



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

**EFEITO DA ADIÇÃO DE BORO NA MICROESTRUTURA, DUREZA, RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E AO
DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316L SINTERIZADO**

MARCELE PERUZZO

CAXIAS DO SUL
FEVEREIRO 2018

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

P471e Peruzzo, Marcele, 1988-

Efeito da adição de boro na microestrutura, dureza, resistência à oxidação e ao desgaste do aço inoxidável austenítico 316L sinterizado / Marcele Peruzzo. – 2018.
97 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias.

Coorientação: Prof. Dr. Otávio Bianchi.

1. Aço inoxidável. 2. Boro. 3. Metalurgia do pó. 4. Processos químicos.
I. Farias, Maria Cristina Moré, orient. II. Bianchi, Otávio, coorient. III.
Título.

CDU 2. ed.: 669.14.018.8

Índice para o catálogo sistemático:

1. Aço inoxidável	669.14.018.8
2. Boro	661.8'061
3. Metalurgia do pó	621.762
4. Processos químicos	66.09

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Michele Fernanda Silveira da Silveira – CRB 10/2334

MARCELE PERUZZO

**EFEITO DA ADIÇÃO DE BORO NA MICROESTRUTURA, DUREZA, RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E AO
DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316L SINTERIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica da Profa. Dra. María Cristina Moré Farias e coorientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Henara Costa
Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Prof. Dr. Alexandre Vieceli
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Caxias do Sul, 26 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Ao Eduardo pelas palavras de incentivo e por todo o apoio, a compreensão, a amizade e o carinho que foram essenciais para o andamento e conclusão deste trabalho.

À Professora Dra. María Cristina pela orientação, a amizade, os ensinamentos, os incentivo e o acompanhamento indispensável durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Otávio Bianchi pela orientação, a amizade, os ensinamentos e o acompanhamento do trabalho.

Ao Dr. Daniel Rodrigues e a Empresa Brats Filtros Sinterizados pela disponibilidade e a colaboração na produção das amostras.

Ao Professor Dr. Alexandre Gasparin, ao Me. Eduardo Thomazi e ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, por disponibilizar o Laboratório de Usinagem para a preparação das amostras.

À Professora Dra. Jadna Catafesta por disponibilizar o Laboratório de Cerâmica – LMCER para os ensaios de oxidação.

À Universidade de Caxias do Sul – UCS por disponibilizar os laboratórios LCMIC, LPOL, LAMEC e IMC para a realização da caracterização das amostras.

Aos colegas Francisco Lanferdini Serafin, Tanara Dariva Beux, Michell Felipe Cano Ordoñez, Aline Luísa Bandeira Dotta e Leonardo Meneguel e aos funcionários Israel Krindges, Rodrigo Barbieri e José Adair de Oliveira Giubel que contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida que permitiu a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho analisa o efeito da adição de boro ao aço inoxidável austenítico 316L como um aditivo da sinterização no processo de metalurgia do pó. O efeito do B foi investigado em termos da densificação, microestrutura, dureza, resistência à oxidação e ao desgaste. Os pós de 316L foram misturados com 0,6% e 0,8% em massa de boro, compactados uniaxialmente a 800 MPa e sinterizados em atmosfera de argônio, a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de 1240°C durante 30 min. A microestrutura e as fases cristalinas das amostras sinterizadas foram avaliadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX) utilizando o método de refinamento Rietveld. A técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada para estudar o comportamento das amostras de 316L com e sem adição de boro, nos estados sólido e líquido. A macrodureza das amostras sinterizadas foi medida na escala Vickers e a microdureza das fases formadas foi medida por meio de ensaios de indentação instrumentada. A composição química dos óxidos formados nas amostras de 316L com e sem adição de boro após os ensaios de oxidação cíclica nas temperaturas de 800°C , 900°C e 1000°C foram determinados por EDS e DRX. O coeficiente de atrito e o coeficiente de desgaste específico das amostras sinterizadas foram determinados por meio do ensaio de deslizamento alternado e os mecanismos de desgastes foram investigados por meio das técnicas de MEV-FEG e EDS. A adição de boro no 316L resulta em uma reação eutética entre o boro e a matriz austenítica do 316L. Os resultados de EDS e DRX revelaram a formação de dois boretos do tipo M_2B ricos em Fe, Cr e Mo, $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ e $(\text{Cr,Mo})_2\text{B}$, provenientes da reação eutética, os quais se concentraram principalmente no contorno dos grãos austeníticos. A formação dos boretos do tipo M_2B favoreceu a densificação, através da fase líquida formada durante a sinterização e promoveu o aumento da dureza, da resistência à oxidação e ao desgaste do aço inoxidável austenítico 316L.

Palavras-chave: aço inoxidável austenítico 316L, sinterização em fase líquida, boro, dureza, oxidação e desgaste.

ABSTRACT

This work analyses boron additions to AISI 316L austenitic stainless steels, as a sintering additive in the powder metallurgy process. The effect of boron addition was investigated in terms of densification, microstructure, hardness, oxidation resistance and wear behavior. Samples were prepared with 0.6 wt.% and 0.8 wt.% of boron, pressed to 800 MPa and sintered under argon atmosphere. Sintering cycle involved heating up to the sintering temperature of 1240°C, at a rate of 10°C.min⁻¹, holding at this peak temperature for 30 min. Microstructure of the sintered bodies was examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD), using Rietveld refinement. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the behavior of both the free and boron-containing 316L samples at solid and liquid states. The Vickers hardness of sintered samples was assessed. Microhardness was evaluated using instrumented indentation. The oxide chemical composition of 316L without and containing boron samples, after cyclic oxidation at 800°C, 900°C and 1000°C, was determined by EDS and XRD. The friction coefficients and specific wear coefficient of sintered samples were determined by reciprocating sliding and the wear mechanisms by FESEM and EDS. Boron addition to AISI 316L steel resulted in an eutectic reaction between the austenitic matrix and boron. EDS and XRD results revealed the formation of (Fe,Cr)₂B and (Cr,Mo)₂B borides, from eutectic reaction, which were concentrated mainly in intergranular sites. The formation of M₂B borides favored material densification through the development of a liquid phase during sintering, and promoted an increase in hardness, oxidation and wear resistance of AISI 316L steel.

Keywords: austenitic stainless steel 316L, liquid phase sintering, boron, hardness, oxidation and wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas de equilíbrio (a) Fe-Cr e (b) Fe-Cr-Ni.	17
Figura 2 – Modificações da composição dos aços inoxidáveis austeníticos.	18
Figura 3 – Relação entre a pressão de compactação e densidade a verde do 316L.....	21
Figura 4 – Representação do modelo de sinterização de duas partículas esféricas.....	23
Figura 5 – Representação dos estágios da sinterização.....	23
Figura 6 – Relação entre temperatura e atmosfera com as propriedades finais do 316L sinterizado.	25
Figura 7 – Condições de molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida.	26
Figura 8 - Estágios da microestrutura resultante do processo de SFL.	28
Figura 9 – Fragmentação e estágios de rearranjo das partículas no processo de SFL.....	28
Figura 10 – Adição de ativadores da sinterização da fase líquida ao 316L sinterizado.	29
Figura 11 – Diagrama ilustrando o destacamento de um fragmento do material pela deformação plástica da ponta de uma aspereza.	32
Figura 12 – Formação e transferência de partículas pela ruptura e agregação de outras asperezas. .	33
Figura 13 – Estrutura lamelar da partícula do resíduo de desgaste.	34
Figura 14 – Mecanismo de formação de riscos produzidos pelas partículas transferidas encruadas..	34
Figura 15 - Influência do tamanho do poro no mecanismo de desgaste.....	35
Figura 16 – Reação e processo de transporte de íons no crescimento da película de óxido.	37
Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas (a) B obtida por difração a laser e (b) aço inoxidável austenítico 316L obtida por peneiramento.	48
Figura 18 – DSC das amostras de 316L sem e com adição de B.....	49
Figura 19 – Amostras de 316L sem e com adição de B com distorção da superfície.....	50
Figura 20– Redução da área e do volume das amostras sinterizadas do aço inoxidável 316L com adição de B.....	51
Figura 21 – Microestrutura das amostras obtidas por MO (a) 316L, (b) 316L-06B, (c) 316L-08B e (d) detalhes dos precipitados intergranulares na amostra 316L-06B.....	53
Figura 22 – Porosidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.....	54
Figura 23 – Histograma do fator de forma da porosidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.....	55
Figura 24 – Comparação entre a circularidade e o tamanho dos poros nas amostras de 316L sem e com adição de B.....	55

Figura 25 – Imagens de MEV-FEG das fases formadas nas amostras de 316L com adição de B. (a) (SE) fase contínua intergranular 316L; (b) (BSE) 316L-06B; (c) (BSE) 316L-08B e (d) (SE) detalhes da fase lamelar.....	57
Figura 26 – (a) Análise elementar dos constituinte no Ponto 1 (precipitado) e (b) Ponto 2 (matriz) das amostras de 316L.....	57
Figura 27 – Imagem MEV-FEG da microestrutura e EDS por mapeamento elementar do 316L com adição de B.....	58
Figura 28 – EDS por varredura de linha das amostras de aço inoxidável 316L com adição de 0,6% em massa de B. A linha 1 representa a fase lisa escura, a linha 2, a fase lisa clara e a linha 3, a fase lamelar, as quais estão indicadas na Figura 28.	59
Figura 29 – Difratoograma das amostras (a) 316L; (b) 316L-06B e (c) 316L-08B.....	61
Figura 30 – Ganho de massa em função do tempo para as amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B expostas a oxidação cíclica a elevadas temperaturas (a) 800°C, (b) 900°C e (c) 1000°C.	64
Figura 31 – Amostras de aço inoxidável 316L contendo B após ensaio de oxidação cíclica a 1000°C, (a) 316L-06B e (b) 316L-08B.....	65
Figura 32 – Desplacamento de óxido das amostras 316L, 316L-06B e 316L-08B oxidada a 800°C.....	66
Figura 33 – Difratoograma dos óxidos formados na superfície das amostras de aço inoxidável 316L durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.	66
Figura 34 – Difratoograma dos óxidos formados na superfície da amostra 316L-06B durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.	67
Figura 35 – Difratoograma dos óxidos formados na superfície da amostra 316L-08B durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.	67
Figura 36 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal de uma amostra de 316L submetida à oxidação cíclica a 800°C (a) magnificação 2.000x (b) 10.000x.....	69
Figura 37 – EDS – mapa elementar da seção transversal de uma amostra de 316L submetidas à oxidação cíclica a 800°C.....	70
Figura 38 – EDS do refrente à composição no Ponto 3 da amostra de aço inoxidável 316L submetida à oxidação cíclica a 800°C.....	71
Figura 39 – Imagens MEV-FEG da seção transversal da amostra de aço inoxidável 316L submetidas à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.....	71
Figura 40 – EDS – mapa elementar da amostra 316L submetidas à oxidação cíclica a 900°C.....	71
Figura 41 – EDS refrente à composição nos Ponto 4 e 5 da amostra de 316L submetida à oxidação cíclica a 900°C.	72

Figura 42 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-06B submetidas à oxidação cíclica a 800°C (a) 2.000x (b) 5.000x.	73
Figura 43 - EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra 316L-06B submetida à oxidação cíclica a 800°C.	74
Figura 44 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-06B submetida à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.	75
Figura 45 – EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra 316L-06B submetidas à oxidação cíclica a 900°C.	75
Figura 46 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-08B submetidas à oxidação cíclica a 800°C (a) 2.000x (b) 10.000x.	76
Figura 47 – EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra de 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 800°C.	76
Figura 48 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra de 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.	77
Figura 49 – EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 900°C.	78
Figura 50 – Resultado dos ensaios tribológicos do aço inoxidável 316L sem e com adição de B. Ensaios de deslizamento alternado contra esferas (contracorpo) de alumina. (a) evolução do coeficiente de atrito e (b) média do coeficiente de atrito do período estacionário.	80
Figura 51 – Coeficiente de desgaste específico das amostras de aço inoxidável 316L sinterizadas sem e com adição de B.	81
Figura 52 – Perfil 3D e imagens MEV-FEG das trilhas de desgaste das amostras (a) 316L, (b) 316L-06B e (c) 316L-08B.	82
Figura 53 – Detalhe das esferas de alumina utilizadas como contracorpo após ensaio de deslizamento alternado contra a amostra (a) 316L, (b) 316L-06B e (c) 316L-08B.	82
Figura 54 – Detalhes das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de aço inoxidável 316L com e sem adição de B após o ensaio de deslizamento alternado. Imagens de MEV-FEG.	83
Figura 55 – Morfologia das partículas de desgaste em forma de placas lamelares (a) 316L, (b) 316L-06B, (c) 316L-08B e (d) composição das partículas da amostra 316L-08B.	84
Figura 56 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formada na trilha de desgaste do aço inoxidável 316L.	86
Figura 57 – EDS pontual das camadas de material transferido formadas na superfície da amostra 316L.	86
Figura 58 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formada na superfície desgastada da amostra 316L-06B.	87

Figura 59 – EDS pontual das camadas de material transferido formadas na superfície desgastada da amostra 316L-06B.....	87
Figura 60 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formadas na superfície desgastada da amostra 316L-08B.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável austenítico 316L	19
Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L	20
Tabela 3 – Dados dos valores de produção do 316L sinterizado com diferentes aditivos.	30
Tabela 4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L sinterizado com diferentes adições de B.	31
Tabela 5 – Composição química do aço inoxidável 316L fornecido pela North American Höganäs	41
Tabela 6 – Diâmetros efetivos dos pós de B e dos pós de 316L.	48
Tabela 7 – Temperatura <i>solidus</i> , <i>liquidus</i> e fusão das amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B, e fração da fase líquida eutética formada nas amostras de 316L contendo B.	50
Tabela 8 – Densidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.	52
Tabela 9- Parâmetros de rede e quantificação das fases (fração em peso) usando o método Rietveld.	62
Tabela 10 –Valores de microdureza das amostras de aço inoxidável 316L sinterizado sem e com adição de B.....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Etapas da preparação metalográfica das amostras de 316L sem e com adição de B..... 44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL.....	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	17
2.2	METALURGIA DO PÓ.....	19
2.2.1	Sinterização.....	21
2.2.1.1	Sinterização no estado sólido.....	21
2.2.1.2	Sinterização em fase líquida (SFL)	25
2.2.1.3	Aditivos da SFL.....	29
2.3	RESISTÊNCIA AO DESGASTE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS	32
2.4	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS	36
2.4.1	Oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos em elevadas temperaturas.....	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS POR METALURGIA DO PÓ.....	41
3.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	42
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.4.1	Dimensões das amostras sinterizadas.....	42
3.4.2	Densidade e Porosidade.....	42
3.4.3	Caracterização Microestrutural	43
3.4.4	Caracterização das fases cristalinas e óxidos.....	44
3.4.5	Resistência à oxidação	45
3.4.6	Dureza.....	45
3.4.7	Resistência ao desgaste	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	48
4.3	DIMENSÕES DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	50
4.4	DENSIDADE	51
4.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	52
4.5.1	Microestrutura das amostras sinterizadas	52
4.5.2	Porosidade	53
4.5.3	Tamanho de grão.....	55
4.5.4	Identificação das fases precipitadas	56

4.5.5	Identificação das fases cristalinas.....	60
4.6	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO.....	63
4.6.1	Composição e morfologia das camadas de óxidos.....	66
4.7	DUREZA.....	78
4.8	RESISTÊNCIA AO DESGASTE.....	79
5	CONCLUSÕES.....	89
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por apresentarem uma combinação de altas resistências à corrosão e à oxidação associados com boas propriedades mecânicas, o que garante que sejam amplamente utilizados em componentes para as indústrias médica, naval, alimentícia, química, nuclear e automotiva [1],[2],[3],[4]. Um processo atrativo para a fabricação desses componentes é a metalurgia do pó (M/P), pois permite a fabricação de grandes lotes de peças com formas complexas, as quais apresentam ótimas tolerâncias dimensionais e ótimo acabamento superficial no estágio final de produção [5],[6],[7].

Entretanto, a porosidade, a qual é intrínseca dos componentes obtidos via M/P, reduz a densidade desses materiais e, conseqüentemente, diminui as suas propriedades mecânicas, o que leva à redução da resistência ao desgaste e, também, diminui a sua resistência à oxidação [8],[9],[10]. O aço inoxidável 316L, por exemplo, produzido via M/P, apresenta propriedades mecânicas inferiores em comparação ao obtido pelo processo de fundição, chegando a uma queda de até 46% do valor do limite de resistência à tração (LRT) [11],[12]. Para minimizar a porosidade e manter uma boa combinação de propriedades mecânicas, resistência à oxidação e resistência ao desgaste da família dos aços inoxidáveis, duas rotas têm sido adotadas no processo de M/P: (1) a modificação dos parâmetros de processamento nas etapas de compactação e sinterização; (2) a adição de aditivos (ativadores da sinterização) que promovem a formação de uma segunda fase, o que permite a rápida difusão na etapa de sinterização [7],[13].

A densificação final do material é afetada, principalmente, nas etapas de compactação e de sinterização. Durante a compactação, à medida que a pressão submetida aos pós ou às partículas aumenta, o número de pontos de contato entre eles também aumenta, conseqüentemente, o tamanho do poro e a porosidade diminuem, o que resulta na maior densidade a verde do compactado. Entretanto, a aplicação de cargas de compactação elevadas podem gerar deformações plásticas em materiais dúcteis como o aço inoxidável austenítico 316L, como por exemplo, transformação da fase austenita em martensita [4],[7],[14]. Na etapa de sinterização, a atmosfera do forno, a temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento são os parâmetros que afetam na formação de poros. A atmosfera é um fator importante, pois devido às reações químicas com o material, pode aumentar a porosidade ou formar outras fases frágeis, e conseqüentemente, afetar as propriedades finais do material [15],[16]. Em temperaturas de sinterização mais elevadas e patamares mais longos, as partículas se difundem mais rapidamente e a densidade total do material é alcançada. Entretanto, uma das limitações do uso dessas condições de processamento é o aumento do tamanho de grão do material. Portanto, para não afetar a densificação e o tamanho de grão do

material, pode-se reduzir a temperatura e o patamar da sinterização ao utilizar fornos com configurações diferentes e ao adicionar aditivos ao material que atuem como ativadores da sinterização [17],[18],[19].

Ativadores da sinterização são partículas pequenas, as quais são, frequentemente, utilizadas em baixas concentrações e que promovem mudanças efetivas na energia interfacial, na mobilidade dos contornos de grão, na fração de vazios, nas taxas de difusão e estabilidade das fases. A ativação da sinterização pode ocorrer por modo de estado sólido ou pela formação de uma fase líquida [7],[20].

A ativação da sinterização no estado sólido consiste na adição de um aditivo que forme uma fase entre o material e o aditivo, a qual deve possuir baixo ponto de fusão e, gere um caminho de difusão preferencial, no qual os átomos do constituinte principal do material são transportados, por meio dessa fase, a uma taxa de transferência de massa mais elevada até a região de contatos interpartículas, o que, conseqüentemente, promove uma rápida sinterização. Tipicamente, após a sinterização, a segunda fase permanece nos contornos de grão [13],[21].

No caso da sinterização em fase líquida (SFL), a densificação é alcançada por meio da formação de um sistema de elevada molhabilidade entre a matriz e a fase líquida, o qual melhora a taxa de transferência de massa e diminui a temperatura de sinterização. A fase líquida pode ser obtida pela adição de aditivos com baixo ponto de fusão ou pela dissociação de uma mistura contendo o material base e pós do aditivo em uma nova fase com composição eutética [20],[22].

Para os aços inoxidáveis austeníticos 316L, Lal e Upadhyaya [23] estudaram o comportamento da densificação por meio da formação da SFL pela adição de aditivos com menor ponto de fusão do que o a matriz austenítica. Os autores estudaram o efeito da adição de até 3% em massa de cobre (Cu) e bronze (Cu-Sn), até 2% em massa de fósforo (P) e até 5% em massa de silício (Si) no 316L sinterizado com ítria a 1300°C por 1 h em atmosfera de hidrogênio, e mostraram que a adição de 1% em massa de P foi mais efetiva no aumento da densificação, além de aumentar a dureza e a resistência à oxidação. Outros autores também reportaram o efeito positivo do Sn, Cu e Cu-Sn como ativadores da sinterização em fase líquida. Coovattanachai *et al.* [24] demonstraram que a adição de 4% em massa de Sn ao 316L sinterizado a 1300°C por 45 min em atmosfera de hidrogênio, resultou no aumento da densidade (97% da teórica), e das propriedades mecânicas do material. Velasco *et al.* [25] verificaram que a adição de 20% em massa de Cu ao 316L, o qual foi sinterizado 1250°C por 15 min em atmosfera de vácuo, além de aumentar a densidade (92% de teórica) do 316L, também favoreceu o aumento da resistência mecânica do material. No mesmo trabalho, os autores mostraram que adição de e 20% em massa de Cu-10Sn, nas mesmas condições de sinterização, resultou no aumento da densidade (90% da teórica) e das propriedades mecânicas do 316L. Yang *et al.* [26], também verificaram o aumento da densidade (97% da teórica), da

resistência mecânica e ao desgaste do 316L, ao adicionar 25% em massa de Cu-10Sn ao aço inoxidável austenítico sinterizado a 1300°C por 1h em atmosfera de hidrogênio.

Estudos que exploram o uso de ativadores da sinterização que favorecem a formação de fases eutéticas durante a SFL mostraram que é possível obter o 316L sinterizado via M/P em baixas temperaturas. Yang e Guo [27] observaram a formação da fase eutética Mo_2FeB_2 , a qual possibilitou uma elevada densificação (95% da teórica), a partir da adição de 6% em massa de pós de Fe-Mo-B pré-ligado ao aço inoxidável 316L sinterizado a 1250°C em vácuo [27]. Por sua vez, Vardavoulias *et al.* [28] demonstraram que a adição de 2% em massa de B_2Cr ao 316L contendo 5% em massa de ítria e sinterizado a 1250°C, durante 30 min em vácuo, também aumentou a densidade do material (93% da teórica), o que pode ser explicado pela formação da fase líquida do B_2Cr , a qual interagiu fortemente com a matriz austenítica e a ítria. Os autores mostraram, também, que o 316L contendo 5% em massa de ítria e 1% BN, exibiu um aumento na sinterabilidade, a qual foi relacionado à formação de um boreto complexo formado por Cr-Fe-Mo-B, decorrente da reação eutética entre a matriz e o BN.

A reação eutética entre a matriz do aço inoxidável austenítico e o B tem sido objeto de vários estudos na M/P. Normalmente, pequenas adições desse elemento (0,2-0,8% em massa), em temperatura de sinterização entre 1240°C-1280°C, com patamar entre 30 min – 1 h, são suficientes para produzir um material próximo à densidade teórica (98%) [29],[30],[31],[32],[33]. O aumento das propriedades finais do material foi relacionado com o desenvolvimento da fase líquida, a qual é favorecida pelas condições ideais de sinterização (atmosfera, temperatura e tempo), quantidade do elemento B e distribuição dos boretos complexos na microestrutura. A sinterização acima da temperatura eutética (acima de 1200°C) e em atmosfera inerte aumenta tanto o limite de resistência à tração como o alongamento do 316L contendo 0,4% em massa de B, quando comparado com o aço laminado [30]. Acredita-se que esses resultados estão relacionados à formação do boreto complexo do tipo $(\text{Fe,Cr,Mo})_2\text{B}$. A mesma tendência na resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento foi verificada para o mesmo material obtido em condições de sinterização similares, mas com uma concentração maior de B (0,8% em massa), o qual também mostrou um aumento na resistência à corrosão em solução de NaCl [29]. Além da densificação máxima e das propriedades mecânicas, a maior resistência ao desgaste por deslizamento foi obtida com a adição de 0,6% em massa de B. Esse aumento na performance do 316L com adição de B foi relacionado à presença de duas fases duras eutéticas contendo B, as quais foram formadas após a sinterização a 1280°C em atmosfera de argônio, uma rica em Mo, Cr e Fe e outra rica em Cr e Fe [34].

A partir das ideias acima mencionadas, pode-se notar que adição de aditivos com baixo ponto de fusão como o P, Sn, Cu e Cu-10Sn requerem maiores concentrações e temperatura de sinterização do que os aditivos que favorecem a formação de uma fase eutética, como os compostos

à base de B (BN, B₂Cr) e o B na forma elementar, para promover a sinterização em fase líquida e, assim, atingir uma combinação apreciável de densidade e resistência mecânica. Além disso, o B apresenta maior custo-benefício em termos de valor final do produto, pois as quantidades adicionadas são baixas. Por isso, o B tem sido objeto de vários estudos sobre o seu papel na densidade, nas propriedades mecânicas, na resistência ao desgaste, à oxidação e à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos. No entanto, estudos adicionais ainda são necessários para entender a interação entre a matriz austenítica e o B, a qual pode fornecer informações importantes a cerca da microestrutura resultante, especificamente em termos do tipo de boretos formados após a sinterização, e, como isso pode afetar as propriedades finais no material. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é analisar a influência das adições de 0,6% e 0,8% em massa de B na densidade, na dureza, na resistência à oxidação e ao desgaste do 316L obtido via M/P.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a microestrutura resultante do aço inoxidável austenítico 316L com adição de B, obtido via sinterização em fase líquida, e correlacioná-la com a densidade, dureza, resistência à oxidação em elevadas temperaturas e ao desgaste.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- Avaliar o efeito do teor de boro na densidade e na porosidade do aço 316L;
- Analisar as mudanças microestruturais da matriz e das fases cristalinas formadas no aço 316L sinterizado devido às variações no teor de boro;
- Estudar a influência da adição de boro na dureza do 316L;
- Estudar a influência da adição de boro na resistência à oxidação cíclica em elevadas temperaturas do 316L;
- Estudar a influência do boro no comportamento tribológico (coeficiente de atrito, coeficiente de desgaste e mecanismos de desgaste) do aço 316L em condições de contato por deslizamento a temperatura ambiente.

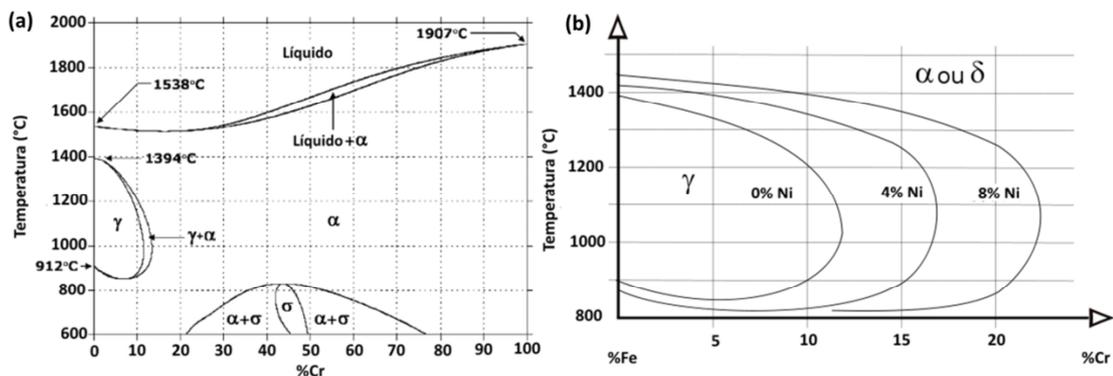
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis são ligas Fe-Cr com no mínimo de 10,50% em massa de Cr [4],[35]. O Cr é responsável pela resistência à oxidação e à corrosão desses materiais, pois possibilita a formação de um filme passivador, o qual protege o material ao reagir com o oxigênio e hidróxidos presentes na atmosfera [1],[36]. Esses aços são classificados, de acordo com a *American Iron and Steel Institute* (AISI), em três grandes grupos: a série 400, a série 300 e a série 200. A série 400, refere-se aos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, os quais são compostos principalmente por Fe-Cr, possuem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), são magnéticos e alguns endurecíveis por tratamento térmico. As séries 300 e 200 representam os aços inoxidáveis austeníticos, os quais são compostos basicamente por Fe-Cr-Ni. Na série 200 o Ni é parcialmente substituído por Mn. Esses materiais possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC), austenítica (γ), são paramagnéticos e não endurecíveis por tratamento térmico. Entretanto, quando deformados plasticamente, a estrutura austenítica pode transforma-se em martensítica, a qual aumenta a resistência mecânica do material [35],[36].

A adição de Ni como elemento de liga aumenta o campo da austenita (Figura 1(a)), conforme mostrado na diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni Figura 1(b)), e permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica em temperaturas mais baixas, a qual é estabilizada até a temperatura ambiente [1]. O Ni modifica as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos, como o aumento da ductilidade, inclusive em baixas temperaturas (propriedades criogênicas), e aumenta sua resistência à corrosão, devido a capacidade do elemento proporcionar a repassivação do material [1],[35],[37].

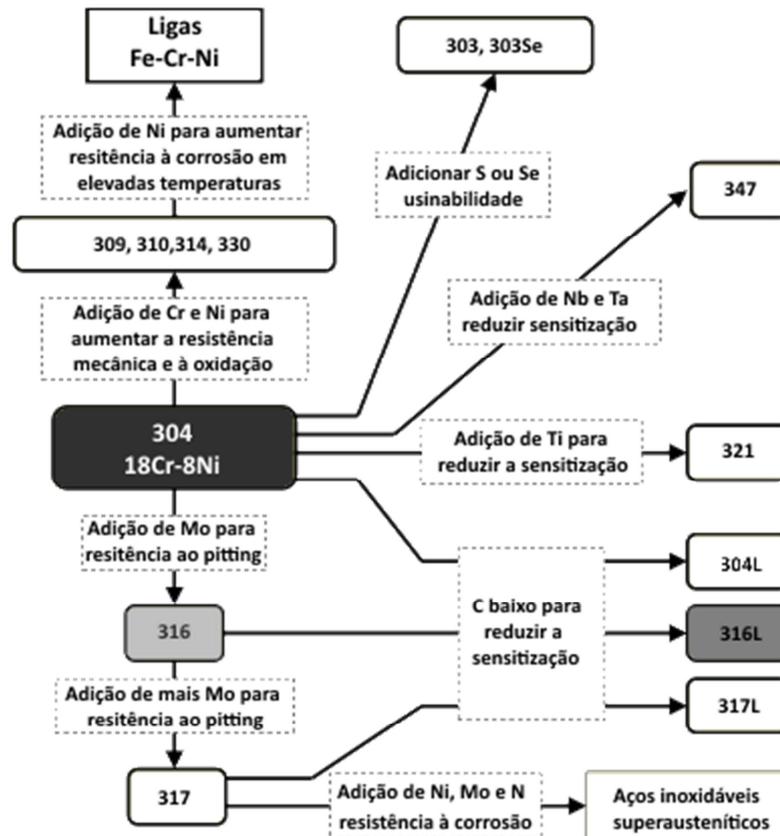
Figura 1 – Diagramas de equilíbrio (a) Fe-Cr e (b) Fe-Cr-Ni.



Fonte: Adaptado de Calphad [38], (b) Philibert *et al.* [39].

A incorporação de outros elementos de liga (Mo, N, Ti, Nb, Ta, S e Se) aos aços inoxidáveis austeníticos permite obter diferentes ligas com melhores propriedades e em aplicações específicas, conforme mostrado na Figura 2, na qual a liga contendo 18% em massa de Cr e 8% em massa de Ni (304) é tomada como base.

Figura 2 – Modificações da composição dos aços inoxidáveis austeníticos.



Fonte: Adaptado de Padilha [1].

Em geral, os aços inoxidáveis possuem baixa resistência à corrosão na presença do íon cloreto (Cl⁻). Em vista disso, o Mo é adicionado ao aço inoxidável austenítico 304 para reforçar a proteção do filme passivador. Assim, o aço 304 ganha nova denominação e passa a ser chamado de aço inoxidável austenítico 316. Por consequência da adição do Mo, ocorre, também, aumento na resistência mecânica do material.

Outro elemento que influencia a resistência à corrosão e oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos é o carbono; para o 316, por exemplo, a quantidade máxima é de 0,08% em massa. Altos teores de C favorecem a ocorrência da sensibilidade do material, quando exposto a temperaturas entre 420°C e 850°C. Esse fenômeno consiste na formação de carbonetos de cromo (Cr₂₃C₆), os quais precipitam-se nos contornos de grão da austenita, o que deixa as regiões adjacentes empobrecidas

em Cr e suscetíveis à corrosão intergranular. Para minimizar seus efeitos, um meio é diminuir o teor de C do 316, que leva o material a ser denominado como 316L [1],[35],[37].

A combinação de uma série de diferentes propriedades do aço inoxidável austenítico 316L, como resistência à corrosão em ambientes onde o cloro está presente; resistência à oxidação em elevadas temperaturas e resistência mecânica, faz com que o material seja amplamente utilizado como componente em diversas indústrias, como a naval, médica, alimentícia, química, nuclear, automotiva entre outras [1],[2],[3],[4]. A composição química do aço inoxidável austenítico 316L está mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável austenítico 316L.

Elementos (%)		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
316L	Mín.	0	0	0	16,00	10,00	2,00
	Máx.	0,03	1,00	2,00	18,00	14,00	3,00

Fonte: Adaptado de Davis [36].

2.2 METALURGIA DO PÓ

A Metalurgia do Pó (M/P) é um processo que se mostra vantajoso na fabricação de peças e componentes, pois apresenta um aproveitamento da matéria-prima acima de 95%, o que se reflete no menor custo de fabricação. É um processo não poluente e de baixa energia de transformação e, que permite a fabricação de grandes lotes de peças com formas complexas, por exemplo: próteses, aparelhos ortodônticos, peças automotivas, componentes de metal-duro, contatos elétricos, filamento de lâmpadas, eletrodo para solda, imãs, pastilha de freio, entre outros. Outra vantagem do processo de M/P é que a peça final apresenta ótimas tolerâncias dimensionais e ótimo acabamento superficial. Esse processo também permite a combinação de várias composições de diferentes elementos químicos e compostos e, por consequência, a obtenção de várias microestruturas e propriedades [6],[7],[40].

Entretanto, os materiais produzidos por metalurgia do pó apresentam uma porosidade intrínseca, a qual, quando indesejada, afeta negativamente a densidade e as propriedades finais do material [41]. O aço inoxidável austenítico 316L obtido via M/P, por exemplo, apresenta propriedades mecânicas inferiores quando comparadas ao laminado ou (Tabela 2) forjado. Em materiais dúcteis como o 316L, os poros são mais facilmente deformados, o que leva a menor resistência mecânica do material [42].

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L.

Processo	Densidade (g.cm⁻³)	Limite de resistência à tração (MPa)
316L laminado	8,0	650
316L sinterizado a 1300°C	6,9	300

Fonte: Adaptado de Aperam [12]; Kurgan e Varol [11].

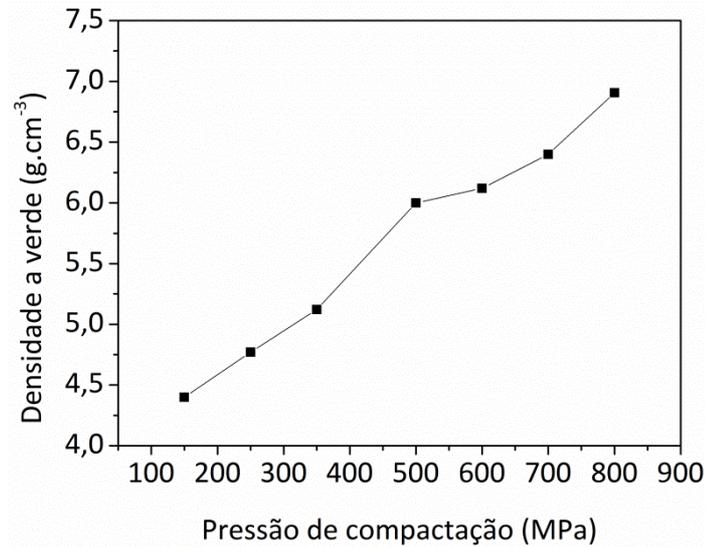
O processo de metalurgia do pó consiste em 3 etapas básicas: (1) a mistura dos pós; (2) a compactação do pós; e (3) a etapa final de sinterização. A seleção adequada dos parâmetros do processo permite minimizar a porosidade e manter uma boa combinação das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos.

A mistura dos pós é a primeira etapa do processo da M/P, a qual é realizada para obter homogeneidade da matéria-prima utilizada. Alguns fatores, como tamanho, morfologia e distribuição granulométrica dos pós, influenciam na homogeneidade da mistura e podem afetar o escoamento das partículas e a densidade a verde do material (material compactado não sinterizado). Os pós são comumente produzidos por atomização a gás ou a água. Os pós atomizados a gás são geralmente regulares e com morfologia esférica, enquanto os pós atomizados a água são irregulares e sem geometria definida [4],[7],[36]. Os pós atomizados a gás são preferíveis para utilização no processo de moldagem por injeção e na compactação a quente, devido à morfologia esférica das partículas, o que aumenta o escoamento e a difusão durante o processo e, resulta no aumento da densidade a verde. Por outro lado, os pós atomizados a água favorecem o aumento da densidade a verde quando utilizados no processo de compactação uniaxial a frio, pois as partículas irregulares possuem maior número de contato com as partículas vizinhas durante o processo de compactação, que resulta em um maior empacotamento e, conseqüentemente, no aumento da densidade a verde do material [4]. Ademais, no caso do aço inoxidável 316L, quando utilizado um percentual (10-30%) de partículas atomizadas a gás misturadas às partículas atomizadas a água, a densidade a verde do material aumenta significativamente, devido ao melhor empacotamento das partículas [29],[43].

O processo e os parâmetros da compactação afetam significativamente a densificação do material. À medida que a pressão de compactação aumenta, o número de pontos de contato entre as partículas cresce e, conseqüentemente, o tamanho do poro e a porosidade diminuem, o que aumenta a densidade. A Figura 3 mostra a dependência da densidade à verde com a pressão para o processo de compactação uniaxial a frio verificada em outros trabalhos utilizando o 316L [10],[28],[31],[44],[45]. Entretanto, há um limite para a aplicação de cargas de compactação, pois pressões elevadas podem gerar encruamento em materiais dúcteis como o aço inoxidável 316L. Também pode ocorrer fragilização desse material devido à transformação martensítica

(transformação da fase austenítica para martensítica) induzida pela deformação plástica [4],[7],[14]. Para aços inoxidáveis austeníticos os valores típicos de compressão são entre 550 a 830 MPa [36].

Figura 3 – Relação entre a pressão de compactação e densidade a verde do 316L.



Fonte: Adaptado de: Kurgan *et al.* [10], Vardavoulias *et al.* [28], Molinari *et al.* [31], Bakan [44] e Dewidar [45].

2.2.1 Sinterização

A sinterização pode ser definida como o processo por meio do qual pós compactados são transformados em estruturas sólidas pelos mecanismos de transferência de massa, em escala atômica, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. O resultado do processo é a ligação entre as partículas dos pós através do crescimento de pescoços, que diminui a energia superficial e resulta na formação de contornos de grão entre as partículas, os quais promovem a densificação do sistema e dão resistência mecânica ao material. O processo de sinterização pode ser obtido por meio de dois mecanismos: a sinterização no estado sólido e a sinterização em fase líquida (SFL) [7],[40]

2.2.1.1 Sinterização no estado sólido

O processo de sinterização no estado sólido pode ser representado por meio do modelo de duas partículas esféricas (Figura 4), inicialmente em contato (a), o qual é o ponto de partida para muitos modelos de sinterização. Por meio do fenômeno de transferência de massa, inicia-se a formação de um pescoço entre as partículas (b). Nessa etapa, o mecanismo de transferência de

massa superficial é o que prevalece. Com o aquecimento, os átomos podem ser transferidos por meio da difusão superficial (DS) e/ou por evaporação-condensação (E-C), sem modificar a distância entre os centros das partículas [7],[22].

A DS, a qual transporta os átomos através dos defeitos das superfícies das partículas, é o mecanismo de sinterização de muitos materiais, principalmente aqueles que requerem baixa energia de ativação. Materiais com elevada pressão de vapor ou aqueles que formam espécies voláteis durante o processo de sinterização, serão provavelmente, sinterizados pelo mecanismo de transporte por E-C, no qual o transporte do vapor ocorre da região convexa da partícula (superfície) para a região côncava (contato entre as partículas) [7].

O crescimento do pescoço formado entre as duas partículas esféricas (c) é promovido pelo mecanismo de transferência de massa através da rede cristalina, o qual inclui a difusão em volume (DV), a difusão em contorno de grão (CG), o fluxo plástico (FP) e o fluxo viscoso (FV). Nessa etapa, os átomos são transferidos do interior das partículas para a região do pescoço, ocorre a aproximação dos centros das partículas e, inicia-se o processo de densificação [7],[22].

Para materiais amorfos, o principal mecanismo de sinterização é o FV. Com o aumento da temperatura, a viscosidade diminui e, então o material flui para a região de contato entre as partículas, o que resulta na diminuição do gradiente de curvatura e da energia superficial e, conseqüentemente, densificação total pode ser alcançada [7].

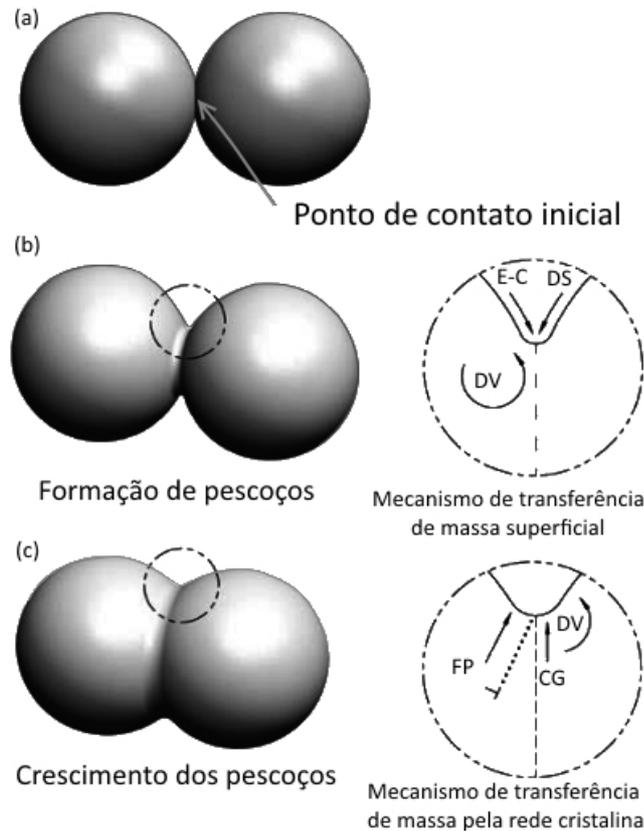
Para materiais cristalinos, a densificação é alcançada por meio dos mecanismos de transporte por CG, FP e DV. A DV envolve o movimento das vacâncias da superfície das partículas e dos contornos de grão através da estrutura cristalina da partícula para a região do pescoço, com o intuito de serem eliminadas. O acúmulo de vacâncias resulta na formação dos poros. Por isso, o transporte, o acúmulo e a eliminação das vacâncias são fatores chaves para o entender a densificação. A densificação dos materiais cristalinos ocorre, pois as vacâncias são eliminadas dos contornos de grão por meio do movimento de escorregamento e rotação dos contornos de grão durante a CG, e, também, por meio do movimento das discordâncias, que interagem com as vacâncias, eliminando-as durante o FP [7],[46].

A transformação das partículas inicialmente em contato em objetos densos ocorre em praticamente 5 estágios na sinterização, descritos a seguir e ilustrados na Figura 5 [7],[22]:

- (1) **Contato inicial das partículas (adesão):** A adesão ocorre espontaneamente devido às forças intermoleculares fracas, como a de Van der Waals. Quanto maior a pressão de compactação, mais próximas ficam as partículas e mais forte é a ligação entre elas;
- (2) **Estágio inicial:** com a difusão atômica e a temperatura, aumentam-se as superfícies de ligação, o que resulta no crescimento dos pescoços;

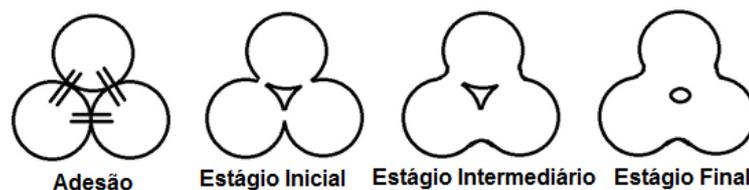
- (3) **Estágio intermediário (fechamento dos canais que interligam os poros):** com o crescimento dos pescoços há o início do fechamento dos poros intercomunicantes e, por consequência, o arredondamento dos poros e a formação dos contornos de grão;
- (4) **Estágio intermediário (contração dos poros e densificação):** com o aumento da temperatura ocorre contração dos poros e crescimento dos grãos. É nesta etapa que as propriedades mecânicas do material são definidas e a contração dos poros resulta na diminuição do volume final do material. Nesse estágio a densidade varia entre 70% e 92% da teórica;
- (5) **Estágio final:** neste estágio os poros são pequenos e esféricos, o crescimento de grão e coalescimento da estrutura (*coarsening*) é evidente e a porosidade é menor que 8%.

Figura 4 – Representação do modelo de sinterização de duas partículas esféricas.



Fonte: Adaptado de Aslam *et al.* [47].

Figura 5 – Representação dos estágios da sinterização.



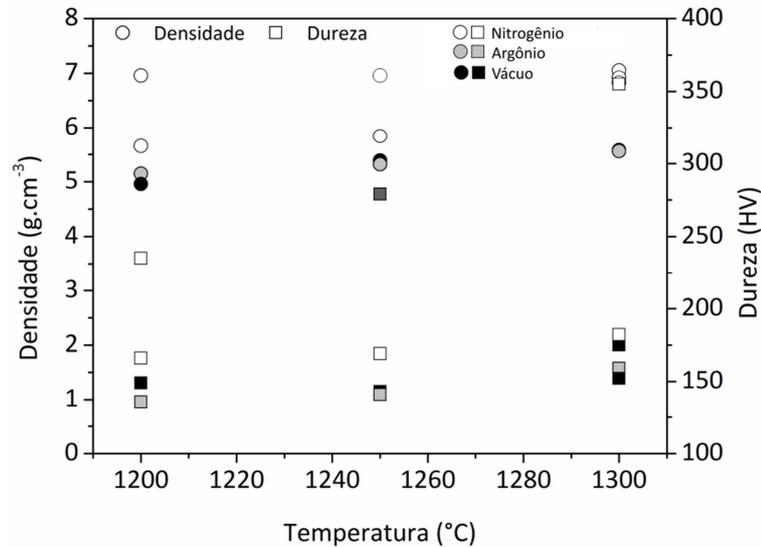
Fonte: Adaptado de Loberto [22].

Os principais fatores que influenciam na etapa da sinterização e conseqüentemente, na densidade e nas propriedades finais do material são: a temperatura de sinterização, o tempo de sinterização e a atmosfera do forno. Em temperaturas mais elevadas e patamares mais longos, as partículas difundem-se mais rapidamente e a densidade total do material é alcançada. A atmosfera de sinterização tem a função de proteger o material e evitar a formação de óxidos durante o processo de sinterização, além de auxiliar na remoção de compostos orgânicos adicionados à mistura de pós e na uniformização da transferência de calor. A densificação e as propriedades finais do material podem ser afetadas pela atmosfera do forno devido às reações químicas entre ambos. A atmosfera a ser utilizada depende do material que será sinterizado, do tipo do forno, das propriedades requeridas e do custo do processo [7],[22]. Normalmente são empregados no processo gases produzidos a partir de álcoois ou amônia dissociada, nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), mistura de N_2 e H_2 , argônio (Ar), hélio (He) e vácuo [15],[16],[29].

Kurgan *et al.* [10],[16] estudaram a influência da temperatura (1200°C, 1250°C e 1300°C) e da atmosfera (argônio e nitrogênio) de sinterização na densificação e nas propriedades finais do 316L sinterizado. Eles utilizaram pressão de compactação de 800 MPa e verificaram que, ao utilizar a atmosfera de nitrogênio e temperatura de 1300°C, a densidade e a dureza das amostras eram maiores do que quando sinterizadas sob atmosfera de argônio. Isso foi devido à reação entre o Cr do 316L com o N da atmosfera, durante a qual formou-se o precipitado duro Cr_2N . Dewidar *et al.* [45] estudaram o aço inoxidável 316L compactado com 350 MPa de pressão de compactação e avaliaram três atmosferas distintas de sinterização: vácuo, argônio e nitrogênio. Os autores também observaram o aumento da dureza e da densidade do 316L ao utilizar atmosfera de nitrogênio e com o aumento da temperatura de sinterização (de 1200 °C para 1300°C). A Figura 6 mostra a influência da temperatura e da atmosfera de sinterização, estudada pelos autores citados, nas propriedades finais do 316L sinterizado. Percebe-se que a combinação da maior temperatura de sinterização (1300°C) com a atmosfera de nitrogênio resultaram no aumento da densidade e da dureza do 316L.

Para alcançar esses resultados de densidade (máxima $7,05 \text{ g.cm}^{-3}$), os autores Kurgan *et al.* [10],[16] e Dewidar *et al.* [45] utilizaram elevadas temperaturas (1300°C) e tempos de sinterização longas (até 2 h). Uma das limitações do uso dessas condições (tempo e temperatura) de processamento é o aumento do tamanho de grão da microestrutura, que leva a menores níveis de resistência mecânica do material [7]. A redução da temperatura e do patamar da sinterização sem comprometer a densidade final do material podem ser alcançados pela modificação das configurações do forno ou pela adição de aditivos ativadores da sinterização [17],[18],[19].

Figura 6 – Relação entre temperatura e atmosfera com as propriedades finais do 316L sinterizado.



Fonte: Adaptado de Kurgan *et al.* [10],[16] e Dewidar *et al.* [45].

No processo de sinterização no estado sólido pode ser adicionado um aditivo da sinterização por meio da mistura dos pós. Esse aditivo deve atender a condição de ser solúvel no constituinte principal, e, tem a função de ativar a sinterização pela formação de uma segunda fase, a qual deve ter ponto de fusão menor que o constituinte principal. A ativação da sinterização consiste em gerar um caminho de difusão preferencial com menor energia de ativação, no qual os átomos do constituinte principal são transportados com taxas de difusão mais elevadas, por meio da segunda fase formada, até a região de contatos entre partículas, o que promove uma rápida sinterização [7].

Em comparação com a sinterização em estado sólido, a SFL é muito mais rápida, pois a presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização aumenta a taxa de transferência de massa e possibilita a diminuição da temperatura de sinterização. Isso favorece a obtenção de um material com maior densidade, próxima à teórica, em temperaturas menores que as observadas na sinterização em fase sólida. Devido às vantagens no custo da produtividade, a maioria das ligas obtidas em escala industrial (aproximadamente 70% dos produtos sinterizados), são produzidos por meio da SFL [7],[20].

2.2.1.2 Sinterização em fase líquida (SFL)

A fase líquida pode ser formada pela fusão de um aditivo que possui menor ponto de fusão que o constituinte principal (matriz) ou devido à reação eutética entre os componentes do sistema [20],[22]. A fase líquida formada preenche os poros do material e reduz a microporosidade, o que

pode levar a atingir-se uma condição livre de poros [7],[20],[22]. Os principais fatores que influenciam o processo de SFL são: a solubilidade, a difusão e a molhabilidade [7],[13],[29].

Em relação à solubilidade, o sólido deve ser solúvel no líquido e a taxa de difusão do sólido através do líquido deve ser alta o suficiente para promover a densificação [7],[13].

A molhabilidade é caracterizada pelo ângulo de contato. Na formação da primeira fase líquida, a microestrutura consiste na combinação das fases: sólida, líquida e vapor. O ângulo de contato representa um balanço entre as energias interfaciais das três fases, e sua magnitude depende do balanço das três energias de superfície. Para o ponto de contato sólido-líquido-vapor o balanço dos três vetores na horizontal é representado pela Equação (1) [7],[13]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

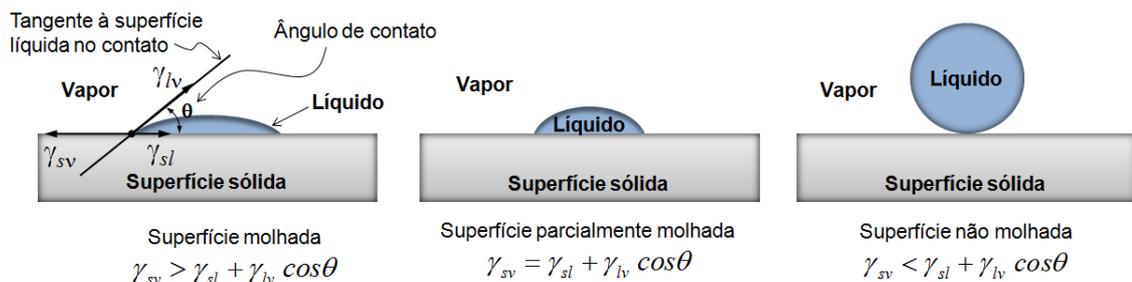
Sendo: γ_{sv} a energia interfacial sólido-vapor;

γ_{sl} a energia interfacial sólido-líquido;

γ_{lv} a energia interfacial líquido-vapor.

A tendência da fase líquida formada na sinterização é de cobrir as partículas do sólido, o que elimina a interface sólido-vapor. Para que haja molhabilidade, a energia interfacial sólido-líquido deve ser menor que a sólido-vapor. Observa-se na Figura 7 que quanto menor o ângulo de contato entre o líquido e o sólido, menor a energia interfacial sólido-líquido e, conseqüentemente, maior a molhabilidade.

Figura 7 – Condições de molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida.



Fonte: Adaptado de Loberto *et al.* [22].

A capilaridade ocorre devido à molhabilidade entre a fase líquida e a fase sólida. É por essa ação que a fase líquida flui entre os grãos e preenche os poros, fornecendo uma rápida densificação sem a necessidade de uma pressão externa [7].

A formação da microestrutura e a densificação do material durante o processo de SFL ocorrem em quatro estágios, ilustrados na Figura 8 e descritos a seguir [7],[22]:

- **Mistura dos pós:** primeiramente os materiais na forma de pó, matriz e aditivo, são misturados e aquecidos à temperatura em que ocorre a formação da fase líquida. A

condutividade térmica é a propriedade que favorece a formação da fase líquida. Uma vez que o líquido se forma, este penetra através dos poros e dos grãos pela combinação simultânea da reação do líquido com o sólido e do fenômeno de capilaridade;

- **Fragmentação e rearranjo:** subsequente à formação da fase líquida, há um rearranjo das partículas sólidas no líquido formado. O rearranjo é composto por dois estágios (Figura 9). O primeiro estágio consiste em um rearranjo da partícula individual no líquido e o segundo envolve a fragmentação das partículas devido à ação compressiva do líquido, as quais se rearranjam no líquido. O líquido também reduz o atrito interpartículas, o que auxilia no rápido rearranjo das partículas. Caso haja uma quantidade suficiente de líquido formado, a porosidade é nula e a densidade total do material pode ser alcançada neste estágio;
- **Solução/precipitação:** a solução se refere à dissolução das partículas sólidas fragmentadas no líquido, enquanto que a precipitação se refere à precipitação do sólido a partir do líquido através dos grãos existentes. Nesse estágio ocorre o coalescimento (*coarsening*) da microestrutural do material por meio do fenômeno chamado de *Ostwald ripening*, onde os precipitados sólidos maiores aumentam de volume ao passo que os menores diminuem. A solubilidade de uma partícula sólida no líquido é inversamente proporcional ao seu tamanho. Portanto, partículas pequenas possuem elevada energia superficial e maior solubilidade do que partículas grandes. A quantidade de líquido determina a distância de difusão e o grau necessário para acomodação das partículas.
- **Densificação final:** nesse estágio, a sinterização é controlada pela densificação da estrutura sólida e, em decorrência disso, a sinterização é mais lenta. Nesse processo ocorre a ligação das partículas sólidas, o crescimento do pescoço e a formação do contorno de grão, contribuindo com a densificação final do material. Caso existirem poros residuais com gases aprisionados, ocorrerá a dilatação do material.

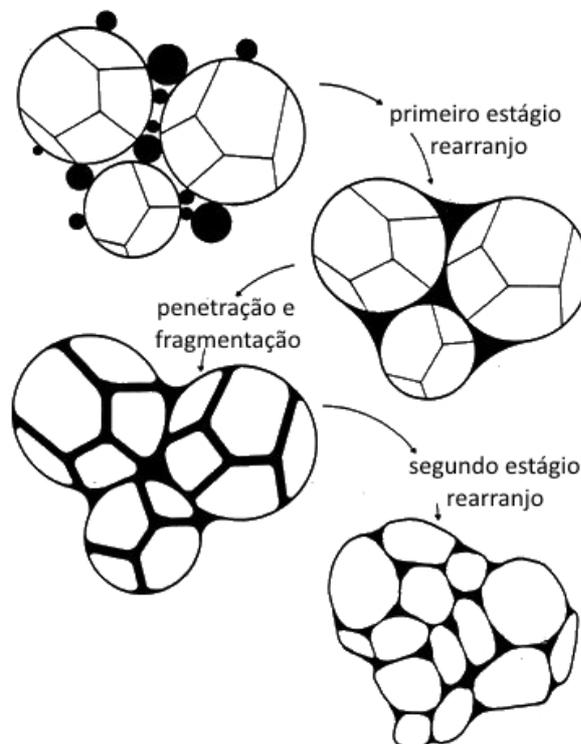
Na sinterização por fase líquida, assim como na sinterização em fase sólida, existe um conjunto de variáveis importantes a serem controladas, como tamanho e morfologia das partículas do aditivo e temperatura e atmosfera de sinterização. Essas variáveis irão influenciar a força capilar e, conseqüentemente, a densificação e a resistência mecânica final do material sinterizado [7],[22].

Figura 8 - Estágios da microestrutura resultante do processo de SFL.



Fonte: Adaptado de German [7].

Figura 9 – Fragmentação e estágios de rearranjo das partículas no processo de SFL.



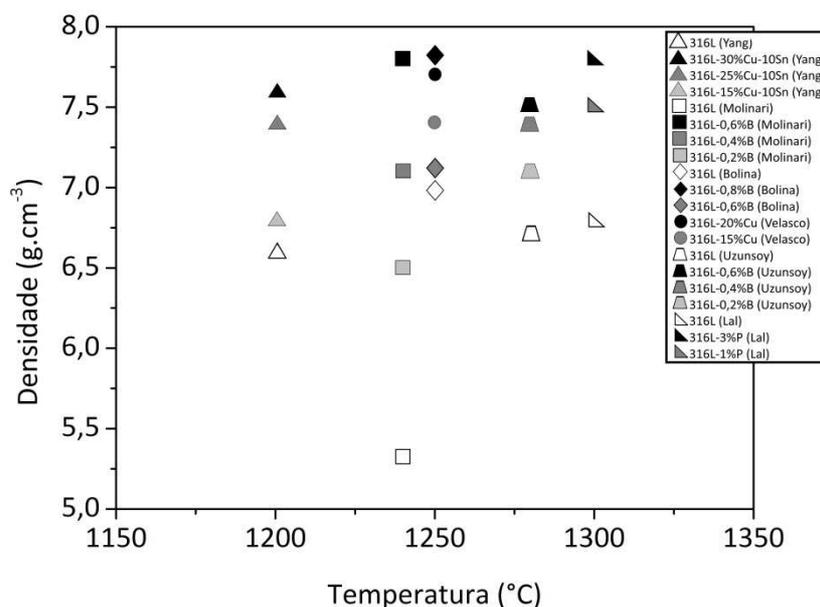
Fonte: Adaptado de German [7].

2.2.1.3 Aditivos da SFL

A temperatura de sinterização influencia na quantidade e no espalhamento do líquido durante o processo de sinterização. Para aditivos com baixo ponto de fusão, a temperatura deve ser elevada o suficiente para transformá-lo em líquido. Para que ocorra a SFL e início da densificação pela dissociação de uma mistura contendo a matriz e pós do aditivo em uma nova fase com composição eutética, a temperatura deve exceder a temperatura *solidus* do material. Esses aditivos que formam fases eutéticas diminuem o intervalo entre as temperaturas *solidus* e *liquidus* e promovem a densificação em temperaturas mais baixas.

Para os aços inoxidáveis austeníticos, aditivos com baixo ponto de fusão, como (P, Cu e Sn e Cu-Sn), favorecem a formação de componentes densos. Yang *et al.* [26] estudaram o efeito da adição de bronze (Cu-Sn) no 316L sinterizado na temperatura de 1300°C por 30 min e verificaram que alta densificação é obtida com adições acima de 20% em massa. Velasco *et al.* [25] também verificaram que a adição de cobre (Cu) ao 316L resulta no aumento da densificação, ao utilizar 20% em massa de Cu, e sinterizar o material a 1250°C por 15 min. Lal *et al.* [23] demonstraram que com pequenas adições de fósforo (P) ao 316L sinterizado a 1300°C por 1 h, é possível obter um material com elevada densidade. Na Figura 10 está apresentada a variação da densidade do 316L em função dos tipos de aditivos e da temperatura de sinterização em fase líquida. Os valores de densidade, temperatura e a quantidade em massa (%) de aditivos foram extraídos dos trabalhos dos autores citados [23],[25],[26],[29],[34],[31].

Figura 10 – Adição de ativadores da sinterização da fase líquida ao 316L sinterizado.



Fonte: Adaptado de Lal *et al.* [23], Velasco *et al.* [25], Yang *et al.* [26], Bolina [29], Molinari *et al.* [31] e Uzunsoy [34].

Estudos que exploraram o uso de ativadores da sinterização que formam fases eutéticas durante a sinterização em fase líquida, verificaram que o 316L ligado com 12% em massa de partículas de carbeto de silício (SiC) formou uma fase líquida quando o material foi sinterizado por 1h a 1100°C, devido à formação da fase eutética γ -Fe-SiC [48]. O mesmo efeito, o de formação de um eutético, no caso, o Mo_2FeB_2 , também levou a uma densificação elevada a partir da adição de 6% em massa de pós de Fe-Mo-B pré-ligado ao aço inoxidável 316L sinterizado a 1250°C [27]. Por sua vez, Vardavoulias *et al.* [28] demonstraram que a adição de 2% em massa de B_2Cr ao 316L contendo ítria, sinterizado a 1250°C por 30 min, também aumentou a densificação do material. Nesse mesmo trabalho, foi mostrado que o 316L contendo 5% em massa de ítria e 1% de BN também exibe um aumento na sinterabilidade. O B, quando adicionado na forma elementar, em pequenas quantidades (0,2%-0,8% em massa), no 316L, o qual é produzido por M/P em temperaturas de sinterização entre 1240°C e 1280°C, durante 30 min também promove a densificação do material com valores próximos à teórica (Figura 10), devido à reação eutética com matriz do 316L e à formação de boretos complexos [29],[30],[31].

Ainda, quando comparado com os ativadores de menor ponto de fusão (Cu, Cu-10Sn e P), o B apresenta maior custo-benefício em termos de densificação e valor final do produto, conforme mostrado na Tabela 3, ao levar em consideração 1 kg de uma mistura com o 316L.

Tabela 3 – Dados dos valores de produção do 316L sinterizado com diferentes aditivos.

Aditivo	Valor (R\$/g)	Quantidade (%)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Valor final (R\$)
Cu	11,68	20	7,7	2.336,00
Cu-10Sn	10,97	30	7,6	3.291,00
B	81,40	0,8	7,8	651,20
P	203,60	3	7,8	6.108,00

Fonte: SigmaAldrich. Valores correspondentes a novembro de 2017.

A reação eutética entre a matriz do aço inoxidável austenítico e o B tem sido objeto de vários estudos na M/P [29],[30],[31],[33],[34],[49],[50],[51]. Além da elevada densificação, a fase líquida formada durante o processo, a qual é favorecida pelas condições ideais de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera), promove o aumento das propriedades finais do material. No caso do 316L contendo B, atmosferas com gás inerte como Ar e H_2 são preferíveis ao nitrogênio, pois dessa maneira, o B interage apenas com a microestrutura do material para formar a reação eutética. O nitrogênio impede essa interação entre o material base e o B e induz uma combinação de B e nitrogênio (BN) nos contornos de grão austenítico, o que diminui a quantidade de fase líquida formada e, conseqüentemente, diminui a densidade [29],[30]. Para o aço 316L, a sinterização acima

da temperatura eutética (acima de 1200°C) e na atmosfera de hidrogênio puro ou livre de nitrogênio aumenta tanto o limite de resistência à tração, como o alongamento do 316L contendo 0,4% em massa de B, quando comparado com o aço laminado [30]. Acredita-se que esses resultados estão relacionados à formação de boretos complexos do tipo M_2B , $M=Fe,Cr,Mo$. A mesma tendência na resistência à tração, na tensão de escoamento e no alongamento foi verificada para o mesmo material obtido em condições de sinterização similares, mas com uma concentração maior de B (0,8% em massa) [29],[52].

Conforme descrito acima, vários autores estudaram o efeito benéfico da adição de B na densificação do 316L. Entretanto, apenas alguns autores relacionaram a densidade com a dureza ou com as propriedades mecânicas finais do material [29],[30],[34],[51]. A Tabela 4 apresenta uma compilação dos resultados de densidade e propriedades mecânicas do 316L sinterizado em atmosfera inerte, com diferentes adições de B e temperaturas de sinterização, adaptados da literatura.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L sinterizado com diferentes adições de B.

Material	T (°C)	t (min)	Atmosfera	Densidade (g.cm-3)	Dureza (HV)	LE (MPa)	LRT (MPa)
316L ³⁰	1225	30	H ₂	5,2	-	60	100
316L-0,4%B ³⁰	1225	30	H ₂	6,5	-	110	250
316L-0,8%B ³⁰	1225	30	H ₂	7,7	-	240	500
316L ³¹	1240	60	H ₂	7	-	-	316
316L-0,4%B ³¹	1240	60	H ₂	7,9	-	-	464
316L ⁵²	1240	30	H ₂	6,5	-	140	300
316L-0,2%B ⁵²	1240	30	H ₂	7,1	-	154	354
316L-0,4%B ⁵²	1240	30	H ₂	7,8	-	163	390
316L-0,6%B ⁵²	1240	30	H ₂	7,9	-	167	379
316L ³⁰	1250	30	H ₂	5,4	-	70	100
316L-0,4%B ³⁰	1250	30	H ₂	7	-	150	320
316L-0,8%B ³⁰	1250	30	H ₂	7,9	-	250	350
316L ³⁵	1280	30	Ar	6,7	81	73	100
316L-0,2%B ³⁵	1280	30	Ar	7,1	113	84	140
316L-0,4%B ³⁵	1280	30	Ar	7,4	119	164	347
316L-0,6%B ³⁵	1280	30	Ar	7,5	131	227	350

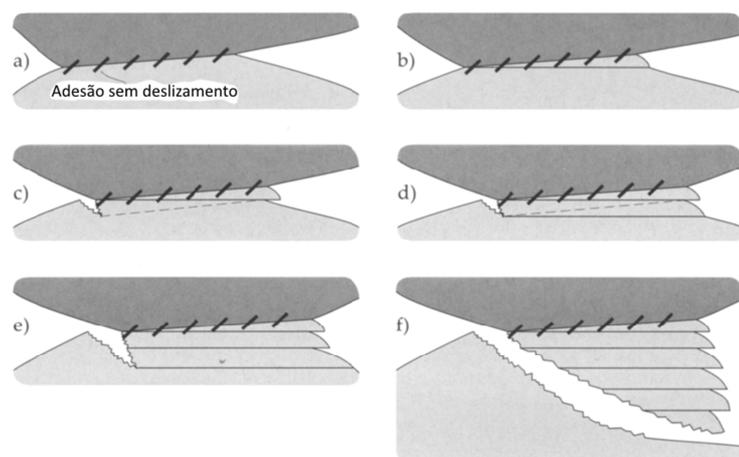
Fonte: Adaptado de Bolina [29], Molinari et al.[30], Uzunsoy [34] e Molinari et al. [51].

2.3 RESISTÊNCIA AO DESGASTE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS

O desgaste pode ser definido como danos em uma superfície sólida, geralmente envolvendo a perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre essa superfície e uma substância ou substâncias sólidas, líquidas ou gasosas [53]. Os principais tipos de desgaste em relação aos mecanismos de desgaste são: abrasivo, adesivo, fadiga de superfície e reação triboquímica [54],[55]. Os aços inoxidáveis austeníticos sinterizados, quando em contato e em movimento relativo com outras superfícies, apresentam falhas por desgaste, principalmente por adesão [26],[56],[57],[58],[59].

O desgaste adesivo ocorre durante a ação combinada da adesão entre as asperezas das superfícies e das tensões de contato geradas durante o movimento de deslizamento de duas superfícies em contato, o que causa uma deformação plástica severa das asperezas, que posteriormente são removidas a partir das protuberâncias ou fragmento das pontas das asperezas das superfícies [54],[55]. A Figura 11 ilustra esse mecanismo proposto por Kayaba e Kato [60], em que inicialmente as asperezas estão em contato e aderidas sem deslizamento (a). Com o movimento deslizante sucessivo, ocorre o fluxo plástico de material (b) e a formação de trincas (c, d, e). Subsequentemente, ocorre arrancamento sucessivo de material, o qual é aderido e transferido para a superfície oposta (contracorpo) em forma de lâminas empilhadas (f), até ser convertido em resíduo de desgaste. A transferência de material é o fenômeno que distingue o desgaste adesivo dos outros mecanismo de desgaste [61], pois outros mecanismos como abrasão, a deformação plástica e a formação de trincas podem estar presentes.

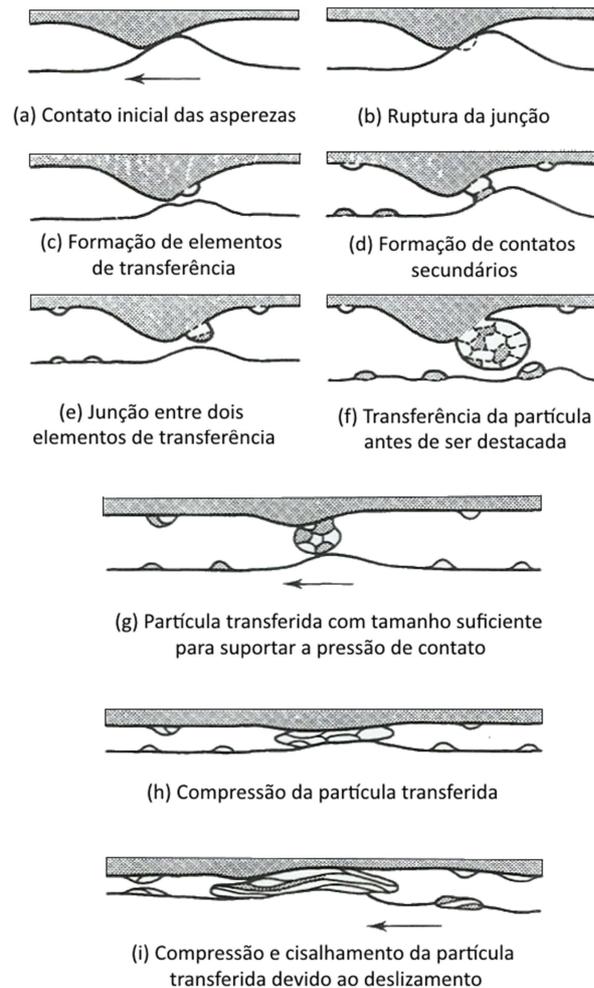
Figura 11 – Diagrama ilustrando o destacamento de um fragmento do material pela deformação plástica da ponta de uma aspereza.



Fonte: Adaptado de Stachowiak e Batchelor [54].

Outro modelo de desgaste adesivo, proposto por Sasada [62], supõe que a formação dos resíduos de desgaste devido à ruptura das asperezas é acompanhado imediatamente pela transferência adesiva para o contracorpo para formar uma nova aspereza na superfície (“material transferido”). Esse fenômeno ocorre de forma sucessiva, o que leva ao aumento do tamanho do fragmento transferido, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Formação e transferência de partículas pela ruptura e agregação de outras asperezas.

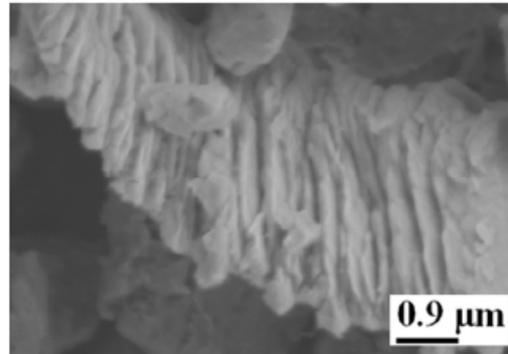


Fonte: Adaptado de Hutchings [55] e Sasada [62].

Esses fragmentos podem sofrer oxidação e endurecimento devido à deformação plástica. As partículas resultantes, chamadas de elementos de transferência ou partículas transferidas, podem ter forma equiaxial ou lamelar. As partículas com estrutura lamelar surgem como resultado das pressões de compactação e de cisalhamento (Figura 13). Assim, o fragmento destacado inicialmente pode sofrer alterações da sua forma, composição química e de suas propriedades mecânicas, antes de ser removido da interface das duas superfícies de contato [63]. Eventualmente, as partículas

destacadas que permanecem na superfície podem formar um filme ou uma camada compacta de partículas transferidas [54].

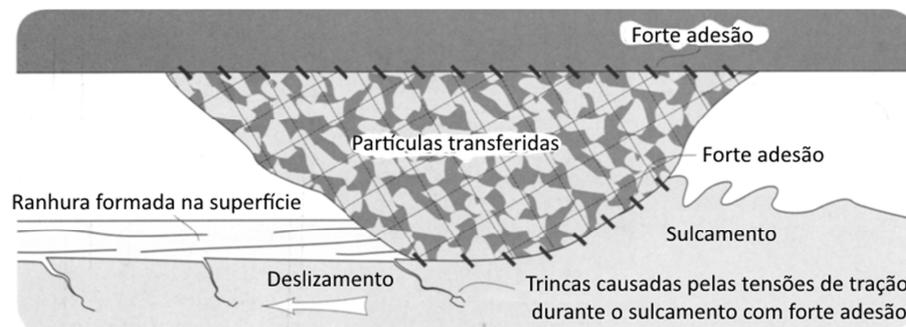
Figura 13 – Estrutura lamelar da partícula do resíduo de desgaste.



Fonte: Adaptado de Monikandan *et al.* [64].

No desgaste por adesão, frequentemente é observada a formação de riscos de abrasão na superfície do substrato mais mole. O mecanismo de formação desses riscos consiste, principalmente, no sulcamento da superfície provocado pelas partículas transferidas encruadas ou oxidadas. Esse sulcamento pode levar à formação de trincas na superfície como resultado de forças de tração, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Mecanismo de formação de riscos produzidos pelas partículas transferidas encruadas.

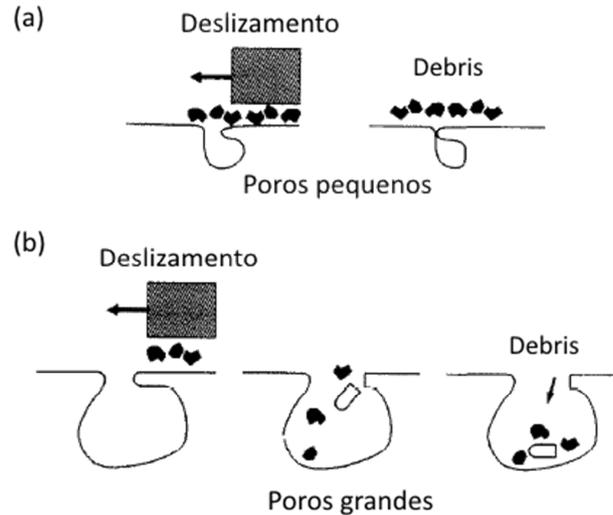


Fonte: Adaptado de Stachowiak e Batchelor [54].

A porosidade remanescente do processo de sinterização influencia diretamente na resistência ao desgaste e pode ter um efeito positivo ou negativo [65],[66]. A porosidade influencia na área real de contato entre as duas superfícies em movimento e, conseqüentemente, a distribuição da tensão e deformação do metal são afetadas [66],[67]. Dubrujead *et al.* [67] mostraram que o tamanho dos poros é mais crítico do que a fração em volume de poros. Poros grandes e abertos podem ser preenchidos com os debrís, o que diminui a pressão de contato real e a aglomeração de partículas na interface de contato e, conseqüentemente reduz as taxas de desgaste (Figura 15a). Poros pequenos são fechados pela deformação plástica, e não são preenchidos pelos resíduos de

desgaste, o que aumenta a pressão de contato real e influencia negativamente as taxas de desgaste (Figura 15b).

Figura 15 - Influência do tamanho do poro no mecanismo de desgaste.



Fonte: Adaptado de Dubrujead *et al.*[67].

Contudo, a porosidade causa uma tensão localizada que afeta negativamente a microdureza da matriz metálica e, conseqüentemente, a macrodureza, o que leva ao aumento das taxas de desgaste [65]. Uma das alternativas para reduzir a adesão, e conseqüentemente, o desgaste adesivo, é o aumento da dureza no contato entre os corpos [54]. O modelo de Archard, originalmente desenvolvido para metais, relaciona a taxa de desgaste com a dureza do material mais mole [55],[68]. Por sua simplicidade analítica e por considerar as principais variáveis que influenciam no desgaste por deslizamento e, também, por descrever a severidade do desgaste, o modelo é muito utilizado [55].

Archard postulou que a taxa de desgaste (Q) ou volume de material removido (volume de desgaste) por unidade de distância de deslizamento é diretamente proporcional à carga normal (W) aplicada ao material e inversamente proporcional à dureza do material mais mole (H), conforme mostrado na Equação (2). O coeficiente de proporcionalidade é o coeficiente de desgaste específico (K), o qual é adimensional e indica a severidade do processo de desgaste [55],[68],[69]. O desgaste dos materiais pode ser classificado em dois tipos de regimes diferentes: severo, com coeficientes de desgaste geralmente acima de 10^{-4} , e moderado, com taxas de desgaste abaixo de 10^{-4} [69].

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (2)$$

Para aplicações em engenharia, a taxa de desgaste é quantificada pelo coeficiente dimensional de desgaste ou coeficiente de desgaste específico (k), mostrado na Equação (3), com

unidade de medida $\text{mm}^3 \cdot (\text{Nm})^{-1}$, o qual permite comparar o desgaste entre materiais distintos [55],[69].

$$k = \frac{K}{H} = \frac{Q}{W} \quad (3)$$

O modelo de Archard também pode ser interpretado conforme mostrado na Equação (4), em que o volume de desgaste (V) é proporcional à distância de deslizamento (S) e a carga normal (W) [54].

$$\frac{V}{S} = K \frac{W}{H} \quad (4)$$

Se a distância de deslizamento e a carga são mantidas constantes, então o volume de desgaste dependerá da dureza do material.

A redução das taxas de desgaste do aço inoxidável 316L sinterizado foi observada por alguns autores, quando a modificação dos parâmetros de sinterização resultaram no aumento da densidade e dureza do material [10],[45],[59]. A adição de ativadores da fase líquida ao 316L como o Cu-10Sn, os aluminetos (Fe_3Al e Ni_3Al), o B e os compostos à base de B, também apresentaram efeito positivo na resistência ao desgaste, a qual também foi relacionada com o aumento da densidade e dureza final do material [26],[28],[34],[70].

Vardavoulias *et al.* [28] também verificaram a redução das taxas de desgaste do 316L com adição de ítria ao adicionar aditivos da SFL compostos por B (B_2Cr e BN). Similarmente, Gülsoy *et al.* [71], que adicionaram o B para ativar a sinterização de ligas à base de Fe (Anchorsteel 1000C e Anchorsteel 150 HP), constataram o aumento da resistência ao desgaste adesivo do material, o qual associado com o aumento da densidade e da microdureza da matriz do material. Dos autores que estudaram o efeito da adição de B ao 316L, apenas Uzunsoy [34] observou que o B, além de ser um excelente aditivo da sinterização em fase líquida, também tem um efeito positivo na resistência ao desgaste do 316L. Esse efeito benéfico foi relacionado ao aumento da dureza pela precipitação dos boretos do tipo $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

2.4 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SINTERIZADOS

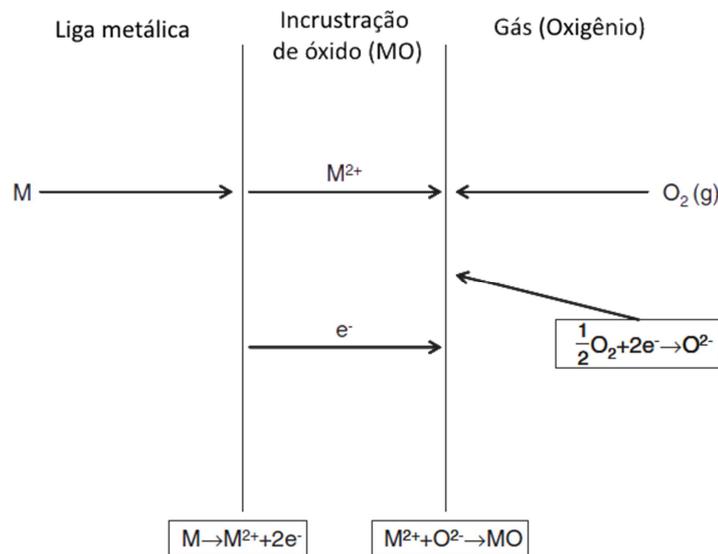
A oxidação é uma reação na qual ocorre a perda de elétrons de uma espécie química. Quando esta espécie química é um metal ou uma liga metálica e é exposta a uma atmosfera oxidante, ocorre a reação de oxidação do material, a qual tem como produto um óxido. Este óxido é adsorvido na forma de uma película na superfície do material, a qual funciona como uma barreira, pois separa o metal do oxigênio da atmosfera [72]. A película de óxido formada na superfície do

metal é controlada por algumas condições termodinâmicas como a pressão parcial de oxigênio dos gases presentes na atmosfera e a temperatura, além da afinidade dos elementos metálicos pelo oxigênio. Devido à afinidade dos elementos da liga com o oxigênio, há uma competição dos elementos pelo oxigênio da atmosfera exposta e, devido a essa competição há uma tendência da película de óxido formada na superfície do material, mais próximas ao metal, a ser termodinamicamente estável [72],[73].

A resistência à oxidação dos aços inoxidáveis em temperatura ambiente é devida à formação de uma camada protetora na superfície do material. Essa camada é resultado da reação do Cr existente na sua composição química com o oxigênio do ar, pois o Cr tem maior afinidade com o oxigênio e forma um óxido termodinamicamente mais estável, o óxido de cromo Cr_2O_3 [36]

A oxidação normalmente ocorre em dois estágios, o primeiro que é transiente, em que vários óxidos são formados, e o segundo em que apenas as fases termodinamicamente estáveis crescem. Para que esta oxidação prossiga e, conseqüentemente, ocorra o crescimento da película de óxido sobre a superfície do material, é preciso que ocorra o fenômeno da difusão através da película. Esse fenômeno consiste na difusão do oxigênio em direção ao metal e dos íons metálicos na direção contrária, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 16 [72].

Figura 16 – Reação e processo de transporte de íons no crescimento da película de óxido.



Fonte: Adaptado de David [72].

Portanto, a oxidação pode ocorrer de três maneiras diferentes [72],[74]:

- Difusão do ânion O^{2-} através do óxido no sentido do metal, em que ocorre a formação do óxido na interface metal/óxido;

- Difusão do cátion metálico Me^+ através do óxido no sentido do oxigênio, em que ocorre a formação do óxido na interface óxido/ar;
- Difusão simultânea do ânion e do cátion, em que ocorre a formação do óxido em meio de si mesmo.

2.4.1 Oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos em elevadas temperaturas

O equilíbrio químico entre o sólido (metal) exposto à uma atmosfera oxidante (O_2) é afetado pela temperatura e pela pressão parcial de O_2 (pO_2) presente nessa atmosfera. Se em uma determinada temperatura, pO_2 exceder a pressão de equilíbrio químico, a reação, mostrada na Equação (5), prossegue para a direita e, então, o óxido metálico é formado. Se pO_2 for menor que a pressão de equilíbrio, a reação prossegue para a esquerda, isto é, o óxido metálico deve se decompor em metal (M) e O_2 . Com o aumento da temperatura a que o sólido está submetido, pO_2 também aumenta e, então, o óxido alcança a estabilidade [75].



O aço inoxidável austenítico é uma liga composta por multicomponentes (Fe-Cr-Ni) e quando é exposto a elevadas temperaturas em atmosferas oxidantes, em condições termodinâmicas favoráveis, ocorrerá a formação e o crescimento simultâneos de mais de uma composição de óxido. Por exemplo, os óxidos formados pelo sistema Ni-Cr-O, onde o óxido de níquel (NiO) e Cr_2O_3 e um espinélio ternário, o $NiCrO_4$, podem coexistir em equilíbrio a $1000^\circ C$ quando a miscibilidade e solubilidade entre eles for muito baixa. Da mesma forma para os óxidos de ferro formados pelo sistema Fe-Cr-O, onde a wustita (FeO), a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4) também podem coexistir em equilíbrio. Em pressões parciais de oxigênio muito baixas para oxidar o Fe ($< 10^{-10}$ atm), pode ocorrer a oxidação seletiva do Cr da camada protetora e, dependendo da temperatura, a precipitação interna de Cr_2O_3 pode ser observada. Com a diminuição da quantidade de Cr do filme protetor, os óxidos de ferro difundem-se através da camada de óxido MO (Figura 16) e modificam a morfologia da camada e formam o espinélio MCr_2O_3 (M=Fe) [72],[75].

A mudança da morfologia e da composição da camada de óxido é refletida na taxa de oxidação do material (cinética de oxidação). A difusão do O_2 através do espinélio formado na camada MO é relativamente lenta, dessa forma a taxa de oxidação é reduzida. O sistema Fe-Cr-O apresenta menor taxa de oxidação em relação ao sistema Ni-Cr-O. Isso é devido ao NiO e $NiCrO_4$ possuírem difusão muito mais lenta que os óxidos de ferro, que formam uma camada de espinélio contínua.

Dessa forma, os óxidos NiO e NiCrO₄, permanecem como partículas dispersas na superfície do material e diminuem a proteção contra a difusão do O₂ [72].

No segundo estágio da oxidação, as camadas de óxidos termodinamicamente estáveis crescem e tendem a fraturar, ocorrendo então, um período de oxidação rápida. A fratura na película sempre tende a ocorrer quando o metal é submetido a variações cíclicas de temperatura, aumentando assim, a velocidade de oxidação. Quanto mais espessa a película, menos aderente é o óxido e mais facilmente ele se desprende da superfície do material quando é solicitado por algum esforço ou choque térmico [74],[76]. Outros fatores que influenciam e levam à fratura da película de óxido são as tensões geradas durante o crescimento da película, que podem ser causadas por [74],[76]:

- Diferença volumétrica entre o óxido e o metal: ocorre quando o volume específico do óxido é diferente do volume específico do metal que o originou;
- Tensões epitaxiais: essa forma de tensão é gerada pela diferença entre os parâmetros de rede da estrutura cristalina do metal e da estrutura cristalina do óxido;
- Variação de composição na liga ou no óxido: quando ocorre a oxidação seletiva de algum componente específico pode haver a mudança do parâmetro de rede da estrutura cristalina;
- Defeitos pontuais: podem-se gerar tensões em camadas de óxidos através da migração de ânion para o interior desse óxido ou do cátion para a superfície, ocasionando defeitos pontuais tipo lacuna ou átomo intersticial, alterando, portanto o parâmetro de rede do óxido;
- Formação de um óxido dentro do óxido pré-existente: quando há a migração de íons óxidos em direção a interface metal/óxido pode ocorrer a formação de um óxido dentro da camada já existente;
- Geometria das amostras: cantos vivos e a diminuição da área pela própria oxidação podem gerar tensões;
- Tensões térmicas: são geradas com resfriamento e aquecimento sequencial das amostras, pois os coeficientes de dilatação do óxido e do metal podem ser diferentes.

A película protetora de óxido de cromo, a qual pode conter também Fe e Ni, protege o material da oxidação até temperaturas de aproximadamente 1100°C, acima desta temperatura, o Cr₂O₃ reage com o oxigênio formando outra espécie de óxido de cromo, o 2CrO₃ o qual é volátil. A volatilização do Cr resulta na diminuição da espessura da camada protetora e aumenta a velocidade de oxidação [72].

Entretanto, para os aços inoxidáveis austeníticos sinterizados, essa temperatura pode ser ainda menor (~900°C) devido à porosidade intrínseca do processo de sinterização. Os poros

modificam a superfície ativa real exposta à oxidação, ou seja, uma área maior é exposta e, conseqüentemente, a resistência à oxidação é diminuída [8],[77],[78]. Estudos conduzidos por Lal *et al.* [23] demonstraram que os aditivos da SFL (P, Si, Cu e Cu-10Sn) aumentaram a resistência à oxidação isotérmica a 550°C do 316L, a qual foi relacionada com o aumento da densidade e a diminuição da porosidade final do material. Vários estudos têm mostrado o efeito benéfico da adição de B na densificação do 316L sinterizado. Entretanto, poucos avaliaram o seu papel na resistência à oxidação do 316L obtido por M/P. Estudos recentes realizados por Peruzzo *et al.* [8] demonstraram que o B desempenha um papel fundamental no aumento da resistência à oxidação cíclica a 900°C do 316L. Além de aumentar a densidade final do material e modificar a morfologia dos poros de irregulares para esféricos, o B reagiu com o oxigênio da atmosfera e formou óxidos protetivos na superfície do material, os quais reduziram as taxas de oxidação do material sinterizado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, para a confecção das amostras sinterizadas, foram utilizados pós de aço inoxidável austenítico 316L atomizados a água, os quais possuíam tamanho de partícula menor que 100 mesh, e foram fornecidos pela empresa North American Höganäs com a composição química apresentada na Tabela 5. Também foram utilizados pós de B cristalino com pureza de 99%, tamanho de partícula menor que 60 mesh e densidade de $2,34 \text{ g/cm}^3$, os quais foram fornecidos pela empresa Sigma Aldrich.

Tabela 5 – Composição química do aço inoxidável 316L fornecido pela North American Höganäs

Elementos (%)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	O	N
316L	0,025	0,81	0,13	16,8	12,8	2,2	0,10	0,21	0,04

Fonte: North American Höganäs (2014).

O tamanho de partícula dos pós de B foi determinado no Laboratório de Tecnologia Ambiental – LATAM da Universidade de Caxias do Sul, em um analisador de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser, modelo LA – 950 da marca Horiba. A granulometria dos pós de aço inoxidável 316L foi obtida por peneiramento, cujos os dados foram fornecidos pela Empresa Brats Filtros Sinterizados e Pós Metálicos Especiais, localizada na cidade de Cajamar, São Paulo, parceira do Laboratório de fenômenos de Superfícies (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e da UCS.

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS POR METALURGIA DO PÓ

As amostras foram produzidas por meio do processo da M/P, que consistiu em etapas sequenciais de mistura, compactação e sinterização. Foram misturados 0,6% e 0,8% em massa de pós de B com os pós de aço inoxidável austenítico 316L (daqui em diante, denominados 316L-06B e 316L-08B, respectivamente), com o auxílio de um misturador tipo V, (capacidade de aproximadamente, 1,5 kg), a uma rotação de 50 rpm. Posteriormente, a mistura dos pós foi compactada em uma prensa uniaxial, modelo OS-100^o-CP-02 da marca Silme, com capacidade de 100 t, sob uma pressão de 800 MPa, em que se usou o lubrificante Licowax[®]. Como resultado da compactação, foram obtidos compactados a verde com densidade de $6,26 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ e com dimensões de 47 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Em seguida, os compactados a verde foram sinterizados em um forno modelo 121212G da marca Thermal Technology, em atmosfera de argônio, a uma temperatura de 1240°C, a

qual foi alcançada em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida durante 30 min. As quantidades de B utilizadas, bem como as condições de temperatura e atmosfera foram estabelecidas a partir de estudos já realizados com o aço 316L com adição de B [29],[30],[34]. Todas as etapas do processo de obtenção destas amostras foram executadas na empresa BRATS Filtros Sinterizados e Pós Metálicos Especiais.

3.3 ANÁLISE TÉRMICA

Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos pós individuais de 316L e das misturas foram realizadas com a finalidade de determinar as temperaturas de formação da fase líquida e a fração de líquido. O ensaio foi conduzido em um Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca NETSCH, localizado no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC da UCS), a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de argônio, na faixa de temperatura de 100°C até 1480°C , em cadinhos de alumina (Al_2O_3).

A fração volumétrica transformada em fase eutética líquida nas amostras de 316L com adição de B foi calculada com base no diagrama de fases binário, 316L e boro, construído por Bolina [29].

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de aço 316L sem e com adição de B (316L, 316L-06B e 316L-08B) foram caracterizadas quanto ao seu dimensional, densidade, porosidade, microestrutura, tamanho de grão, fases cristalinas, dureza, resistências à oxidação cíclica em elevadas temperaturas e ao desgaste, conforme está apresentado a seguir.

3.4.1 Dimensões das amostras sinterizadas

Foram avaliadas as dimensões das amostras sinterizadas, com a finalidade de analisar a estabilidade dimensional do material. Para tal, utilizou-se a máquina de medição por coordenadas (MMC) da marca Zeiss, do Laboratório de Ensaio Mecânicos – LAMEC da UCS. O perfil dimensional para cada amostra foi modelado no software *Solidworks* 2007.

3.4.2 Densidade e Porosidade

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada de acordo com o método de Arquimedes. As massas das amostras secas e submersas em água destilada, foram medidas com o uso de uma balança analítica OHAUS com precisão de 0,0001 g, presente no Laboratório de Polímeros – LPOL da UCS. A densidade das amostras medidas foi calculada por meio da Equação (6).

$$D = \frac{A \times E}{A - F} \quad (6)$$

Sendo: D a densidade da amostra;
 A a massa da amostra seca;
 E a densidade da água;
 F a massa da amostra em água.

A fração de porosidade e a morfologia dos poros foram determinadas com o auxílio do software *ImageJ*, a partir de 5 micrografias obtidas por microscopia óptica com magnificação de 100x. A morfologia dos poros foi quantificada por meio do índice de circularidade (C_I), conhecido, também, como fator de forma, e pelo raio equivalente (R_E) dos poros, conforme mostrado na Equação (7) [79] e Equação (8), respectivamente. A circularidade com valor próximos de 1 denota um poro perfeitamente redondo, enquanto, com valor próximo de 0 denota um poro irregular.

$$C_I = \frac{4\pi A_p}{P_p^2} \quad (7)$$

$$R_E = \left(\frac{A_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Sendo: A_p : a área do poro;
 P_p : o perímetro do poro.

3.4.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos materiais foi realizada em amostras metalográficas, as quais foram preparadas no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração, da seção UCS do Laboratório de Caracterização e Superfícies em Nanoescala – LACASUNE, por meio de etapas sequenciais de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. Para a etapa de corte das amostras, foi utilizada uma cortadeira metalográfica de precisão, modelo ISOMET 4000, da marca Buehler. Para as etapas de lixamento e polimento, os principais parâmetros estão apresentados no Quadro 1. Por sua vez, a etapa do ataque químico das amostras polidas foi realizada por imersão a temperatura ambiente na solução *Waterless Kalling* (N.2), a qual tem como composição: 5 g de cloreto de cobre (CuCl_2), 100 mL de ácido clorídrico (HCl) e 100 mL de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) [29],[80].

Quadro 1 – Etapas da preparação metalográfica das amostras de 316L sem e com adição de B.

Etapa	Superfície (lixa/pano)	Abrasivo / Lubrificante
Lixamento 1	Lixa de carbeto de silício (SiC)	# 320 / água
Lixamento 2	Pano MD*-Largo	DiaPro* 9 μm
Polimento 1	Pano MD-Mol	DiaPro 3 μm
Polimento 2	Pano MD-Chem	DiaPro sílica coloidal 0,025 μm / água

* MD – Disco com fixação magnética; *DiaPro – Suspensão diamantada. Consumíveis da marca Struers.

Os detalhes da microestrutura e morfologia das fases foram analisados por meio das técnicas de microscopia óptica, em um microscópio modelo Axio, da marca Zeiss e por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), em um microscópio modelo MIRA3, da marca Tescan. Ambos os microscópios estão instalados no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol – LCMIC da UCS.

A composição química das fases cristalinas foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), módulo acoplado ao MEV-FEG acima descrito. Para a detecção do B presente nas fases precipitadas, devido a sua baixa massa atômica, utilizou-se baixa tensão de aceleração do feixe de elétrons (5 kV) [81]. Para detecção dos elementos com maior massa atômica presentes na matriz e nas fases precipitadas, como o Fe, Cr, Ni e Mo, utilizou-se tensões de aceleração mais elevadas (20 kV).

O tamanho de grão das amostras sinterizadas foi determinado utilizando o método planimétrico, também conhecido como método planimétrico de Jeffries, de acordo com a Norma ASTM E112-13 [82].

3.4.4 Caracterização das fases cristalinas e óxidos

As fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas e os óxidos formados após o ensaio de oxidação cíclica foram determinados por difração de raios X (DRX), em que utilizou-se o difratômetro modelo XRD-6000, da marca Shimadzu, do LCMIC da UCS. Os parâmetros da análise foram: radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda (λ) de 0,15418 nm, faixa de ângulo 2θ de 10° a 110° , rotação da amostra a 10 rpm, passo de $0,05^\circ$, tempo de integração de 5 s por ponto, na tensão de 40 kV e emissão de corrente de 30 mA. A identificação dos picos de difração das fases e dos óxidos foi realizada utilizando o software X'Pert HighScorePlus. A análise quantitativa das fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas foi realizada por meio do método de refinamento Rietveld, para o qual, também utilizou-se o software X'Pert HighScorePlus. A composição química e a morfologia dos óxidos formados após o ensaio de oxidação cíclica foram determinados por MEV-FEG e EDS.

3.4.5 Resistência à oxidação

Para avaliar a resistência à oxidação das amostras 316L, 316L-06B e 316L-08B sinterizadas, foi realizado o ensaio de oxidação cíclica no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da UCS. Antes do ensaio de oxidação, as superfícies das amostras utilizadas foram polidas com suspensão abrasiva de sílica coloidal 0,25 μm , seguindo-se o procedimento similar ao das amostras metalográficas. Em seguida, as amostras foram submetidas a 8 ciclos de oxidação, que consistiram em aquecimento e manutenção em temperaturas elevadas de 800°C, 900°C e 1000°C, por 20 h em atmosfera oxidante (ar ambiente do forno), e subsequente resfriamento por 4 h ao ar. As etapas de aquecimento e resfriamento foram realizadas rapidamente (choque térmico), ou seja, em cada ciclo, as amostras a temperatura ambiente foram colocadas dentro do forno previamente aquecido até a temperatura de oxidação e retiradas do forno no final do ciclo para resfriamento ao ar. Os parâmetros do ensaio foram estabelecidos a partir de estudos já realizados com o aço 316L [77],[78]. A cada ciclo, a massa das amostras foi medida em uma balança analítica, modelo FA2104N com precisão de 0,0001 g, marca Bioprecisa, instalada no LMCER da UCS. O tempo total do ciclo de oxidação das amostras foi de 160 h. Após os ensaios de oxidação, a secção transversal de cada amostra foi preparada, de acordo com o procedimento das amostras metalográficas, para determinação da composição química e caracterização da morfologia dos óxidos formados.

3.4.6 Dureza

Para a medição da macrodureza e microdureza, as superfícies das amostras sinterizadas foram preparadas como as das amostras metalográficas. A macrodureza das amostras 316L, 316L-06B e 316L-08B foi medida na escala Vickers, para a qual utilizou-se o equipamento VMT7 da marca Buheler, do LFS-EPUSP. A carga aplicada foi de 10 kgf (HV_{10}), e considerou-se, para o cálculo dos valores médios, um mínimo de 5 indentações.

A microdureza da matriz e das fases precipitadas das amostras sinterizadas foi medida por meio de ensaios de indentação instrumentada, para o qual utilizou-se o ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-W211S da marca Shimadzu, com indentador Berkovich, localizado no IMC da UCS. As forças máximas utilizadas nos ensaios foram: 200 mN para a matriz austenítica, 150 mN e 50 mN para as fases cristalinas precipitadas. A taxa de carregamento e de descarregamento utilizada foi de 70,0670 $\text{mN}\cdot\text{s}^{-1}$. O tempo na carga máxima (para a correção da fluência do material, “*creep*”) e tempo na carga mínima (para a correção das oscilações térmicas do equipamento, “*termal drift*”) foi de 60 s. O ensaio foi realizado de acordo com Norma ISO 14577-1, 2002 [83], que se baseia no método proposto por Oliver e Pharr [84]. Para o cálculo dos valores médios de dureza, considerou-se um mínimo de 7 indentações.

3.4.7 Resistência ao desgaste

Para determinar as propriedades tribológicas das amostras 316L, 316-06B e 316L-08B, as superfícies dos corpos de prova foram retificadas para corrigir as irregularidades e garantir a planicidade mínima exigida pela Norma ASTM G133 [85]. O processo de usinagem das amostras foi realizado no Laboratório de Usinagem do Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS, campus Caxias do Sul. Após a usinagem, a fim de detectar descontinuidades superficiais remanescentes, as amostras foram analisadas por líquido penetrante, de acordo com a ABNT NBR NM 334:2012 [86], no LAMEC da UCS.

Os ensaios tribológicos foram executados com movimento de deslizamento alternado sem meio líquido (a seco), em temperatura ambiente e umidade controlada, com geometria de contato esfera-sobre-placa, em um tribômetro, modelo UMT TriboLab, da marca Bruker, instalado no IMC da UCS. Neste caso, as amostras de 316L sem e com adição de B com acabamento retificado, foram definidas como corpos, enquanto as esferas de alumina de 6 mm de diâmetro, como contracorpo.

Os parâmetros utilizados para os ensaios tribológicos foram: carga normal aplicada sobre a esfera igual a 8 N; comprimento da trilha de desgaste de 4 mm; frequência de deslizamento de 3 Hz; velocidade de deslizamento de $0,024 \text{ m.s}^{-1}$; distância percorrida de 172,8 m; tempo total de ensaio de 7.200 s; taxa de aquisição de sinal de 1 Hz; com mínimo de três repetições em cada amostra. Ao início e término de cada ensaio de deslizamento, as amostras foram pesadas em uma balança modelo AUX220 da marca Shimadzu, com precisão de 0,0001g, disponível no IMC da UCS. Os parâmetros do ensaio foram estabelecidos a partir de estudos já realizados com o aço 316L sem e com adição de compostos à base de B [28],[87].

O coeficiente de atrito foi calculado utilizando a primeira lei do atrito [55] como a razão entre a força de atrito e a força normal, ambas medidas com uma célula de carga acoplada ao tribômetro. O coeficiente de desgaste específico (k) foi obtido a partir do modelo de Archard, conforme mostrado na Equação (9) [55],[68].

$$k = \frac{V}{SW} \quad (9)$$

Sendo: V : o volume removido de material;

S : distância de deslizamento;

W : a carga aplicada

A perda de volume devido ao desgaste (V) das amostras foi calculado por meio da técnica de perfilometria, em que se utilizou o perfilômetro óptico 3D, modelo ContourGT-I da marca Bruker, instalado no IMC da UCS.

Os mecanismos de desgaste foram determinados a partir da análise da composição química e morfológica da superfície das trilhas de desgaste e dos debris, utilizando as técnicas de MEV-FEG e EDS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

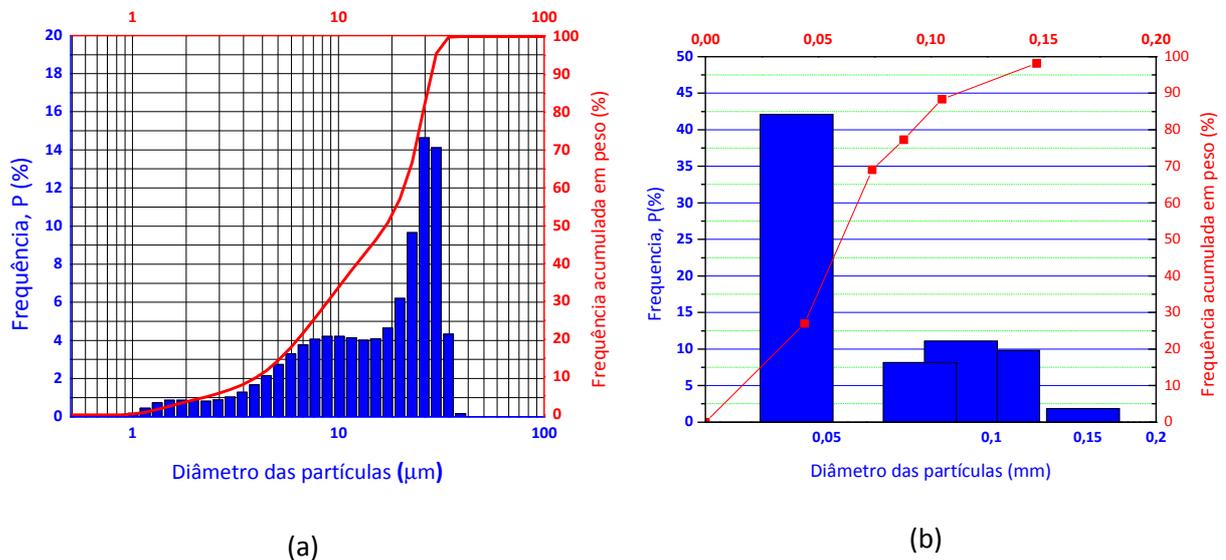
4.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Os diâmetros efetivos das partículas, D_{10} , D_{50} e D_{90} , dos pós de B e de aço inoxidável 316L são apresentados na Tabela 6. Esses diâmetros correspondem ao ponto característico da curva de distribuição granulométrica (Figura 17) e representam, respectivamente, o diâmetro apresentado por 10% das partículas, o diâmetro médio das partículas, e o diâmetro em que 90% das partículas apresentam diâmetro abaixo desse valor. Observa-se na Tabela 6 que o tamanho das partículas de B é muito menor que os das partículas de 316L.

Tabela 6 – Diâmetros efetivos dos pós de B e dos pós de 316L.

Pós	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
B	3,60	14,68	25,52
316L	20	60	110

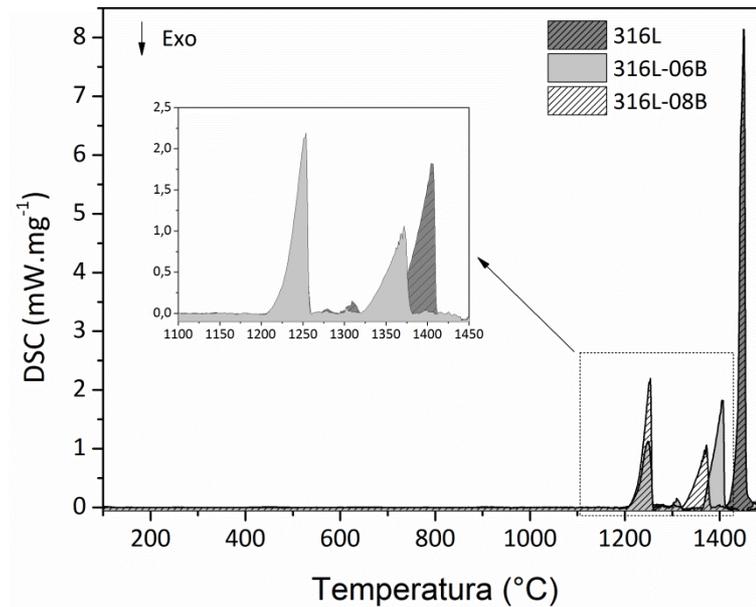
Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas (a) B obtida por difração a laser e (b) aço inoxidável austenítico 316L obtida por peneiramento.



4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A Figura 18 apresenta as curvas de DSC, as quais a linha base foi subtraída, para as três amostras de aço inoxidável 316L, sem (316L) e com adição de 0,6% (316L-06B) e de 0,8% (316L-08B) em massa. As curvas indicam os eventos de primeira ordem que geraram picos endotérmicos e forneceram informações acerca das temperaturas *solidus* e *liquidus* do material, das áreas total e parcial dos picos de DSC, bem como da fração de líquido formado, para a temperatura de sinterização de 1240°C.

Figura 18 – DSC das amostras de 316L sem e com adição de B.



Para a amostra 316L, foi observado somente um pico endotérmico, referente à temperatura *liquidus*, com início da formação do líquido em 1436°C, e a completa fusão do material em 1454°C. Já para as amostras com adição de B, 316L-06B e 316L-08B, foram observados dois picos associados a dois eventos térmicos. Na Tabela 7 estão compilados os valores das temperaturas correspondentes a esses eventos térmicos.

O primeiro pico foi observado em uma temperatura mais baixa que a temperatura *liquidus* da amostra 316L, com início em 1229°C e término em 1259°C, aproximadamente, para a amostra 316L-06B, e 1225°C e 1257°C, para a amostra 316L-08B. Esse primeiro pico corresponde à temperatura *solidus*, que quando é excedida, inicia-se a formação de uma fase líquida. Essa temperatura é próxima à temperatura eutética relatada por outros autores que estudaram o efeito da adição de B ao aço inoxidável 316L [29],[30]. Experimentos de Análise Térmica Diferencial (DTA) realizados por Bolina [29] em amostras de aço inoxidável 316L contendo até 5% em massa de B, revelaram que a estrutura completamente eutética é formada com 2,75% em massa de B, na temperatura de aproximadamente 1200°C. Padilha e Shanz [88] estimaram que a temperatura eutética para uma liga fundida 16%Cr-13%Ni-Mo-Ti-B contendo 29 – 100 ppm de B é formada acima de 1200°C.

O segundo pico correspondente ao segundo evento térmico, refere-se à temperatura *liquidus*. Para as amostras 316L-06B e 316L-08B, o início da formação do líquido foi observado em 1360°C e 1334°C e a fusão completa em 1410°C e 1378°C, para o 316L-06B e o 316L-08B, respectivamente. O aumento do conteúdo de B nas amostras, diminuiu a temperatura de fusão do aço inoxidável 316L.

Tabela 7 – Temperatura *solidus*, *liquidus* e fusão das amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B, e fração da fase líquida eutética formada nas amostras de 316L contendo B.

Amostra	Temperatura início solidus (°C)	Temperatura final solidus (°C)	Temperatura início liquidus (°C)	Temperatura de fusão (°C)	*Fração de fase líquida eutética (%)
316L	-	-	1436	1454	-
316L-06B	1229	1259	1360	1410	16
316L-08B	1225	1257	1334	1378	24

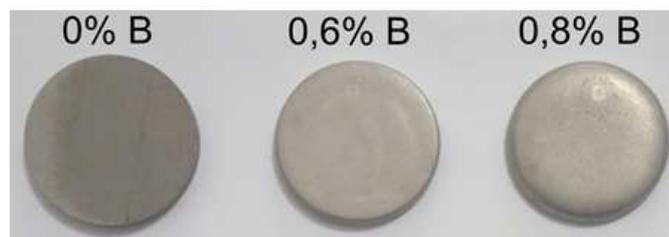
* Fração de fase líquida eutética calculada com auxílio do diagrama de fases construído por Bolina [29].

Verifica-se, na Tabela 7, que o aumento do teor de B adicionado ao aço inoxidável 316L, além de diminuir a temperatura de início do *solidus*, aumentou o conteúdo da fase líquida. Molinari *et al.* [31] também observaram que aumento no conteúdo de B aumenta a fração de fase líquida. A quantidade de líquido formado depende da solubilidade do B na matriz, da temperatura de sinterização e do tamanho de partícula. Um teor mais elevado de B, com tamanho de partícula pequeno ($D_{50} \sim 15 \mu\text{m}$), como observado neste trabalho, diminui a temperatura *solidus* e leva à formação de um maior conteúdo de fase líquida [7],[29],[89].

4.3 DIMENSÕES DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Ao término do processo de sinterização, foi observada uma mudança volumétrica nas amostras com adição de B pela distorção da superfície, causada pela tensão superficial [90], conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Amostras de 316L sem e com adição de B com distorção da superfície.

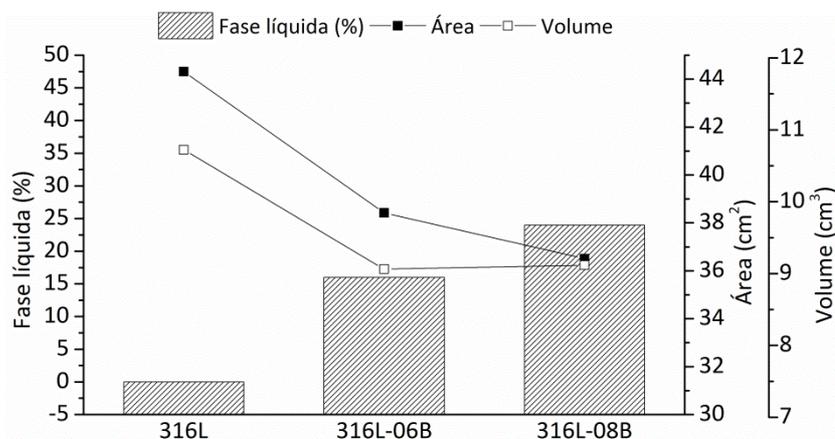


A limitação da SFL é a dificuldade de manter a estabilidade dimensional das amostras, a qual está relacionada com a fração de líquido formado durante a sinterização [90],[91]. A relação líquido/sólido para manter as dimensões dos corpos sinterizados depende de cada liga metálica [91] e, normalmente, essa relação deve ser menor que 20% [7],[20],[89]. Por um lado, o excesso de fase líquida dificulta a ligação entre as partículas sólidas durante a etapa de rearranjo e implica na perda da rigidez do corpo e, por consequência, na perda de suas dimensões após a densificação. Por outro lado, se a quantidade de líquido for pequena, então as ligações entre as partículas serão formadas pela difusão em estado sólido, ou seja, o resultado é a sinterização pelo método convencional. Neste

caso, a estrutura do corpo sinterizado se mantém rígida, sem distorções, porém a sua densificação é afetada [7],[90],[91],[92]. Observou-se, na Tabela 7, que as frações de fase líquida estão próximas de 20%, e esse conteúdo foi suficiente para afetar a estabilidade dimensional das amostras, como mostrado na Figura 19.

Os resultados da variação de área e de volume das amostras sinterizadas, obtidos por medição de coordenadas e modeladas no *Solidworks 2007* ofereceram uma medida quantitativa da mudança volumétrica observada visualmente, a qual foi correlacionada com a fração de fase líquida formada durante a sinterização, conforme está mostrado na Figura 20.

Figura 20– Redução da área e do volume das amostras sinterizadas do aço inoxidável 316L com adição de B.



É possível notar que a adição de B reduziu a área e o volume das amostras. Consequentemente, em relação à amostra sem adição de B (316L), a contração da área observada foi de 13,29% e 17,60%, e a contração do volume foi de 15,48% e 14,92%, para as amostras 316L-06B e 316L-08B, respectivamente. Assim, o aumento da fração de líquido com o aumento do conteúdo de B, produziu um aumento da contração em área e volume das amostras sinterizadas. Molinari *et al.* [30] mostraram que a adição de 0,4% em massa de B ao 316L sinterizado a 1240°C resultou em uma contração da área de 10% em relação ao aço inoxidável austenítico sem adição de B. A contração da área das amostras está relacionada com a etapa de densificação, onde ocorre a contração dos poros e resulta na diminuição do volume final do material [7].

4.4 DENSIDADE

Os resultados das densidades das amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B estão apresentados na Tabela 8. Observa-se o aumento da densidade do material sinterizado, quando comparado com o valor da sua densidade a verde ($6,26 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$). A densidade a verde da amostra 316L foi 14% menor que a da amostra sinterizada. Para as amostra de 316L-06B e 316L-08B, as diferenças entre a densidade a verde e após sinterização foram de 18% e 17%,

respectivamente. Foi possível verificar que a adição de B proporcionou um aumento da densificação do 316L de $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$ (316L) para $7,37 \text{ g.cm}^{-3}$ (316L-06B). Esse valor confirma o papel efetivo do B como ativador da sinterização por fase líquida. A adição de B no aço inoxidável austenítico 316L gerou um sistema de elevada molhabilidade entre a matriz e a fase líquida, que reduziu o ângulo de contato entre o líquido e o sólido, e, por ação da força capilar, favoreceu o espalhamento da fase líquida [7],[20].

Tabela 8 – Densidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.

Amostra	Densidade Arquimedes (g.cm^{-3})
316L	$7,13 \pm 0,04$
316L-06B	$7,37 \pm 0,01$
316L-08B	$7,35 \pm 0,01$

A diferença nas medidas de densidade para as amostras 316L-06B e 316L-08 não foi significativa. A mesma tendência também foi observada em outros trabalhos de M/P com adição de diferentes teores de B [30],[93]. Isso pode ser explicado pela influência da quantidade de líquido formado na força capilar. Essa relação da quantidade de líquido com a força capilar é dada pela Equação (10) [30].

$$F = 2\gamma_v \times \cos \theta \times \frac{A_b}{d} \quad (10)$$

Sendo: γ_v a tensão superficial entre líquido e vapor;
 θ o ângulo de contato (sólido-líquido);
 A_b a área da superfície molhada;
 d a espessura da camada líquida.

Segundo Molinari *et al.* [30], o efeito da A_b e da d é diferente. Inicialmente, quando a fase líquida é formada e envolve os grãos sólidos, A_b e d são praticamente constantes, então, a força capilar aumenta e o líquido formado é espalhado. Com o aumento da fração de líquido formado durante a sinterização, A_b não muda e, em contrapartida, d começa a aumentar e, portanto, a força capilar diminui, assim como o espalhamento do líquido, o que leva a estagnação da densificação.

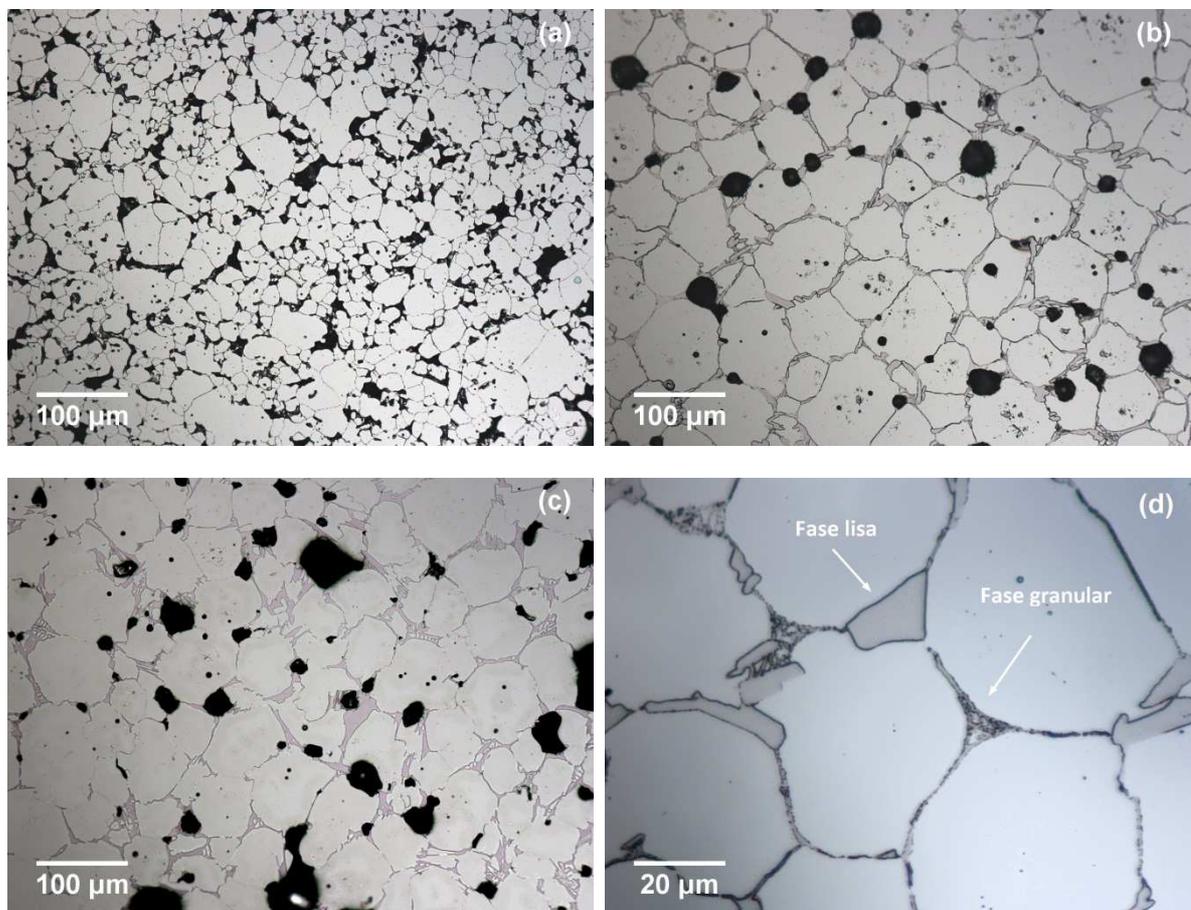
4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.5.1 Microestrutura das amostras sinterizadas

A imagem da microestrutura da amostra 316L mostrada na Figura 21 (a) revela a matriz austenítica (γ) e confirma a presença de poros intergranulares com formas irregulares, distribuídos

através do compactado, os quais são típicos do processo de sinterização. Na análise das microestruturas das amostras 316L-06B e 316L-08B, mostradas na Figura 21(b) e Figura 21(c), foram observadas várias características diferentes, em relação à amostra 316L, as quais são: matriz austenítica com tamanho de grão maior; mudança da morfologia dos poros, de irregulares para esféricos e a presença de precipitados intergranulares. Esses precipitados, mostrados na Figura 21(c), tinham duas morfologias distintas, uma era descontínua com aspecto granular, enquanto a outra era contínua e com aspecto liso.

Figura 21 – Microestrutura das amostras obtidas por MO (a) 316L, (b) 316L-06B, (c) 316L-08B e (d) detalhes dos precipitados intergranulares na amostra 316L-06B.

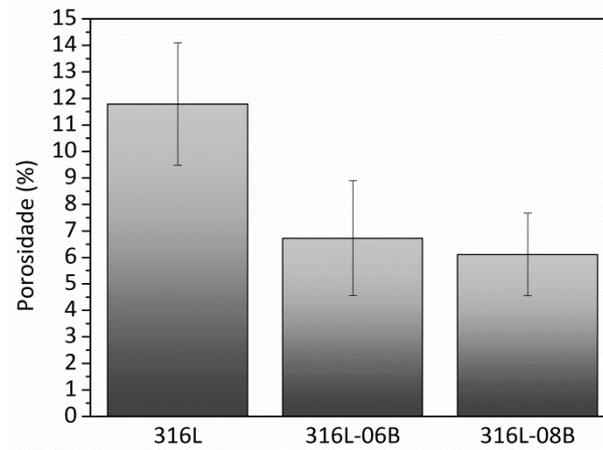


4.5.2 Porosidade

A fração, o tamanho, a distribuição e a morfologia da porosidade tem um profundo impacto no comportamento mecânico de componentes sinterizados. A porosidade atua como um concentrador de tensão que diminui a resistência mecânica e a ductilidade dos materiais [11],[41],[94]. Neste trabalho, a porosidade das amostras sinterizadas foi caracterizada a partir de análises de imagens realizadas no software *ImageJ*.

Foi possível observar o efeito benéfico do processo de SFL na microestrutura do aço inoxidável austenítico 316L. A análise de imagens revelou que a porosidade diminuiu com a adição de B, conforme mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Porosidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.



A Figura 23 apresenta o histograma do índice de circularidade (fator de forma) dos poros. Observa-se que a adição de B ao aço inoxidável 316L resultou em uma distribuição assimétrica, a qual tendeu a maiores valores de circularidade. Em contraposição, o histograma do 316L, sem adição de B, apresentou valores menos concentrados ao redor da média, o que indica que, nessa amostra, o índice de circularidade variou em toda a faixa possível e que houve a formação de poros irregulares e arredondados.

A forma dos poros é um resultado direto da etapa de sinterização. Poros esféricos, fechados e isolados, com porosidade menor que 8%, indicam o estágio final de densificação, onde a densidade máxima é alcançada. Poros irregulares indicam o estágio intermediário da sinterização, onde a densificação total ainda não ocorreu [7]. Além disso, poros irregulares possuem uma concentração de tensão mais elevada do que poros mais esféricos e são locais para iniciação e propagação de trincas, que leva a diminuição das propriedades mecânicas [94]. Ademais a forma irregular dos poros também pode afetar negativamente a resistência à oxidação do material [43].

Uma comparação da forma dos poros (C_f) com o tamanho dos poros (R_E) está mostrada na Figura 24. Observa-se, em todas as amostras sinterizadas, que poros maiores tendem a ser mais irregulares, visto que o raio equivalente dos poros aumentou com a diminuição do índice de circularidade dos poros.

Figura 23 – Histograma do fator de forma da porosidade das amostras de 316L sinterizadas sem e com adição de B.

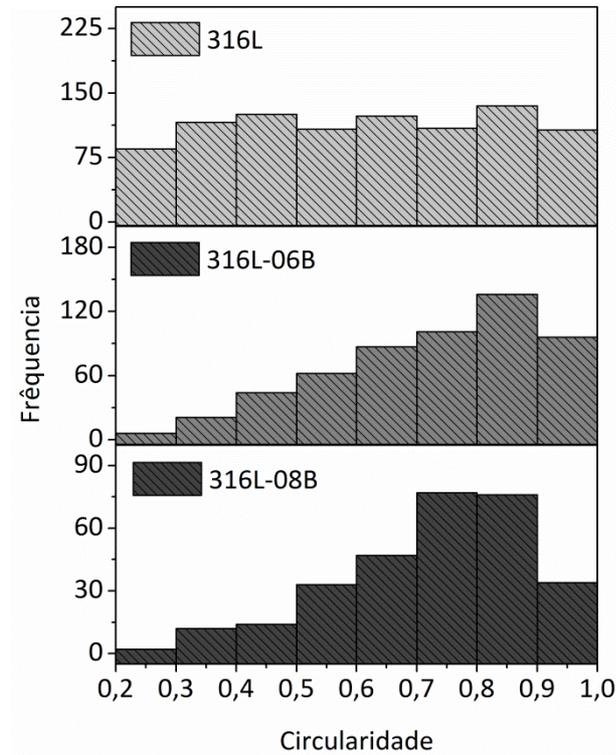
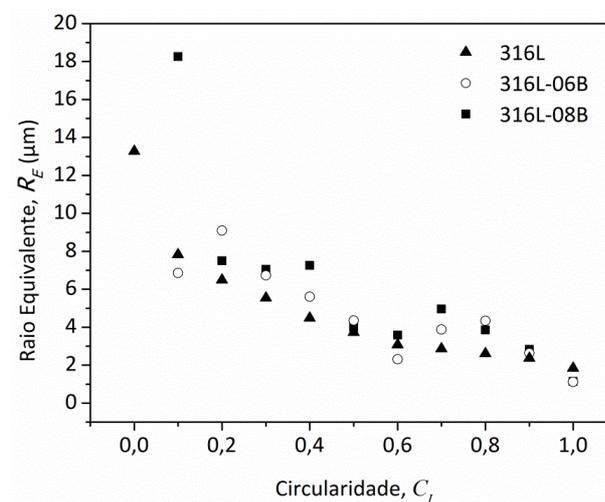


Figura 24 – Comparação entre a circularidade e o tamanho dos poros nas amostras de 316L sem e com adição de B.



4.5.3 Tamanho de grão

Na sinterização em fase líquida, durante estágio de solução-precipitação ocorrem simultaneamente mudanças na morfologia dos poros, na densificação, no desenvolvimento de um corpo sólido e rígido, e no crescimento dos grãos [7],[20]. Conforme pôde ser observado nas imagens da microestrutura das amostras 316L-06B (Figura 21(b)) e 316L-08B (Figura 21(c)), houve um aumento no tamanho de grão quando comparado com a amostra 316L sinterizada em estado sólido

(Figura 21(a)). As amostras com adição de B apresentaram um número do tamanho de grão $N = 5$ (diâmetro $63,5 \mu\text{m}$), enquanto que para as amostras sem adição de B, o número do tamanho de grão foi $N = 8$ (diâmetro $22,5 \mu\text{m}$).

Essa diferença no tamanho de grão ocorre, pois na SFL, durante o estágio de coalescimento (*coarsing*), o tamanho do grão médio aumenta com o tempo, pois os grãos maiores crescem e os grãos menores são dissolvidos no líquido formado. Grãos de pequenas dimensões são mais solúveis no líquido do que grãos de grandes dimensões, fenômeno conhecido como *the Ostwald ripening* [7]. Algumas técnicas para inibir o crescimento do tamanho de grão podem ser utilizadas, como, por exemplo, utilizar aditivos com menor solubilidade ou difusividade no sólido, ou até mesmo utilizar aditivos que alteram a energia interfacial do material [7].

4.5.4 Identificação das fases precipitadas

As imagens de MEV-FEG da microestrutura das amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de 0,6% e 0,8% em massa de B estão apresentadas na Figura 25. Observa-se que houve a formação de uma fase fina precipitada nos contornos de grãos austeníticos da amostra 316L, identificada na Figura 25(a) como Ponto 1.

Uma análise mais detalhada por MEV-FEG (Figura 25(b-d)) dos precipitados das amostras contendo B, observados na Figura 21(d), permitiu identificar três fases com aspectos distintos: (1) uma fase contínua lisa escura; (2) uma fase contínua lisa clara e (3) uma fase descontínua com forma lamelar (identificada anteriormente por MO, como granular).

A composição e a distribuição dos microconstituintes foram determinadas por meio das técnicas de EDS: análise pontual elementar (Figura 26), mapeamento elementar (Figura 27) e varredura de linha (Figura 28). A análise da fase intergranular fina, mostrada na Figura 25(a), indicou essa fase era predominantemente composta por Fe, Cr, Ni e C (Figura 26(a)). Visto que o teor de C nessa fase era superior ao da matriz do 316L (Figura 26(b)), essa fase intergranular, foi identificada então, como um carboneto.

A Figura 27 mostra que o B está distribuído principalmente nas regiões intergranulares, que correspondem às fases lisa escura, lisa clara e lamelar. O B possui baixa solubilidade na austenita, cerca de 0,021% em massa a 1149°C e 0,0021% em massa abaixo de 906°C [95], o que justifica a sua presença na forma de fases precipitadas. Além do B, a presença do Cr e do Mo também foi verificada nessas fases. O Cr foi mais evidente na fase lisa escura, o Cr e o Mo predominaram na lisa clara, e o Mo foi o elemento predominante na fase descontínua lamelar. Baseado nesses resultados, as fases intergranulares contendo B foram identificadas como boretos.

Figura 25 – Imagens de MEV-FEG das fases formadas nas amostras de 316L com adição de B. (a) (SE) fase contínua intergranular 316L; (b) (BSE) 316L-06B; (c) (BSE) 316L-08B e (d) (SE) detalhes da fase lamelar.

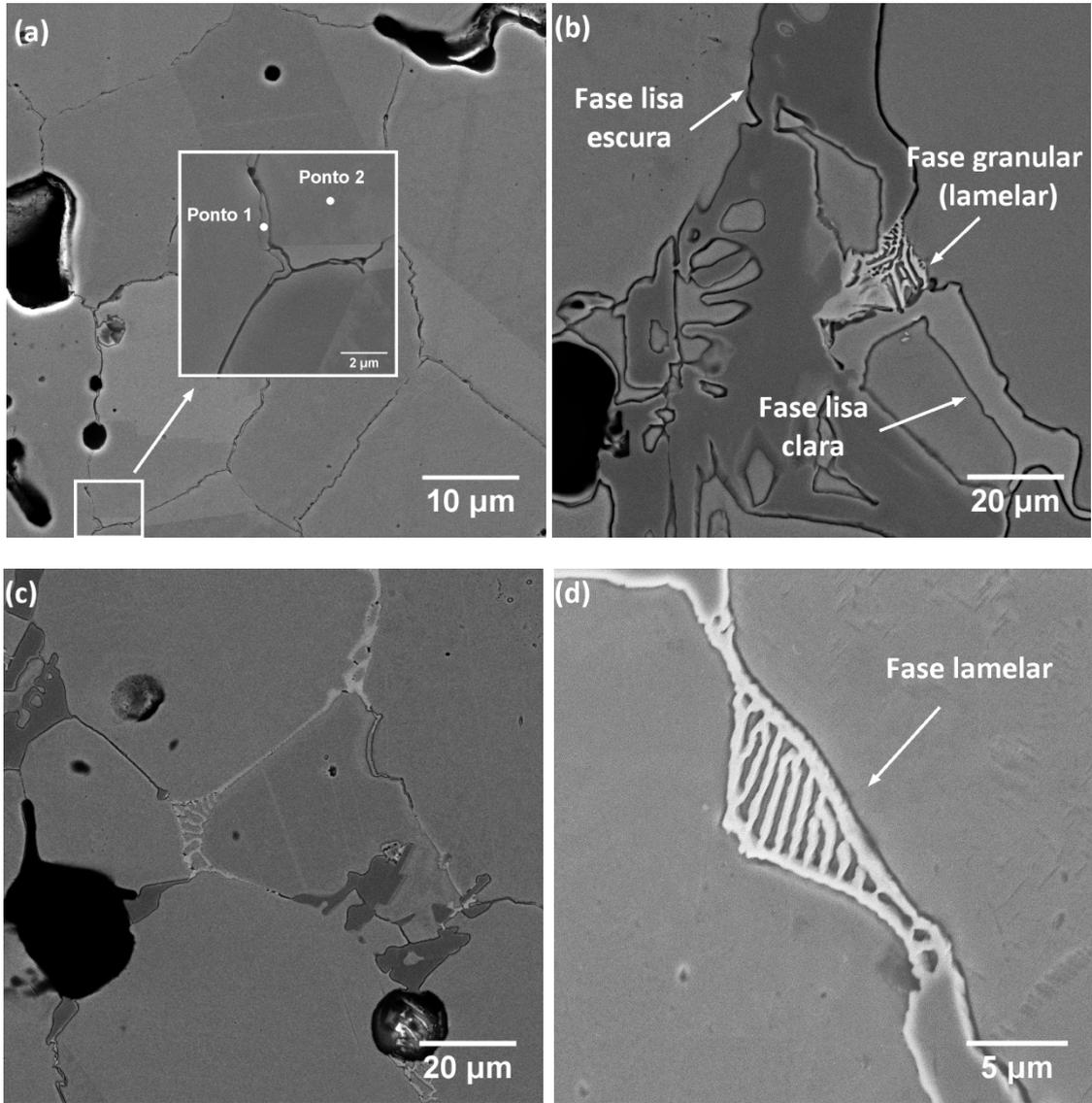
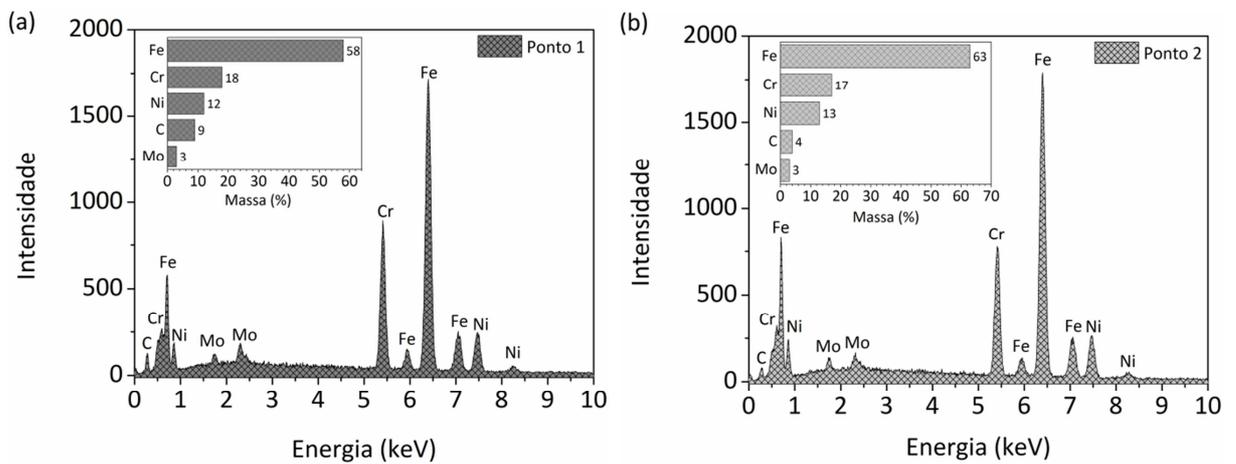
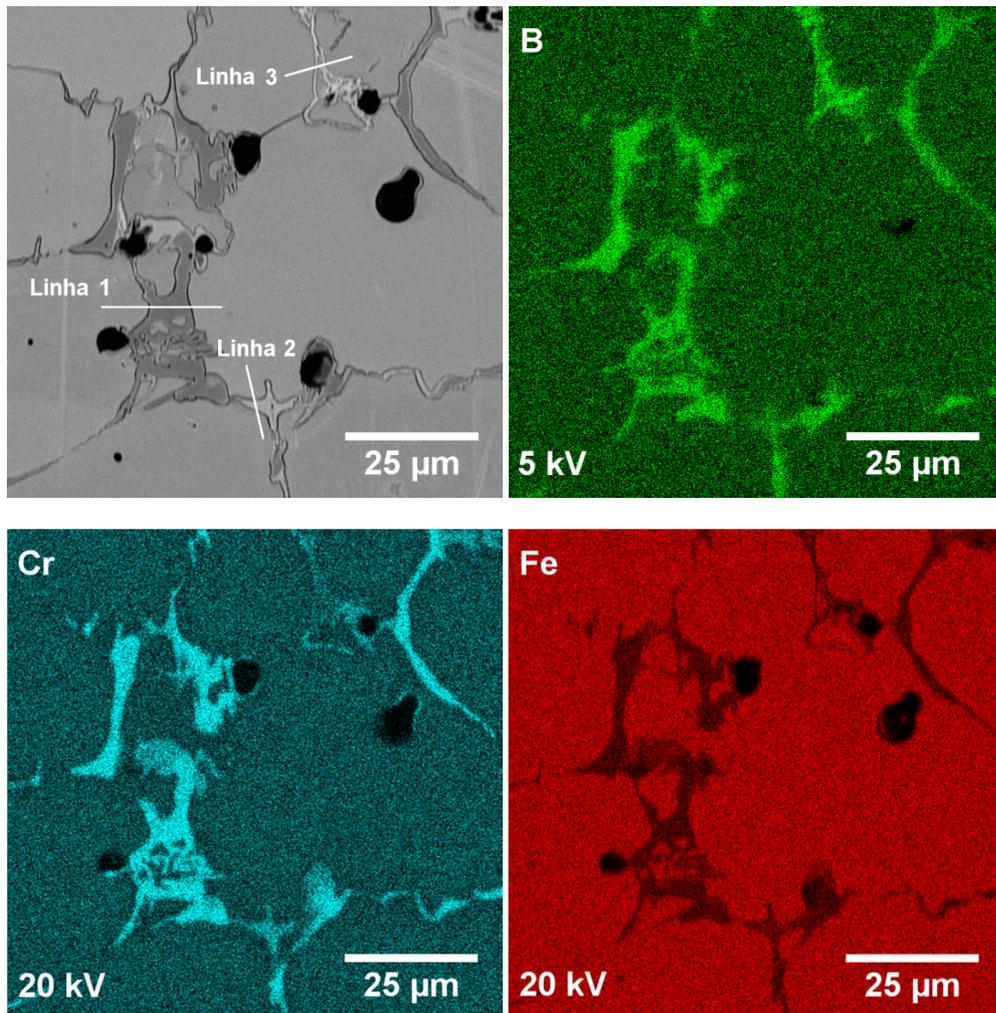


Figura 26 – (a) Análise elementar dos constituinte no Ponto 1 (precipitado) e (b) Ponto 2 (matriz) das amostras de 316L.



Por meio da técnica de EDS por varredura de linha, mostrada na Figura 27 e Figura 28, verificou-se que na fase boreto lisa escura, ao longo da Linha 1, houve um aumento considerável da concentração do elemento Cr e um leve aumento de Mo, enquanto que a concentração de Fe e Ni diminuiu na direção da matriz para a fase precipitada, o que reforça que essa fase é um boreto rico em Cr. Para a fase boreto lisa clara, observa-se que ao longo da Linha 2 houve uma maior concentração em Cr nessa fase do que na matriz, porém com menor intensidade que na fase boreto lisa escura. Houve também um aumento da concentração de Mo, com maior intensidade do que na fase do boreto escura, assim como menor intensidade do Fe e do Ni presentes na matriz, e, portanto, essa fase seria um boreto rico em Cr e Mo. A análise da fase descontínua, ao longo da Linha 3, mostrou que o boreto lamelar era constituído por lamelas alternadas de boreto rico em Mo e de matriz austenítica com elevada concentração de Fe e Ni. A formação dos boretos ricos em Cr e ricos em Mo também foi observada em outros trabalhos sobre o aço inoxidável 316L obtido por M/P, em que o boretos foram identificados como boretos do tipo M_2B [29],[30],[31],[32]. As mesmas fases foram obtidas em ligas austeníticas fundidas do sistema Fe-Cr-Ni [88],[96],[97],[98].

Figura 27 – Imagem MEV-FEG da microestrutura e EDS por mapeamento elementar do 316L com adição de B.



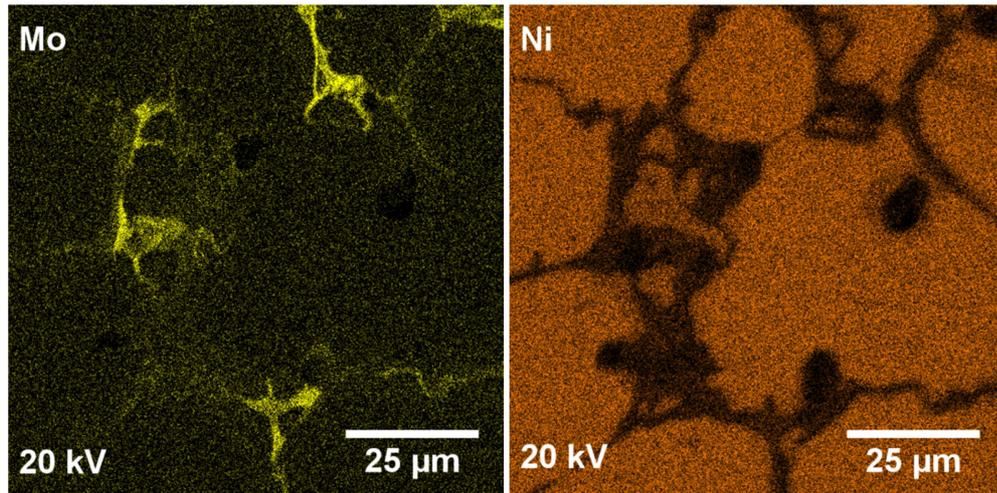
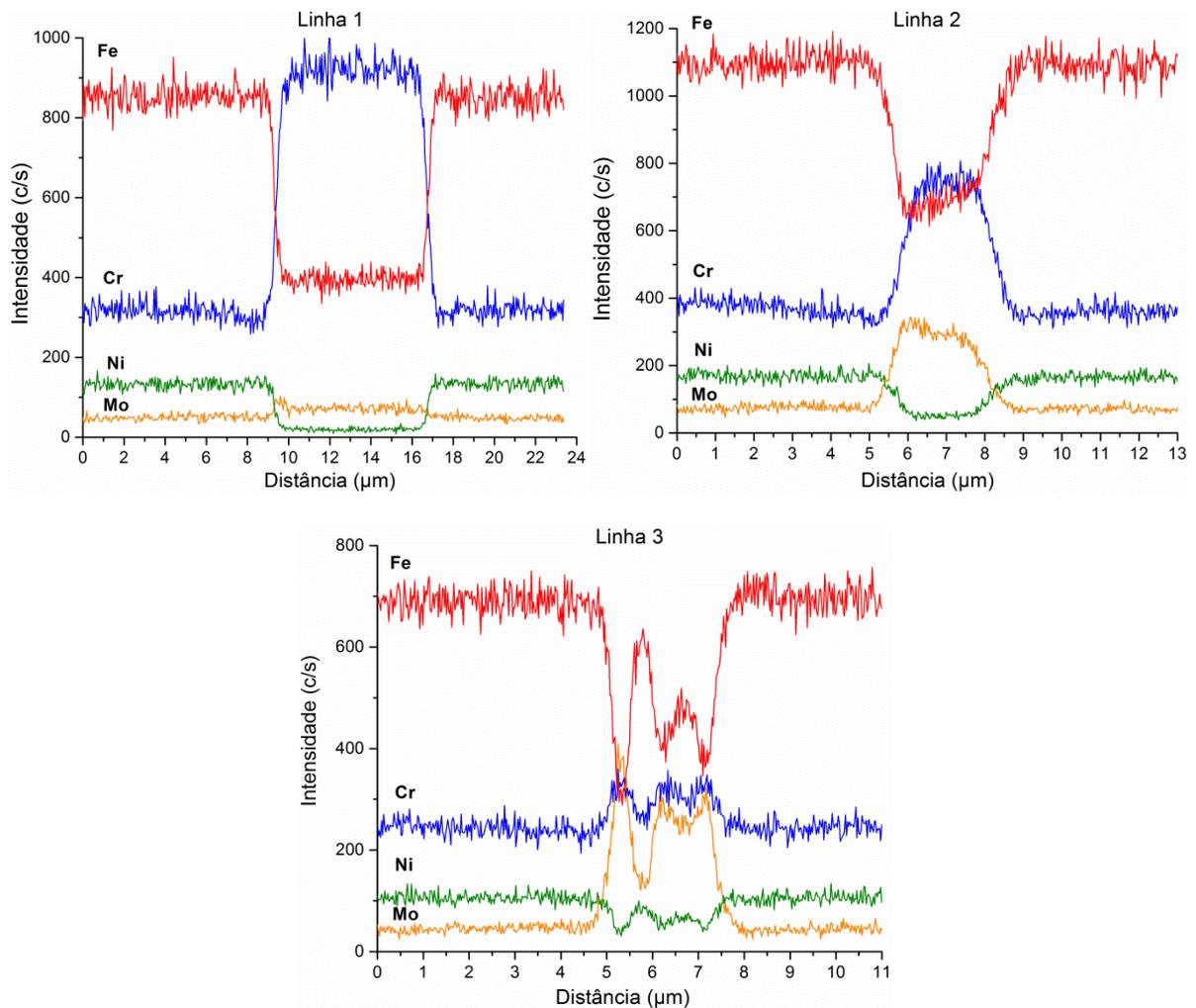


Figura 28 – EDS por varredura de linha das amostras de aço inoxidável 316L com adição de 0,6% em massa de B. A linha 1 representa a fase lisa escura, a linha 2, a fase lisa clara e a linha 3, a fase lamelar, as quais estão indicadas na Figura 28.



Observou-se, conforme os resultados de EDS, que as fases boretos eram ricas em Cr e Mo, e empobrecidas em Ni. A adição de B diminui a energia de ativação e aumenta a mobilidade atômica desses elementos através do líquido formado na reação eutética. Dessa forma, o Cr e o Mo

segregaram-se na fase líquida durante a sinterização, enquanto que o Ni permaneceu concentrado na austenita. Esse comportamento pode estar relacionado com o coeficiente de partição (C) [98], que é definido como a proporção do conteúdo de um dado elemento na composição da matriz em equilíbrio (C_s) a seu conteúdo na composição do líquido em equilíbrio (C_l) e depende da composição química, temperatura e velocidade de resfriamento ($C = C_s/C_l$). Quando o valor de C for menor que 1, os elementos tendem a segregar no líquido, quando C se aproxima de 1, a tendência é de permanecer no sólido [1],[99],[100],[101]. Em alguns estudos sobre a solidificação de aços inoxidáveis austeníticos como o 304 e o 316 [1] ou aços do sistema Fe-Cr-Ni [99], os autores determinaram o coeficiente de partição para os elementos Cr, Mo e Ni e observaram que o Cr e Mo segregavam-se para o líquido ($C < 1$), enquanto que o Ni permanecia na austenita primária ($C > 1$). Dessa forma, neste trabalho, o coeficiente de partição era, provavelmente, menor que 1 para os elementos Cr e Mo, o que propiciou a formação dos precipitados ricos em Fe, Cr, Mo e B nos contornos de grão.

4.5.5 Identificação das fases cristalinas

O resultado da análise das fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas de aço inoxidável 316L sem e com adição de B, por meio do método de refinamento Rietveld está mostrado na Figura 29 e detalhado na Tabela 9.

Para a amostra 316L (Figura 29(a)), a análise indicou a presença da fase austenita referente à matriz do aço inoxidável austenítico, a qual constitui 95,47% do aço inoxidável 316L. Para essa amostra, a análise de DRX indicou, também, a presença do carboneto de cromo $Cr_{23}C_6$, o qual representa 4,53% da composição do material. Esse carboneto corresponde à fase fina intergranular mostrada na Figura 25(a) e Figura 26(a). A presença do $Cr_{23}C_6$ pode ser devida à eliminação insuficiente do lubrificante sólido à base de hidrocarbonetos (Licowax®) utilizado durante o estágio de compactação das amostras. Visto que a atmosfera de argônio utilizada durante a sinterização das amostras não favoreceu a decomposição do resíduo orgânico e o carbono se difundiu para a matriz do 316L.

Para as amostras com adição de B (Figura 29(b) e Figura 29(c)) a análise de DRX, também, indicou a matriz austenítica, além da formação do carboboreto do tipo $M_{23}(B,C)_6$, $M=Fe,Cr,Mo$ [1],[101], o qual foi identificado como o boreto liso claro. A adição de B pode acentuar a precipitação de carbonetos, devido ao B diminuir a solubilidade do C na austenita, substituindo-o parcialmente e o deixando livre para ligar-se com o Cr e formar o carboboreto [1]. A formação do carboboreto

representou 6,39% da composição do material 316L-06B, enquanto que a amostra com maior teor de B, 316L-08B continha 10,42%.

Figura 29 – Difratoograma das amostras (a) 316L; (b) 316L-06B e (c) 316L-08B.

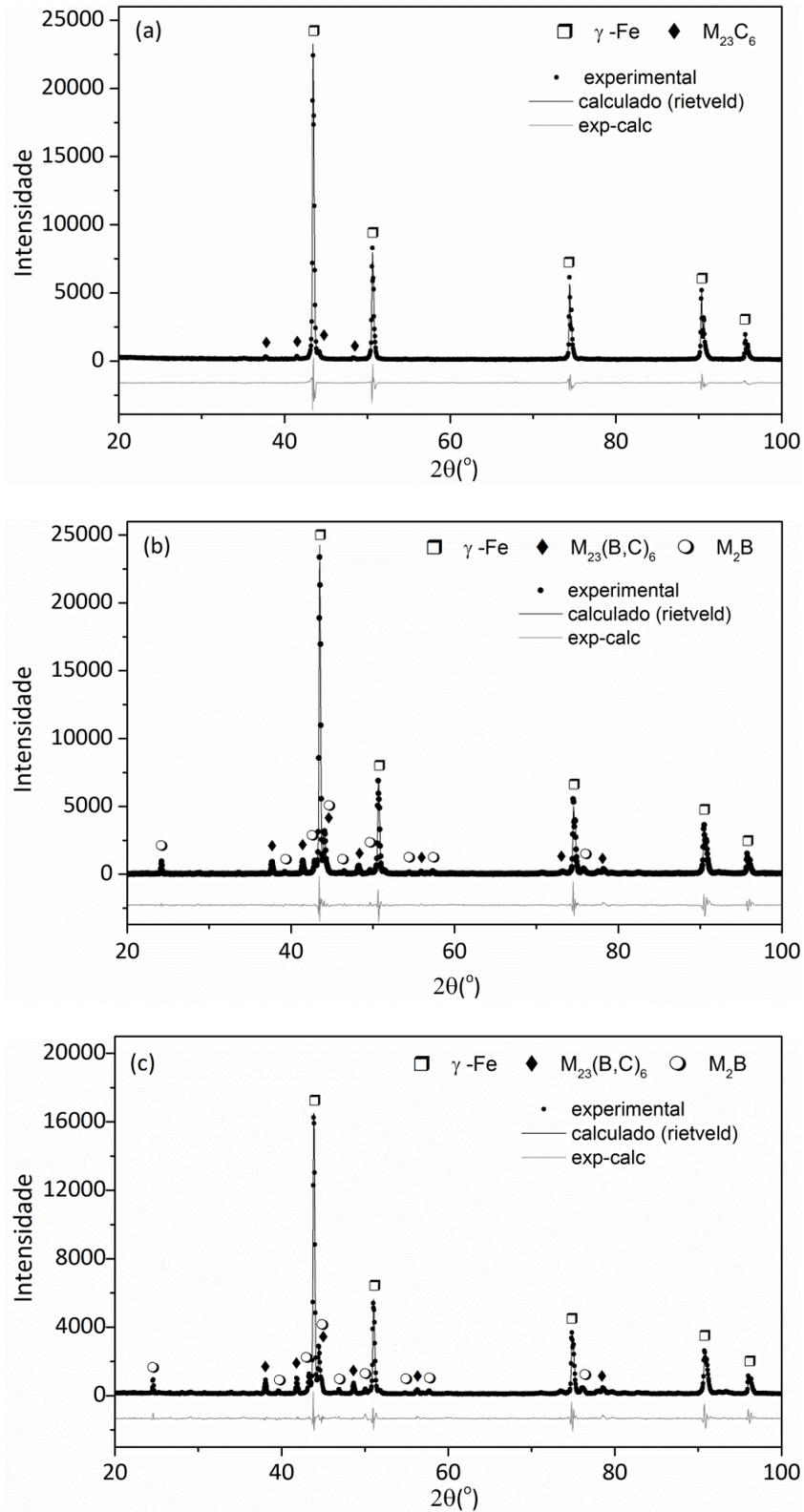


Tabela 9- Parâmetros de rede e quantificação das fases (fração em peso) usando o método Rietveld.

Amostra	Fases			
	Fe- γ	$M_{23}C_6$	M_2B	
316L	Fe-Cr-Ni-Mo Cúbico Fm -3m (225) a=b=c=3,608 Å 95,47%	$Cr_{23}C_6$ Cúbico Fm -3m (225) a=b=c= 10,684 Å 4,53%	-	
	Fe- γ	$M_{23}(B,C)_6$	M_2B	
316L-06B	Fe-Cr-Ni-Mo Cúbico Fm -3m (225) a=b=c=3,594 Å 78,27%	$Cr_{23}(B_{1,5}C_{4,5})$ Cúbico Fm -3m (225) a=b=c= 10,640 Å 6,39%	$Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9}$ Ortorrômico Fddd (70) a=14,680 Å b=7,365 Å c=4,238 Å 9,40%	$Cr_{1,75}Mo_{0,25}B$ Tetragonal I4/mcm (140) a= b=5,209 Å c=4,350 Å 5,94%
	Fe- γ	$M_{23}(B,C)_6$	M_2B	
316L-08B	Fe-Cr-Ni-Mo Cúbico Fm -3m (225) a=b=c=3,595 Å 66,21 %	$Cr_{23}(B_{1,5}C_{4,5})$ Cúbico Fm -3m (225) a=b=c= 10,628 Å 10,42%	$Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9}$ Ortorrômico Fddd (70) a=14,610 Å b=7,357 Å c=4,229 Å 15,46%	$Cr_{1,75}Mo_{0,25}B$ Tetragonal I4/mcm (140) a= b=5,20 Å c=4,34 Å 7,91%
	Fe- γ	$M_{23}(B,C)_6$	M_2B	

*Onde M=Fe, Cr, Mo

A presença de dois boretos do tipo M_2B foi confirmada nas amostras de aço inoxidável 316L contendo B. Um dos boretos tinha rede cristalina ortorrômica e estequiometria $Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9}$, como observado por Ma *et al.* [98] e foi identificado como sendo o boreto liso escuro. O outro boreto tinha rede tetragonal e estequiometria $Cr_{1,75}Mo_{0,25}B$ e foi associado ao boreto lamelar. Para a amostra 316L-06B, a formação de $Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9}$ representou 9,40% da composição do material e o $Cr_{1,75}Mo_{0,25}B$ representou 5,94%. A amostra com maior teor de B, 316L-08B, continha maior teor de boretos, 15,46% da fase $Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9}$ e 7,91% de $Cr_{1,75}Mo_{0,25}B$.

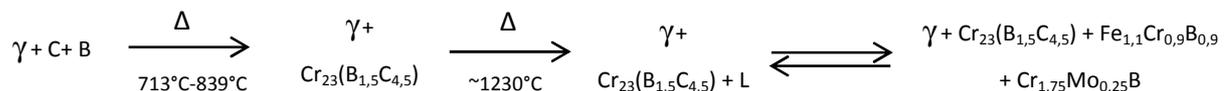
O B adicionado ao Fe- γ pode formar uma solução sólida substitucional ou intersticial [102],[103]. A solução sólida intersticial é formada quando o B (com raio atômico, $r_B = 0,830$ Å) ocupa os interstícios octaédricos ($r_{OCR} = 0,520$ Å) e/ou tetraédricos ($r_{TER} = 0,280$ Å) da estrutura cúbica do Fe ($r_{Fe} = 1,241$ Å). Nesse caso, espera-se que ocorra a dilatação da célula unitária, visto que o raio do B é maior que o raio dos interstícios. Por sua vez, a solução sólida substitucional é formada quando os átomos de B substituem os átomos do Fe, Cr ($r_{Cr} = 1,249$ Å), Ni ($r_{Ni} = 1,246$ Å) ou Mo ($r_{Mo} = 1,342$ Å) na rede cristalina, e, por outro lado, espera-se a contração da célula unitária, visto que o raio atômico do B é menor que o do Fe [94],[104],[105]. Os parâmetros de rede da fase Fe- γ com adição de B, mostrados na Tabela 9 sugerem que houve a formação de uma solução sólida substitucional do

B com a matriz do aço inoxidável 316L. Termodinamicamente, a solução sólida substitucional é a mais favorável no Fe- γ , visto que o raio atômico do B é maior que os interstícios do Fe [102],[103]. Entretanto, análises adicionais, como difração de nêutrons e/ou simulação computacional, devem ser realizadas para confirmar o modo de substituição do B na rede cristalina do Fe [102],[104].

De acordo com análise de DSC (Figura 18), apenas um pico endotérmico foi observado decorrente da reação eutética entre o B e a matriz austenítica 316L (1225°C – 1229°C), indicando que os boretos precipitados identificados podem ter sido formados simultaneamente. Skalon e Kazior [50] avaliaram a adição de 0,3% em massa de B ao 316L sinterizado a 1240°C e observaram dois picos exotérmicos na curva de DSC, um a 1181°C e outro 1196°C, indicando a formação de duas fases distintas decorrentes da reação eutética, a primeira rica em Cr, com estrutura ortorrômbica e a segunda rica em Mo, com estrutura tetragonal. Entretanto, em estudos posteriores, os mesmos autores [49] calcularam a capacidade calorífica (C_p) de cada boreto e concluíram que as duas fases solidificam simultaneamente.

O carboboreto $M_{23}(B,C)_6$ (fase lisa clara) provavelmente foi formado em temperaturas abaixo da eutética (713°C – 900°C) conforme verificado em outros trabalhos com ligas contendo Fe-Cr-B [88],[98],[106]. O pico endotérmico referente à fase carboboreto não foi identificado na curva de DSC (Figura 18), pois os pós estavam livres de lubrificantes à base de hidrocarbonetos.

Assim sendo, a reação que representa a formação das fases precipitadas, carboboreto e boreto, na microestrutura do 316L com adição de B está mostrada abaixo:



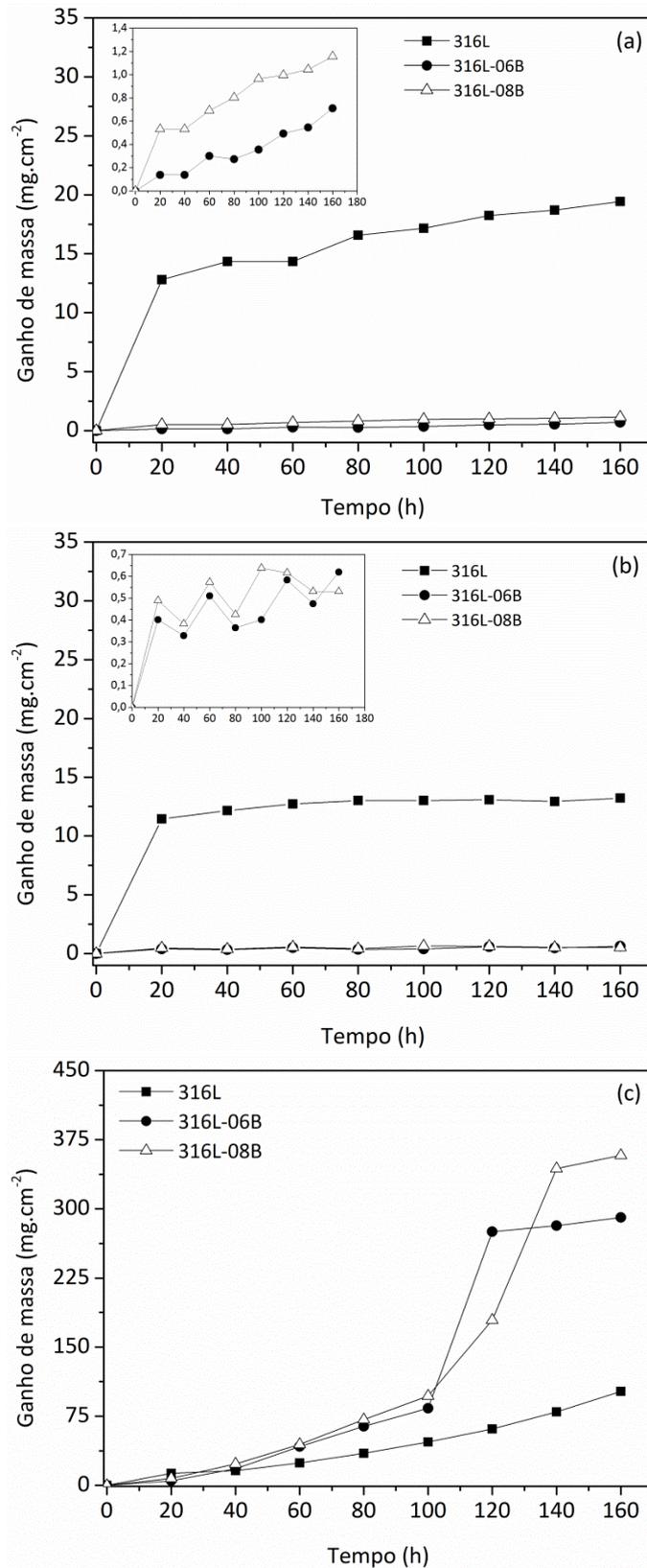
4.6 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

A Figura 30 apresenta os resultados de ganho de massa *versus* tempo do aço inoxidável 316L sem e com adição de 0,6% e 0,8% em massa de B, submetidos a ensaios de oxidação cíclica por 160 h às temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C. Os valores do ganho de massa contêm informações tanto das camadas de óxidos que se deslocaram (não-aderentes) quanto daquelas que permaneceram aderidas (aderentes) na superfície das amostras.

A amostra 316L apresentou maior resistência à oxidação nas temperaturas de 800°C e 900°C, visto que o ganho de massa de óxido nessas temperaturas é menor do que a 1000°C. Além disso, observa-se que na temperatura de 900°C, o ganho de massa de óxido da amostra 316L foi menor do que quando exposta a 800°C, em concordância com outros trabalho de oxidação cíclica do 316L [77],[78]. As amostras 316L-06B e 316L-08B, também, apresentaram maior resistência à

oxidação a 800°C e 900°C do que a 1000°C. Nessas duas temperaturas, comparado à amostra 316L, o ganho de massa foi extremamente baixo.

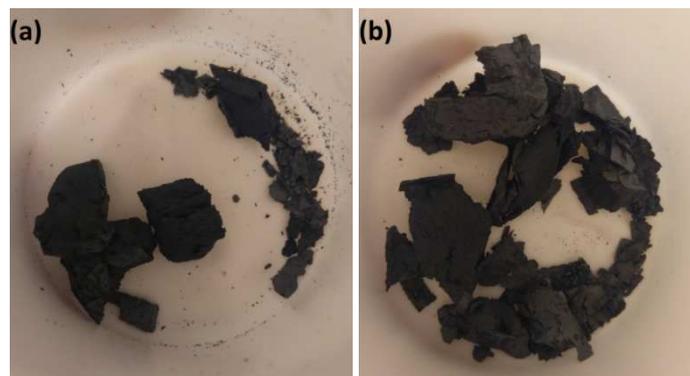
Figura 30 – Ganho de massa em função do tempo para as amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B expostas a oxidação cíclica a elevadas temperaturas (a) 800°C, (b) 900°C e (c) 1000°C.



A porosidade das amostras resultante do processo de sinterização tem influência direta na resistência à oxidação. Os poros modificam a superfície ativa real exposta à oxidação, ou seja, eles aumentam a área exposta e, conseqüentemente, diminuem a resistência à oxidação [78]. Em relação às amostras com adição de B, as amostras de aço inoxidável 316L sem adição de B apresentaram menor densidade (Tabela 8) e maior porosidade Figura 22, portanto, maior área ativa, o que contribuiu para o seu maior ganho de massa. Adicionalmente, as amostras 316L-06B e 316L-08B apresentaram um ganho de massa muito baixo. A formação da fase líquida durante a sinterização, devido à adição de B, contribuiu com a formação de poros menores e mais arredondados (Figura 24), os quais apresentam menor energia de superfície, o que explica a menor susceptibilidade à oxidação das amostras contendo B.

Em 1000°C, as três amostras, 316L, 316L-06B e 316L-08B, apresentaram um grande aumento no ganho de massa, das quais as que continham B tiveram um maior ganho de massa, o que indica uma baixa resistência à oxidação e um elevado deslocamento da camada de óxido. As amostras contendo B deslocaram-se em forma de folhas ou lâminas, o que fragmentou o material, conforme mostrado na Figura 31, e impossibilitou o seu uso nessa temperatura. Essa fragmentação pode estar relacionada ao fato de o B possuir uma forte afinidade com o oxigênio e, acima de 1000°C, formar o B_2O_3 líquido, que possui elevada volatilidade [93],[107]. Possivelmente, nas amostras com B, as fases boreto intergranulares (Figura 25) ligaram-se com o oxigênio presente na atmosfera do forno a 1000°C, para formar o B_2O_3 líquido. Esse óxido evaporou rapidamente e causou a fratura através dos contornos de grão, e, subseqüentemente, a fragmentação das amostras

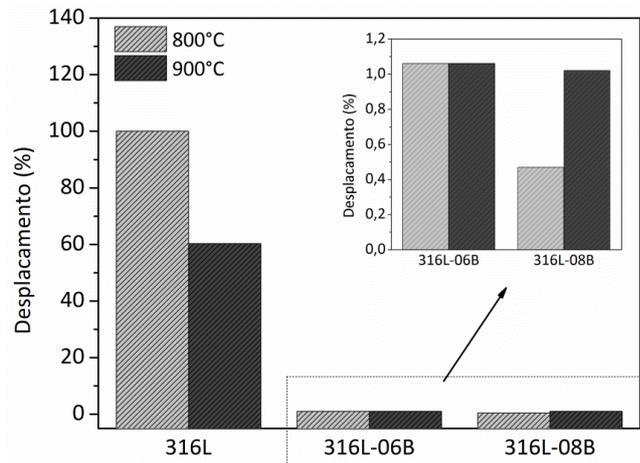
Figura 31 – Amostras de aço inoxidável 316L contendo B após ensaio de oxidação cíclica a 1000°C, (a) 316L-06B e (b) 316L-08B.



O B mostrou um efeito positivo na aderência do óxido formado, uma vez que a porcentagem de deslocamento do óxido (Figura 32) nas amostras 316L-06B e 316L-08B foi muito baixa, principalmente a 800°C. Cabe reforçar que, em contraposição, o óxido formado a 800°C na superfície do 316L, sem adição de B, apresentou maior ganho de massa e maior deslocamento e, portanto, menor resistência à oxidação que as amostras aditivadas com B. Neste sentido, segundo

Giggins e Pettit [76], quanto mais espessa a película, a associado ao elevado ganho de massa, menos aderente é o óxido e mais facilmente ele se desprende da superfície do material quando é submetido a algum esforço ou choque térmico.

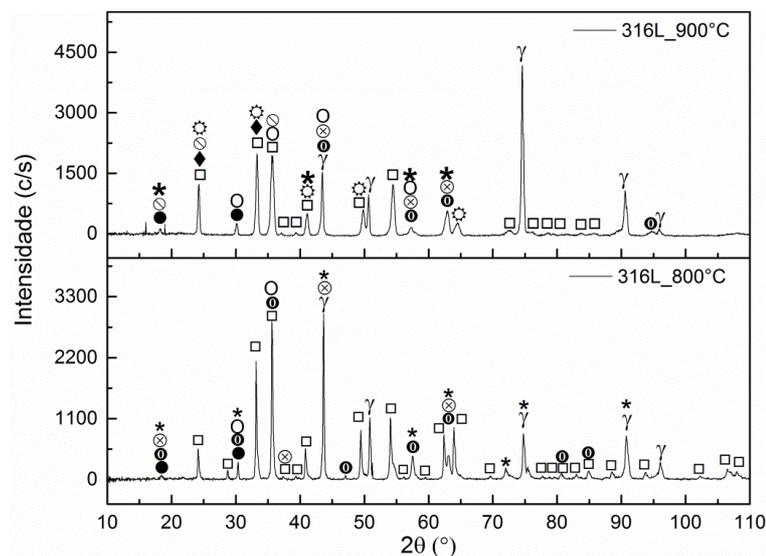
Figura 32 – Deslocamento de óxido das amostras 316L, 316L-06B e 316L-08B oxidada a 800°C



4.6.1 Composição e morfologia das camadas de óxidos.

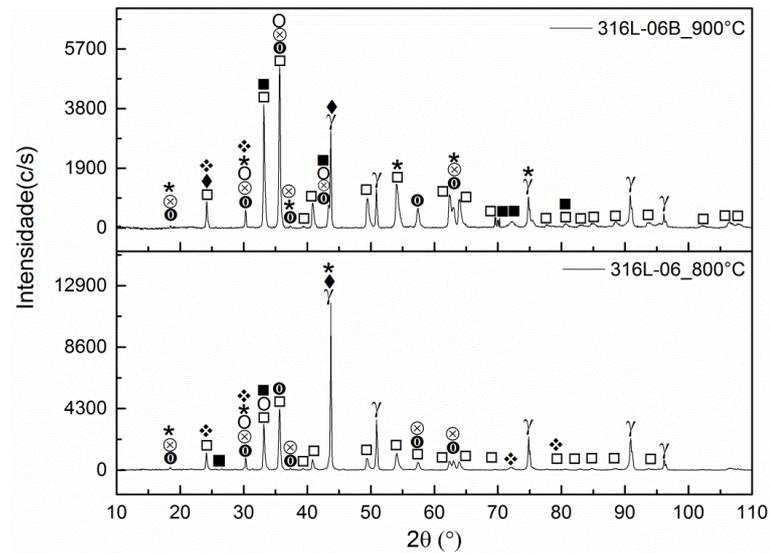
A análise dos difratogramas mostrados nas Figura 33 a Figura 35 indicou que diferentes óxidos foram formados nas superfícies das amostras de aço inoxidável 316L, sem e com adição de B, expostas a 800°C e 900°C, durante o ensaio de oxidação cíclica em ar.

Figura 33 – Difratograma dos óxidos formados na superfície das amostras de aço inoxidável 316L durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.



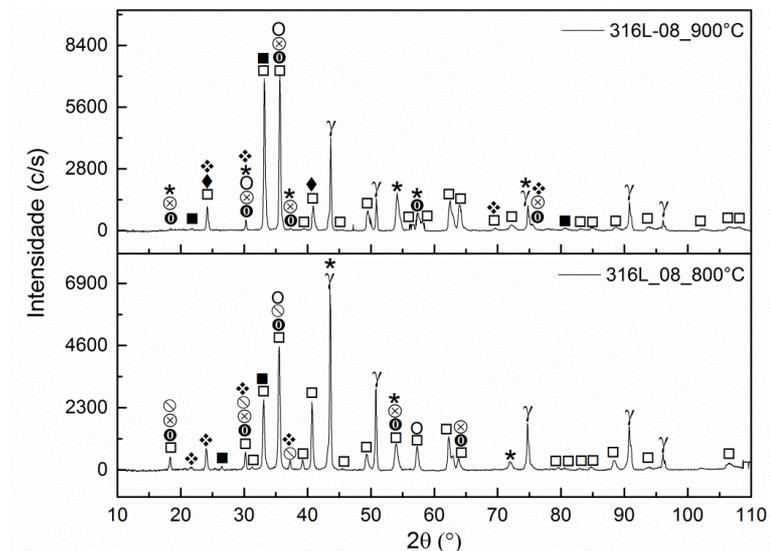
Legenda: (γ)Austenita; (●)Fe₃O₄; (□)Fe₂O₃; (○)CrO; (*)NiCr₂O₄; (⊗)NiCrFeO₄; (⊙)NiFe₂O₄; (♦)(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃; (⊛)(Cr,Fe)₂O₃.

Figura 34 – Difratoograma dos óxidos formados na superfície da amostra 316L-06B durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.



Legenda: (γ) Austenita ; (□)Fe₂O₃; (o)CrO; (*)NiCr₂O₄; (⊗)NiCrFeO₄; (●)NiFe₂O₄; (◆)(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃; (■)FeBO₃; (⋄)Fe₃BO₆.

Figura 35 – Difratoograma dos óxidos formados na superfície da amostra 316L-08B durante o ensaio de oxidação cíclico a 800°C e 900°C.



Legenda: (γ) Austenita ; (□)Fe₂O₃; (o)CrO; (*)NiCr₂O₄; (⊗)NiCrFeO₄; (●)NiFe₂O₄; (⊖) FeCr₂O₄; (◆)(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃; (■)FeBO₃; (⋄)Fe₃BO₆.

Para a amostra 316L, o difratograma mostrado na Figura 33 indicou que os óxidos eram compostos pelos sistemas binários Fe-O, Fe₃O₄ e o Fe₂O₃, e mistos de Fe-Cr-Ni-O, NiCr₂O₄, NiCrFeO₄ e NiFe₂O₄, e o óxido de cromo CrO. Além desses óxidos, a amostra submetida à oxidação a 900°C, era composta por (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ e (Cr, Fe)₂O₃.

A presença dos óxidos ricos em Ni, verificada nas duas temperaturas de oxidação, é prejudicial para a resistência à oxidação do aço inoxidável austenítico. Estudos reportados anteriormente mostraram que a presença do óxido NiFe_2O_4 , influencia negativamente a resistência à oxidação do aço inoxidável austenítico 316L. Esse óxido normalmente é formado na camada próxima ao substrato e penetra no material e, como é muito poroso e não protetor, facilita o deslocamento da camada de óxido [77],[78],[108]. Por outro lado, a presença de óxidos de composição Fe-Cr-O é relacionada com a maior resistência dos oxidados de aços inoxidáveis ferríticos quando comparado aos austeníticos [78]. Como pode ser observado no difratograma da Figura 33, as amostras submetidas a 800°C não apresentaram a formação dos óxidos protetivos do tipo Fe-Cr-O. Para as amostras submetidas a oxidação cíclica a 900°C foram identificados os óxidos $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$, os quais formam uma película protetora sobre o material. Esse fato pode ser relacionado ao maior ganho de massa (Figura 30) e maior deslocamento (Figura 32) observados para a amostra exposta a 800°C, quando comparada com a amostra submetida ao ensaio cíclico a 900°C.

Conforme os difratogramas mostrados na Figura 34 e na Figura 35, os óxidos formados nas superfícies das amostras 316L-06B e 316L-08B, eram compostos pelos sistemas binários Fe-O, Fe_2O_3 , e mistos Fe-Cr-Ni-O, NiCr_2O_4 , NiCrFeO_4 e NiFe_2O_4 , por óxido de cromo, CrO, e por $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, além dos boratos de ferro, FeBO_3 e Fe_3BO_6 .

No caso do aço inoxidável 316L com adição de B, a sua maior resistência à oxidação em relação às amostras sem adição de B, pode estar relacionada tanto com a sua menor porosidade, como com a formação dos boratos de ferro FeBO_3 e Fe_3BO_6 . Esses dois óxidos identificados por DRX são fases estáveis na temperatura ambiente e são formados a partir da reação entre o óxido de ferro primário (Fe_2O_3) e o B_2O_3 líquido (fase vítrea) em temperaturas acima de 900°C [109].

Ambos boratos e o B_2O_3 líquido podem ter atuado como barreiras na difusão do oxigênio para o interior do material e, conseqüentemente, reduziram a taxa de oxidação do 316L contendo B. O B_2O_3 líquido que se formou a 900°C preencheu os poros da camada oxidada e impediu que o oxigênio fluísse através dela, por formar um filme protetivo [8],[107]. Com o aumento do teor de B, maior quantidade de B_2O_3 líquido é formada a 900°C e, conseqüentemente, maior a resistência à oxidação. O maior deslocamento observado nesta temperatura, na verdade pode estar relacionado com a evaporação da camada oxidada. Em 800°C o fluxo de B_2O_3 através da camada oxidada não é tão significativa [110], o que pode ter aumentado a taxa de oxidação.

A análise de MEV-FEG e EDS da seção transversal das amostras de aço inoxidável 316L com e sem adição de B, submetidas à oxidação cíclica em elevadas temperaturas, revelou a distribuição dos diferentes óxidos formados na superfície e através do interior dos materiais sinterizados. Na amostra 316L exposta a 800°C, conforme mostrado na Figura 36(a) e Figura 36(b), foi possível observar uma fina camada na superfície do material com aspecto irregular, provavelmente oriunda

ao deslocamento dos óxidos. Duas regiões distintas de óxidos foram formadas, concentrados no interior dos poros: uma região possuía aspecto poroso e fragmentado, e, de acordo com o mapeamento químico elementar, era rica em Fe e O, mas também continha Ni e Cr em alguns pontos. Essa camada pode ser, portanto, composta por Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiFe_2O_4 ; de acordo com a análise de DRX (Figura 33). A outra, identificada como Ponto 3 na Figura 37, possuía aspecto mais compacto, era rica em Cr e Fe, além de conter Ni (Figura 38) e, era, portanto, provavelmente, composto por NiCr_2O_4 , NiCrFeO_4 e CrO , de acordo com a análise de DRX (Figura 33).

Para a amostra de 316L exposta a 900°C , conforme mostrado na Figura 39, a camada com aspecto compacto era formada por dois tipos de óxidos, um localizado próximo ao substrato e outro, mais externo, em contato com o oxigênio da atmosfera do forno, os quais foram identificados como Ponto 4 e Ponto 5 (Figura 40), respectivamente. Foi possível observar que a camada na superfície do material era mais espessa quando comparada com a amostra exposta a 800°C , o que confirma que o óxido formado é mais aderente a 900°C .

O óxido no Ponto 4 era rico em Cr e Fe e continha também, Ni, de acordo com a análise química elementar pontual (Figura 41), portanto foi provavelmente composto por Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , e os óxidos ricos em Ni, NiCr_2O_4 , NiCrFeO_4 e NiFe_2O_4 , de acordo com a análise de DRX (Figura 33). No Ponto 5 o óxido formado era rico Cr e possuía Fe em menor proporção, portanto, esta camada pode conter os óxidos protetivos $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ e CrO , identificados por DRX (Figura 33).

Figura 36 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal de uma amostra de 316L submetida à oxidação cíclica a 800°C (a) magnificação 2.000x (b) 10.000x.

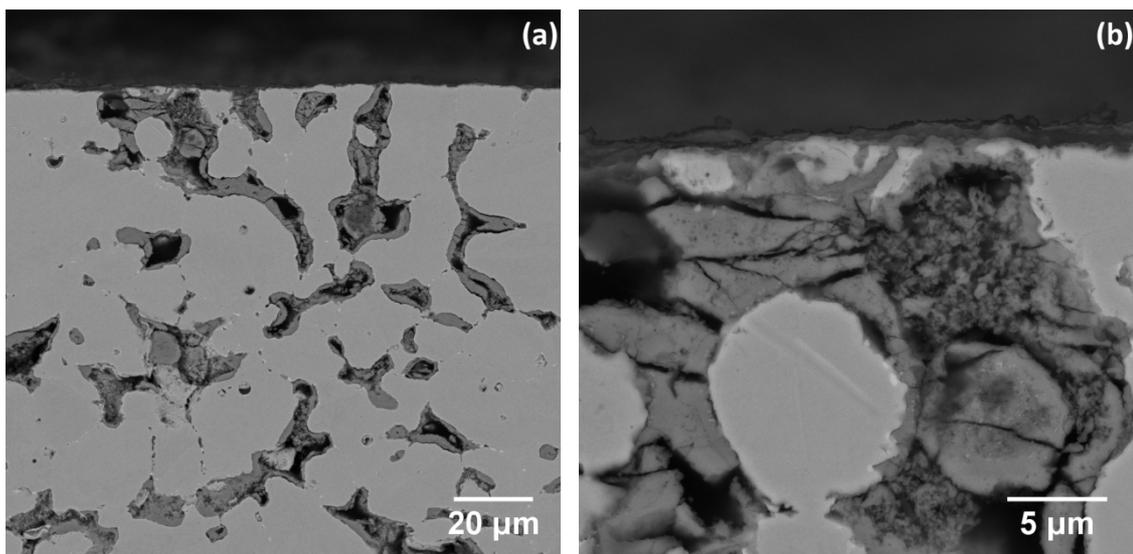


Figura 37 – EDS – mapa elemental da seção transversal de uma amostra de 316L submetidas à oxidação cíclica a 800°C.

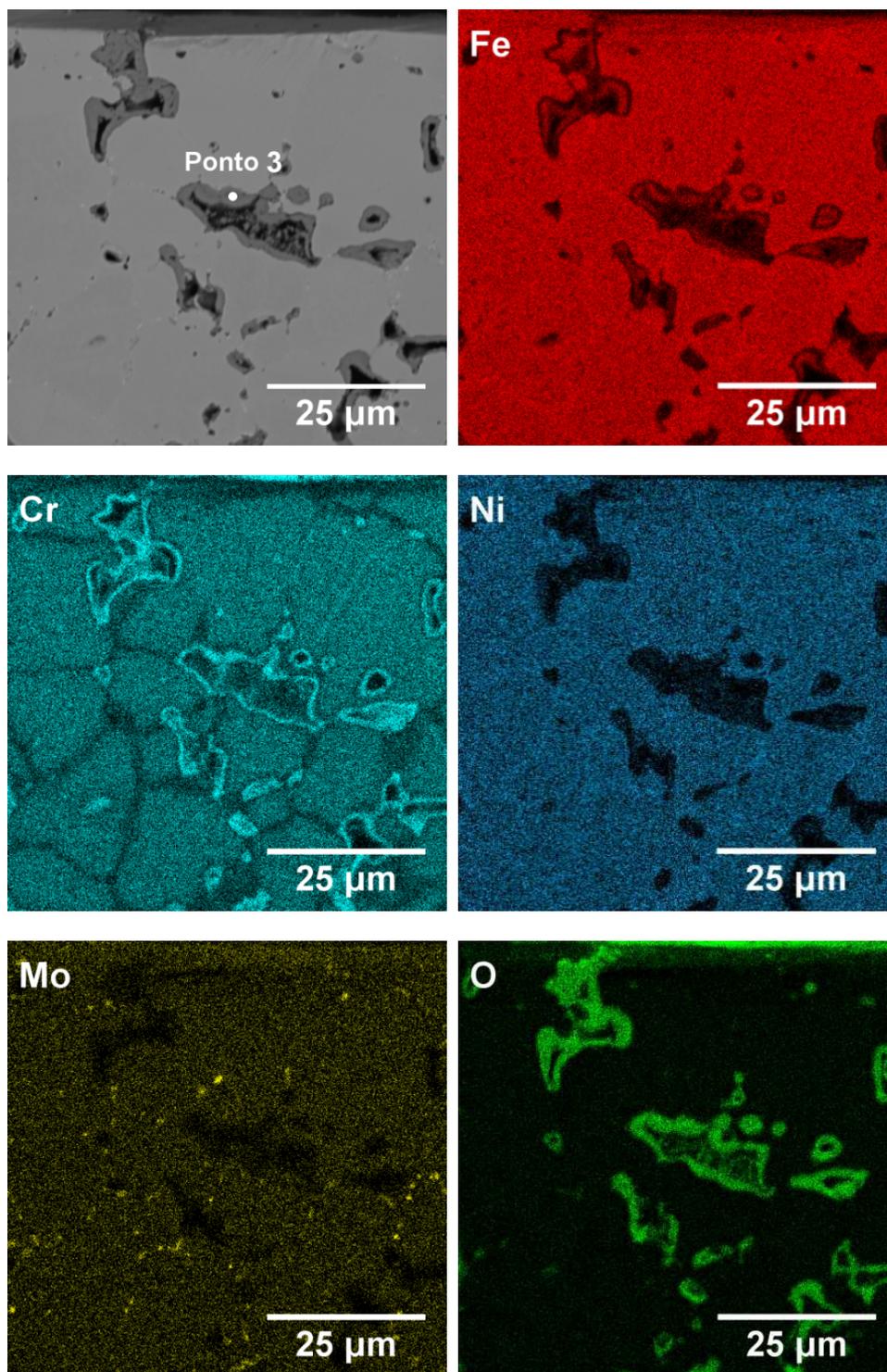


Figura 38 – EDS do referente à composição no Ponto 3 da amostra de aço inoxidável 316L submetida à oxidação cíclica a 800°C.

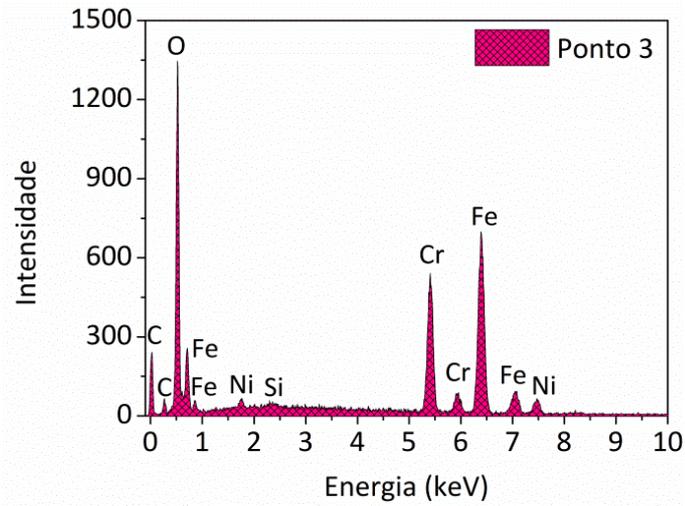


Figura 39 – Imagens MEV-FEG da seção transversal da amostra de aço inoxidável 316L submetidas à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.

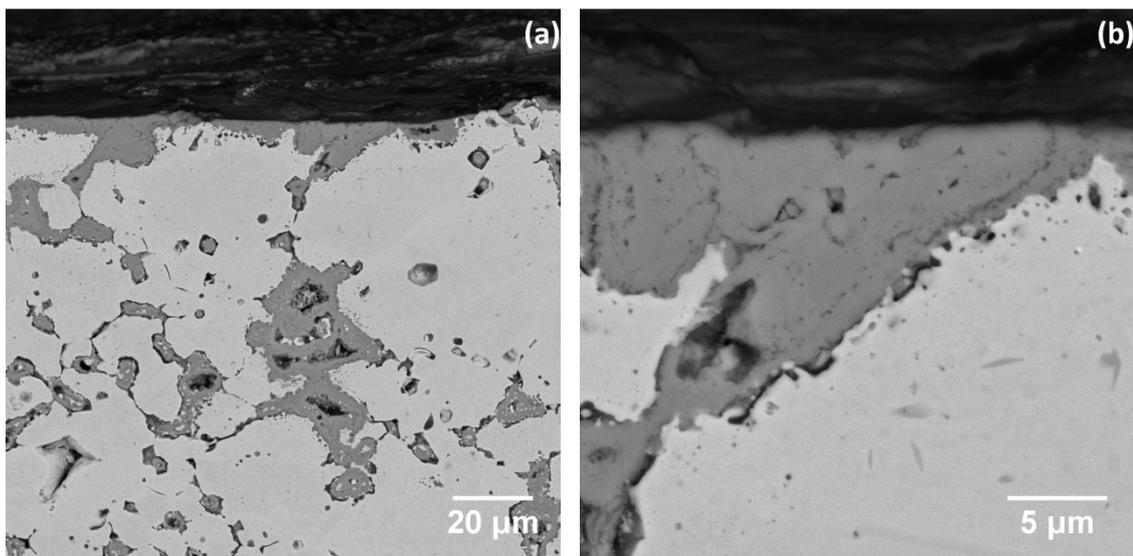
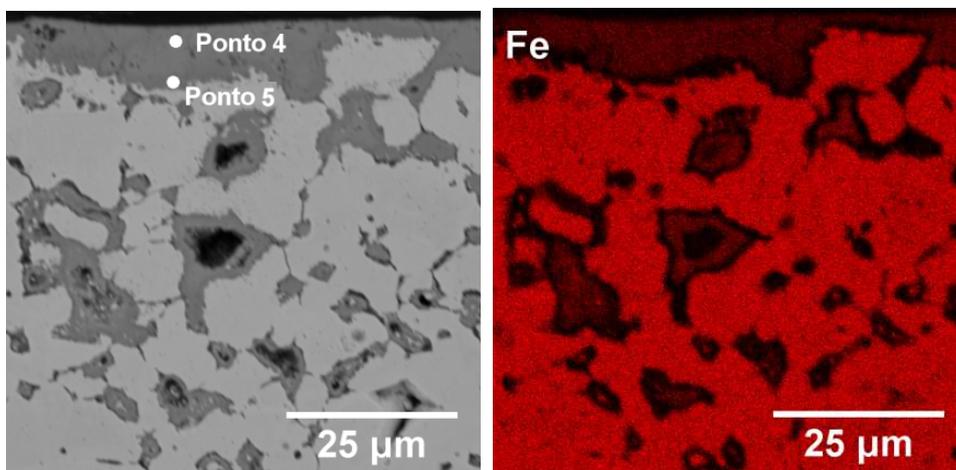


Figura 40 – EDS – mapa elemental da amostra 316L submetidas à oxidação cíclica a 900°C



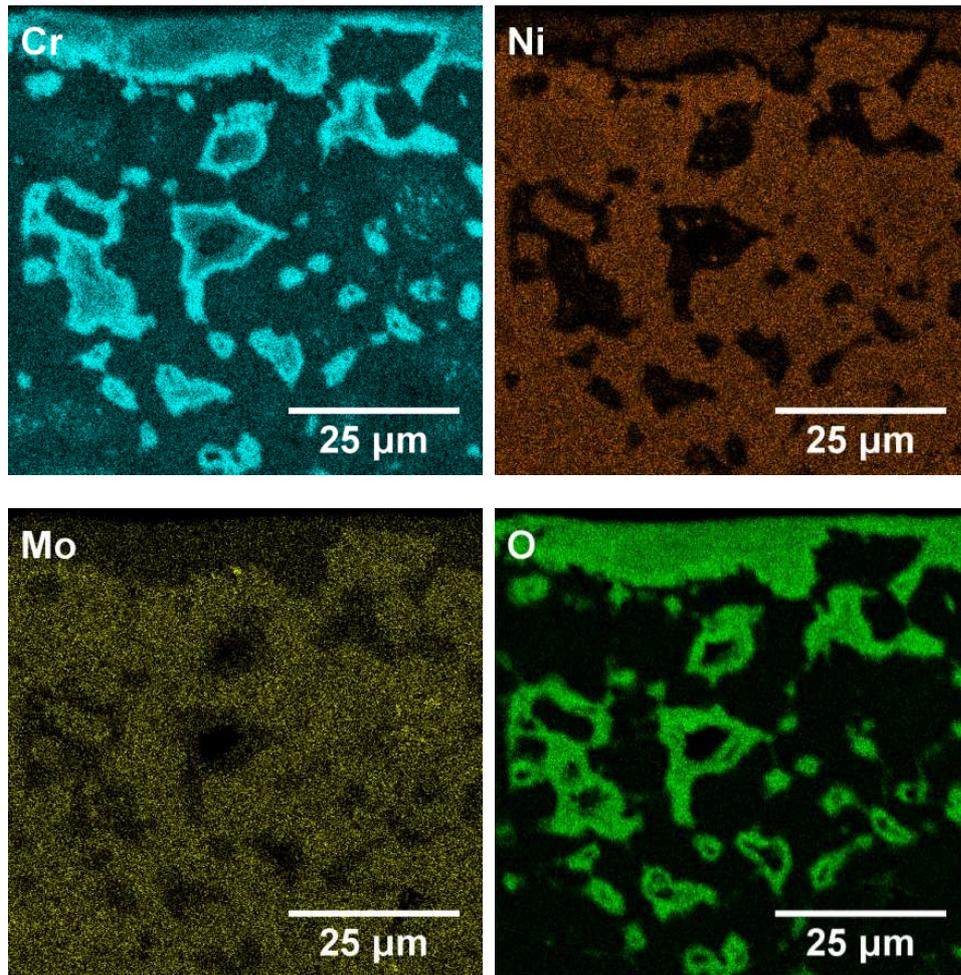
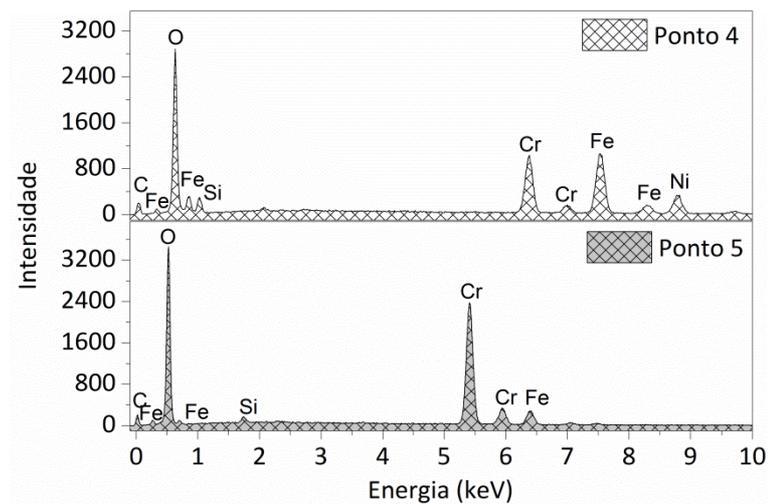


Figura 41 – EDS referente à composição nos Ponto 4 e 5 da amostra de 316L submetida à oxidação cíclica a 900°C.



Para as amostras de aço inoxidável 316L com adição B, é possível observar, nas Figura 42 à Figura 49, a formação de uma camada de óxido muito fina na superfície do material. A análise de EDS em baixa energia indicou a presença de B na camada de óxido, que, de acordo com a análise de DRX, pode ser associada à formação do borato de ferro ou de um óxido MBO_3 ($M=Fe, Cr, Mo$) durante a

oxidação a elevadas temperaturas. A partir da análise de mapeamento EDS, a fase MBO_3 parece estar localizada nas regiões intergranulares ricas em B, onde as fases eutéticas foram formadas. Assim os boretos eutéticos foram preferencialmente oxidados e podem ter restringido a oxidação dos elementos químicos por meio da formação do óxido $FeBO_3$ e Fe_3BO_6 , o que poderia explicar a taxa de oxidação significativamente baixa da amostra com adição de B [8]. A análise por EDS também indicou que a superfície oxidada das amostras aditivadas com B era composta por uma camada de óxidos de Fe, Fe-Cr; Fe-Ni e Fe-Cr-Ni, mas, conforme observado nas imagens de MEV-FEG, essas camadas eram muitas finas e não cobriam toda a superfície, o que indica a baixa taxa de crescimento desses óxidos. Além disso, foi possível observar uma camada mais espessa para a amostra 316L-08B oxidada a $800^\circ C$ (Figura 46), o que confirma os menores valores de deslocamento do óxido, em comparação com a temperatura de $900^\circ C$ (Figura 32).

Além da superfície, as amostras de 316L com adição de B expostas a $800^\circ C$ apresentaram a formação de uma camada de óxido no interior dos poros (Figura 42 e Figura 46), o que corrobora que, nessa temperatura, o fluxo de B_2O_3 não é tão significativo [110] e acabou formando uma camada que não impediu a difusão do oxigênio para o inteiro do material. Ao contrário das amostras oxidadas a $800^\circ C$, não foi observado a formação de óxido no interior dos poros das amostras com adição de B expostas a $900^\circ C$. Dessa maneira, a camada de óxido formada na superfície desses materiais era protetiva e impediu o oxigênio de se difundir através dela para interior no material.

Figura 42 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-06B submetidas à oxidação cíclica a $800^\circ C$ (a) 2.000x (b) 5.000x.

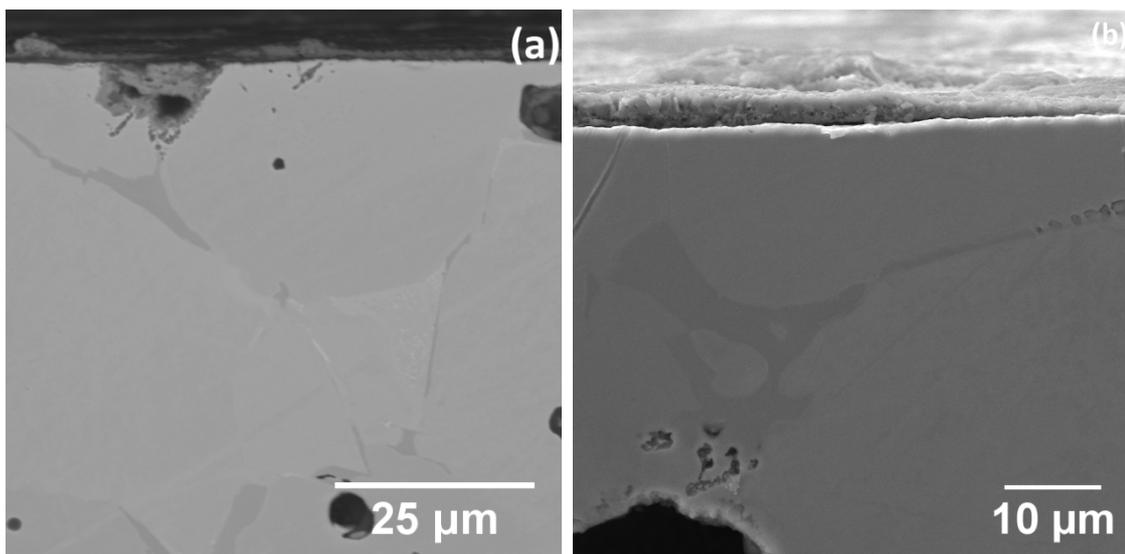


Figura 43 - EDS – mapa elemental da seção transversal da amostra 316L-06B submetida à oxidação cíclica a 800°C.

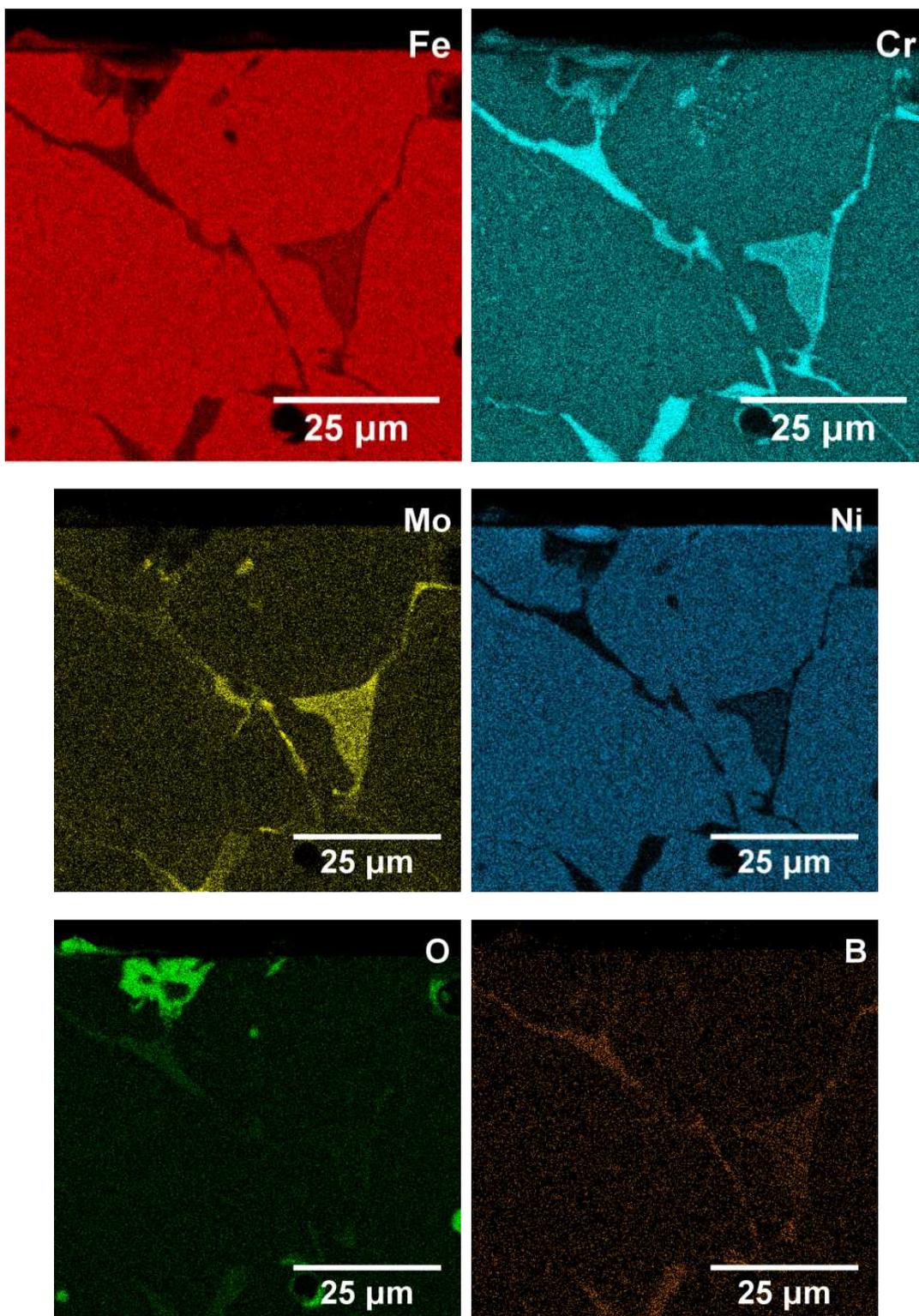


Figura 44 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-06B submetida à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.

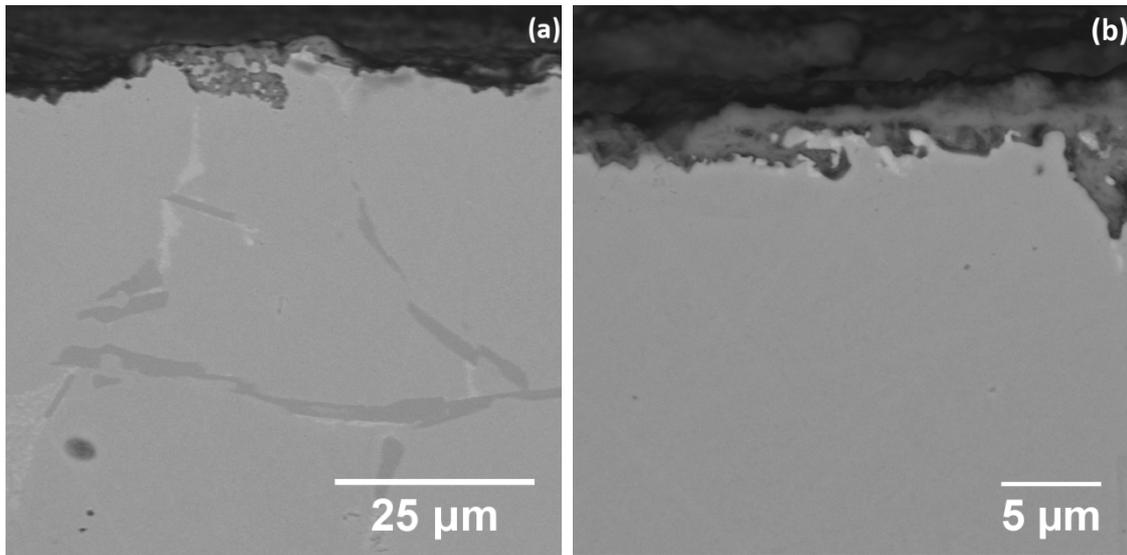
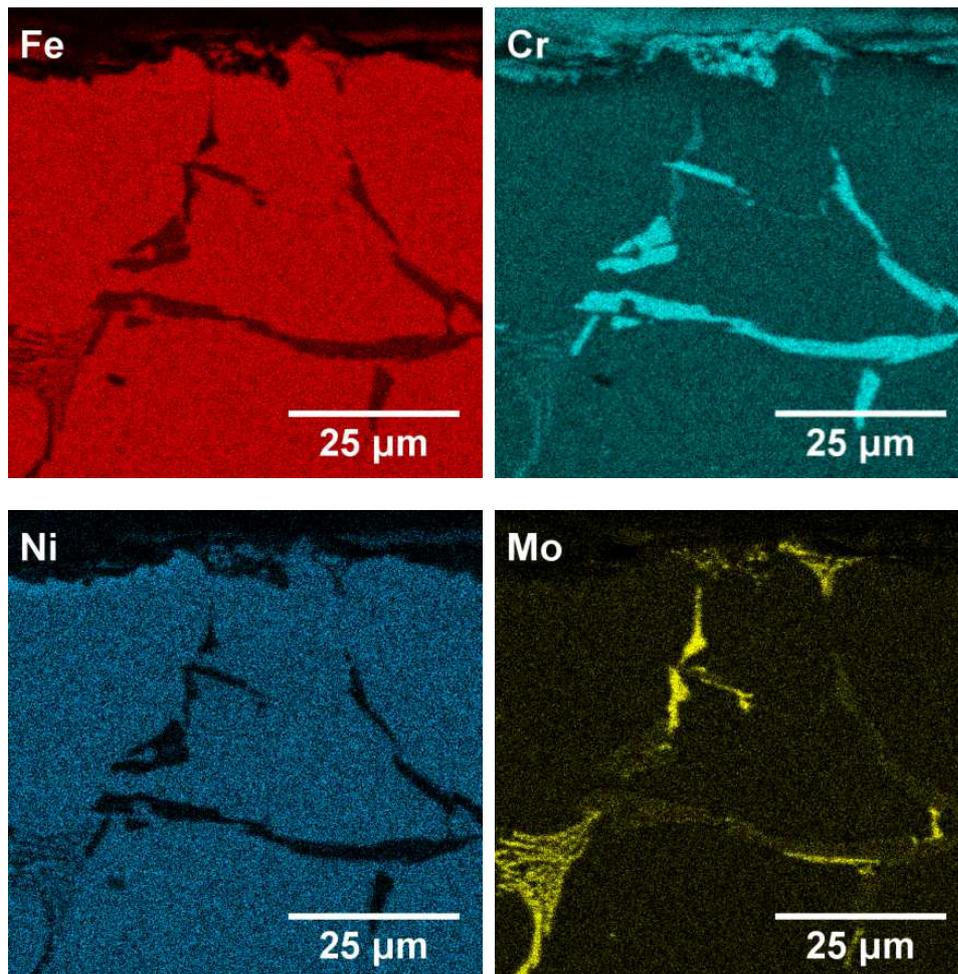


Figura 45 – EDS – mapa elemental da seção transversal da amostra 316L-06B submetidas à oxidação cíclica a 900°C



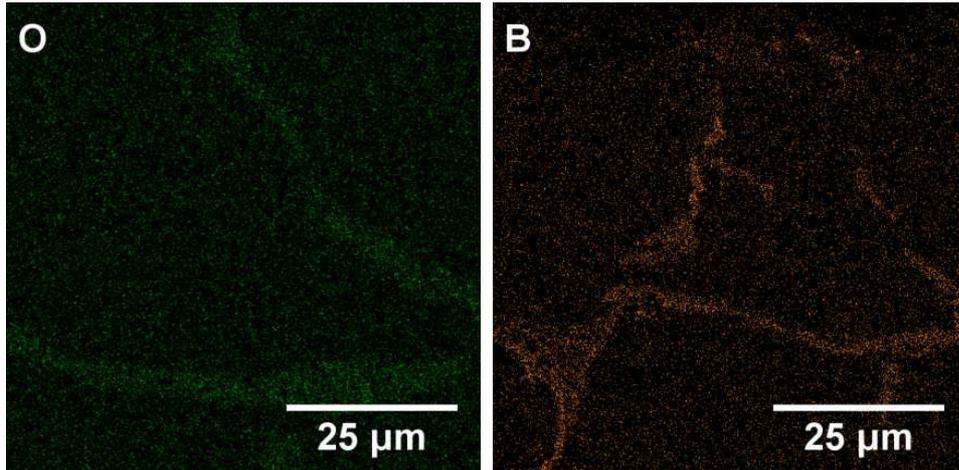


Figura 46 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra 316L-08B submetidas à oxidação cíclica a 800°C (a) 2.000x (b) 10.000x.

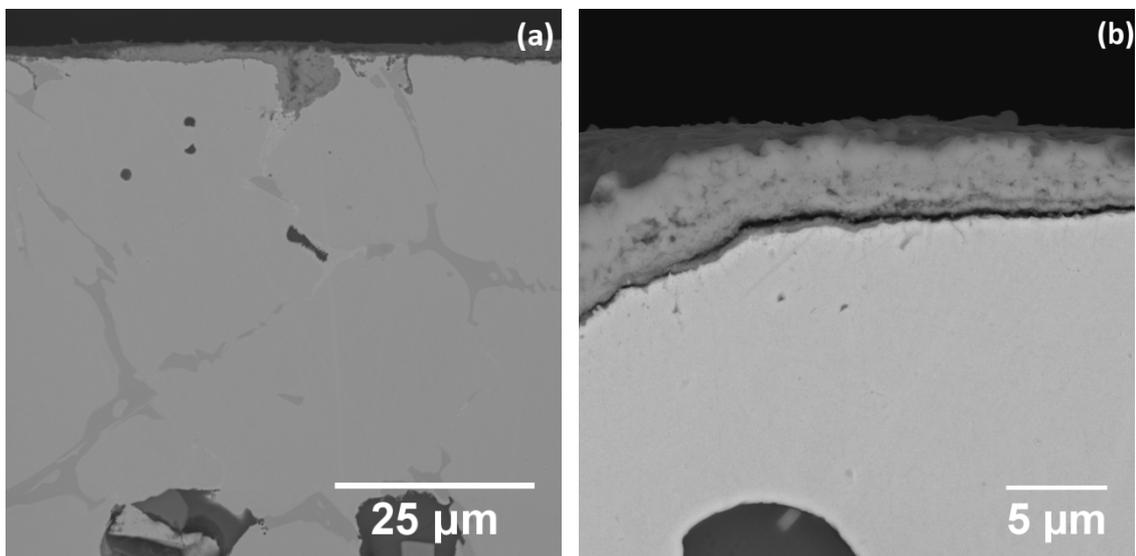
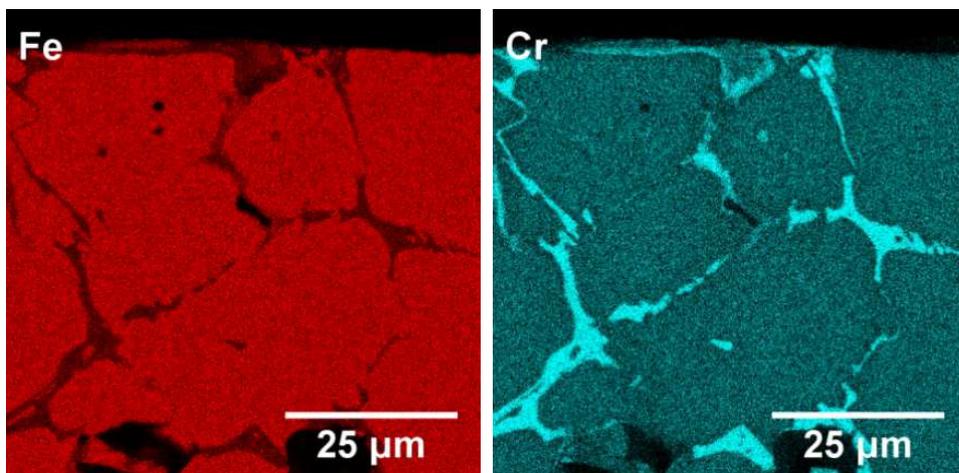


Figura 47 – EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra de 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 800°C.



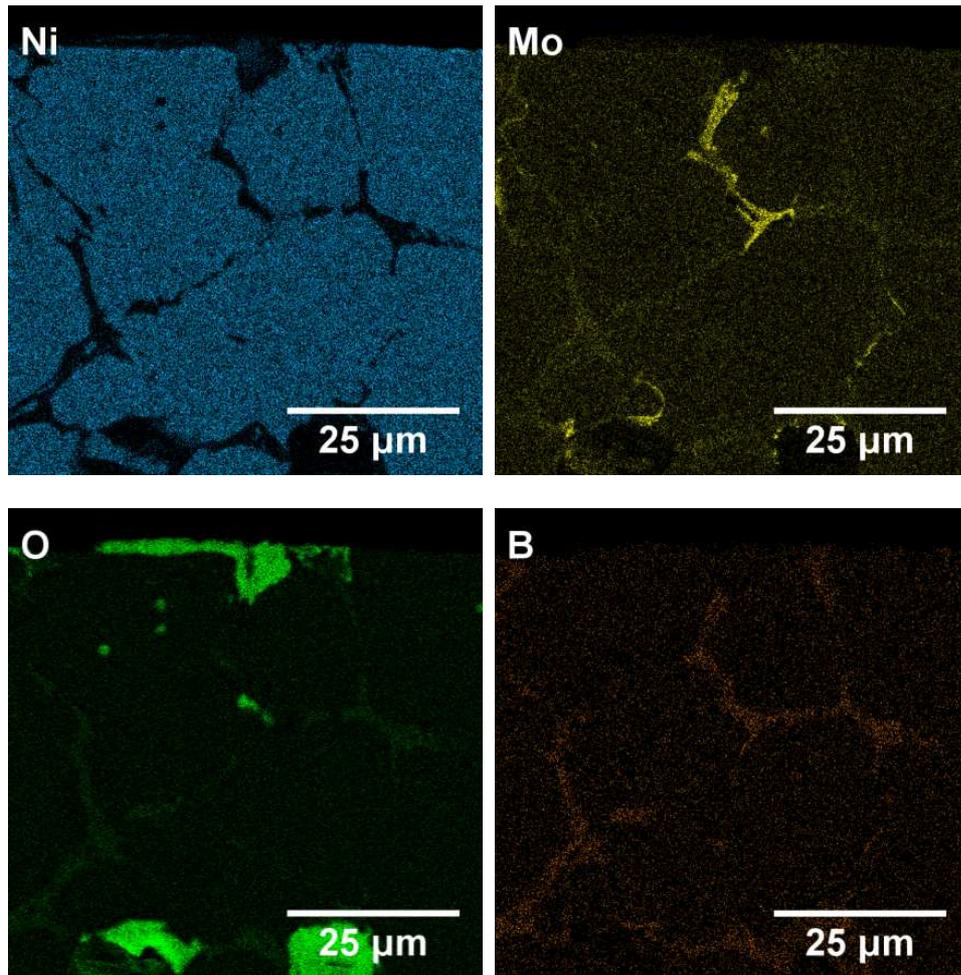


Figura 48 – Imagens de MEV-FEG da seção transversal da amostra de 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 900°C (a) 2.000x (b) 10.000x.

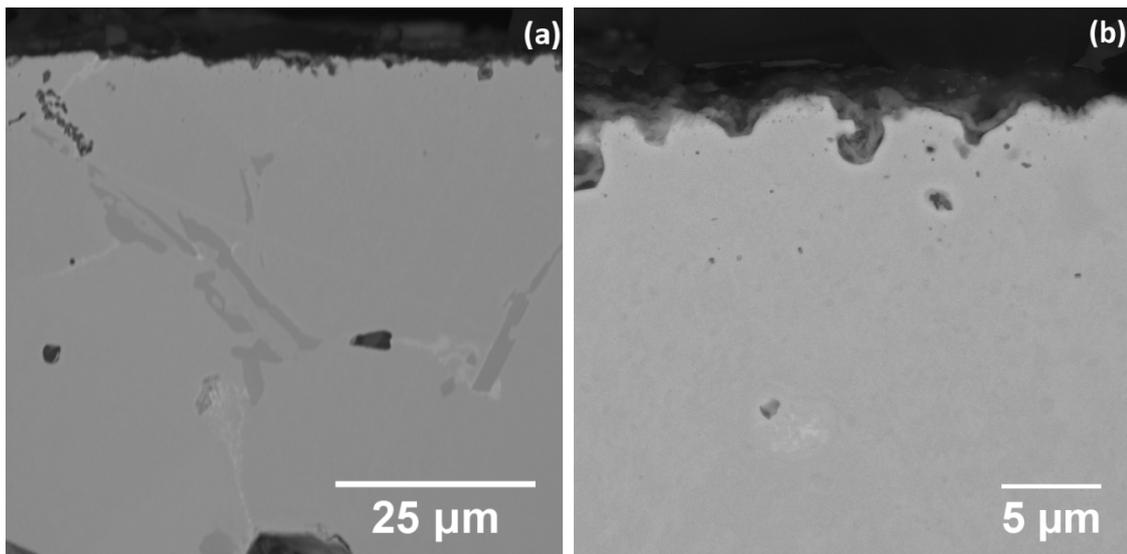
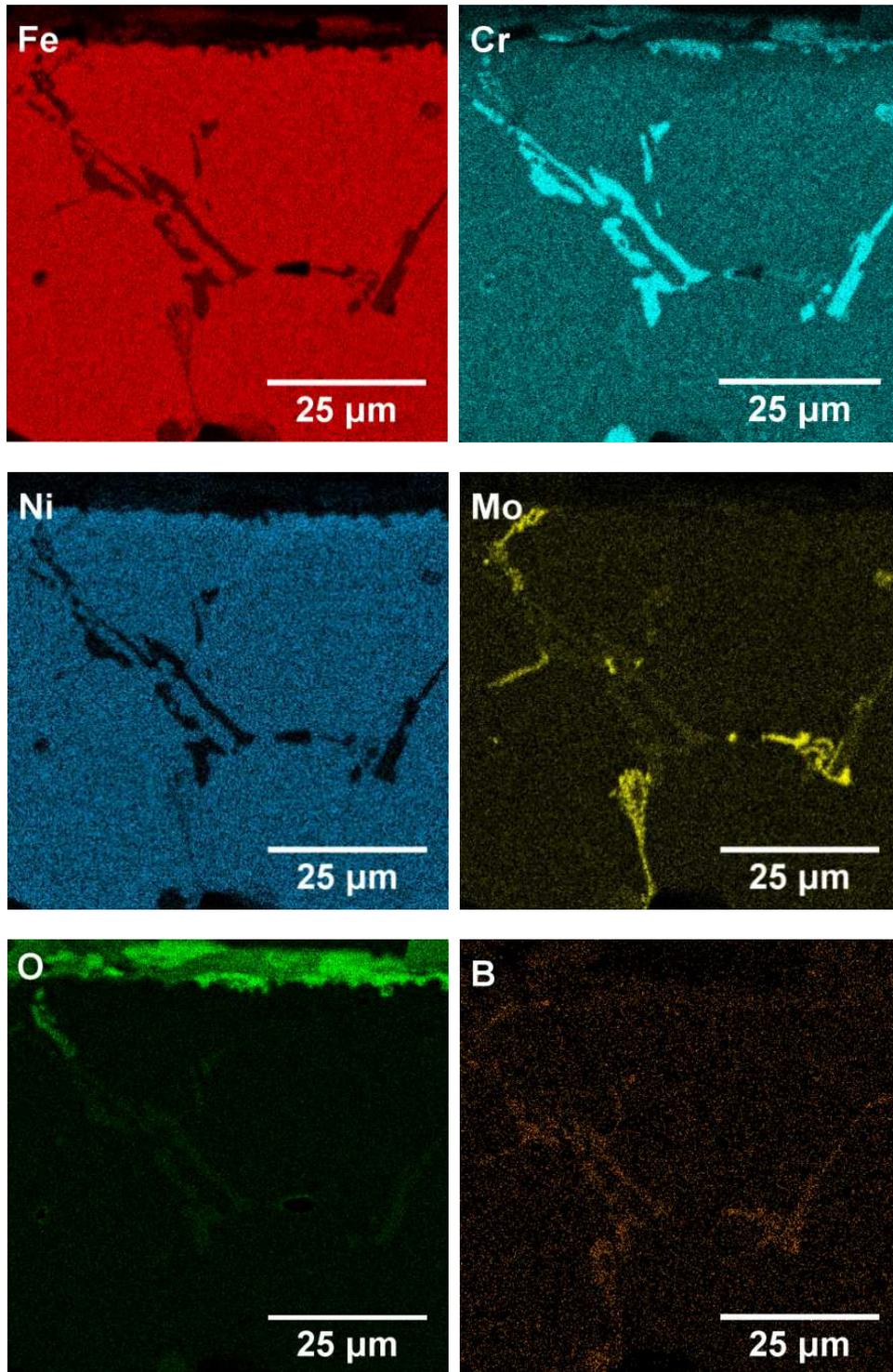


Figura 49 – EDS – mapa elementar da seção transversal da amostra 316L-08B submetida à oxidação cíclica a 900°C.



4.7 DUREZA

A Tabela 10 apresenta as medidas de dureza das amostras de aço inoxidável 316L, sem e com adição de B. Os resultados de microdureza e macrodureza confirmaram que a adição de B no

aço inoxidável 316L resulta no aumento da dureza do 316L. A solução sólida formada entre o Fe- γ e o B, resultou no aumento na microdureza da matriz austenítica.

Tabela 10 –Valores de microdureza das amostras de aço inoxidável 316L sinterizado sem e com adição de B.

Material	Microdureza			Macro dureza
	Matriz (GPa)	Boreto liso escuro (GPa)	Boreto lamelar (GPa)	Vickers (HV ₁₀)
316L	1,6 ± 0,1	-	-	89,4 ± 3,3
316L-06B	1,9 ± 0,1	20,5 ± 1,3	4,3 ± 0,7	158,8 ± 12,9
316L-08B	1,9 ± 0,1	22,9 ± 2,1	4,9 ± 0,9	174,2 ± 7,0

As segundas fases intergranulares, as quais são constituídas pelos boretos, promoveram um endurecimento significativo do material, pois a sua microdureza atingiu valores maiores que 20 GPa, próximos ao obtidos em outros estudos [29],[30],[111]. Neste sentido, as fases precipitadas atuam como uma barreira ao movimento das discordâncias e, conseqüentemente, no aumento da resistência do material à deformação plástica [88]. Com o aumento do teor de B, maior volume (24%) dessas fases foi formado (Tabela 9) e, por esse motivo, a macrodureza da amostra 316L-08B foi maior que a da 316L-06B. A precipitação de uma segunda fase aumenta a resistência do material, pois dá origem a campos de tensões em torno dos precipitados que dificultam o movimento das discordâncias. Para que as discordâncias passem através dos precipitados, é necessária uma tensão adicional [112].

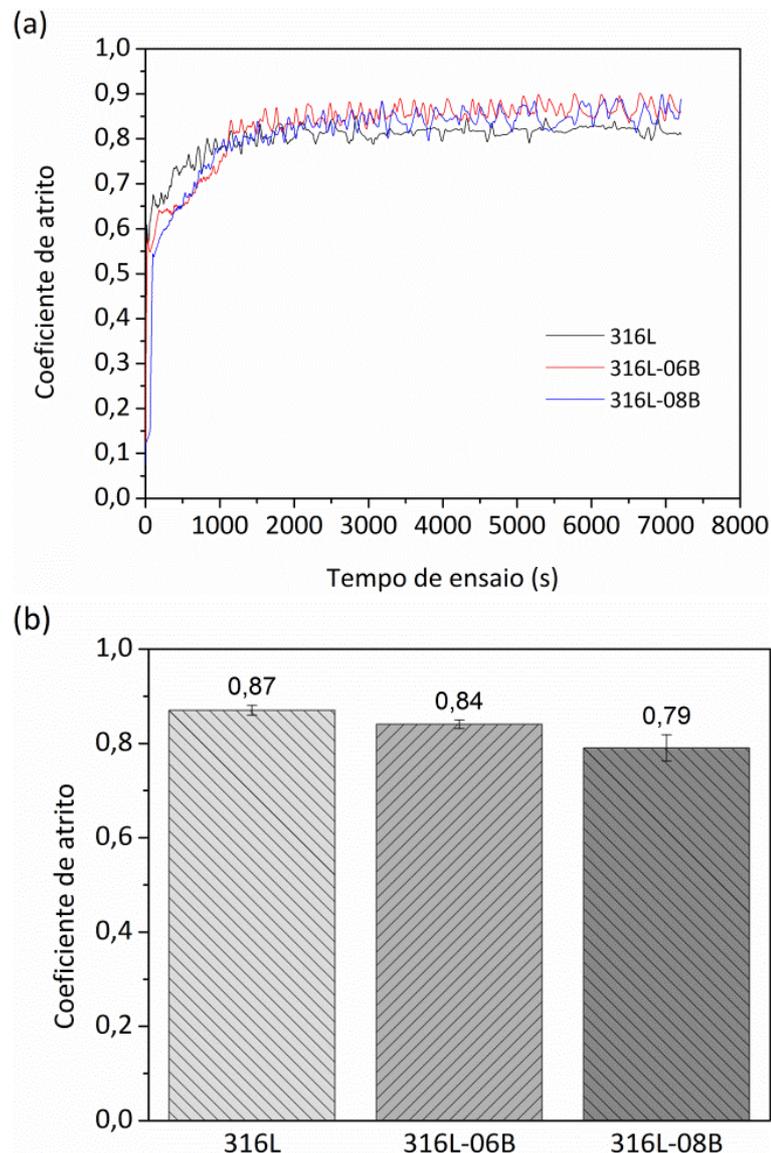
Pela análise de refinamento Rietveld (Tabela 9) os boretos precipitados eram incoerentes (seu reticulado cristalino não tem correspondência com a matriz), pois as suas estruturas cristalinas, parâmetros de rede e grupos espaciais eram distintos daqueles do Fe- γ [112],[113],[114],[115]. De acordo com a teoria das discordâncias e do endurecimento por precipitação de uma segunda fase incoerente, as discordâncias, ao encontrarem impedimentos como precipitados pequenos, duros e incoerentes, curvam-se de forma semicircular e deixam laços de discordância ao redor dos precipitados, e, devido a isso, a dureza do material aumenta, conforme previsto no modelo de Orowan [94],[105].

4.8 RESISTÊNCIA AO DESGASTE

A Figura 50(a) mostra a evolução do coeficiente de atrito para as amostras de aço inoxidável 316L, sem e com adição de B. Verificou-se o aumento do coeficiente de atrito (período de assentamento) das amostras em poucos segundos de ensaio, entre 100 s e 500 s, até a sua estabilização (período estacionário) em aproximadamente 2500 s. Percebe-se, na Figura 50(b), que o

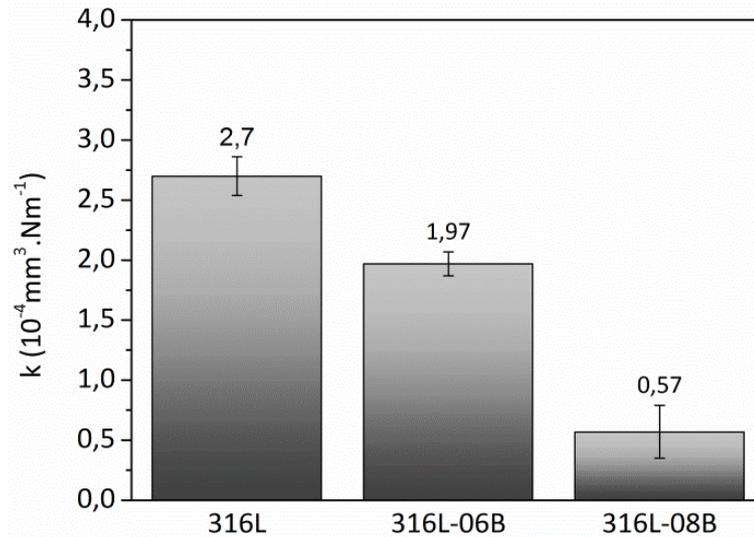
coeficiente de atrito médio das amostras, calculados a partir dos valores do período estacionário praticamente não mudaram com a adição de B. Em termos gerais, para as condições de ensaio utilizadas neste trabalho, de acordo com o descrito no item 3.4.7 (8 N, 3 Hz, contracorpo de alumina, sem meio líquido e temperatura e umidade ambiente), o coeficiente de atrito do aço inoxidável aditivado com 0,6% e 0,8% em massa de B ficou entre 0,79 e 0,87, e tendeu a diminuir levemente com o aumento do teor de B no material sinterizado. Para o aço inoxidável 316L sinterizado não aditivado, os valores médios de coeficiente de atrito encontrados na literatura, resultantes de ensaios de deslizamento a seco, a temperatura ambiente, contra esfera de alumina, varia entre 0,6 e 0,8 [28],[66]. No entanto, valores menores, entre 0,2 e 0,5 já foram obtidos em condições de contatos similares para o aço inoxidável aditivado com Cu-10Sn [26].

Figura 50 – Resultado dos ensaios tribológicos do aço inoxidável 316L sem e com adição de B. Ensaio de deslizamento alternado contra esferas (contracorpo) de alumina. (a) evolução do coeficiente de atrito e (b) média do coeficiente de atrito do período estacionário.



Na Figura 51 estão apresentados, os valores do coeficiente de desgaste específico (k) das amostras de aço inoxidável 316L sem e com adição de B, os quais mostram que o B aumentou a resistência do desgaste por deslizamento do aço inoxidável austenítico.

Figura 51 – Coeficiente de desgaste específico das amostras de aço inoxidável 316L sinterizadas sem e com adição de B.



Os resultados do coeficiente de desgaste específico foram interpretados por meio do modelo de Archard. Neste trabalho, como a carga aplicada e a distância de deslizamento foram mantidas constantes, o volume de material removido devido ao desgaste (volume de desgaste) é inversamente proporcional à dureza do material relação da carga aplicada (força normal). Observa-se que o coeficiente de desgaste específico (k), volume de desgaste dividido pela distância de deslizamento e pela carga aplicada (Equação (9)), foi menor nas amostras de aço inoxidável 316L aditivadas com B. Verifica-se, portanto, que a resistência ao desgaste por deslizamento das amostras de 316L aumentou com adição de B, devido ao aumento da dureza das amostras. As amostras com adição de 0,8% em massa de B apresentaram a maior dureza e, conseqüentemente, apresentaram a maior resistência ao desgaste, ou seja, o menor valor de coeficiente de desgaste específico.

A Figura 52 mostra as imagens obtidas por MEV-FEG e perfilometria 3D correspondentes às trilhas de desgaste das amostras após os ensaios de deslizamento alternado. As imagens confirmam o menor volume de desgaste das amostras contendo B, visto que as trilhas de desgaste eram mais estreitas e menos profundas quando comparadas com a amostra sem adição de B.

Além da dureza, os mecanismos de desgaste, também, explicam os valores de coeficiente de desgaste específico das amostras. Detalhes da superfície das esferas de alumina (contracorpo) e das trilhas de desgaste das amostras sinterizadas (corpo), e analisadas por MEV-FEG e MEV são mostrados na Figura 53 e na Figura 54, respectivamente.

Figura 52 – Perfil 3D e imagens MEV-FEG das trilhas de desgaste das amostras (a) 316L, (b) 316L-06B e (c) 316L-08B

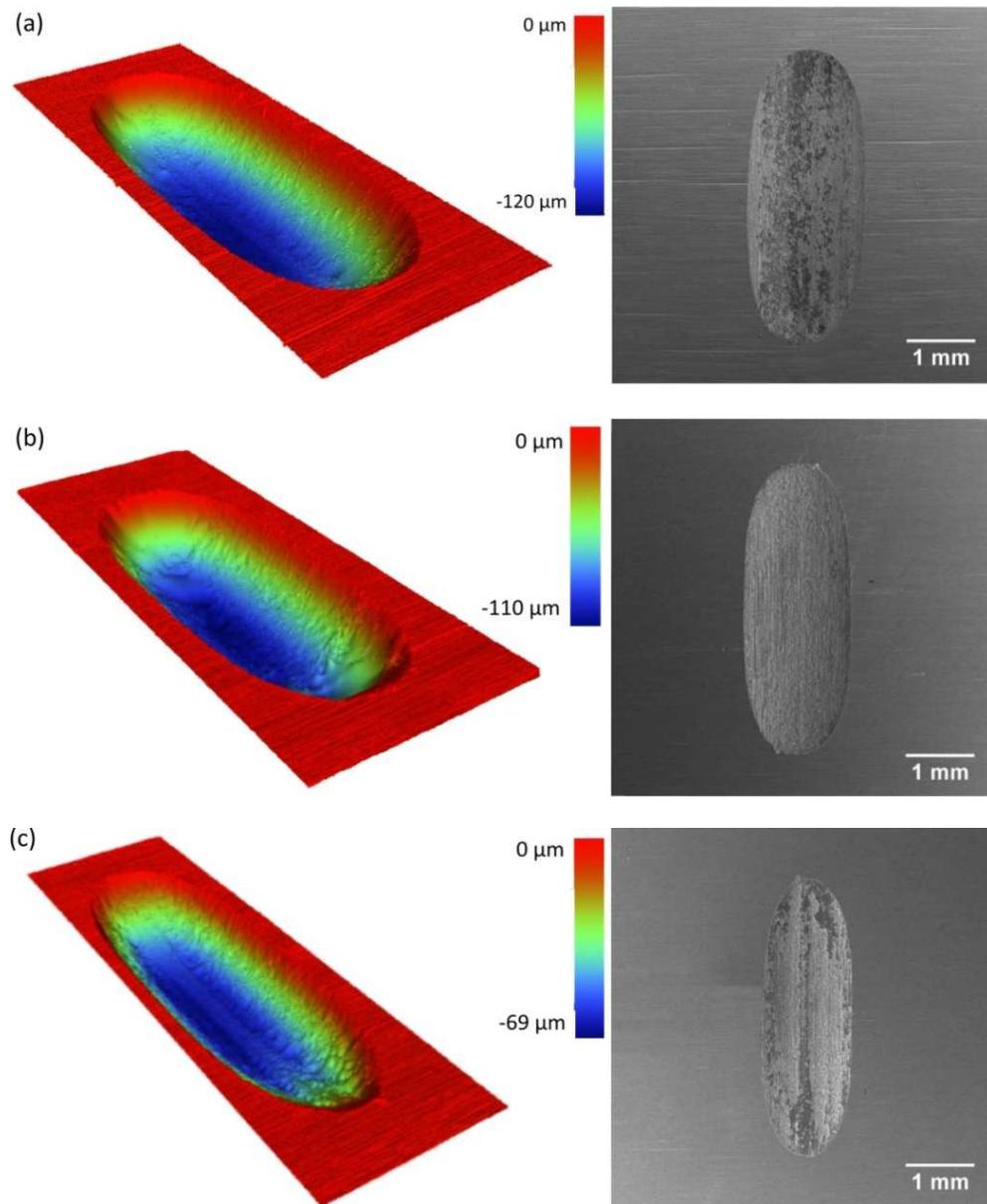


Figura 53 – Detalhe das esferas de alumina utilizadas como contracorpo após ensaio de deslizamento alternado contra a amostra (a) 316L, (b) 316L-06B e (c) 316L-08B.

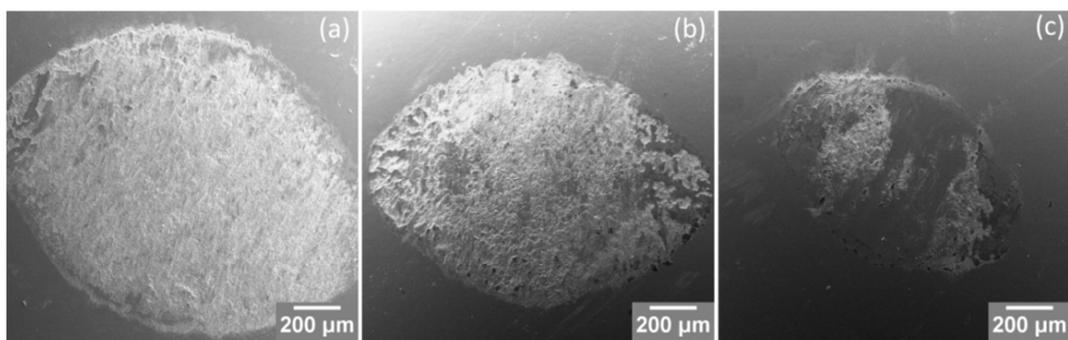
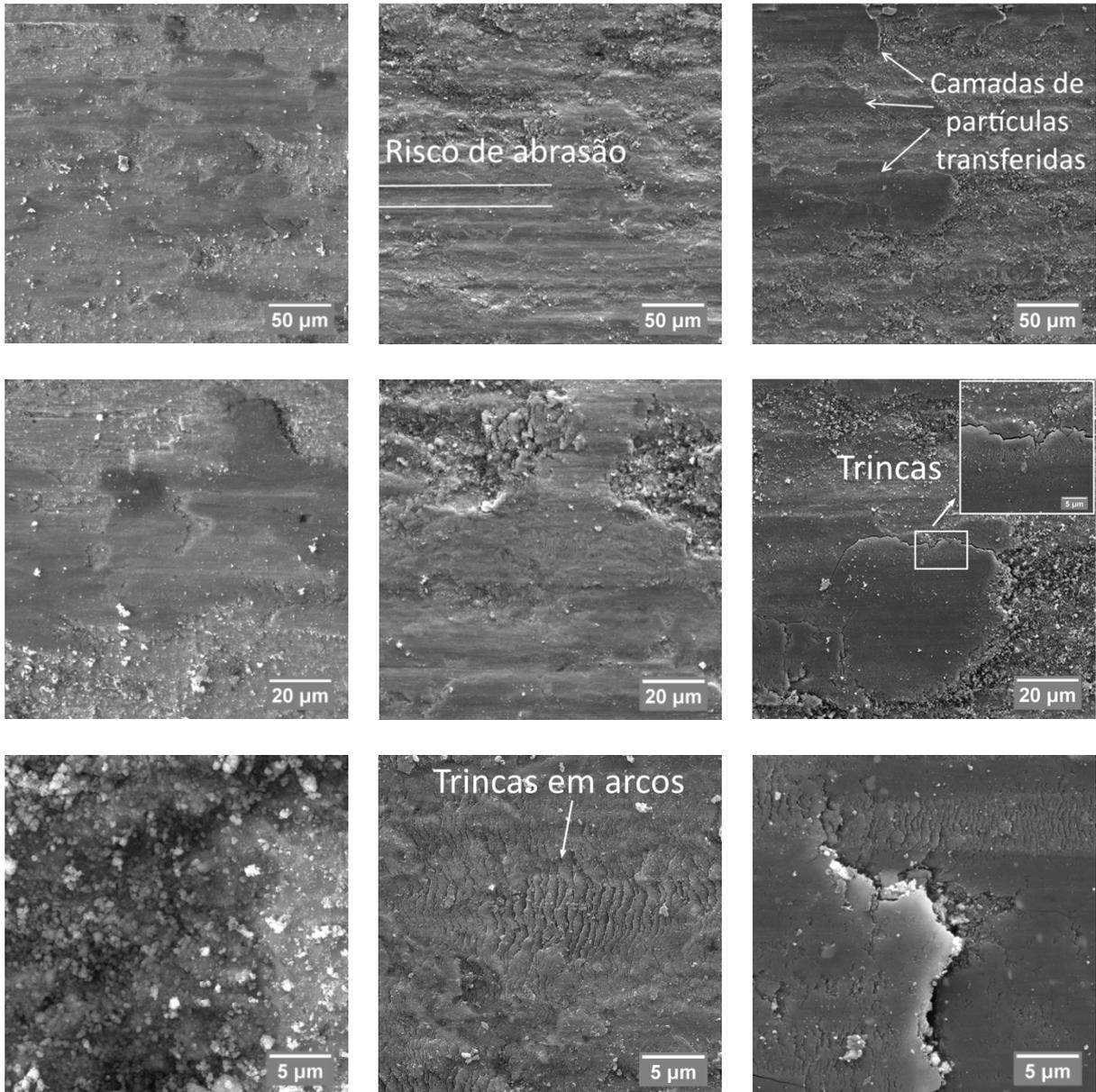


Figura 54 – Detalhes das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de aço inoxidável 316L com e sem adição de B após o ensaio de deslizamento alternado. Imagens de MEV-FEG.



(a) 316L

(b) 316L-06B

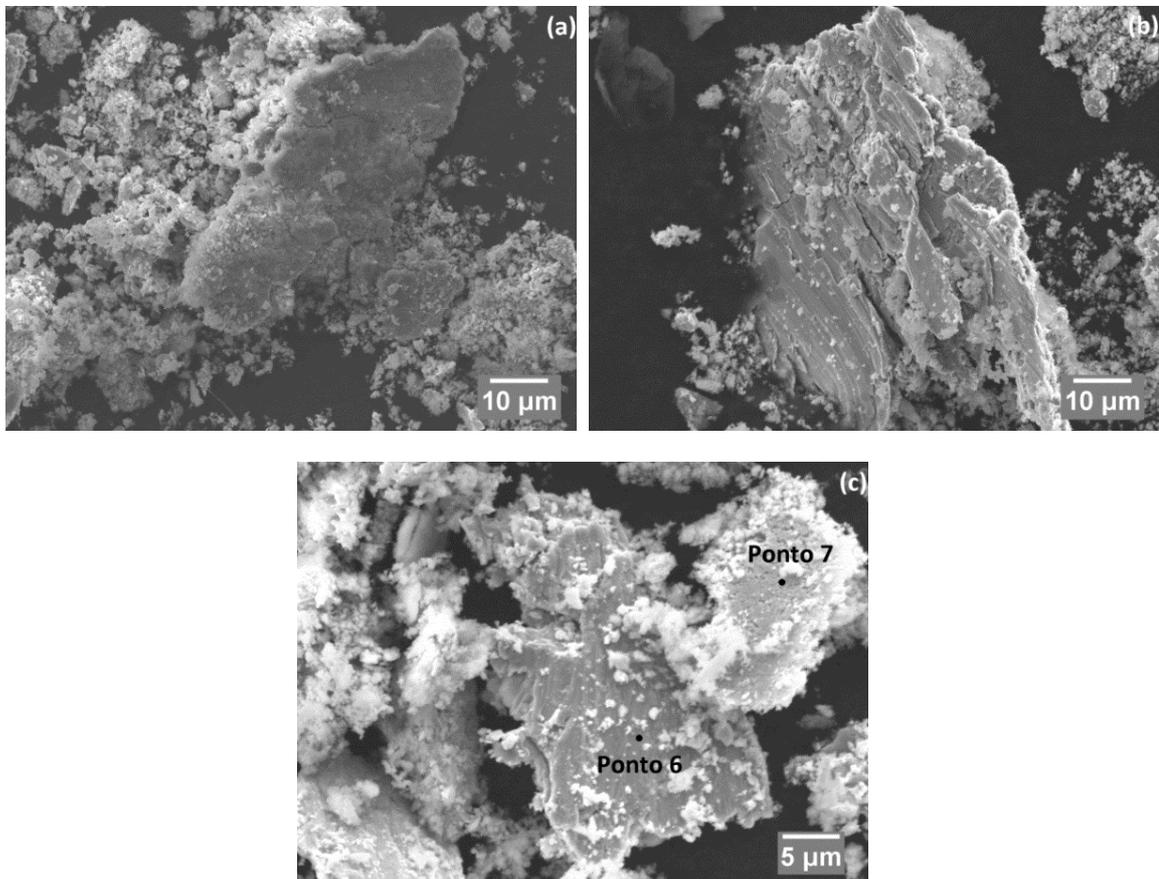
(c) 316L-08B

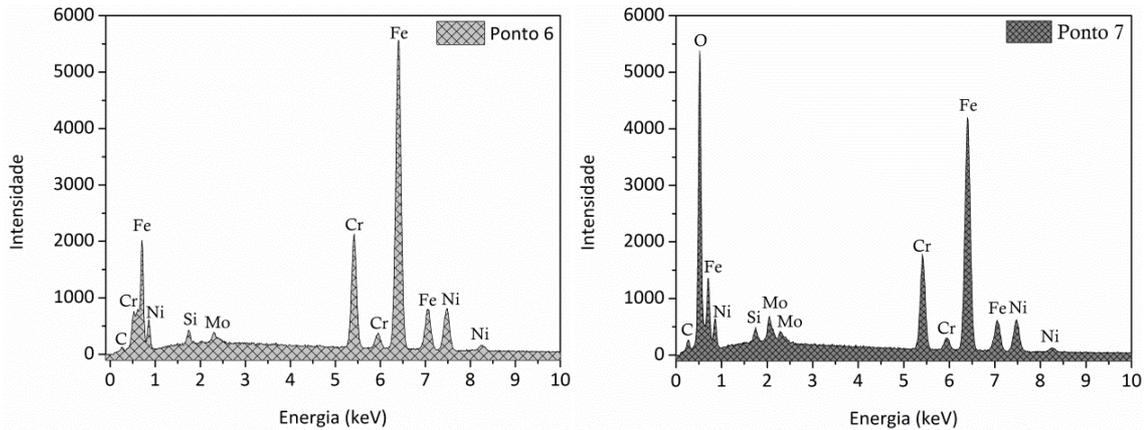
As análises revelaram características típicas do mecanismo de desgaste adesivo: deformação plástica, partículas aderidas e riscos de abrasão. Inicialmente, o deslizamento relativo da esfera sobre as superfícies das amostras sinterizadas gera a deformação plástica do material na região da interface de contato. Esse fenômeno pode produzir endurecimento por deformação plástica dos aços inoxidáveis austeníticos e, em função da tensão de contato, pode induzir a transformação martensítica do material [116]. Após um determinado número de ciclo de deslizamento alternado, partículas metálicas deformadas ou são removidas da superfície do material

para formar resíduos de desgaste (Figura 55), ou podem e permanecer na interface de deslizamento para formar uma camada de partículas transferidas [54],[117], como pode ser visto na Figura 54. Trincas com aspecto característico também podem ser observadas nas camadas transferidas. As partículas que não removidas da superfície da trilha desgastada ficam aglomeradas e são comprimidas e compactadas durante o deslizamento contínuo, formando uma camada sólida (Figura 54(b,c)).

A análise de MEV e EDS dos resíduos de desgaste (Figura 55 (a-c)) mostrou que eles tinham morfologia de placas lamelares e eram compostos principalmente por óxido de ferro. Isso indica que as partículas removidas das superfícies nos primeiros instantes do contato por deslizamento podem sofrer fratura e oxidação. Este processo de oxidação ocorre em frações de segundos, mesmo a temperatura ambiente quando as partículas são pequenas [117]. Nessas condições de contato, a oxidação é favorecida pelo calor de deformação e pelo aumento da energia das partículas, devido ao aumento da densidade de defeitos e da energia de superfície [118]. Contudo, os elementos Cr e Ni também foram encontrados nessas regiões, sugerindo que essas partículas consistiam em uma mistura de partículas de óxido e partículas metálicas do aço inoxidável 316L (Figura 55(d)).

Figura 55 – Morfologia das partículas de desgaste em forma de placas lamelares (a) 316L, (b) 316L-06B, (c) 316L-08B e (d) composição das partículas da amostra 316L-08B.





A análise de EDS mapa e EDS pontual das camadas formadas pelas partículas transferidas (Figura 56 - Figura 60), revelou que as camadas não cobriam toda a trilha de desgaste e eram compostas por uma mistura de partículas de óxidos e partículas metálicas da matriz austenítica, assim como a composição dos resíduos de desgaste. Isso confirma que parte das partículas formadas ficaram retidas na interface de contato, foram fraturadas em fragmentos menores, oxidadas, aglomeradas e compactadas durante o deslizamento contínuo, o que levou à formação de uma camada compacta localizada em algumas áreas da superfície da trilha de desgaste. Além disso, um padrão de trincas em forma de arcos foi observado nessa camada de óxido (Figura 54(b-c)). Este padrão de trincas foi mais visível nas amostras com maior teor de B, o que sugere que essa camada transferida possuía uma característica frágil, que pode estar relacionada à sua natureza química e propriedades mecânicas acima descrita. Nesse sentido, a fragilidade da camada transferida deve ter a contribuição dos óxidos formados e do encruamento das partículas devido à ação da compactação produzida pelas tensões de contato.

Os riscos de abrasão observados nas superfícies desgastadas foram provavelmente produzidos pelas partículas duras deformadas plasticamente que foram removidas das superfícies de contato durante o processo de deslizamento. Fragmentos da camada de material transferido, composto por óxido de ferro, também devem ter sido os responsáveis pela formação desses riscos.

Cabe salientar que os valores de coeficiente de atrito médio obtidos (entre 0,79 e 0,86) nas condições de ensaio de deslizamento alternado neste trabalho, podem estar relacionados com as características acima descritas do mecanismo de desgaste adesivo. Fenômenos de deformação plástica, encruamento, formação de trincas, adesão e transferência de material contribuem com o aumento da energia dissipada pelo atrito, o que reflete em valores elevados de coeficiente de atrito. Além disso, embora a camada de material transferido tenha oferecido proteção contra o desgaste das amostras com adição de B, a mesma não tinha uma tensão de cisalhamento baixa suficiente para levar a uma diminuição do coeficiente de atrito [54],[55].

Figura 56 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formada na trilha de desgaste do aço inoxidável 316L.

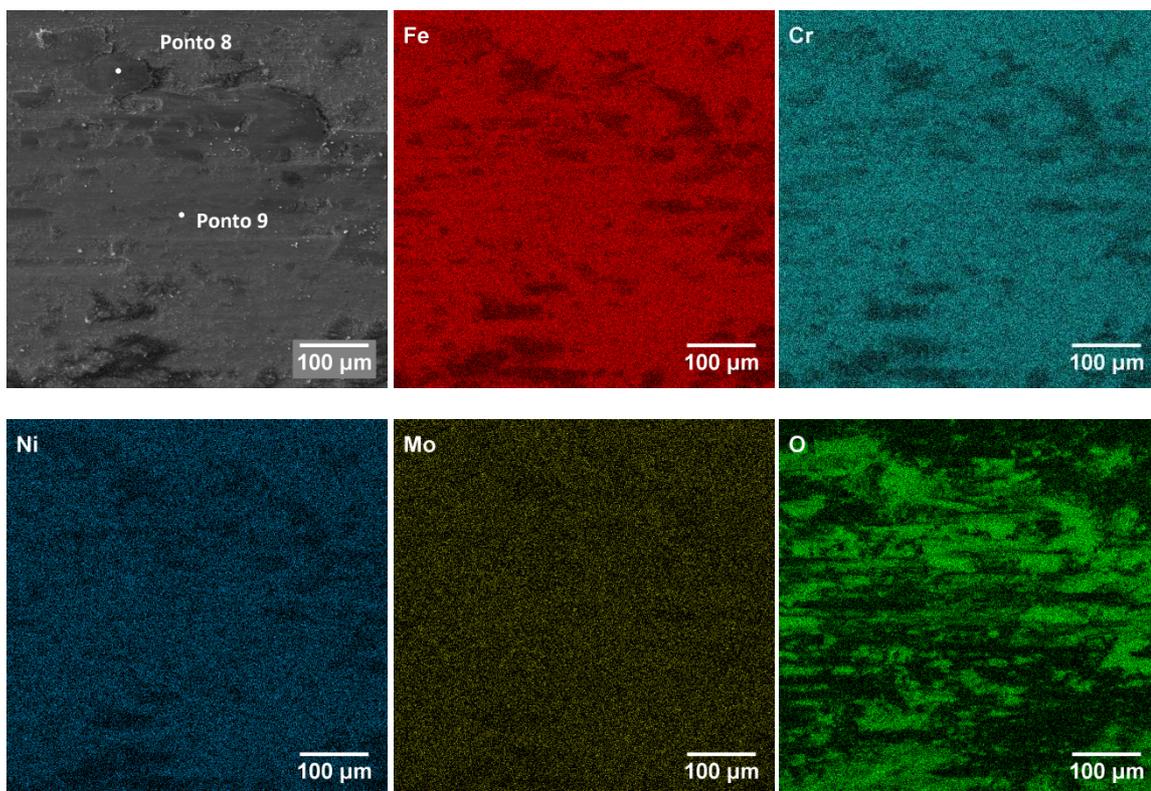


Figura 57 – EDS pontual das camadas de material transferido formadas na superfície da amostra 316L.

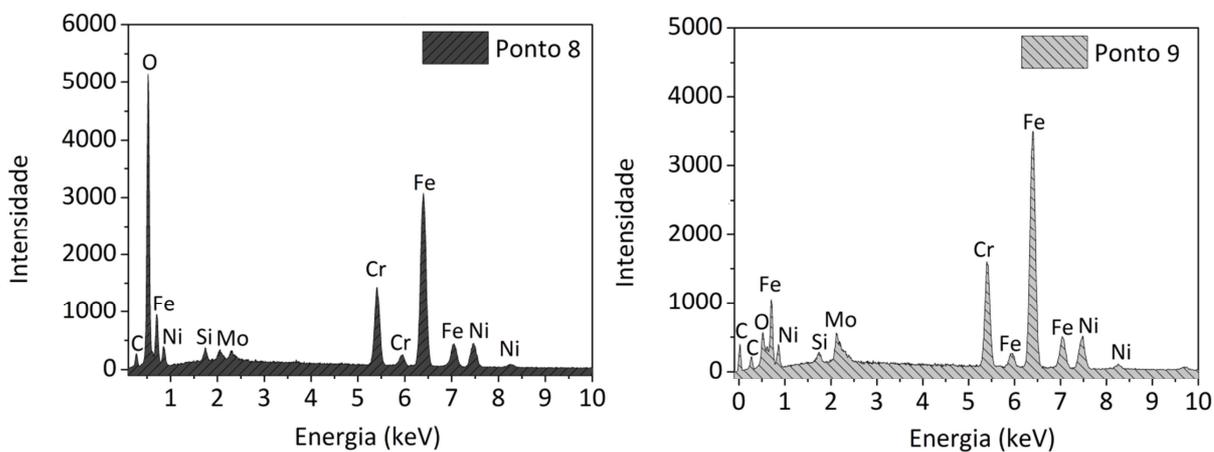


Figura 58 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formada na superfície desgastada da amostra 316L-06B.

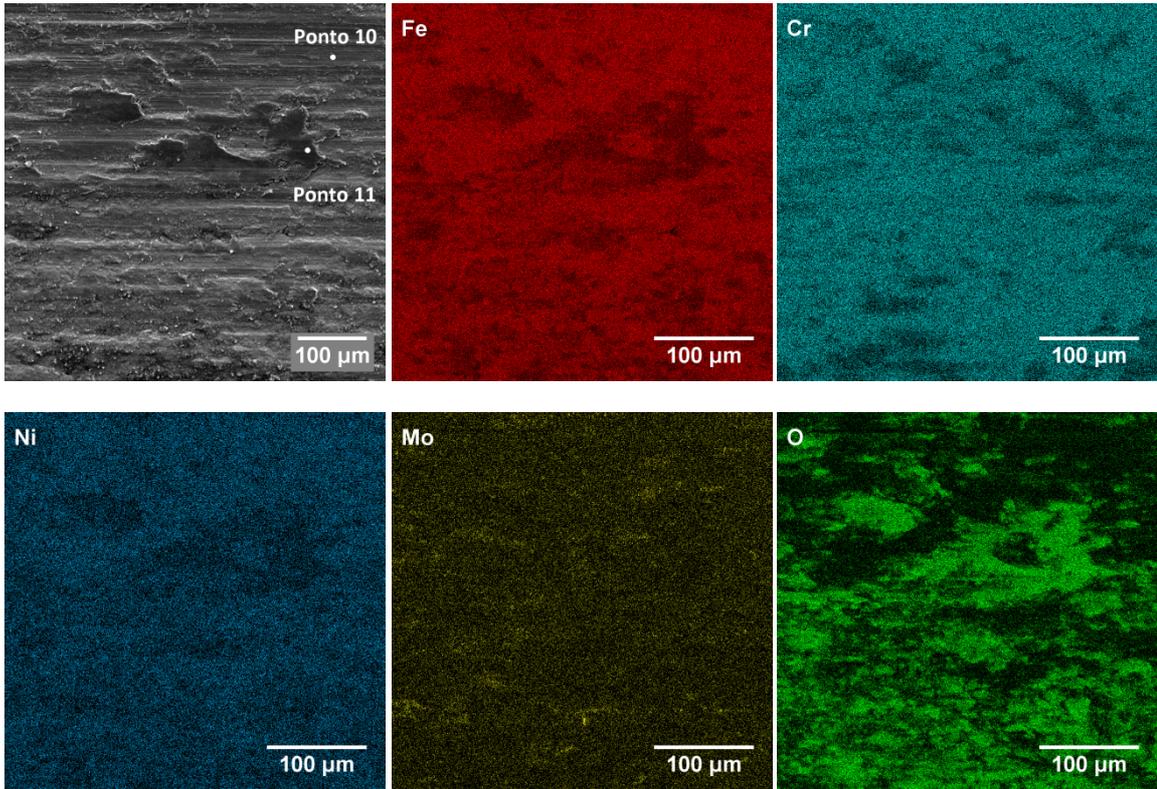


Figura 59 – EDS pontual das camadas de material transferido formadas na superfície desgastada da amostra 316L-06B.

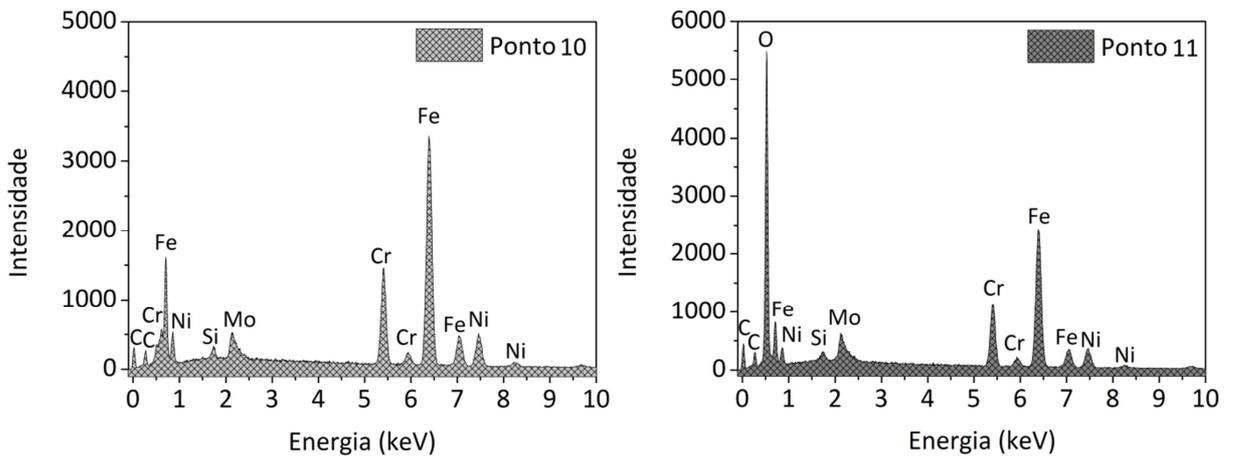
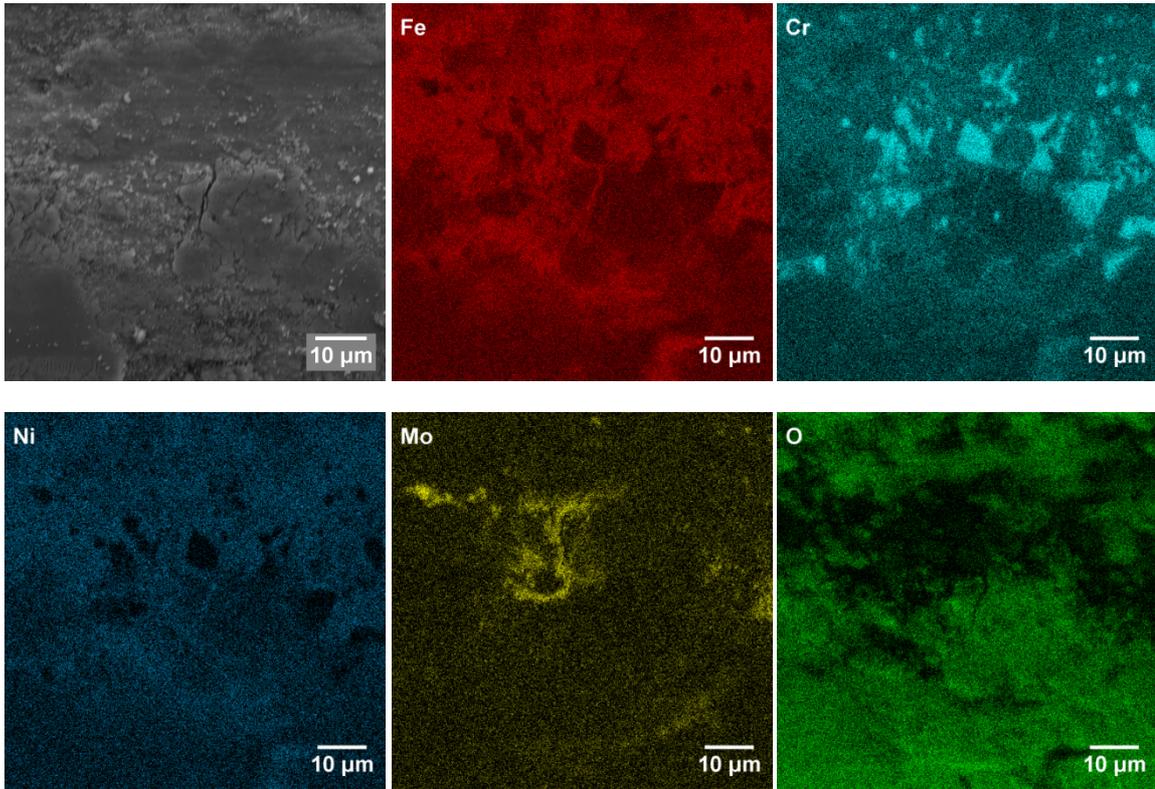


Figura 60 – MEV-FEG e EDS mapa da camada de partículas transferidas formadas na superfície desgastada da amostra 316L-08B.



5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sinterizadas amostras de aço inoxidável austenítico 316L sem e com adição de 0,6% e 0,8% em massa de B, a 1240°C em atmosfera de Ar por 30 min. As amostras foram avaliadas quanto a sua microestrutura, densidade, porosidade, dureza e resistência à oxidação cíclica a 800°C, 900°C e 1000°C. Também foram estudados o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste desses materiais, em condições de deslizamento alternado, sem meio líquido a temperatura ambiente, com carga normal de 8N, 3 Hz de frequência de oscilação, contra esferas de alumina. Sob essas condições de fabricação e caracterização foram delineadas as seguintes conclusões:

- A adição de B ao aço inoxidável austenítico 316L forma uma fase líquida durante a sinterização decorrente da reação eutética entre o B e a matriz austenítica do 316L, entre 1225°C e 1229°C;
- A fase líquida promove a densificação do material devido à adição de B, que resulta em um aumento da densidade aparente do aço inoxidável 316L, de 7,13 g.cm⁻³ para 7,37 g.cm⁻³, com a adição de 0,6% em massa de B;
- O volume da fase líquida formada aumenta com o teor de B e leva à formação de uma fração de fase líquida de 16% e 24% com adição de 0,6% e 0,8% em massa de B, respectivamente, o que acarreta na distorção dimensional, área e volume, respectivamente, das amostras sinterizadas, em 13,29% e 15,48 (316L-06B) e 17,60% e 14,92% (316L-08B);
- Em relação ao aço inoxidável 316L, a microestrutura do aço 316L com adição de B consiste de uma matriz austenítica com maior tamanho de grão (N=5), menor porosidade (6,1% - 6,7%) e com boretos intergranulares tipo M₂B. Esses boretos correspondem a duas fases eutéticas, uma Fe_{1,1}Cr_{0,9}B_{0,9} (fase lisa escura na microestrutura) e outra Cr_{1,75}Mo_{0,25}B (fase lamelar);
- No aço inoxidável 316L também ocorre a precipitação intergranular do carboneto de cromo Cr₂₃C₆ que precipita como M₂₃(B,C)₆ nas amostras contendo B, devido à remoção incompleta do lubrificante contido nos pós precursores utilizados na confecção das amostras sinterizadas;
- A maior resistência à oxidação cíclica do aço inoxidável 316L é na temperatura de 900°C devido à formação dos óxidos protetores (Fe_{0,6}Cr_{0,4})₂O₃ e (Cr,Fe)₂O₃. A adição de B ao 316L aumenta a resistência à oxidação a 800°C e a 900°C, a qual foi atribuída à formação dos boratos FeBO₃ e o FeBO₆;

- Os boretos precipitados apresentam elevados valores de dureza (20 GPa – 23 GPa), o que leva ao aumento da dureza do aço inoxidável 316L sinterizado de 89 HV para 174 HV, com adição de 0,8% em massa de B;
- A adição de B não diminui significativamente o coeficiente de atrito do aço inoxidável 316L, que ficou entre 0,79 e 0,87, porém diminui de forma significativa o coeficiente de desgaste específico (k), o qual foi relacionado à elevada dureza dos boretos precipitados e à formação de uma camada de material transferido.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. F. Padilha and L. C. Guedes, *Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1994.
- [2] R. Plaut, C. Herrera, and D. Escriba, "A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance," *Mater. Res.*, vol. 10, no. 4, pp. 453–460, 2007.
- [3] M. Terada, R. A. Antunes, A. F. Padilha, and I. Costa, "Corrosion resistance of three austenitic stainless steels for biomedical applications," *Mater. Corros.*, vol. 58, no. 10, pp. 762–766, 2007.
- [4] K. Klar and P. K. Samal, *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructures, and Properties*. ASTM International, 2007.
- [5] M. Imbaby, K. Jiang, and I. Chang, "Fabrication of 316-L stainless steel micro parts by softlithography and powder metallurgy," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 26, pp. 4213–4216, 2008.
- [6] F. IERVOLINO, *A Metalurgia do Pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental*, 1st ed. São Paulo: Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.
- [7] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. New York: U.S Wiley, 1996.
- [8] M. Peruzzo, T. D. Beux, M. F. C. Ordoñez, R. M. Souza, and M. C. M. Farias, "High-temperature oxidation of sintered austenitic stainless steel containing boron or yttria," *Corros. Sci.*, vol. 129, pp. 26–37, 2017.
- [9] N. Kurgan, "Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 235–241, 2014.
- [10] N. Kurgan, Y. Sun, B. Cicek, and H. Ahlatci, "Production of 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 57, no. 15, pp. 1873–1878, 2012.
- [11] R. V. Naci Kurgan, "Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials," *Powder Technol.*, vol. 201, pp. 242–247, 2010.
- [12] Aperam, "Resumo Técnico." [Online]. Available: <http://www.aperamservicos.com.br/pdf/resumo-tecnico.pdf>. [Accessed: 06-Nov-2017].
- [13] R. M. German and B. H. Rabin, "Enhanced Sintering Through Second Phase Additions," *Powder Metall.*, vol. 28, no. 1, pp. 7–12, 1985.
- [14] I. Cristofolini, A. Molinari, G. Pederzini, and A. Rambelli, "Study of the uniaxial cold compaction of AISI 316L stainless steel powders through single action tests," *Powder Technol.*, vol. 295, pp. 284–295, 2016.

- [15] R. Mariappan, S. Kumaran, and T. S. Rao, "Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 517, no. 1–2, pp. 328–333, 2009.
- [16] N. Kurgan, "Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 995–998, 2013.
- [17] S. S. Panda, V. Singh, A. Upadhyaya, and D. Agrawal, "Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 12, pp. 2179–2183, 2006.
- [18] A. B. Kale, A. Bag, J. Hwang, G. Castle, M. J. Reece, and S. Choi, "The deformation and fracture behaviors of 316 L stainless steels fabricated by spark plasma sintering technique under uniaxial tension," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 707, pp. 362–372, 2017.
- [19] A. Raja Annamalai, A. Upadhyaya, and D. K. Agrawal, "Effect of heating mode and Y2O3 addition on electrochemical response on austenitic and ferritic stainless steels," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 91–102, 2015.
- [20] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [21] J. L. Johnson and R. M. German, "Theoretical modeling of densification during activated solid-state sintering," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27, no. 2, pp. 441–450, 1996.
- [22] A. LOBERTO, L. A. GENOVA, and M. C. . SILVA, *A Metalurgia do Pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental. Grupo Setorial de Metalurgia do Pó*, 1st ed. São Paulo, 2009.
- [23] S. Lal and G. S. Upadhyaya, "Oxidation behavior of sintered 316L austenitic stainless steel-yttria composites with various additions," *Oxid. Met.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 317–335, 1989.
- [24] O. Coovattanachai *et al.*, "Performance improvement of P/M 316L by addition of liquid phase forming powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 440–445, 2007.
- [25] F. Velasco, N. Antón, N. Candela, and J. M. Torralba, "Influencia de la adición de cobre y de bronce sobre las propiedades de los aceros inoxidables austeníticos sinterizados," *Rev. Metal.*, vol. 33, no. 2, pp. 120–125, 1997.
- [26] X. Yang, Y. long Bai, M. Xu, and S. ju Guo, "Effect of additive Cu-10Sn on sintering behavior and wear resistance of 316L stainless steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20, no. 7, pp. 84–88, 2013.
- [27] X. YANG and S. ju GUO, "Fe-Mo-B Enhanced Sintering of P/M 316L Stainless Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 15, no. 1, pp. 10–14, Jan. 2008.
- [28] M. Vardavoulias, M. Jeandin, F. Velasco, and J. M. Torralba, "Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles," *Tribol. Int.*, vol. 29, no. 6, pp. 499–506, 1996.

- [29] R. Bolina, "In situ evaluation of supersolidus liquid phase sintering phenomena of stainless steel 316L," The Pennsylvania State University, 2005.
- [30] A. Molinari, J. Kazior, F. Marchetti, R. Canteri, I. Cristofolini, and A. Tiziani, "Sintering mechanisms of boron alloyed AISI 316L stainless steel," *Powder Metall.*, vol. 37, no. 2, pp. 115–122, 1994.
- [31] A. Molinari, J. Kazior, and G. Straffelini, "Investigation of Liquid-Phase Analysis," vol. 34, pp. 271–276, 1995.
- [32] D. Uzunsoy, "The characterisation of PM 304 stainless steel sintered in the presence of a copper based additive," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 1, pp. 10–15, 2007.
- [33] C. Menapace, A. Molinari, J. Kazior, and T. Pieczonka, "Surface self-densification in boron alloyed austenitic stainless steel and its effect on corrosion and impact resistance," *Powder Metall.*, vol. 50, no. 4, pp. 326–335, 2007.
- [34] D. Uzunsoy, "Investigation of dry sliding wear properties of boron doped powder metallurgy 316L stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 8, pp. 3896–3900, 2010.
- [35] H. Carbó, "Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações," *Arcelor Mittal*, 2008. [Online]. Available: <http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2011/12/inonx-apost-tec.pdf>. [Accessed: 26-Nov-2017].
- [36] J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Stainless Steel*. Ohio: ASTM International, 1994.
- [37] S. A. Souza, *Composição química dos aços*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1989.
- [38] Calphad, "Diagrama de fases Fe-Cr." [Online]. Available: <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>. [Accessed: 03-Nov-2017].
- [39] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, and P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*. Paris, 1998.
- [40] R. M. German, *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [41] N. Chawla and X. Deng, "Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 390, no. 1–2, pp. 98–112, 2005.
- [42] G. Bocchini, "The influence of porosity on the characteristics of sintered materials," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 22, pp. 185–202, 1986.
- [43] A. Bautista, C. Moral, F. Velasco, C. Simal, and S. Guzmán, "Density-improved powder metallurgical ferritic stainless steels for high-temperature applications," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1–3, pp. 344–351, 2007.
- [44] H. I. Bakan, "A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel," *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 2, pp. 203–206, 2006.
- [45] M. Dewidar, "Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-

- tissue applications," *Int. J. Mech. Mech. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 10–24, 2012.
- [46] R. L. Coble, "Initial sintering of alumina and hematite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, pp. 55–62, 1958.
- [47] M. Aslam, F. Ahmad, P. S. M. B. M. Yusoff, K. Altaf, M. A. Omar, and R. M. German, "Powder injection molding of biocompatible stainless steel biodevices," *Powder Technol.*, vol. 295, pp. 84–95, 2016.
- [48] S. N. Patankar and M. J. Tan, "Role of reinforcement in sintering of SiC/316L stainless steel composite," *Powder Metall.*, vol. 43, no. 4, pp. 350–352, 2000.
- [49] M. Skałoń, M. Hebda, M. Nykiel, A. Szewczyk-Nykiel, and J. Kazior, "Solidification process of sintered AISI 316L austenitic stainless steel powder modified with boron-containing master alloy," *Inżynieria Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 194–198, 2014.
- [50] M. Skałoń and J. Kazior, "Two-Step Borides Crystallization Process After Sintering of Powder of Boron Modified," *Int. J. Eng.*, pp. 333–337, 2013.
- [51] A. Molinari, G. Straffellini, T. Pieczonka, and J. Kazior, "Persistent liquid phase sintering of 316L stainless steel," *J. Powder Metall.*, vol. 2, pp. 21–28, 1998.
- [52] H. I. Bakan, D. Heaney, and R. M. German, "Effect of nickel boride and boron additions on sintering characteristics of injection moulded 316L powder using water soluble binder system," *Powder Metall.*, vol. 44, no. 3, pp. 235–242, 2001.
- [53] ASTM, "ASTM G40-01: Standard terminology relating to wear and erosion," *ASTM*, pp. 1–8, 2001.
- [54] A. W. B. Gwidon W. Stachowiak, *Engineering tribology*, 3rd ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2005.
- [55] Ian M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [56] S. C. Tjong and K. C. Lau, "Sliding wear of stainless steel matrix composite reinforced with TiB₂ particles," *Mater. Lett.*, vol. 41, no. 4, pp. 153–158, 1999.
- [57] S. Raadnui, S. Mahathanabodee, and R. Tong Sri, "Tribological behaviour of sintered 316L stainless steel impregnated with MoS₂ plain bearing," *Wear*, vol. 265, no. 3–4, pp. 546–553, 2008.
- [58] S. Mahathanabodee, T. Palathai, S. Raadnui, R. Tong Sri, and N. Sombatsompop, "Dry sliding wear behavior of SS316L composites containing h-BN and MoS₂ solid lubricants," *Wear*, vol. 316, no. 1–2, pp. 37–48, 2014.
- [59] C. Kanchanomai, B. Saengwichian, and A. Manonukul, "Delamination wear of metal injection moulded 316L stainless steel," *Wear*, vol. 267, no. 9–10, pp. 1665–1672, 2009.
- [60] T. Kayaba and K. Kato, "The analysis of adhesive mechanism by successive observations of the wear process in sem. In: Wear of materials International Conference on Wear of materials (K.

- C. Lucema, W. A. Glaeser e S. K. Rhee, Eds),” 1979, pp. 45–56.
- [61] E. Rabinowicz, *Friction and wear of material*. New York: Wiley, 1965.
- [62] T. Sasada, *Tribology in the 80s*. New York: ASME, 1984.
- [63] M. C. M. Farias, “Influência da velocidade de deslizamento, da carga normal e da transformação martensítica induzida por deformação plástica na resistência ao desgaste por deslizamento dos aços inoxidáveis austeníticos,” Universidade de São Paulo, 2004.
- [64] V. V. Monikandan, M. A. Joseph, and P. K. Rajendrakumar, “Dry sliding wear studies of aluminum matrix hybrid composites,” *Resour. Technol.*, vol. 2, pp. S12–S24, 2016.
- [65] I. Cristofolini, A. Molinari, G. Straffelini, and P. V. Muterlle, “A systematic approach to design against wear for Powder Metallurgy (PM) steel parts: The case of dry rolling-sliding wear,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 2191–2198, 2011.
- [66] F. Martin, C. García, and Y. Blanco, “Influence of residual porosity on the dry and lubricated sliding wear of a powder metallurgy austenitic stainless steel,” *Wear*, vol. 328–329, pp. 1–7, 2015.
- [67] B. Dubrujeaud, M. Vardavoulias, and M. Jeandin, “The role of porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy,” *Wear*, vol. 174, no. 1–2, pp. 155–161, 1994.
- [68] J. F. Archard, “Contact and rubbing of flat surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, 1953.
- [69] Gwidon W. Stachowiak, *Wear - Materials, Mechanisms and Practice*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2005.
- [70] S. Balaji, P. Vijay, and A. Upadhyaya, “Effect of sintering temperature on the electrochemical, hardness and tribological properties of aluminide-reinforced austenitic stainless steel,” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 12, pp. 1063–1066, 2007.
- [71] H. Ö. Gülsoy, M. K. Bilici, Y. Bozkurt, and S. Salman, “Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions,” *Mater. Des.*, vol. 28, no. 7, pp. 2255–2259, 2007.
- [72] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, vol. 1. Elsevier, 2008.
- [73] F. S. Pettit and G. W. Goward, “High temperature corrosion and use of coatings for protection,” *Metall. Soc. AIME*, pp. 170–186, 1981.
- [74] V. Gentil, *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [75] D. V. Ragone, *Thermodynamics of Materials*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [76] C. S. Giggins and F. S. Pettit, “Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000° and 1200°C,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 11, p. 1782, 1971.
- [77] A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, and M. E. Rabanal, “Oxidation behavior at 900° C of austenitic, ferritic, and duplex stainless steels manufactured by powder metallurgy,” *Oxid.*

- Met.*, vol. 59, no. 30, pp. 373–393, 2003.
- [78] A. Bautista, F. Velasco, and J. Abenojar, “Oxidation resistance of sintered stainless steels: Effect of yttria additions,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1343–1354, 2003.
- [79] E. P. Cox, “A Method of Assigning Numerical and Percentage Values to the Degree of Roundness of Sand Grains,” *SEPM Soc. Sediment. Geol.*, vol. 1, no. 3, pp. 179–183, 1927.
- [80] B. L. Adams, D. Aliya, and D. Alman, *Metallography and Microstructures*, 9th ed. ASM Handbook, 2004.
- [81] J. Berlin, “Analysis of boron with energy dispersive spectrometry,” *Imaging Microsc.*, vol. 13, pp. 19–21, 2011.
- [82] ASTM, “ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size,” *ASTM Int.*, pp. 1–28, 2013.
- [83] ISO, “ISO/FDIS 14577-1: Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1,” *Int. Stand.*, pp. 1–25, 2002.
- [84] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [85] ASTM, “ASTM G 133-95: Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear,” *ASTM Int.*, pp. 1–10, 1995.
- [86] ABNT, “ABNT NBR NM 334: Ensaio não destrutivo - Líquidos penetrantes - Detecção de descontinuidades,” *Assoc. Bras. Normas Técnicas*, pp. 1–30, 2012.
- [87] F. Lanferdini Serafini, “Microestrutura e propriedades tribológicas de aços austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo sinterizados com adição de ítria e boro,” Universidade de Caxias do Sul, 2015.
- [88] A. F. Padilha and G. Schanz, “Precipitation of a boride phase in 15% Cr-15% Ni-Mo-Ti-B austenitic stainless steel (DIN 1.4970),” *J. Nucl. Mater.*, vol. 95, pp. 229–238, 1980.
- [89] C. H. Kang and D. N. Yoon, “Coarsening of cobalt grains dispersed in liquid copper matrix,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 12, no. 1, pp. 65–69, 1981.
- [90] J. Liu and R. M. German, “Densification and shape distortion in liquid-phase sintering,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30, pp. 3211–3217, 1999.
- [91] J. L. Johnson, A. Upadhyaya, and R. M. German, “Microstructural effects on distortion and solid-liquid segregation during liquid phase sintering under microgravity conditions,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 857–866, 1998.
- [92] J. Liu and R. M. German, “Rearrangement densification in liquid-phase sintering,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 12, pp. 3125–3131, 2001.
- [93] J. Karwan-Baczewska and M. Rosso, “Effect of boron on microstructure and mechanical properties of PM sintered and nitrided steels,” *Powder Metall.*, vol. 44, no. 3, pp. 221–227,

- 2001.
- [94] K. K. C. Marc André Meyers, *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd ed. New York: Cambridge, 2009.
- [95] Korzysci, B. Zawartosc, Z. Centrum, and O. Nas, "Boron in Steel: Part One," *Metals AG. Wszelkie prawa zastrzezone*, 2007. [Online]. Available: <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&LN=PT&NM=212>. [Accessed: 30-Jun-2017].
- [96] C. Guo and P. M. Kelly, "Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, no. 1–2, pp. 40–45, 2003.
- [97] Z. Liu, X. Chen, Y. Li, and K. Hu, "Effect of chromium on microstructure and properties of high boron white cast iron," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 39 A, no. 3, pp. 636–641, 2008.
- [98] S. Ma, J. Xing, H. Fu, Y. Gao, and J. Zhang, "Microstructure and crystallography of borides and secondary precipitation in 18 wt.% Cr-4 wt.% Ni-1 wt.% Mo-3.5 wt.% B-0.27 wt.% C steel," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 831–843, 2012.
- [99] H. W. Kerr and W. Kurz, "Solidification of peritectic alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 129–164, 1996.
- [100] T. P. Battle and R. D. Pehlke, "Equilibrium partition coefficients in iron-based alloys," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 20, no. 2, pp. 149–160, 1989.
- [101] P. Christodoulou and N. Calos, "A step towards designing Fe-Cr-B-C cast alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 301, no. 2, pp. 103–117, 2001.
- [102] K. Yamada, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-B Ternary System," 2009.
- [103] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Fe-Nb-B Ternary System," *ISIJ Int.*, vol. 48, no. 6, pp. 835–844, 2008.
- [104] N. J. Calos *et al.*, "Mode of Boron Solubility in Ferrous Alloys," *Mater. Trans.*, vol. 42, pp. 496–501, 2001.
- [105] M. A. Meyers and K. k. Chawla, *Princípios de metalurgia mecânica*. São Paulo, 1982.
- [106] X. X. Yao, "On the grain boundary hardening in a B-bearing 304 austenitic stainless steel," 1999.
- [107] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 17, pp. 5999–6010, 2007.
- [108] Z. Yu, M. Chen, C. Shen, S. Zhu, and F. Wang, "Oxidation of an austenitic stainless steel with or without alloyed aluminum in O₂+10% H₂O environment at 800°C," *Corros. Sci.*, vol. 121, pp. 105–115, 2017.

- [109] H. Makram, L. Touron, and J. Loriers, "Phase relations in the system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 14, no. 3, pp. 585–587, 1972.
- [110] H. F. Rizzo, J. A. Kohn, W. F. Nye, and G. K. Gaule, *Boron: Synthesis, Structure and Properties*. New York: Plenum Press Inc., 1960.
- [111] M. Sarasola, T. Gómez-Acebo, and F. Castro, "Microstructural development during liquid phase sintering of Fe and Fe-Mo alloys containing elemental boron additions," *Powder Metall.*, vol. 48, no. 1, pp. 59–67, 2005.
- [112] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, 7 ed. Oxford: Elsevier, 2007.
- [113] Y. J. Li, A. M. F. Muggerud, A. Olsen, and T. Furu, "Precipitation of partially coherent α -Al(Mn, Fe)Si dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy," vol. 60, pp. 1004–1014, 2012.
- [114] C. E. Macchi, A. Somoza, A. Dupasquier, and I. J. Polmear, "Secondary precipitation in Al – Zn – Mg – (Ag) alloys," vol. 51, pp. 5151–5158, 2003.
- [115] S. C. Wang and M. J. Starink, "Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al – Cu – Mg – (Li) based alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 193–215, 2005.
- [116] M. C. M. Farias, R. M. Souza, A. Sinatora, and D. K. Tanaka, "The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels," *Wear*, vol. 263, no. 1–6 SPEC. ISS., pp. 773–781, 2007.
- [117] J. Jiang, F. H. Stott, and M. M. Stack, "The role of triboparticulates in dry sliding wear," *Tribol. Int.*, vol. 31, no. 5, pp. 245–256, 1998.
- [118] D. E. Davies, U. R. Evans, and J. N. Agar, "The oxidation of iron at 175 to 350°C," *Proc. R. Soc. London*, vol. A 225, pp. 443–462, 1954.