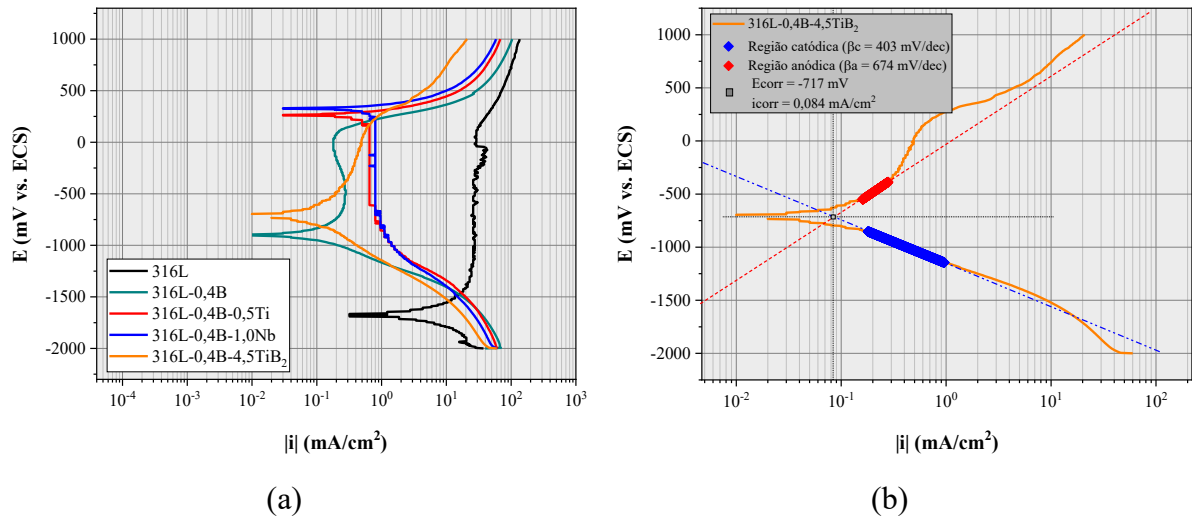
A variabilidade observada entre as cinco repetições realizadas da composição 316L-0,4B, com desvio padrão de $\pm 29,6$ mV vs. ECS e coeficiente de variação de 16,5%, é atribuída à heterogeneidade microestrutural característica de materiais sinterizados por MP. A porosidade interconectada residual e a distribuição não uniforme de fases secundárias nos contornos de grão resultam em regiões superficiais com diferentes estados de passivação (Angelini *et al.*, 1994; Velasco *et al.*, 1996). Adicionalmente, heterogeneidades em micro escala, como rugosidade superficial e variações locais de adsorção, contribuem para dispersão nos valores de OCP entre réplicas de uma mesma composição (Pathote *et al.*, 2022). As curvas individuais de cada repetição de ensaio de OCP são apresentadas no Apêndice B.

O deslocamento do OCP para potenciais mais nobres nas composições contendo boro indica maior estabilidade eletroquímica da superfície em meio SBF. Esse comportamento pode ser associado à alteração na morfologia da porosidade do material. Conforme apresentado na Tabela 13, a composição contendo boro apresentou menor número de poros (126 vs. 549) e maior diâmetro equivalente médio (6,5 μm vs. 3,8 μm), evidenciando a ocorrência de coalescência durante o processo de sinterização por fase líquida (LPS). A redução da densidade de poros resulta em menor área superficial ativa exposta ao eletrólito, o que tende a diminuir os sítios preferenciais para iniciação de processos corrosivos e, conseqüentemente, pode favorecer valores de OCP mais positivos (Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023; Nouri; Wen, 2021). Assim, a coalescência e o arredondamento dos poros reduzem a susceptibilidade à corrosão localizada (Menapace *et al.*, 2007). A comprovação quantitativa dessa associação entre morfologia de poros e resistência à corrosão requereria análise complementar por espectroscopia de impedância eletroquímica, sugerida como trabalho futuro.

As composições com adição de Ti e Nb apresentaram OCP menos nobre (-216 mV e -225 mV, respectivamente) em comparação à composição apenas com boro (-179 mV). Esse comportamento pode ser atribuído à precipitação de fases secundárias, que aumentam a susceptibilidade à corrosão (Benedito *et al.*, 2024; Mendoza; Pineda-Triana; Roncery, 2023). A composição 316L-0,4B-1,0Nb apresentou a menor densidade relativa entre as composições com boro (88,7%), o que também contribuiu para o OCP mais ativo. A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou o OCP mais nobre (-149 mV) e a maior densidade relativa (93,3%) entre todas as composições estudadas. A maior densificação reduz a área de superfície ativa exposta à corrosão e favorece a formação de filme passivo mais homogêneo (Nouri; Wen, 2021).

As curvas de polarização potenciodinâmica das composições estudadas em solução SBF a 37 °C são apresentadas na Figura 40. A Tabela 16 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos pelo método de extrapolação de Tafel, conforme exemplificado na Figura 40(b) para a composição 316L-0,4B-4,5TiB₂. Os valores absolutos de E_{corr} são mais negativos que os tipicamente reportados na literatura para 316L sinterizado em meios fisiológicos, que variam entre -441 mV e +278 mV vs. ECS (Bayraktaroglu *et al.*, 2012). Este deslocamento é atribuído à configuração experimental adotada, na qual a varredura foi iniciada em potencial fixo de -2000 mV vs. ECS. A polarização catódica antes de atingir o potencial de corrosão promove a redução do filme passivo e a evolução do hidrogênio na superfície, o que resulta em uma condição de corrosão ativa no início da varredura (Menapace *et al.*, 2007). Para as composições com Ti e Nb, a região catódica apresentou comportamento linear característico com corrente independente do potencial. Nesta condição, a inclinação de Tafel catódica tende ao infinito ($\beta_c \rightarrow \infty$), e a resistência de polarização foi calculada pela equação simplificada de Stern-Geary: $i_{corr} = \beta_a / (2,303 \cdot R_p)$ (McCafferty, 2005; Wolyneq, 2003)

Figura 40 – (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das composições estudadas em solução SBF. (b) Exemplo de extrapolação de Tafel para a composição 316L-0,4B-4,5TiB₂



Fonte: Elaboração própria

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização potenciodinâmica em SBF

Composição	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	R _p (Ω·cm ²)
316L	-1592 ± 68	3,37 ± 0,69	276 ± 52	341 ± 34	20 ± 2
316L-0,4B	-864 ± 42	0,077 ± 0,002	498 ± 18	245 ± 16	920 ± 60
316L-0,4B-0,5Ti	+147 ± 51	0,45 ± 0,09	180 ± 9	∞ ^(a)	179 ± 31 ^(a)
316L-0,4B-1,0Nb	+252	0,66	224	∞ ^(a)	148 ^(a)
316L-0,4B-4,5TiB ₂	-848 ± 100	0,060 ± 0,03	351 ± 17	264 ± 49	1380 ± 553

(a) Controle difusional ($\beta \rightarrow \infty$); R_p calculado pela equação simplificada de Stern-Geary.

Fonte: Elaboração própria.

Considerando que o erro sistemático associado ao potencial inicial de varredura afetou igualmente todas as composições, os parâmetros eletroquímicos foram normalizados em relação ao 316L sem aditivos para permitir comparações válidas. A Tabela 17 apresenta os valores relativos. A composição 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou a maior redução na densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}_0} = 0,02$), correspondente a uma redução de 98% em relação ao 316L. O aumento na resistência de polarização foi de 69 vezes ($R_p/R_{p_0} = 69$). A composição 316L-0,4B apresentou comportamento semelhante, com $i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}_0} = 0,02$ e $R_p/R_{p_0} = 46$. As composições com Ti e Nb apresentaram reduções intermediárias: 87% para 316L-0,4B-0,5Ti ($R_p/R_{p_0} = 9$) e 80% para 316L-0,4B-1,0Nb ($R_p/R_{p_0} = 7$).

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos relativos, normalizados em relação à composição 316L ($i_{\text{corr}_0} = 3,37 \text{ mA/cm}^2$; $R_{p_0} = 20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$)

Composição	$i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}_0}$	R_p/R_{p_0}
316L	1,00	1
316L-0,4B	0,02	46
316L-0,4B-0,5Ti	0,13	9
316L-0,4B-1,0Nb	0,20	7
316L-0,4B-4,5TiB ₂	0,02	69

Fonte: Elaboração própria.

A ordenação das composições baseada na resistência de polarização (R_p) foi: 316L-0,4B-4,5TiB₂ > 316L-0,4B > 316L-0,4B-0,5Ti > 316L-0,4B-1,0Nb > 316L. A sequência está de acordo com os valores de OCP apresentados na Tabela 15, nos quais as composições com OCP mais nobre também apresentaram maior R_p .

As composições com Ti e Nb apresentaram R_p intermediário (179 e 148 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente), valores inferiores à composição apenas com boro (920 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Conforme discutido na seção de OCP, este comportamento pode ser atribuído à precipitação de fases secundárias, que aumentam a susceptibilidade à corrosão.

A tendência de redução de i_{corr} com a adição de boro está em concordância com a literatura. Menapace et al. (2007) reportaram redução na i_{corr} de 82% com a adição de boro ao 316L em solução de NaCl 3,5%. No presente trabalho, a adição de 0,4% de boro promoveu redução de 98% na densidade de corrente de corrosão para as composições 316L-0,4B e 316L-0,4B-4,5TiB₂. Bayraktaroglu et al. (2012) observaram comportamento similar em SBF, com aumento de R_p pela adição de boro via NiB ao 316L, atribuído à densificação favorecida pela sinterização em fase líquida.

Entre as composições avaliadas, a 316L-0,4B-4,5TiB₂ apresentou o melhor desempenho eletroquímico em meio fisiológico simulado, com a maior resistência de polarização e menor densidade de corrente de corrosão entre todas as composições estudadas. Os resultados indicam que essa composição representa a combinação com maior potencial para aplicações biomédicas entre as composições investigadas.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho, que investigou a influência de diferentes aditivos na microestrutura e na resistência à corrosão do aço inoxidável 316L sinterizado por metalurgia do pó convencional, foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

Os pós de partida apresentaram características adequadas para o processamento por metalurgia do pó convencional. O pó de 316L exibiu morfologia irregular típica de atomização a água. Os pós de boro, titânio, nióbio e TiB_2 apresentaram as fases cristalinas esperadas, conforme confirmado por DRX.

A adição de 0,4% de boro reduziu a porosidade de $4,6 \pm 1,7\%$ para $3,1 \pm 0,6\%$, com diminuição da quantidade de poros de 549 para 126. Os poros na composição com boro apresentaram morfologia mais esférica e diâmetro equivalente maior ($6,5 \mu m$ vs. $3,8 \mu m$), características associadas à coalescência promovida pela sinterização em fase líquida.

A adição de boro promoveu aumento de 41% na microdureza da matriz austenítica (de 215 ± 11 HV para 303 ± 9 HV), atribuído ao endurecimento por solução sólida. As composições com Ti e Nb apresentaram valores intermediários (231 ± 18 HV e 234 ± 15 HV, respectivamente), enquanto a composição com TiB_2 resultou na menor dureza da matriz (181 ± 12 HV). Boretos ricos em Cr e boretos ricos em Mo foram identificados nos contornos de grão das composições aditivadas com boro, com morfologia e composição dependentes dos elementos adicionados.

Todas as composições com boro apresentaram deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais nobres em relação ao 316L puro ($-385,8$ mV). A composição 316L-0,4B-4,5 TiB_2 exibiu o OCP mais nobre ($-148,6 \pm 33,8$ mV) e a maior resistência à corrosão, com resistência de polarização 69 vezes superior e densidade de corrente de corrosão 50 vezes inferior ao 316L de referência. A composição 316L-0,4B também apresentou desempenho favorável ($R_p/R_{p0} = 46$). A melhoria na resistência à corrosão foi associada à redução da porosidade proporcionada pela sinterização em fase líquida.

O sistema 316L-0,4B-4,5 TiB_2 , sem registros na literatura para metalurgia do pó convencional até o momento, apresentou a melhor combinação de propriedades eletroquímicas em meio fisiológico simulado, o que indica potencial para aplicações biomédicas. A adição combinada de boro como ativador de sinterização e TiB_2 como reforço cerâmico constitui uma

estratégia promissora para o desenvolvimento de aços inoxidáveis sinterizados com resistência à corrosão aprimorada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e nas limitações identificadas neste trabalho, as seguintes investigações são sugeridas:

Realizar difração de raios X nos materiais sinterizados para identificação das fases formadas durante a sinterização, especialmente os boretos e possíveis fases intermetálicas.

Repetir os ensaios de polarização potenciodinâmica com varredura em relação ao OCP estabilizado, conforme recomendação da norma ASTM G5, para obtenção de valores de E_{corr} comparáveis à literatura e em relação à condição de equilíbrio inicial da amostra.

Caracterizar as superfícies após os ensaios de corrosão por MEV/EDS para identificação dos mecanismos de degradação e dos sítios preferenciais de ataque.

Avaliar o comportamento tribológico das composições por meio de ensaios de desgaste de deslizamento, considerando a aplicação biomédica dos materiais.

Realizar ensaios de citotoxicidade *in vitro* para avaliação preliminar da biocompatibilidade das composições com melhor desempenho eletroquímico.

Avaliar o comportamento mecânico (resistência à tração e ao impacto) das composições sinterizadas.

Investigar a otimização do teor de TiB_2 na composição 316L-0,4B-4,5TiB₂, considerando o desempenho eletroquímico e a viabilidade de processamento.

7 REFERÊNCIAS

- ABENOJAR, J. *et al.* Sintering Stainless Steels with Boron Addition in Nitrogen Base Atmosphere. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 534–536, p. 733–736, 2007.
- ALI, Sadaqat *et al.* Microstructure and mechanical properties of modified 316L stainless steel alloy for biomedical applications using powder metallurgy. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 2822, 2022.
- ALI, Sadaqat *et al.* Synthesis, surface nitriding and characterization of Ti-Nb modified 316L stainless steel alloy using powder metallurgy. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 3270, 2021.
- ALONTSEVA, Darya *et al.* Improving Corrosion and Wear Resistance of 316L Stainless Steel via In Situ Pure Ti and Ti6Al4V Coatings: Tribocorrosion and Electrochemical Analysis. **Materials**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 553, 2025.
- ALTOMARE, Angela *et al.* *QUALX*: a computer program for qualitative analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 815–817, 2008.
- ANGELINI, E. *et al.* Sintered austenitic stainless steels: Corrosion behaviour in sulphate and chloride media. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 45, n. 7, p. 392–401, 1994.
- ANGELO, P. C.; SUBRAMANIAN, R.; RAVISANKAR, B. **Powder metallurgy, second edition: science, technology and applications**. [S. l.]: PHI Learning Pvt. Ltd., 2022.
- ASTM A 276 – 00A. **Standard specification for stainless steel bars and shapes**. , 2000.
- ASTM A240/A 240M – 01. **Standard specification for heat-resisting chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels**. , 2001.
- ASTM E 384 – 99. ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard test method for microindentation hardness of materials**. , 1999.
- ASTM G5 – 94. **Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements**. , 2014.
- ASTM G102 – 99. **Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements**. , 1999.
- BAI, Guanshun *et al.* Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 108, p. 111–124, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X16301093>. Acesso em: 6 mar. 2025.
- BAKAN, H.I.; HEANEY, D.; GERMAN, R.M. Effect of nickel boride and boron additions on sintering characteristics of injection moulded 316L powder using water soluble binder system. **Powder Metallurgy**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 235–242, 2001.
- BAYRAKTAROGLU, Esra *et al.* Effect of boron addition on injection molded 316L stainless steel: Mechanical, corrosion properties and in vitro bioactivity. **Bio-Medical Materials and**

Engineering, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 333–349, 2012. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/action/showAbstract>. Acesso em: 19 abr. 2025.

BENEDITO, André Vitor *et al.* Effects of Niobium Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Microalloyed Steels: A Review. **Buildings**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 1462, 2024.

BOLLINA, R. **In situ evaluation of supersolidus liquid phase sintering phenomena of stainless steel 316L: densification and distortion**. 2005. 192 f. Teses de Doutorado - The Pennsylvania State University, [s. l.], 2005.

BOLZONI, L; YANG, F. X-ray diffraction for phase identification in Ti-based alloys: benefits and limitations. **Physica Scripta**, [s. l.], v. 99, n. 6, p. 065024, 2024.

BS POWDER METALLURGY. Metalurgia do pó. Entenda o processo. *In*: 2021. Disponível em: <https://bspm.com.br/metalurgia-do-po/>. Acesso em: 24 nov. 2024.

CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials: Science and Engineering**. New York, NY: Springer New York, 1998. Disponível em: Acesso em: 7 maio 2025.

CIPOLLONI, Giulia *et al.* A quantitative characterisation of porosity in a Cr–Mo sintered steel using image analysis. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 94, p. 58–68, 2014.

DEBECKA, Helena; HEBDA, Marek. Influence of powder particles shape and size on the sintered austenitic stainless steel. **International Journal of Materials and Product Technology**, [s. l.], v. 58, n. 1, p. 85, 2019.

DIGIMETA.COM.BR, Digimeta Internet Marketing-. **Elementos de liga: a influência dos elementos químicos no aço » Aços Nobre em Sorocaba**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://acosnobre.com.br/blog/elementos-de-liga-no-aco/>. Acesso em: 5 mar. 2025.

DIN EN 10088-1. DIN – Deutsches Institut für Normung. **Stainless steels – Part 1: List of stainless steels**. , 2014.

DING, Hongyan *et al.* Biotribological properties of Ti/TiB₂ multilayers in simulated body solution. **Tribology International**, [s. l.], v. 89, p. 62–66, 2015.

EZE, Azunna Agwo *et al.* Wet ball milling of niobium by using ethanol, determination of the crystallite size and microstructures. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 22422, 2021.

FENG, Daili *et al.* Melting behavior of Ag nanoparticles and their clusters. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 111, p. 1457–1463, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431116307438>. Acesso em: 6 mar. 2025.

FESTAS, Aj; RAMOS, A; DAVIM, Jp. Medical devices biomaterials – A review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, [s. l.], v. 234, n. 1, p. 218–228, 2020.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy and particulate materials processing: The processes, materials, products, properties and applications**. [S. l.]: Metal Powder Industries Federation, 2005.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2. ed. [S. l.]: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M.; D'ANGELO, K. A. Enhanced sintering treatments for ferrous powders. **International Metals Reviews**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 249–272, 1984.

GRAND VIEW RESEARCH. **Stainless Steel Market Size, Share & Growth Report, 2030**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/stainless-steel-market>. Acesso em: 6 jan. 2025.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1. ed. [S. l.]: Metallum Eventos Técnicos, 2009.

HAN, Soo Bin *et al.* Ti-containing 316L stainless steels with excellent tensile properties fabricated by directed energy deposition additive manufacturing. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 862, p. 144414, 2023.

HASTUTY, Sri *et al.* Corrosion resistance enhancement of stainless steel powder metallurgy in artificial body fluids by reinforcement of boron and niobium. 2023, Singapore. (Faiz Ahmad, Hussain H. Al-Kayiem, & William Pao King Soon, Org.) **ICPER 2020**. Singapore: Springer Nature, 2023. p. 839–850.

HIROTO, Takanobu; SOGA, Kohei; KIMURA, Kaoru. Powder X-ray diffraction study on possible structural change around 550 K in β -rhombohedral boron. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 104, p. 106195, 2020.

JAMBO, Hermano Cezar Medaber; FOFANO, Socrates. **Corrosão: fundamentos, monitoramento e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2009.

JAMES, W. Brian. Powder metallurgy methods and applications. In: **ASM Handbook. Volume 7 - Powder Metallurgy**, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006022>. Acesso em: 3 fev. 2025.

JAWORSKA, L. *et al.* Influence of high pressure-high temperature method on the selected mechanical properties of steel AISI 316L with 2% TiB₂. **Archives of Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 64, n. 4, p. 1585–1592, 2019.

KHRAISAT, Walid *et al.* The role of phosphorus in pore rounding of sintered steels. **Cogent Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1452350, 2018.

KOKUBO, Tadashi; TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. **Biomaterials**, [s. l.], v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961206000457>. Acesso em: 19 abr. 2025.

KUFFNER, Bruna Horta Bastos *et al.* Production and Characterization of a 316L Stainless Steel/ β -TCP Biocomposite Using the Functionally Graded Materials (FGMs) Technique for Dental and Orthopedic Applications. **Metals**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 1923, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/11/12/1923>. Acesso em: 20 set. 2025.

KURGAN, Naci. Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials. **Materials & Design**, [s. l.], v. 55, p. 235–241, 2014.

KURGAN, Naci. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials & Design (1980-2015)**, [s. l.], v. 52, p. 995–998, 2013.

KURGAN, N.; VAROL, R. Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials. **Powder Technology**, [s. l.], v. 201, n. 3, p. 242–247, 2010.

LEI, Y.B. *et al.* Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel by pre-forming a gradient nanostructured surface layer and annealing. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 208, p. 116773, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645421001531>. Acesso em: 24 ago. 2025.

LIU, Yisheng *et al.* Investigating the microstructure and mechanical properties of 316L/TiB₂ composites fabricated by laser cladding additive manufacturing. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 29, p. 28–39, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423033252>. Acesso em: 8 fev. 2025.

MARIN, Elia; LANZUTTI, Alex. History of Metallic Orthopedic Materials. **Metals**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 378, 2025. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/15/4/378>. Acesso em: 21 ago. 2025.

MATWEB. **Online Materials Information Resource - MatWeb**. [S. l.], 2005. Disponível em: <https://www.matweb.com/>. Acesso em: 20 out. 2025.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 2005.

MENAPACE, C. *et al.* Surface self-densification in boron alloyed austenitic stainless steel and its effect on corrosion and impact resistance. **Powder Metallurgy**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 326–335, 2007.

MENDOZA, Luz Adriana Cañas; PINEDA-TRIANA, Yaneth; RONCERY, Lais Mujica. Study of the effect of titanium additions on the mechanical and corrosion properties of AISI 316 powder metallurgical steel. **Revista Ingeniería**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. e19867, 2023.

MOLINARI, A. *et al.* Sintering mechanisms of boron alloyed AISI 316L stainless steel. **Powder Metallurgy**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 115–122, 1994.

MOLINARI, A; KAZIOR, J; STRAFFELINI, G. Investigation of liquid-phase image analysis. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 34, p. 271–276, 1995.

NOGUEIRA, Pedro *et al.* Mechanical and Corrosion Behaviour in Simulated Body Fluid of As-Fabricated 3D Porous L-PBF 316L Stainless Steel Structures for Biomedical Implants. **Journal of Functional Biomaterials**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 313, 2024.

NOURI, Alireza; WEN, Cuie. Stainless steels in orthopedics. *In*: WEN, Cuie (org.). **Structural Biomaterials**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2021. (Woodhead Publishing Series

in Biomaterials). p. 67–101. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818831-6.00008-2>. Acesso em: 1 fev. 2025.

OKE, Samuel Ranti *et al.* Powder metallurgy of stainless steels and composites: a review of mechanical alloying and spark plasma sintering. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 102, n. 9, p. 3271–3290, 2019.

OLIVEIRA, Mariana Perez De. **Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos**. 2016. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L>C>. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. [S. l.]: HEMUS, 2004.

PATHOTE, Dileep *et al.* Optimization of electrochemical corrosion behavior of 316L stainless steel as an effective biomaterial for orthopedic applications. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 57, p. 265–269, 2022.

PERUZZO, Marcele. **Efeito da adição de boro na microestrutura, na dureza, na resistência à oxidação e ao desgaste do aço inoxidável austenítico 316L sinterizado**. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

PERUZZO, M. *et al.* Reciprocating sliding wear of the sintered 316L stainless steel with boron additions. **Wear**, [s. l.], v. 422–423, p. 108–118, 2019.

QIN, Qian *et al.* Microstructure evolution and performance improvement of powder metallurgy stainless steel with P addition. **Journal of Iron and Steel Research International**, [s. l.], v. 30, n. 10, p. 2055–2066, 2023.

RAMAKRISHNAN, P. History of powder metallurgy. **Indian Journal of History of Science**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 109–114, 1983.

RODRIGUES, Daniel. **Metalurgia do pó: produtos sinterizados e manufatura aditiva**. [S. l.]: São Paulo: Editora Blucher, 2024. Disponível em: Acesso em: 6 jan. 2025.

RODRIGUEZ, J. Carlos *et al.* Thermodynamic Aspects of Liquid Phase Sintering B-Containing P/M Stainless Steels. **Solid State Phenomena**, [s. l.], v. 172–174, p. 1164–1170, 2011.

RUELAS-SANTOYO, Edgar Augusto *et al.* Recognition of Intergranular Corrosion in AISI 304 Stainless Steel by Integrating a Multilayer Perceptron Artificial Neural Network and Metallographic Image Processing. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 5077, 2024.

SAMAEI BAGHBADORANI, H. *et al.* An investigation on microstructure and mechanical properties of a Nb-microalloyed nano/ultrafine grained 201 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 636, p. 593–599, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509315003895>. Acesso em: 6 mar. 2025.

SCHNEIDER, Caroline A; RASBAND, Wayne S; ELICEIRI, Kevin W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SERAFINI, Francisco L. *et al.* Microstructure and mechanical behavior of 316L liquid phase sintered stainless steel with boron addition. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 152, p. 253–264, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580318330067>. Acesso em: 24 fev. 2025.

SHAH, Faiz Ullah; GLAVATSKIH, Sergei; ANTZUTKIN, Oleg N. Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 51, n. 3, p. 281–301, 2013.

Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11249-013-0181-3>. Acesso em: 23 abr. 2025.

SHAHABI KARGAR, B; BABAKHANI, A; MOAYED, M H. Improving pore morphology of PM 316L stainless steels by prealloyed powder prepassivation in 20% nitric acid. **Powder Metallurgy**, [s. l.], v. 54, n. 5, p. 566–571, 2011.

SHAHED, Chowdhury Ahmed *et al.* Microstructure and mechanical performance of low-cost biomedical-grade Titanium-316L alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 27, p. 8008–8022, 2023.

SILVA, Angelus Giuseppe Pereira Da; ALVES JÚNIOR, Clodomiro. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, [s. l.], v. 44, n. 290, p. 225–232, 1998. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131998000600004&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 23 fev. 2025.

SINGH, Mukhtiar *et al.* Methods of improvement of mechanical and tribological properties of the surface of ss 316l: a review. **International Journal of Scientific and Technology Research**, [s. l.], v. 8, n. 12, 2019.

SKAŁOŃ, Mateusz *et al.* In Situ Formation of TiB₂ in Fe-B System with Titanium Addition and Its Influence on Phase Composition, Sintering Process and Mechanical Properties. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 24, p. 4188, 2019.

SLACK, A. G. *et al.* The crystal structure and density of β -rhombohedral boron. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 76, p. 52–63, 1988.

SULIMA, Iwona *et al.* Effect of zirconium diboride and titanium diboride on the structure and properties of 316L steel-based composites. **Materials**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 439, 2023.

SULIMA, Iwona; BOCZKAL, Grzegorz. Studies on the mechanical properties of steel–TiB₂ composites obtained by high pressure sintering. **Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 289–298, 2018.

SULIMA, Iwona; BOCZKAL, Sonia; JAWORSKA, Lucyna. SEM and TEM characterization of microstructure of stainless steel composites reinforced with TiB₂. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 118, p. 560–569, 2016.

SULIMA, I.; BOCZKAL, G.; PALKA, P. Mechanical Properties of Composites with Titanium Diboride Fabricated by Spark Plasma Sintering. **Archives of Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 1665–1671, 2017.

SULIMA, I.; JAWORSKA, L.; KARWAN-BACZEWSKA, J. Effect of boron sinter-aid on the microstructure and properties of austenitic stainless steel- TiB₂ composites. **Archives of Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 60, n. 4, p. 2619–2624, 2015.

TERADA, Maysa *et al.* Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970. **Journal of Nuclear Materials**, [s. l.], v. 358, n. 1, p. 40–46, 2006.

THUMMLER, F. **An Introduction to Powder Metallurgy**. 1st eded. Milton: Taylor & Francis Group, 1994.

TOJAL, C.; GÓMEZ-ACEBO, T.; CASTRO, F. Development of PM Stainless Steels with Improved Properties through Liquid Phase Sintering. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 534–536, p. 661–664, 2007.

UZUNSOY, D. Investigation of dry sliding wear properties of boron doped powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials & Design**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 3896–3900, 2010.

VANDER VOORT, George F. Wrought stainless steels: metallographic techniques and microstructures. *In: METALLOGRAPHY AND MICROSTRUCTURES*. [S. l.]: ASM Handbook, 1992. v. 9.

VELASCO, F. *et al.* Improving the Corrosion Resistance of Powder Metallurgy Austenitic Stainless Steels Through Infiltration. **Corrosion**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 47–52, 1996.

VIERA ZATKALÍKOVÁ; LENKA MARKOVIČOVÁ; DANIELA VALČUHOVA. Corrosion behavior of austenitic stainless steels in road salt solutions. **Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin**, [s. l.], v. 143, n. 71, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.17402/520>. Acesso em: 9 dez. 2025.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought stainless steels. **In: ASM Handbook. Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**, [s. l.], p. 2004–2194, 1990.

WHITE, D. G. History of powder metallurgy. **In: ASM Handbook. Volume 7 - Powder Metal Technologies and Applications**, [s. l.], p. 10–23, 1990.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WU, Ming-Wei *et al.* Mechanical properties and fracture mechanism of boron-containing 304L austenitic stainless steel densified by liquid phase sintering. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 814, p. 141182, 2021.

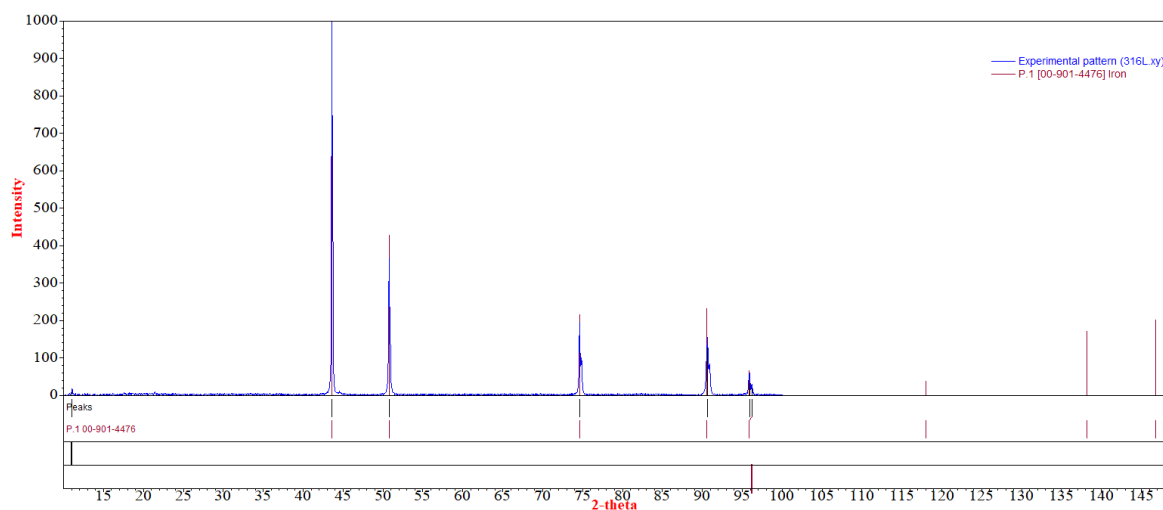
XU, Weichen *et al.* Accelerated corrosion of 316L stainless steel in simulated body fluids in the presence of H₂O₂ and albumin. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 92, p. 11–19, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493117339322>. Acesso em: 24 set. 2025.

YAN, M. *et al.* TEM and XRD characterisation of commercially pure α -Ti made by powder metallurgy and casting. **Materials Letters**, [s. l.], v. 72, p. 64–67, 2012.

APÊNDICE A – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS DE REFERÊNCIA - DRX DOS PÓS

As fichas cristalográficas apresentadas neste anexo foram utilizadas na identificação das fase cristalinas dos pós de partida com o auxílio do software QualX (Altomare *et al.*, 2008), por comparação com os difratogramas experimentais obtidos por difração de raios X. As fichas provêm do banco de dados POW_COD (*Crystallography Open Database*), disponível gratuitamente em www.crystallography.net. Para cada pó, são apresentados o difratograma experimental sobreposto aos picos de referência da ficha identificada, seguido dos dados cristalográficos correspondentes.

Figura A. 1 – Difratograma experimental do pó de 316L (316L.xy) sobreposto ao padrão de referência da ficha POW_COD 00-901-4476 (Fe, Fm-3m), obtido com o software QualX



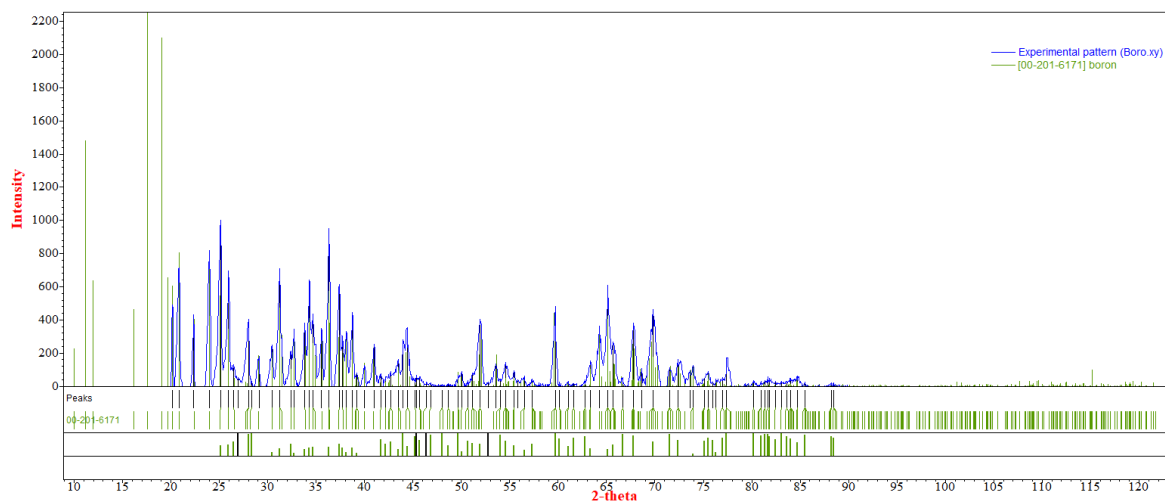
Fonte: Elaboração própria a partir da análise do difratograma com auxílio do software QualX.

Figura A. 2 – Ficha cristalográfica de referência POW_COD 00-901-4476 utilizada na identificação do pó de 316L ($\bar{F}m\text{-}3m$)

00-901-4476					
COD CIF File	http://www.crystallography.net/cod/9014476.html				
Mineral Name	Iron				
Formula	Fe				
Quality	C (calculated pattern)				
I/Ic	9.72				
Reference	Nishihara, Y. Nakajima, Y. Akashi, A. Tsujino, N. Takahashi, E. Funakoshi, K. Higo, Y., American Mineralogist, 97 (2012)				
Space Group	F m -3 m	(225)			
Crystal system	Cubic				
Cell parameters	a=3.5950 Å				
Cell volume	46.46 Å ³				
Wavelength	1.54056 Å				
μ(Cu Kα)	2407.052 cm ⁻¹				
Diffraction data					
	2theta	d[Å]	Int.	hkl	mult
	43.5684	2.0756	1000.00	1 1 1	8
	50.7484	1.7975	451.71	2 0 0	6
	74.6078	1.2710	226.96	2 2 0	12
	90.5766	1.0839	243.83	3 1 1	24
	95.8424	1.0378	70.42	2 2 2	8
	117.9861	0.8987	39.82	4 0 0	6
	138.1383	0.8247	180.73	3 3 1	24
	146.7424	0.8039	212.85	4 2 0	24
Physical Properties					
Calc. density	7.984 g cm ⁻³				
Remarks					
Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file					
I/Ic calcted by EXPO					

Fonte: *Crystallography Open Database (COD)*. Disponível em:
<http://www.crystallography.net/cod/9014476.html>.

Figura A. 3 – Difratoograma experimental do pó de boro (Boro.xy) sobreposto ao padrão de referência da ficha POW_COD 00-201-6171 (β -boro, R-3m), obtido com o software QualX



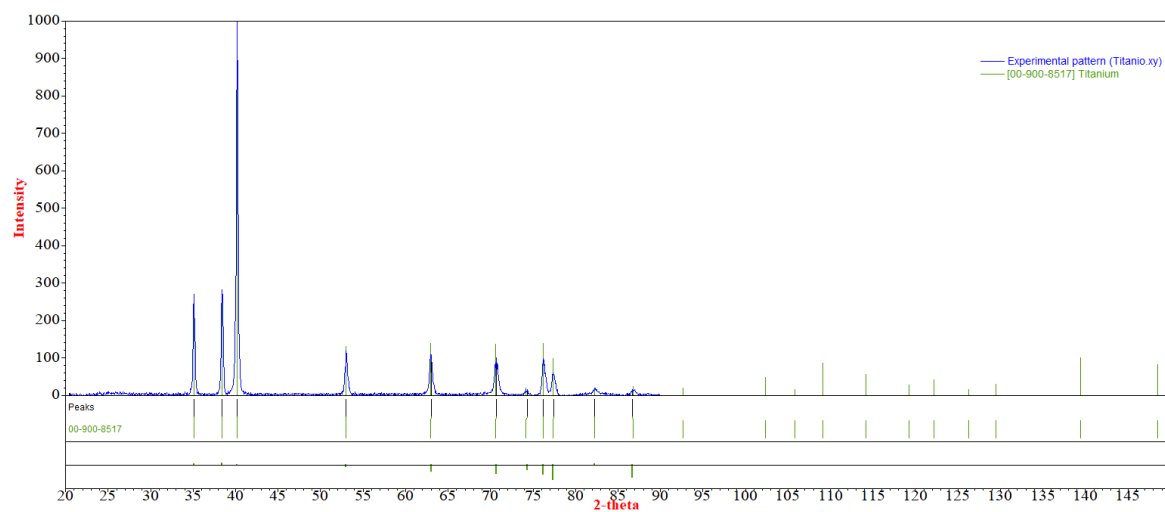
Fonte: Elaboração própria a partir da análise do difratograma com auxílio do software QualX.

Figura A. 4 – Ficha cristalográfica de referência POW_COD 00-201-6171 utilizada na identificação do β -boro (R-3m)

00-201-6171					
COD CIF File	http://www.crystallography.net/cod/2016171.html				
Name	boron				
Formula	B				
Quality	C (calculated pattern)				
I/Ic	.19				
Reference	Kurakevych, Oleksandr O. Solozhenko, Vladimir L., Acta Crystallographica Section C, 63 (2007)				
Space Group	R -3 m :R (166)				
Crystal system	Trigonal (rhombohedral axes)				
Cell parameters	a=10.1398 Å α =65.351°				
Cell volume	823.05 Å ³				
Z	105				
Wavelength	1.54056 Å				
μ(Cu Kα)	5.278 cm ⁻¹				
Diffraction data					
	2theta	d[Å]	Int.	hkl	mult
	10.0345	8.8077	99.70	1 0 0	6
	11.1508	7.9283	656.33	1 1 1	2
	11.9274	7.4138	281.72	1 1 0	6
	16.1777	5.4743	206.26	1 0 -1	6
	17.5908	5.0376	1000.00	2 1 1	6
	19.0727	4.6494	931.26	1 1 -1	6
	19.6909	4.5048	291.13	2 1 0	12
	20.1471	4.4038	267.02	2 0 0	6
	20.8748	4.2519	356.05	2 2 1	6
	22.4087	3.9642	178.78	2 2 2	2
	23.9865	3.7069	336.47	2 2 0	6
	25.1080	3.5438	241.75	2 0 -1	12
	25.9454	3.4313	152.20	2 1 -1	12
	26.5219	3.3580	20.88	3 1 1	6
	27.7625	3.2107	10.48	3 2 1	12
	27.8687	3.1987	7.16	3 2 2	6
	28.2116	3.1606	0.34	2 -1 -1	6
	29.0680	3.0694	81.23	3 1 0	12

Fonte: *Crystallography Open Database* (COD), ficha POW_COD 00-201-6171. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/2016171.html>

Figura A. 5 – Difratoograma experimental do pó de titânio sobreposto ao padrão de referência da ficha POW_COD 00-900-8517 (α -Ti, $P6_3/mmc$), obtido com o software QualX



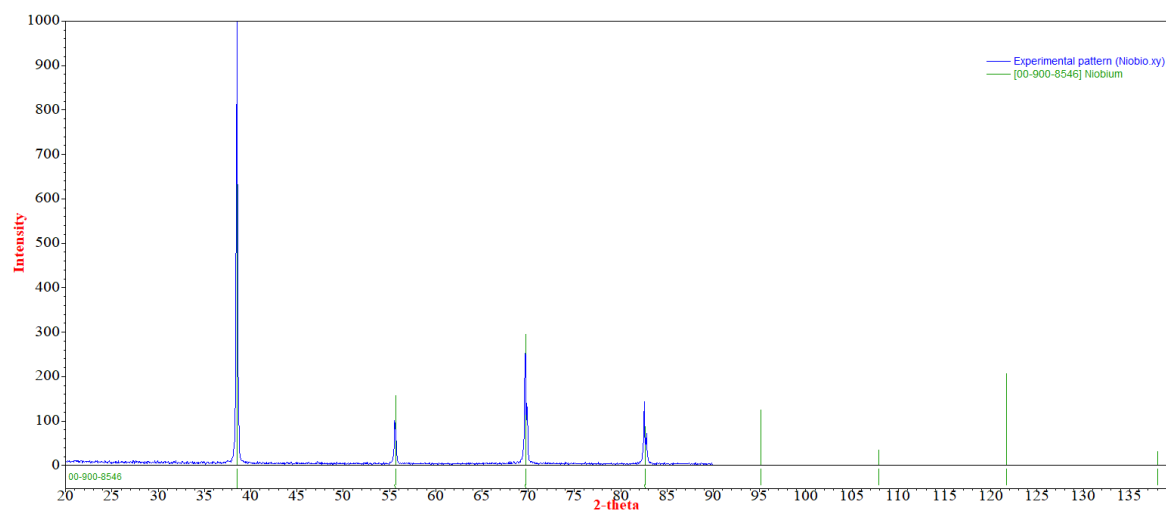
Fonte: Elaboração própria a partir da análise do difratograma com auxílio do software QualX.

Figura A. 6 – Ficha cristalográfica de referência POW_COD 00-900-8517 utilizada na identificação do pó de Ti ($P6_3/mmc$)

00-900-8517					
COD CIF File	http://www.crystallography.net/cod/9008517.html				
Name	Titanium				
Formula	Ti				
Quality	C (calculated pattern)				
I/Ic	6.89				
Reference	Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures, 1 (1963)				
Space Group	P 63/m m c		(194)		
Crystal system	Hexagonal				
Cell parameters	a=2.9500 Å c=4.6860 Å				
Cell volume	35.32 Å ³				
Wavelength	1.54056 Å				
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$	898.204 cm ⁻¹				
Diffraction data					
	2theta	d[Å]	Int.	hkl	mult
	35.0958	2.5548	253.03	1 0 0	6
	38.3868	2.3430	256.38	0 0 2	2
	40.1683	2.2431	1000.00	1 0 1	12
	52.9841	1.7268	131.01	1 0 2	12
	62.9631	1.4750	139.97	2 -1 0	6
	70.6178	1.3327	137.87	1 0 3	12
	74.1710	1.2774	19.28	2 0 0	6
	76.2112	1.2482	140.29	2 -1 2	12
	77.3680	1.2324	99.90	2 0 1	12
	82.2214	1.1715	18.15	0 0 4	2
	86.7594	1.1215	23.12	2 0 2	12
	92.6611	1.0649	19.37	1 0 4	12
	102.3391	0.9888	47.45	2 0 3	12
	105.8262	0.9656	15.08	3 -1 0	12
	109.0774	0.9457	87.57	3 -1 1	24
	114.2029	0.9174	56.60	2 -1 4	12
	119.2578	0.8928	28.11	3 -1 2	24
	122.1889	0.8799	42.42	1 0 5	12
	126.2887	0.8634	14.43	2 0 4	12
	129.5145	0.8516	29.62	3 0 0	6
	139.3967	0.8213	101.24	3 -1 3	24
	148.4635	0.8004	82.34	3 0 2	12
Physical Properties					
Calc. density	4.501 g cm ⁻³				
Remarks					
Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file					
I/Ic calcuted by EXPO					

Fonte: Crystallography Open Database (COD). Disponível em:
<http://www.crystallography.net/cod/9008517.html>.

Figura A. 7 – Difratoograma experimental do pó de nióbio sobreposto ao padrão de referência da ficha POW_COD 00-900-8546 (Nb, Im-3m), obtido com o software QualX



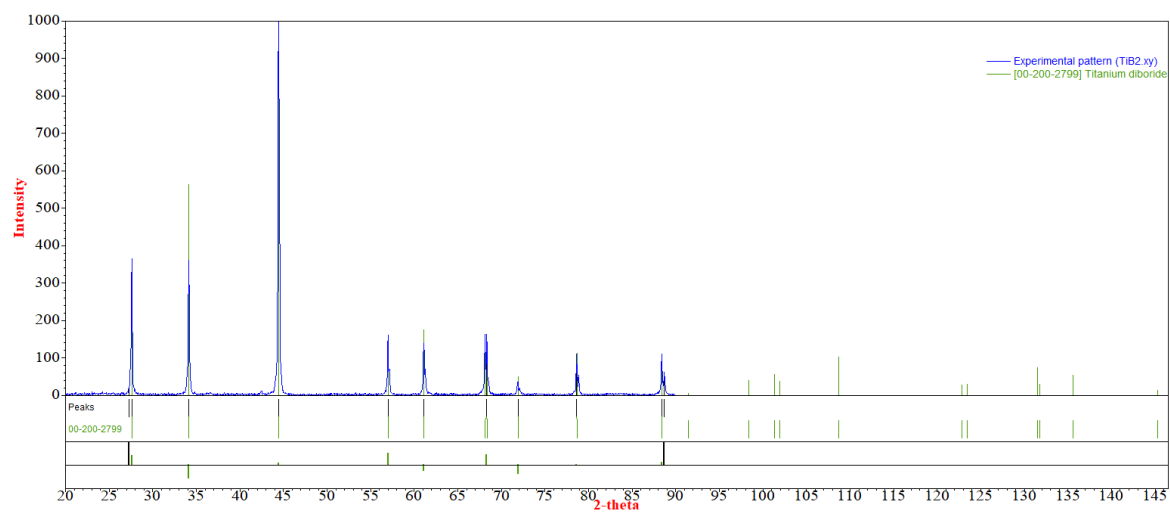
Fonte: Elaboração própria a partir da análise do difratograma com auxílio do software QualX.

Figura A. 8 – Ficha cristalográfica de referência POW_COD 00-900-8546 utilizada na identificação do pó de Nb ($Im\bar{3}m$)

00-900-8546					
COD CIF File	http://www.crystallography.net/cod/9008546.html				
Name	Niobium				
Formula	Nb				
Quality	C (calculated pattern)				
I/lc	21.67				
Reference	Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures, 1 (1963)				
Space Group	I m -3 m		(229)		
Crystal system	Cubic				
Cell parameters	a=3.3004 Å				
Cell volume	35.95 Å ³				
Wavelength	1.54056 Å				
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$	1241.373 cm ⁻¹				
Diffraction data					
	2theta	d[Å]	Int.	hkl	mult
	38.5458	2.3337	1000.00	1 1 0	12
	55.6509	1.6502	156.62	2 0 0	6
	69.7347	1.3474	294.73	2 1 1	24
	82.6162	1.1669	87.52	2 2 0	12
	95.1274	1.0437	125.10	3 1 0	24
	107.9038	0.9527	35.08	2 2 2	8
	121.6734	0.8821	206.33	3 2 1	48
	137.9933	0.8251	30.48	4 0 0	6
Physical Properties					
Calc. density	8.583 g cm ⁻³				
Remarks					
Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file					
I/lc calculated by EXPO					

Fonte: Crystallography Open Database (COD). Disponível em:
<http://www.crystallography.net/cod/9008546.html>.

Figura A. 9 – Difratoograma experimental do pó de TiB_2 sobreposto ao padrão de referência da ficha POW_COD 00-200-2799 (TiB_2 , P6/mmm), obtido com o software QualX



Fonte: Elaboração própria a partir da análise do difratograma com auxílio do software QualX.

Figura A. 10 – Ficha cristalográfica de referência POW_COD 00-200-2799 utilizada na identificação do pó de TiB₂ (P6/mmm)

00-200-2799

COD CIF File <http://www.crystallography.net/cod/2002799.html>
Name Titanium diboride
Formula Ti B₂
Quality C (calculated pattern)
I/lc 4.06

Reference Moehr, S Mueller-Buschbaum, Hk Grin, Y Schnering, H G von, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 622 (1996)

Space Group P 6/m m m (191)
Crystal system Hexagonal
Cell parameters a=3.0292 Å c=3.2284 Å
Cell volume 25.66 Å³
Z 1
Wavelength 1.54056 Å
μ(Cu Kα) 621.452 cm⁻¹

Diffraction data

2theta	d[Å]	Int.	hkl	mult
27.6073	3.2284	226.01	0 0 1	2
34.1495	2.6234	624.72	1 0 0	6
44.4629	2.0359	1000.00	1 0 1	12
57.0041	1.6142	84.07	0 0 2	2
61.1372	1.5146	193.28	2 -1 0	6
68.1510	1.3748	131.59	1 0 2	12
68.3547	1.3712	98.26	2 -1 1	12
71.9225	1.3117	54.35	2 0 0	6
78.6726	1.2152	125.11	2 0 1	12
88.4378	1.1045	103.89	2 -1 2	12
91.4188	1.0761	6.69	0 0 3	2
98.3413	1.0180	44.03	2 0 2	12
101.3718	0.9956	62.71	1 0 3	12
101.9522	0.9915	41.44	3 -1 0	12
108.7218	0.9478	113.55	3 -1 1	24
122.8070	0.8773	30.59	2 -1 3	12
123.4837	0.8745	31.89	3 0 0	6
131.4776	0.8449	81.11	3 -1 2	24
131.7495	0.8440	33.32	3 0 1	12
135.5838	0.8320	60.27	2 0 3	12
145.2535	0.8071	13.79	0 0 4	2

Physical Properties

Calc. density 4.498 g cm⁻³

Remarks

Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file
 I/lc calculated by EXPO

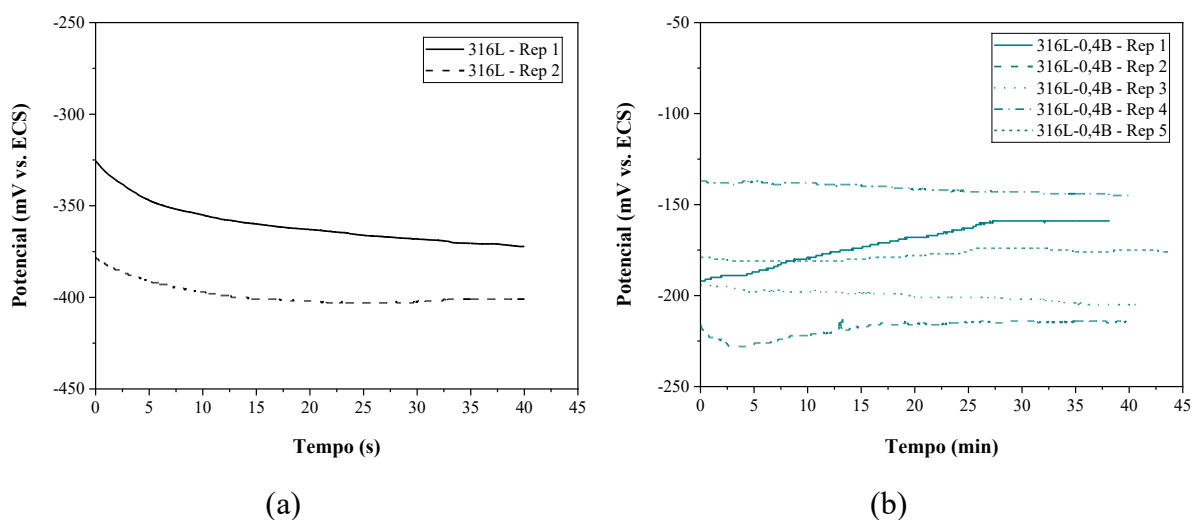
Fonte: Crystallography Open Database (COD). Disponível em:
<http://www.crystallography.net/cod/2002799.html>.

APÊNDICE B – CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) INDIVIDUAIS DAS CINCO COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

A Figura B. 1 e Figura B. 2 apresentam as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo de imersão em solução SBF a 37 °C para cada repetição das cinco composições estudadas: (a) 316L, (b) 316L-0,4B, (c) 316L-0,4B-0,5Ti, (d) 316L-0,4B-1,0Nb e (e) 316L-0,4B-4,5TiB₂, utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência.

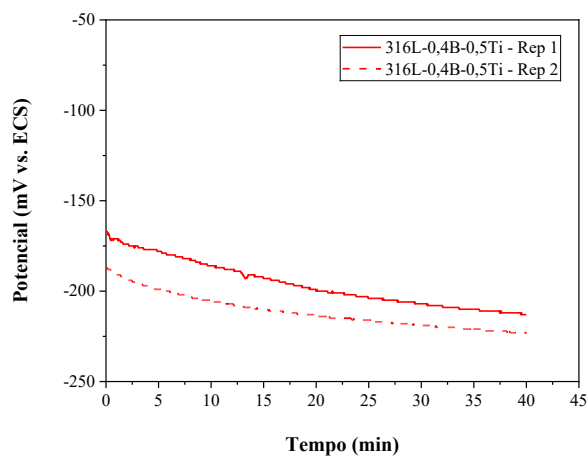
As curvas individuais são apresentadas para documentar a variabilidade entre réplicas de cada composição. Para a Figura 39, Seção 4.3.5, p. 91, foi selecionada a curva representativa de cada composição com base na tendência central observada entre as repetições disponíveis: Repetição 1 para 316L, 316L-0,4B-0,5Ti e 316L-0,4B-1,0Nb; Repetição 5 para 316L-0,4B; e Repetição 2 para 316L-0,4B-4,5TiB₂.

Figura B. 1 – Curvas OCP vs. Tempo. (a) 316L. (b) 316L-0,4B

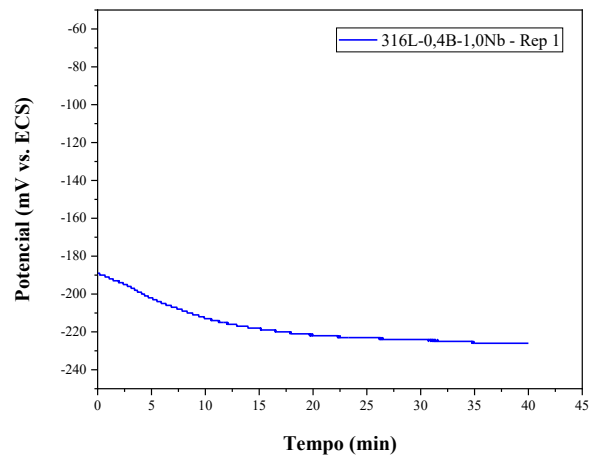


Fonte: Elaboração própria.

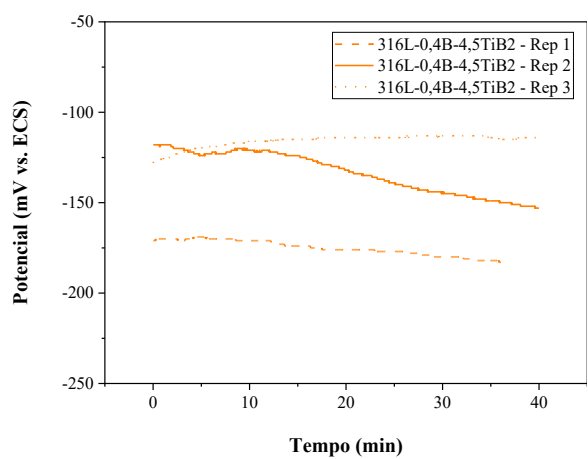
Figura B. 2 – Curvas OCP vs. Tempo. (c) 316L-0,4B-0,5Ti. (d) (b) 316L-0,4B-1,0Nb. (c) 316L-0,4B-0,5TiB₂



(a)



(b)



(c)

Fonte: Elaboração própria.