



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Gustavo Adolfo Rodrigues Paz

Dissociação conjunta de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a
sinterização

Florianópolis

2021

Gustavo Adolfo Rodrigues Paz

Dissociação conjunta de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein

Co-orientador: Dr. Eng. Guilherme Oliveira Neves

Florianópolis
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Paz, Gustavo Adolfo Rodrigues

Dissociação conjunta de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização / Gustavo Adolfo Rodrigues Paz ; orientador, Aloisio Nelmo Klein, coorientador, Guilherme Oliveira Neves, 2021.

164 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do pó. 3. Simulação termodinâmica. 4. Carbetos de silício. 5. Nitreto de cromo. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Neves, Guilherme Oliveira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Gustavo Adolfo Rodrigues Paz

Título: Dissociação conjunta de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Eng. João Batista Rodrigues Neto
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Eng. Nicolás Ignacio Araya Rivera
Universidad de Concepción (Chile)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2021.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, cujo esforço e apoio ao longo de toda minha vida me possibilitaram chegar até aqui. Tudo que eu realizar só é possível porque desde o início tive essas duas pessoas empenhando-se ao máximo em prol da minha formação pessoal e profissional.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein, pelos conhecimentos passados, por todo auxílio em minha formação e principalmente pela confiança depositada em mim durante todos os 11 anos de trabalho no LabMat. Suas lições me seguirão durante toda minha vida.

Um agradecimento especial ao meu coorientador, Dr. Eng. Guilherme Oliveira Neves, que fez com que essa tese virasse realidade, e sem quem ela não existiria em sua forma atual.

Um último agradecimento especial ao Thiago Simão Pietroski Pessoa que participou do projeto desde o início e foi peça fundamental para sua realização.

A todos os diretamente envolvidos na execução deste estudo, que auxiliaram nas discussões e atividades, dentre os quais destaco Isadora Deschamps, Daniel Ávila, Antônio Itamar, Diego Salvaro e Nicolás Araya.

Aproveito para agradecer a todos os colegas e amigos que fizeram parte desta jornada. Pessoas como Fred, Bernardo, Leandro, Paulo, Borges, Giacomelli, Lau, entre tantos outros colegas que passaram pelo LabMat.

Aos meus amigos e sócios Dudy e Kauê, por terem criado comigo tantas oportunidades, compartilhando riscos, derrotas e vitórias. Nem o céu é o limite para nós.

A todos os colegas que fazem ou fizeram parte do GGI, da Elint e da Grund, incluindo os amigos Sewin, Daniel, Mônico e Diulho. Em especial ao eterno amigo Henrique Bez que nos iluminou com sua passagem por esse mundo.

Às minhas irmãs e à Isabel pelo suporte e carinho.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa e ao PGMAT/UFSC pela oportunidade de realizar essa pós-graduação.

E finalmente, a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o sucesso deste doutorado.

“A verdadeira generosidade para com o futuro consiste em dar tudo ao presente.”

Albert Camus

RESUMO

Este trabalho estudou misturas de Fe, carbeto de silício (SiC) e nitreto de cromo (CrN) produzidas via compactação de pós, focando na evolução microestrutural durante o tratamento térmico de sinterização, uma vez que ambos os compostos se dissociam em temperaturas e pressões tipicamente utilizadas na sinterização de componentes de aço. A dissociação isolada do SiC em Fe já é conhecida e foi revisitada apenas como parâmetro de comparação. As temperaturas de início e fim e os mecanismos da dissociação isolada e conjunta dos compostos foi caracterizada. O CrN se dissocia por conta da perda de N₂ para a atmosfera, sendo que a região rica em Cr oxida na sequência. Durante a dissociação conjunta fica claro que a presença de N dissolvido na matriz retarda a dissociação do SiC por conta da redução da difusividade do C que compete pelos mesmos interstícios. Já o Cr acelera a dissociação pois aumenta a força motriz para a difusão do C, que migra até a região rica em Cr para formar o carbeto misto M₇C₃. O M₇C₃ também se precipita em outras regiões da matriz e nos contornos de grão, e a perlita é formada por lamelas de carbeto misto (Fe, Cr)₃C. Com 1,65 %wt de CrN adicionado ainda há formação de grafita, porém para teores maiores todo carbono difunde para formar carbetos. O N tem seu efeito perceptível mesmo em pequenos teores de CrN adicionado, enquanto o Cr, por se difundir mais lentamente, tem sua influência na dissociação do SiC mais fortemente relacionada ao teor de CrN, que influencia o livre caminho médio entre os dois compostos. Fase líquida surge durante a sinterização por conta da formação de eutéticos complexos e leva à formação de grandes poros secundários (com dimensões superiores a 100 μm). Não há formação de nitretos após a sinterização devido à perda de N₂ para atmosfera, fortemente dependente da pressão e composição da atmosfera. No reator a plasma há até poros secundários formados na região ocupada pelo CrN devido à perda tão acelerada de N₂ que resulta da baixa pressão. Há também a segregação superficial de C nas amostras produzidas em reator, relacionadas com o aumento da atividade do C por conta do Si em solução na matriz. Por fim as ferramentas de simulação termodinâmica e de difusão se mostraram capazes de prever com elevada precisão a microestrutura formada, embora algumas limitações em termos de mecanismos de difusão e formação de precipitados não sejam levadas em conta.

Palavras-chave: dissociação, compósitos de matriz metálica, carbeto de Si, nitreto de Cr, simulação termodinâmica, simulação de difusão.

ABSTRACT

Fe-SiC-CrN mixtures were produced by powder metallurgy routes and their microstructural evolution during sintering was studied, focusing on the simultaneous dissociation of both compounds dispersed in the ferrous matrix. The dissociation of SiC on iron is already well-known and was used as a reference. The dissociation mechanisms and the temperatures at which they start and finish were characterized for each compound isolated and for their mixture. CrN dissociates due to the formation of N_2 that is lost to the atmosphere, and the remaining Cr-rich region oxidizes in typical oxygen partial pressure present in furnaces. During the joint dissociation, the N dissolved in the matrix delays the dissociation of SiC due to the lower diffusivity of C, since both compete for the same interstices. Cr accelerates SiC dissociation as it increases the driving force for the diffusion of C, which migrates to the region rich in Cr, reducing oxides and forming the complex carbide M_7C_3 . This carbide also precipitates in other regions of the matrix and in the grain boundaries, while the perlite is formed by $(Fe, Cr)_3C$ lamellae. With 1.65% wt CrN there is still formation of graphite, but for higher levels all carbon diffuses to form carbides. Nitrogen has a noticeable effect even for small amounts of added CrN, while Cr, as it diffuses more slowly, has its influence more strongly related to the CrN content, which influences the mean free path between the particles of both compounds. A liquid phase is formed during sintering due to the formation of a complex eutectic and leads to the formation of large secondary pores. There is no formation of nitrides after sintering due to the loss of N_2 to the atmosphere, a phenomenon that is strongly dependent on the pressure and composition of the atmosphere. In the plasma reactor, with lower pressure, there are even secondary pores formed in the region occupied by CrN particles as consequence of fast shrinkage due to the accelerated loss of N_2 . There is also the superficial segregation of C in samples produced in the plasma reactor, related to the increase of C activity in Fe caused by the dissolution of Si. Finally, the thermodynamic and diffusion simulation tools were able to predict the formed microstructure with high precision, although some limitations in terms of diffusion mechanisms and precipitate formation are not considered in the models.

Keywords: dissociation, metal-matrix composites, silicon carbide, chromium nitride, thermodynamic simulation, diffusion simulation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação esquemática de uma mistura de pós elementares resultando em uma solução sólida após a sinterização. 28
- Figura 2: Representação esquemática de uma mistura de pós elementares resultando em um novo composto disperso na matriz sendo formado durante a sinterização. 29
- Figura 3: Representação esquemática de uma mistura de pós elementares e de compostos resultando na dissociação do composto durante a sinterização. 30
- Figura 4: Energia livre de formação de alguns carbetos em função da temperatura. 35
- Figura 5: Diagrama de equilíbrio pseudobinário para o sistema SiC-Fe. 36
- Figura 6: Energia livre por mol de soluto em função da sua atividade na solução sólida na temperatura de 1200 °C em comparação com a energia livre de formação de alguns carbonetos, com destaque para o SiC. 37
- Figura 7: Imagem obtida por MEV, de amostras de Fe + 3%wt. SiC + 0,6 %wt. C, sinterizadas a 950 °C (a); 1000 °C (b); 1050 °C (c); 1100 °C (d); 1150 °C (e); 1200 °C (f). Ataque: nital 4%. 39
- Figura 8: Representação esquemática da evolução microestrutural da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização. 41
- Figura 9: Microestrutura observada em microscópio óptico de ligas Fe + 0 a 5 %wt. de SiC após sinterização a 1150 °C por 1 hora..... 42
- Figura 10: Microestrutura resultante após tratamento de 1 hora a 1100 °C para misturas de Fe com 5 (a), 10 (b), 15 (c) e 20 %wt (d) de SiC. 43
- Figura 11: Microestrutura das ligas: (a) Fe+0,6C+4Ni+3SiC e (b) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC; ambas sinterizadas a 1200°C por 60 min. 45
- Figura 12: Diagrama de Ellingham de alguns nitretos selecionados. ... 47
- Figura 13: Diagrama de fases em termos de percentual de Cr e N adicionado ao Fe, calculado para temperatura de 1100°C..... 48
- Figura 14: Micrografia mostrando precipitados de Cr₂N formados durante o resfriamento ao forno de uma liga 304L após 1 hora a 1150

°C.....	52
Figura 15: Interstício octaédrico em Fe- α (a), Fe- α com nitrogênio no interstício (b) e Fe- α com nitrogênio no interstício e um átomo de Si substituindo um de Fe.....	53
Figura 16: Partículas de Si ₃ N ₄ precipitadas preferencialmente na interface entre CrN e Fe- α após a nitretação por 648 h a 580 °C de uma liga Fe-2%Si-2%Cr, microscopia eletrônica de transmissão.....	55
Figura 17: Representação esquemática dos cálculos difusivos realizados pelo DICTRA® em tandem com o Thermo-Calc®.....	59
Figura 18: Imagem das partículas de SiC obtidas em MEV (magnificação de 1000 X) e distribuição de tamanho das partículas... 65	65
Figura 19: Imagem das partículas de CrN obtidas em MEV (magnificação de 5000 X) e distribuição de tamanho das partículas... 66	66
Figura 20: Diagrama de propriedades das composições contendo apenas um composto: 5SiC (a) e 8CrN (b).....	72
Figura 21: Diagrama de propriedades da composição 8CrN com a fase gasosa em uma atmosfera com atividade de nitrogênio igual a 0 (a) e 1 (b).	74
Figura 22: Diagrama de propriedades para as composições 5SiC-1CrN (a), 5SiC-4CrN (b) e 5SiC-8CrN (c), atmosfera em 1 atm.	75
Figura 23: Diagrama de propriedades das composições (a) 5SiC-1CrN, (b) 5SiC-4CrN e (c) 5SiC-8CrN, reduzindo o teor de nitrogênio a zero.	78
Figura 24: Percentual em massa de elementos presentes nas fases Fe ₃ C (a) e M ₇ C ₃ (b) em função da temperatura.	80
Figura 25: Diagrama pseudoternário Fe-SiC-CrN, isotérmica a 1150°C e pressão do sistema em 1 atm.....	82
Figura 26: Diagrama de fases pseudobinário para as composições: (a) 5SiC-1CrN, (b) 5SiC-4CrN e (c) 5SiC-8CrN com teor de nitrogênio variável e pressão do sistema em 1 atm.....	83
Figura 27: Fração molar de ferro α e γ a em função do teor de nitrogênio e silício a 1100 °C.....	86
Figura 28: Sistema 1 (Fe-SiC) montado para simulação difusiva no DICTRA® (a) e resultado após 30 segundos (b) e 1 hora (c) a 1100 °C,	

em termos de percentual de fase formada e composição química de cada ponto	88
Figura 29: Sistemas 2 a 4 (Fe-CrN) montados para simulação difusiva no DICTRA® e resultados após 1hora a 1100 °C considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N ₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c).	90
Figura 30: Sistemas 5 a 7, simulação no DICTRA® da dissociação do SiC após 1hora a 1100 °C e matriz com diferentes teores de Cr e N homogêneos de acordo com a composição da liga 1CrN (a), 4CrN (b) e 8CrN (c).....	93
Figura 31: Sistemas 7 a 9, simulação no DICTRA® da dissociação do SiC após 1hora a 1100 °C e matriz com teor de Cr e N igual a liga 8CrN, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N ₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c).	94
Figura 32: Sistemas 10 a 12, simulação no DICTRA® da dissociação do CrN após 1hora a 1100 °C e matriz com teor de Si e C igual a liga 5SiC, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N ₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c).	95
Figura 33: Sistemas 13 a 15, simulação no DICTRA® da dissociação simultânea do SiC e CrN após 1hora a 1100 °C, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N ₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c), com CrN na extremidade aberta.	99
Figura 34: Sistemas 16 e 17, simulação no DICTRA® da dissociação simultânea do CrN e SiC após 30 segundos a 1100 °C, considerando um sistema aberto com atmosfera de N ₂ a 1 atm (a) e a 1,5 Torr (b), com SiC na extremidade aberta.	101
Figura 35: Evolução da dissociação das partículas de SiC na amostra 5SiC após 1 hora a 900, 1000 e 1100 °C. Micrografias com magnificação de 5000 X obtidas com elétrons retroespalhados no MEV (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo) e C (vermelho).....	104
Figura 36: Micrografia da amostra 5SiC após ciclo de 1 hora a 1150 °C obtida em microscópio óptico com 200X (a) e 500 X (b) de magnificação e ataque de nital 2%.	105
Figura 37: Resultado de termogravimetria para o pó de CrN em atmosfera de mistura padrão ou 100% N ₂	106

- Figura 38: Evolução da dissociação das partículas de CrN na amostra 8CrN entre 900 e 1050 °C. Micrografias com magnificação de 5000 X obtidas com elétrons retroespalhados no MEV (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Cr (azul) e nitrogênio (rosa). 108
- Figura 39: Detalhe de uma partícula de CrN semidissociada na amostra 8CrN após patamar de sinterização a 1050 °C por uma hora. Micrografia com magnificação de 15000 X obtida com elétrons retroespalhados no MEV e composição química pontual obtida por EDS..... 111
- Figura 40: Amostra 8CrN após 1 hora a 1100 °C. Micrografia com magnificação de 5000 X obtida com elétrons secundários (a) e retroespalhados (b) no MEV e mapa de cores gerado por EDS representando presença Cr (c) e O (d). 112
- Figura 41: Micrografia da amostra 8CrN após ciclo de 1 hora a 900 °C (a) e 1150 °C (b) obtida em microscópio óptico com 1000 X de magnificação e ataque de nital 2%. 113
- Figura 42: Estágio da dissociação das partículas de SiC em função do teor CrN, após ciclos de 1 hora a 1050, 1100 e 1150 °C em mistura padrão. Micrografias com ataque de nital 2%, obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X..... 115
- Figura 43: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1050°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho, Cr (azul) e N (rosa)..... 117
- Figura 44: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1100°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho, Cr (azul) e N (rosa)..... 118
- Figura 45: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1150°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho, Cr (azul) e N (rosa)..... 119
- Figura 46: Análise química linear para as amostras 5SiC-1CrN (a) e

5SiC-8CrN (b) após ciclo a 1050 °C em mistura padrão.....	121
Figura 47: Amostra 5SiC-1CrN (a), 5SiC-4CrN (b) e 5SiC-8CrN após ciclo de 1h a 1050 °C, imagem com 5000X de magnificação obtida com BSE e composição química pontual obtida por EDS.....	123
Figura 48: Micrografia obtida em MEV (SE) e mapa de cores representando a composição química medida via EDS para as amostras 5SiC-1CrN (a) e 5SiC-8CrN (b) após ciclo de 4 horas a 1050 °C.....	125
Figura 49: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para destacar a matriz ao redor das partículas de SiC após ciclo de 1 hora a 1100 °C: (a) 5SiC; (b) 5SiC-1CrN; (c) 5SiC-4CrN; (d) 5SiC-8CrN.....	127
Figura 50: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para a amostra 5SiC-4CrN após ciclo de 1 hora a 1100 °C. Destaque para microdureza e composição química pontual do carbetto M ₇ C ₃	128
Figura 51: Análise via DRX da amostra 5SiC-8CrN após ciclo de 1 hora a 1050, 1100 e 1150 °C.	129
Figura 52: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para a amostra 5SiC-4CrN após ciclo de 1 hora a 1150 °C. Destaque para os poros secundários e precipitados adjacentes de M ₇ C ₃	131
Figura 53: Micrografia obtida em microscópio óptico com 500X de aumento e ataque de nital 5%: (a) 5SiC; (b) 5SiC-1CrN; (c) 5SiC-4CrN; (d) 5SiC-8CrN, após ciclo de 1 hora a 1150 °C em mistura padrão..	132
Figura 54: Curvas de variação dimensional durante sinterização em dilatômetro para as 5 ligas contendo SiC e/ou CrN e Fe puro para comparação.....	135
Figura 55: Densidade geométrica das 5 composições a verde e após os ciclos térmicos (a), percentual da densidade teórica a verde (b) ou densificação após ciclo térmico em relação a mesma amostra a verde (c).	136
Figura 56: Curvas de variação dimensional durante sinterização em dilatômetro destacando intervalo de temperatura de formação de fase líquida.....	139
Figura 57: Dureza Vickers obtidas com carga de 10kg para as 5	

composições iniciais após diferentes ciclos de sinterização.	140
Figura 58: Diagrama de propriedades para a amostra 5SiC-8CrN com pressão de 45 atm.	141
Figura 59: Diferença entre borda e centro das amostras processadas em forno tubular por 1 hora a 1100 °C. Micrografias obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X, com ataque de nital 2%.	144
Figura 60: Diferença entre borda e centro das amostras processadas em reator a plasma por 1 hora a 1100 °C. Micrografias obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X, com ataque de nital 2%.	145
Figura 61: Nódulos de grafita menores formados durante a sinterização por 1 hora a 1100°C em reator para a amostra 5SiC-1CrN. Micrografias obtidas em MEV (BSE) e aumento de 10.000X, com ataque de nital 2%.	146
Figura 62: Microestrutura da região próxima a superfície das amostras processadas em reator com ciclo de 1 hora a 1100 °C. Micrografia obtida em MEV (BSE) com 2500X de aumento e ataque com nital 2%. Mapa de cores representando composição química com Fe (verde), Si (amarelo), C (vermelho) e Cr (Azul).	148
Figura 63: Regiões previamente ocupadas pelas partículas de CrN, região próxima a borda após 1 hora a 1100°C em reator a plasma, amostra 5SiC-1CrN (a) e 5SiC-8CrN (b). Micrografia obtida em MEV (SE) com 10.000X de aumento, ataque com nital 2% e mapa de cores representando composição química com Fe (verde), Si (amarelo), C (vermelho) e Cr (Azul).	149
Figura 64: Superfície de amostras Fe-0,6%C-3%SiC sinterizadas em reator a plasma por 1 hora em 1100 °C (a) e 1150 °C (b). Imagens obtida em MEV (BSE) com aumento de 2000X mostrando o grafite formado em preto.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de coeficiente de difusão do carbono e silício no ferro gama a 1150 °C.	43
Tabela 2: Solubilidade de nitrogênio a 1100 °C em diferentes matrizes em atmosfera de N ₂ a 1 atm.	49
Tabela 3: Percentual em massa de compostos adicionados e a razão molar entre os compostos para cada mistura produzida.	62
Tabela 4: Composição química das ligas produzidas (% em massa). 63	
Tabela 5: Matérias primas utilizadas.	64
Tabela 6: Solubilidade do nitrogênio na matriz ferrosa para amostras contendo SiC e CrN.	77

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Aspectos termodinâmicos do processo de sinterização	25
3.1.1 Interdifusão de elementos formando soluções sólidas.....	27
3.1.2 Formação ou precipitação de novas fases.....	28
3.1.3 Dissociação de compostos	30
3.1.4 Reações entre o sólido e a atmosfera de sinterização	31
3.2 Evolução microestrutural e reações esperadas para os sistemas estudados durante a sinterização.....	33
3.2.1 Sistema Fe-SiC	34
3.2.2 Sistema Fe-CrN	46
3.3 Sistemas complexos contendo Fe, Cr, Si, C e/ou N.....	52
3.4 Termodinâmica computacional e o software Thermo-Calc®.....	57
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	61
4.1 Metodologia de estudo.....	61
4.2 Determinação das composições químicas iniciais	62
4.3 Matérias-primas	64
4.4 Processamento das amostras.....	67
4.5 Técnicas de Caracterização.....	68
4.5.1 Microscopia óptica	68
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura	68
4.5.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial	69
4.5.4 Retração dimensional e densidade.....	69

4.5.5	Dureza e Microdureza	69
4.5.6	Difratometria de raios-X.....	70
4.5.7	Simulações termodinâmicas e de difusão	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1	Simulações.....	72
5.1.1	Simulações termodinâmicas com o Thermo-Calc®	72
5.1.2	Simulações de processos difusivos com o DICTRA®	87
5.2	Resultados Experimentais.....	103
5.2.1	Dissociação do SiC em Fe.....	103
5.2.2	Dissociação do CrN em Fe.....	106
5.2.3	Dissociação conjunta de SiC e CrN.....	114
5.2.4	Influência da atmosfera	141
6	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	157
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	158
8	REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia do pó é altamente competitiva pois permite a produção de componentes em formato final ou quase final (*near-net-shape*), com estreitas tolerâncias dimensionais, reduzindo assim o desperdício de material e consumindo menos energia que outros processos de manufatura, como fundição. Além disso a metalurgia do pó permite a produção de geometrias complexas e dimensões diminutas, através de processos como moldagem de pós por injeção e manufatura aditiva, ou propicia um custo unitário extremamente reduzido para produção em larga escala, como no caso da compactação uniaxial (GERMAN, 1998; THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Mas, do ponto de vista de um engenheiro de materiais, há outro aspecto da tecnologia do pó que a torna ainda mais relevante: a capacidade de desenvolver materiais com propriedades muito específicas através de um acurado design microestrutural. Esses materiais *tailor-made* são essenciais para atender os requisitos de sistemas de engenharia que, em seu avançado estado de desenvolvimento, demandam desempenho cada vez mais elevado (KLEIN et al., 2009).

A fim de alcançar a microestrutura almejada para o material sinterizado pode-se usar diferentes técnicas como a injeção, a compactação a quente ou a compactação isostática, entre outras, sendo a compactação e sinterização a mais utilizada. Combinar diferentes pós elementares, pré-ligados, *master alloys*, compostos e/ou aditivos permite gerar diferentes fases que, em última análise, serão formadas *in situ* através de reações que ocorrem durante a sinterização. Estas diversas reações que ocorrem entre as partículas, ou entre elas e a atmosfera, são sempre, naturalmente, na direção do equilíbrio termodinâmico do sistema, seja através da formação ou eliminação de fases e compostos. Ou seja, durante o ciclo térmico de sinterização o sistema passar por diversos estados transientes até atingir a microestrutura definitiva ao fim do processo. Munido com conhecimentos de termodinâmica e cinética (como diagrama de fases, forças motrizes e cálculo de equilíbrio) pode-se prever a microestrutura final ou até mesmo interromper o ciclo de sinterização para “congelar” algum estado transiente de interesse (KLEIN et al., 2015).

Em sua forma mais simples, essa abordagem de formação *in situ* durante a sinterização, é amplamente explorada há décadas em diferentes aplicações da metalurgia do pó (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Diversos exemplos de “abordagens clássicas” desse princípio podem ser citados, entre eles:

- A fabricação de compósitos de elevada resistência mecânica a partir de mistura de pós predominantemente dúcteis através da precipitação *in situ* de partículas de segunda fase. Combinando assim propriedades conflitantes, onde a matéria prima é facilmente conformável e o material final duro ou tenaz (WEWERS; BERNS, 2003);
- Formação de fase líquida durante a sinterização para alcançar elevada densidade ou formação de fase contínua tenaz, com solubilização parcial da fase dispersa, como no caso dos metais duros (ORTNER; ETTMAYER; KOLASKA, 2014);
- Utilização de “portadores de liga” que contém o elemento desejado em forma combinada (composto ou liga) para evitar ou retardar reações que aconteceriam se ele fosse introduzido de maneira pura, como oxidação ou sublimação (DE ORO CALDERON; GIERL-MAYER; DANNINGER, 2017), e
- Eliminação por sublimação ou evaporação de um ou mais pós adicionados para que o espaço por eles ocupados sejam convertidos em poros com morfologia controlada, os chamados *space holders* (BINDER et al., 2012; SINGH; BHATNAGAR, 2018).

Mais recentemente, principalmente nas últimas 3 décadas, com o avanço dos métodos computacionais para cálculos termodinâmicos, microestruturas mais complexas começaram a ser projetadas. Especificamente no LabMat-UFSC, uma linha em especial vem sendo explorada com sucesso e aplicada em diferentes áreas: a dissociação de compostos em matriz ferrosa durante a sinterização para gênese *in situ* de novas fases dispersas com características especiais. Dentre eles destaca-se o sistema Fe-SiC.

Os aços autolubrificantes com nódulos de grafita formados *in situ* durante a sinterização a partir da dissociação de partículas de SiC apresentaram desempenho mecânico e tribológico superiores a outras rotas de fabricação convencionais. Esse desempenho superior se dá justamente pelo fato de que o lubrificante sólido (grafita) se forma só durante a sinterização e não está presente nas etapas anteriores do processo. Aços autolubrificantes convencionais sofrem com o

cisalhamento e espalhamento das partículas de lubrificante sólido durante a mistura e conformação de pós, formando uma camada entre as partículas metálicas. Essa camada não-metálica e não solúvel impede a sinterização da matriz, reduzindo a densidade e, assim, reduzindo a sessão resistente e inserindo concentradores de tensão (BINDER, 2009; BINDER et al., 2008).

O sucesso alcançado com o sistema Fe-SiC motivou outros estudos no LabMat com outros compostos dispersos em matriz ferrosa como sulfetos, nitretos e diversos outros carbetos, incluindo carbetos mistos (ÁVILA, 2020; FURLAN et al., 2020, 2014; NEVES et al., 2019, 2020; RIVERA et al., 2018).

O trabalho aqui exposto é o primeiro que visa explorar um próximo nível de complexidade dentro deste conceito de dissociação de precursores que não são estáveis em matriz ferrosa nas temperaturas de sinterização - a mistura de dois compostos para que se dissociem no mesmo ciclo. Mesmo que a adição de um maior número de elementos químicos aumente consideravelmente a complexidade do sistema, e dificulte a análise isolada dos diversos fenômenos que ocorrem simultaneamente, há o potencial de formar microestruturas não alcançáveis por outras rotas de fabricação.

A fim de melhor isolar as variáveis do processo, decidiu-se partir do já conhecido sistema Fe-SiC e adicionar um outro composto que se decompõe em uma faixa de temperatura próxima. Dentre os possíveis candidatos foi determinado que um nitreto seria inserido para explorar o efeito da adição de nitrogênio ao longo do volume do material. Com base nesses critérios, e baseando em simulações termodinâmicas, escolheu-se o nitreto de cromo (CrN), que ainda tem a vantagem de ser comercialmente acessível e potencialmente formar outros compostos estáveis com a recombinação dos elementos presentes nos compostos iniciais. Isto é, o Si pode potencialmente formar Si_3N_4 e o C diferentes carbetos de Cr, ou ainda manter carbono livre na forma de grafita. Tudo isso somado leva à um sistema complexo e ao mesmo tempo factível de análise, que pode se tornar uma rota inovadora para produção de materiais de alto desempenho baseado no acurado design microestrutural.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem por objetivo caracterizar a evolução microestrutural de misturas de pós de Fe, SiC e CrN durante o tratamento térmico de sinterização. O foco é dado à descrição dos mecanismos e etapas da dissociação conjunta de SiC e CrN em Fe puro e sua comparação à dissociação de cada composto isoladamente.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a semelhança entre simulações termodinâmicas e de processos difusivos quando comparadas à microestrutura final obtida experimentalmente, discutindo o motivo de possíveis divergências.
- Estudar o processo de dissociação simultânea durante a sinterização de partículas de SiC e CrN dispersas conjuntamente em matriz ferrosa, caracterizando a microestrutura resultante em diferentes estágios do processo;
- Estudar a influência mútua de um composto no processo de dissociação do outro, comparando com o que ocorre nos sistemas individuais (Fe+SiC e Fe+CrN) para destacar os mecanismos envolvidos;
- Avaliar o efeito da temperatura e atmosfera de sinterização, bem como da razão entre SiC e CrN, no processo de dissociação e na microestrutura resultante, e

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A função de uma revisão bibliográfica é fornecer aos leitores do trabalho informações sobre a área de conhecimento abordada nos estudos, deixando claro tanto questões básicas quanto o estado da arte já publicado na literatura científica. A partir desses conceitos abordados os resultados poderão ser interpretados e discutidos.

O grupo de pesquisa de engenharia de materiais da UFSC já tem em seu histórico mais de quinhentos trabalhos (teses, dissertações, patentes e artigos) produzidos desde 1984 envolvendo metalurgia do pó. Portanto, este tema não será extensivamente revisado aqui. Caso o leitor sinta necessidade ou desejo de rever aspectos básicos a respeito da metalurgia do pó recomenda-se o livro dos professores Fritz E. Thümmler e Rainer Oberacker (1993) e Professor Randall German (1998). Ou ainda algumas teses e dissertações do PGMAT-UFSC orientadas pelo Prof. Aloisio N. Klein.

Uma vez que o conceito de mútua dissociação de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização é inédita, não há descrito na literatura aspectos detalhados sobre a microestrutura e as propriedades desse sistema. Sendo assim, a revisão aqui apresentada começa expondo a base de conhecimento sobre os principais conceitos termodinâmicos aplicados no processo de sinterização, com um viés mais prático voltado à aplicação no design de microestrutura. Na sequência se descreve o que já existe publicado sobre a evolução microestrutural dos sistemas Fe-SiC e Fe-CrN durante o ciclo térmico de sinterização. Além disso, mesmo que um sistema multicomponente não seja representado pela simples análise de combinações intermediárias dos elementos que o compõem, alguns sistemas contendo diferentes combinações entre Fe, Cr, Si, C e N podem mostrar características relevantes para o planejamento de experimentos e interpretação dos resultados.

Por fim apresenta-se uma base de conhecimento a respeito de softwares de termodinâmica computacional, em especial o Thermo-Calc® e DICTRA®, amplamente utilizados nesse trabalho para simulações termodinâmicas e de processos difusivos, respectivamente.

3.1 Aspectos termodinâmicos do processo de sinterização

O corpo a verde, como se chama o volume composto de partículas de pós conformadas de maneira a formar uma geometria definida, porém

ainda sem continuidade de matéria entre as partículas, quando submetido ao tratamento térmico de sinterização sofre diversas transformações. Essas transformações se dão através de mecanismos de transporte de massa termicamente ativados como difusão (por contornos de grãos, volumétrica e superficial), vaporização e recondensação e fluxo viscoso (no caso da presença de fase líquida). A força motriz desses fenômenos é a diminuição da energia livre do sistema que sofre transformações na direção de seu estado de equilíbrio termodinâmico (GERMAN, 1996; KLEIN, 2008; SCHWARZKOPF, 1947).

De maneira mais detalhada, essa força motriz pode ser interpretada como a redução de diferentes parcelas de energia livre do sistema. Primeiramente há a parcela correspondente à redução de superfície livre específica, que leva à densificação, isto é, maior continuidade de matéria, diminuição do volume de poros e seu arredondamento. Há também a eliminação de defeitos da rede cristalina que estão fora do equilíbrio para dada temperatura, como discordâncias e defeitos de ponto. Por fim há a eliminação de heterogeneidades químicas de sistemas multicomponentes, isto é, a eliminação de gradientes de potencial químico (GERMAN, 1996; KLEIN, 2008). Esta última parcela é a de maior interesse para este estudo.

No caso de uma mistura de pós com diferentes composições químicas ou diferentes fases, o resultado prático dessas transformações na direção do equilíbrio termodinâmico é uma série de reações durante a sinterização, dentre as quais as mais comuns, conforme resumido por Klein et al. (2015), são:

- Interdifusão de elementos formando soluções sólidas;
- Formação ou precipitação de novas fases e compostos a partir da combinação dos elementos presentes nos diferentes pós adicionados;
- Dissociação de compostos seguida de difusão dos elementos que os compunham nas fases ao redor e/ou gênese *in situ* de outra fase formada por aqueles elementos que, por diferentes razões, não se difundiram nas fases ao redor;
- Reações entre o sólido e a atmosfera alterando a composição química do sistema a partir da superfície pela adição de novos átomos, e
- Sublimação e evaporação/condensação de elementos da mistura causando redução na concentração daquele elemento a partir da

superfície (ou contaminação com elementos provenientes do forno).

Essas reações ocorrem paralelamente e a microestrutura final depende de quais fases são termodinamicamente mais estáveis e sua cinética de formação de maneira que, conseqüentemente, algumas se formarão em detrimento de outras. Nas subseções a seguir, 3.1.1. a 3.1.5., cada uma dessas reações será abordada aplicando conhecimentos de termodinâmica de maneira a conseguir explicar e, até certo ponto, prever a microestrutura final dos compósitos sinterizados apresentados ao longo deste trabalho. O equacionamento, termos e símbolos de aspectos básicos da termodinâmica aplicada a metalurgia e engenharia de materiais aqui utilizados são baseados nos livros de Kubaschewski, Evans e Alcoc (1967) e de DeHoff (2006). A abordagem para descrever a aplicação destes conceitos na metalurgia do pó é baseada nos artigos de Klein et al. (2015) e Madan e German (1990), muito embora todos os conhecimentos sejam baseados em trabalhos históricos que estabelecem a base do conhecimento termodinâmico como o de Gibbs (1875).

3.1.1 Interdifusão de elementos formando soluções sólidas

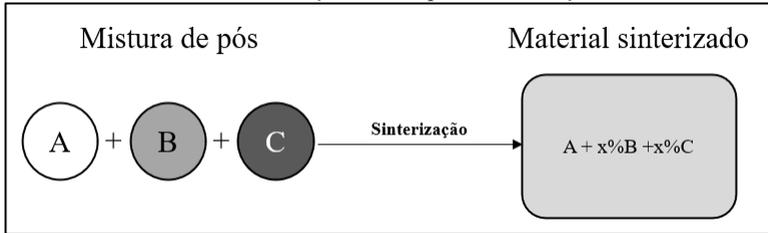
Suponha uma mistura de três pós metálicos elementares composta de um metal A adicionado em maior quantidade, que formará a matriz do sinterizado, e outros dois metais B e C, solúveis na matriz, que são adicionados como elementos de liga, em menor quantidade. Como dito anteriormente, a energia livre de Gibbs do sistema do estado inicial é maior do que o estado de equilíbrio final onde os elementos estão em solução sólida distribuídos de maneira homogênea, devido à redução do gradiente de potencial químico. Essa força motriz faz com que, ao se analisar o estado instantâneo do processo difusivo na interface entre as partículas, o elemento A se difunda nas partículas dos elementos B e C, e estes nas partículas do elemento A. De maneira simplificada, ao observar o sistema como um todo, pode-se afirmar que os elementos B e C se difundem na matriz A, formando uma solução sólida, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1, cuja variação de energia livre $\Delta g(T)_{sol}$ pode ser calculada pela Equação 1.

$$\Delta g(T)_{sol} = \eta_A RT \ln a_A + \eta_B RT \ln a_B + \eta_C RT \ln a_C \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde R é a constante universal dos gases, η corresponde ao número

de mols de cada elemento (A, B e C) e a representa a atividade de cada elemento em dada temperatura T .

Figura 1: Representação esquemática de uma mistura de pós elementares resultando em uma solução sólida após a sinterização.



Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, a atividade do elemento de liga genérico B pode ser expressa como $a_B = x_B y_B$, onde x_B é a fração molar de B e y_B é o coeficiente de atividade. Este último representa a interação entre o átomo do soluto B com os átomos do solvente (matriz) A que o cercam na solução sólida. Uma elevada interação significa maior energia de ligação entre soluto e solvente e, conseqüentemente, um menor coeficiente de atividade. Como o valor de atividade está sempre entre zero e um, o valor $\Delta G(T)_{sol}$ é sempre negativo (vide o logaritmo natural na Eq. 1), de maneira que menores valores de coeficientes de atividade levam a uma maior redução na energia livre do sistema, ou seja, quanto mais diluída a solução mais estável. Além disso, as soluções sólidas ficam cada vez mais estáveis com o aumento da temperatura do sistema.

Sumarizando esse raciocínio lógico em uma frase, tem-se que: quanto menor o coeficiente de atividade do elemento solúvel na matriz em questão, mais estável é a solução sólida formada. Quanto mais estável for essa solução sólida, menor a reatividade do pó com a atmosfera ou com outro elemento sólido da mistura. De maneira quantitativa, tem-se então que cada elemento X da solução sólida contribui para a variação de energia livre molar, em função da temperatura, de acordo com a equação:

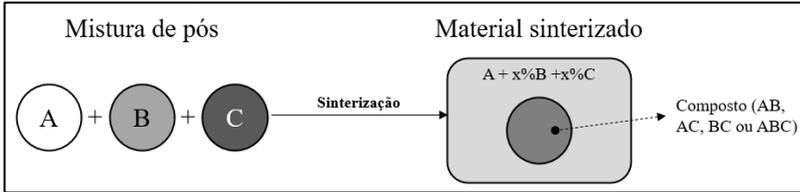
$$\Delta G(T)_X = RT \ln a_X \quad \text{Eq. (2)}$$

3.1.2 Formação ou precipitação de novas fases

Partindo do mesmo sistema misturando os pós elementares dos

elementos de liga B e C com o pó da matriz A, há também a chance de se formarem compostos ou fases intermetálicas de maneira conjunta com uma formação parcial de solução sólida. Tem-se então que os compostos AB, AC, BC ou ABC podem se formar durante a sinterização, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Representação esquemática de uma mistura de póis elementares resultando em um novo composto disperso na matriz sendo formado durante a sinterização.



Fonte: Autoria própria

Suponha-se que, a fim de simplificação, 1 mol do elemento B reaja com 1 mol do elemento C para formar 1 mol do composto BC. A variação da energia livre de Gibbs nesse caso em função da temperatura é:

$$\Delta G^0(T)_{BC} = C_1 + C_2 T \log T + C_3 T \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde C_1 , C_2 e C_3 são constantes disponíveis na literatura. Supondo ainda que B e C são solúveis na matriz A e ignorando outras parcelas de ΔG^0 envolvidas no processo, como a relacionada a energia de interface entre as fases, a formação do composto ocorre se:

$$|\Delta G^0(T)_{BC}| \geq |\Delta G(T)_A + \Delta G(T)_B + \Delta G(T)_C| \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde $\Delta G(T)_A$ é a contribuição do elemento A na variação de energia livre da solução sólida formada com B e C (Equação 2), e assim sucessivamente para as outras parcelas correspondentes a as contribuições de B e C. Essa equação nos diz que, para ser formada, a nova fase tem que ser mais estável que as soluções sólidas daqueles elementos. Portanto depende tanto da energia de Gibbs associada a formação da fase BC quanto do coeficiente de atividade dos elementos de liga B e C na matriz A.

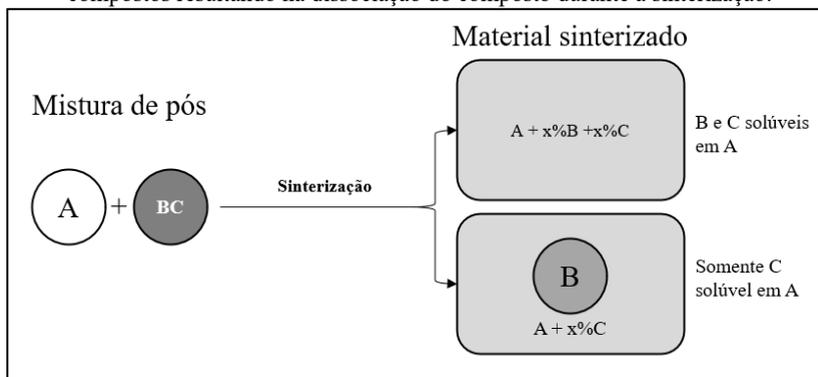
3.1.3 Dissociação de compostos

Assumamos que partículas do composto BC sejam adicionadas à mistura de pós no início do processo juntamente com partículas do elemento A. De acordo com a Equação 4, enquanto a energia livre de formação da fase BC for menor que a associada à formação de solução sólida, o composto é estável na matriz A. No entanto, se $|\Delta G^0(T)_{BC}|$ for um valor em módulo menor que a soma das parcelas da Energia Livre Molar de formação da solução sólida, o composto não é mais estável naquele sistema e ele se dissocia e os elementos B e C, se ambos forem solúveis em A, se difundirão pela matriz.

Na prática, se os elementos B ou C forem solúveis na matriz A, mesmo que o composto seja muito estável, uma dissociação parcial tende a ocorrer durante a sinterização, formando uma solução sólida de baixa concentração. Assim o valor de atividade (diretamente proporcional à fração molar) é pequeno o suficiente para equilibrar a redução de energia livre relacionada a dissociação. Assim, o composto pode se dissociar parcialmente ou por completo a depender da temperatura e do percentual adicionado à mistura.

Além disso, a dissociação poderá ocorrer mesmo se apenas um dos elementos que formam o composto for solúvel na matriz. Nesse caso, o elemento que não se dissolve pode formar uma nova fase. Ambos os casos são ilustrados na Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática de uma mistura de pós elementares e de compostos resultando na dissociação do composto durante a sinterização.



Fonte: Autoria própria

Se assumirmos que o elemento B não é solúvel na matriz A, ao partir da mesma mistura de partículas do composto BC com partículas do elemento A, a dissociação de BC ocorrerá se:

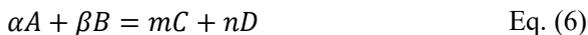
$$|\Delta G^0(T)_{BC}| \leq |\Delta G^0(T)_B + RT \ln a_A + RT \ln a_C| \quad \text{Eq. (5)}$$

A Equação 5 combina as Equações 2 e 4 para mostrar que a dissociação de BC ocorre se a energia livre molar associada ao composto for menor que a soma da energia de Gibbs molar associada à formação da fase composta por B e a energia livre molar associada à solução sólida do elemento C em A. Sendo que aqui, novamente, desconsidera-se outras parcelas de energia livre como a energia livre de superfície e da interface entre as fases. Outra simplificação possível dessa equação de equilíbrio é no caso da concentração do elemento C (soluto) na matriz A (solvente) for muito pequena. Nesse caso o termo $RT \ln a_C$ é muito maior que $RT \ln a_A$, e assim esse último pode ser negligenciado na Equação 5.

3.1.4 Reações entre o sólido e a atmosfera de sinterização

Independentemente da mistura de pós em questão, o corpo a verde está sempre sujeito a reações com a fase gasosa que o cerca, isto é, interações com a atmosfera do forno de sinterização. De maneira análoga à abordagem termodinâmica utilizada para explicar as reações entre fases sólidas, a reação do compactado (peça em sinterização) com a atmosfera de sinterização tem como força motriz o gradiente de potencial químico entre o gás e as fases sólidas. No caso da tecnologia do pó, a elevada superfície específica livre do compactado a verde faz com que as interações com a atmosfera sejam ainda mais importantes do que em outros processos térmicos envolvendo corpos densos.

Controlar reações indesejadas com a atmosfera, ou promover reações desejadas, significa entender as condições de equilíbrio entre sólido e gás. Isto é, encontrar as condições de equilíbrio entre formação e dissociação de compostos em reações com atmosfera (óxidos, nitretos, carbetos, etc.); ou equilíbrio entre formação de soluções sólidas e perda do soluto para atmosfera (carbonetação/descarbonetação, nitreção/perda de nitrogênio, etc.). Para calcular essa condição de equilíbrio, partimos primeiro da seguinte reação genérica:



Onde α é o número de mols do reagente A, β é o número de mols do reagente B, m é o número de mols do produto C e n é o número de mols do produto D. Além disso, consideremos uma constante de equilíbrio K para essa reação onde:

$$K = \frac{(a_C)^m + (a_D)^n}{(a_A)^\alpha + (a_B)^\beta} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde a representa a atividade de cada reagente e produto. No caso de algum componente dessa reação ser gasoso, a atividade é substituída pela sua pressão parcial no sistema. É importante lembrar também que a atividade de um elemento ou composto puro é sempre igual a 1, enquanto a atividade de um elemento em solução (sólida ou líquida) é sempre inferior a 1. Isso implica que para muitas situações a Equação 7 pode ser simplificada e reduzida a uma razão entre pressões parciais dos gases produtos sobre a dos gases reagentes.

A partir dessas definições pode-se então abordar a condição de equilíbrio em termos da variação da energia livre. A equação geral do equilíbrio em função da temperatura é:

$$\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + RT \ln K \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde K é a constante de equilíbrio definida na Equação 7 e $\Delta G^0(T)$ é a variação da energia livre de formação dos produtos menos a dos reagentes na temperatura T . Falar que o sistema está em equilíbrio é assumir que $\Delta G(T) = 0$, então, consequentemente, $\Delta G^0(T) + RT \ln K = 0$. Dessa forma pode-se combinar as equações 7 e 8, resultando em:

$$K = \exp[-\Delta G^0(T) + RT] \quad \text{Eq. (9)}$$

Por fim, a Equação 9 nos permite calcular a constante de equilíbrio para a reação alvo, de maneira que se a pressão parcial das fases gasosas for deslocada para valores superiores ou inferiores haverá promoção da formação do produto ou reagente em data temperatura T . Por isso que, na

prática, a atmosfera de sinterização é geralmente controlada por parâmetros como pressão parcial de um gás (O_2 , N_2 , etc.) e por razão de pressão parcial de fases gasosas ($\frac{H_2}{H_2O}$, $\frac{CO}{CO_2}$, $\frac{(NH_3)^2}{(H_2)^3}$, etc.). Por exemplo, para determinado nitreto permanecer estável na temperatura T é necessária uma pressão parcial de N_2 igual a X atm.

Outra característica importante dos materiais submetidos ao tratamento térmico de sinterização, ou qualquer outro tratamento térmico, é sua pressão de vapor. A pressão de vapor (P_{vapor}) de um elemento pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\log P_{vapor} = \frac{-A}{T} + B + C \log T + 0,001DT \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde A, B, C e D são constantes obtidas empiricamente e descritas na literatura termodinâmica, enquanto T é a temperatura, em graus Kelvin. Elementos com elevada pressão de vapor dentre os elementos normalmente presentes na fabricação de ligas metálicas (como cobre, manganês, magnésio e cálcio) tem muitos átomos em equilíbrio na forma gasosa a determinada temperatura. Isso significa que se esses elementos estiverem presentes no material sinterizado pode-se perder massa pois os átomos sublimarão e se depositarão em regiões frias do forno. Analogamente, há o risco contrário de átomos de componentes do forno (como as resistências) sublimarem e se depositarem no corpo que está sendo sinterizado. Em suma, o sólido é um sistema aberto que pode ganhar massa da atmosfera ou perder massa para atmosfera, alterando sua composição final.

3.2 Evolução microestrutural e reações esperadas para os sistemas estudados durante a sinterização

Os fenômenos descritos de maneira simplificada na seção anterior servem de base para compreender a evolução microestrutural dos sistemas estudados neste trabalho. Na prática, estes e outros fenômenos acontecem de maneira simultânea e concorrente, onde as fases mais estáveis se formarão de acordo com condições de equilíbrio locais. Sistemas multicomponentes, heterogeneidades, questões cinéticas e presença de contaminantes tornam a realidade consideravelmente mais complexa que as simplificações assumidas no equacionamento mostrado.

Portanto, além de revisar os aspectos termodinâmicos básicos é necessário rever o conhecimento empírico acumulado da dissociação de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização.

3.2.1 Sistema Fe-SiC

A evolução microestrutural do sistema Fe-SiC a fim de gerar um compósito com um design microestrutural planejado que se formaria *in situ* foi primeiramente estudada a fundo na tese de Binder (2009), e pela primeira vez publicada na forma de uma patente por Binder et al. (2008), visando produzir aços autolubrificantes com nódulos de grafita geradas *in situ* durante a sinterização. A premissa deste trabalho era gerar a fase grafita como um CDC (*carbide-derived-carbon*) com sua gênese associada à dissociação de um carбето de baixa estabilidade na matriz ferrosa, para contornar problemas relacionados à adição do lubrificante sólido diretamente à mistura de pós.

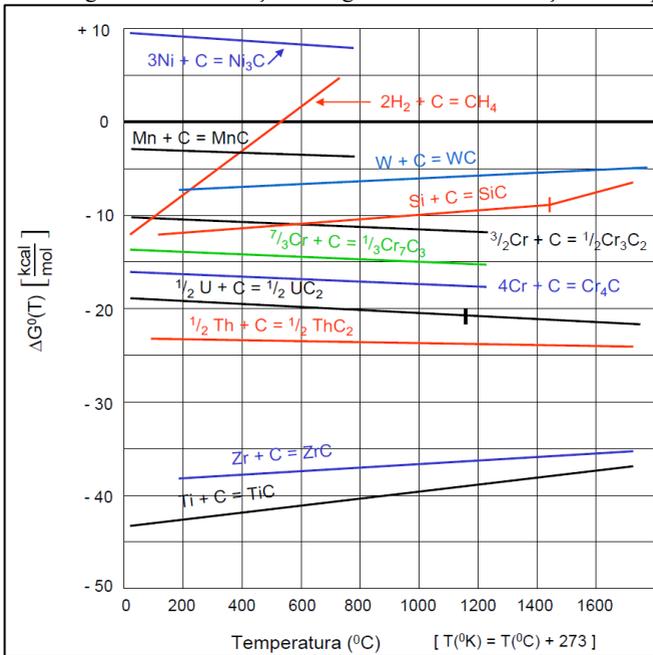
Na hora de escolher qual carбето seria o melhor precursor do grafite formado *in situ* a primeira característica a ser observada é sua baixa estabilidade termodinâmica, isto é, reduzido valor do módulo de energia livre de formação na temperatura de sinterização. A Figura 4 mostra a energia de formação de alguns carbetos selecionados.

Nesse diagrama fica claro que o SiC está entre os carbetos menos estáveis com uma energia livre de formação a 1200°C de aproximadamente apenas -9 kcal/mol de carbono consumido. Porém, fica claro que o SiC foi escolhido a despeito de outros carbetos com energia livre de formação ainda menor. Isso ocorreu porque há na verdade dois outros motivos para sua escolha.

Primeiramente, conforme descrito na seção 3.1.3, ao menos um dos elementos formadores do composto tem que ser solúvel na matriz (KLEIN et al., 2015). Nesse caso tanto carbono quanto silício são solúveis, sendo que se deseja que o carbono resultante da dissociação não se dissolva todo na matriz e venha a formar nódulos de grafite dispersos no volume do componente (peça). Para isso acontecer, o elemento combinado com o carbono (no caso o Si) teria que se difundir na matriz ferrosa antes que o carbono se difundisse por completo, e de alguma maneira formar uma barreira difusiva para que parte do carbono pelo menos pudesse gerar nódulos de grafite. E é justamente esse o segundo motivo por trás da escolha do SiC, pois além de ser solúvel no ferro, o silício é um elemento alfacênico (isto é, ele estabiliza a fase alfa quando

se difunde para a matriz ferrosa). Uma vez que o carbono tem uma solubilidade muito limitada no ferro alfa (menor que 0,022% em massa a 727 °C), esta age como barreira difusiva que faz com que se formem os nódulos de grafite, conforme previsto no diagrama de equilíbrio pseudobinário para o sistema SiC-Fe exibido na Figura 5.

Figura 4: Energia livre de formação de alguns carbetos em função da temperatura.



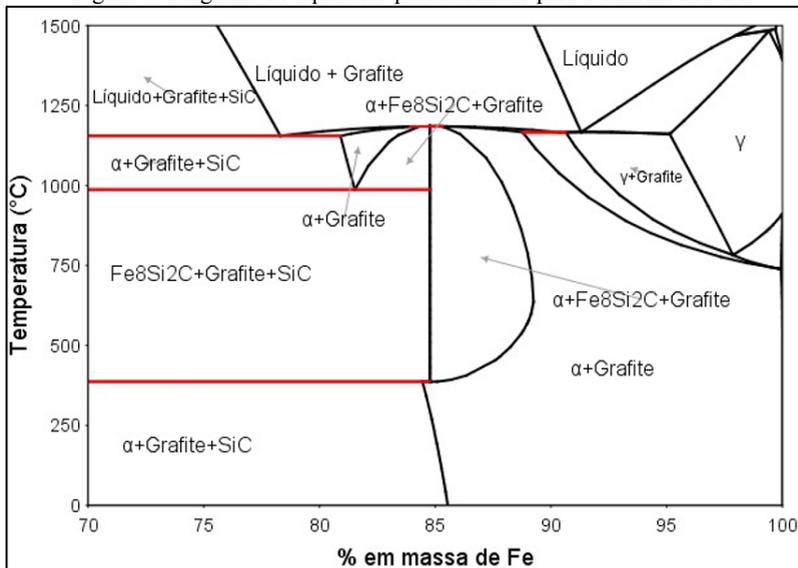
Fonte: adaptado de (KUBASCHEWSKI; EVANS; ALCOC, 1967)

Nesse diagrama fica claro que o SiC está entre os carbetos menos estáveis com uma energia livre de formação a 1200°C de aproximadamente apenas -9 kcal/mol. No entanto, fica claro que o SiC foi escolhido a despeito de outros carbetos com energia livre de formação ainda menor. Isso ocorre porque há, na verdade, dois outros motivos para sua escolha.

Primeiramente, conforme descrito na seção 3.1.3, ao menos um dos elementos formadores do composto tem que ser solúvel na matriz (KLEIN et al., 2015). Nesse caso tanto o carbono quanto o silício são solúveis, sendo que se deseja que o carbono não se dissolva totalmente na matriz e forme nódulos de grafite. Para isso acontecer o elemento

combinado com o carbono teria que se difundir na matriz ferrosa antes que o carbono se difundisse por completo, e de alguma maneira formar uma barreira difusiva para que o resto de carbono pudesse gerar nódulos de grafite. É justamente esse o segundo motivo por trás da escolha do SiC, pois além de ser solúvel no ferro, o silício é um elemento alfacênico. Uma vez que o carbono tem uma solubilidade muito limitada no ferro alfa (menor que 0,022% em massa a 727 °C), esta age como barreira difusiva que faz com que se formem os nódulos de grafite, conforme previsto no diagrama de equilíbrio pseudobinário para o sistema SiC-Fe exibido na Figura 5.

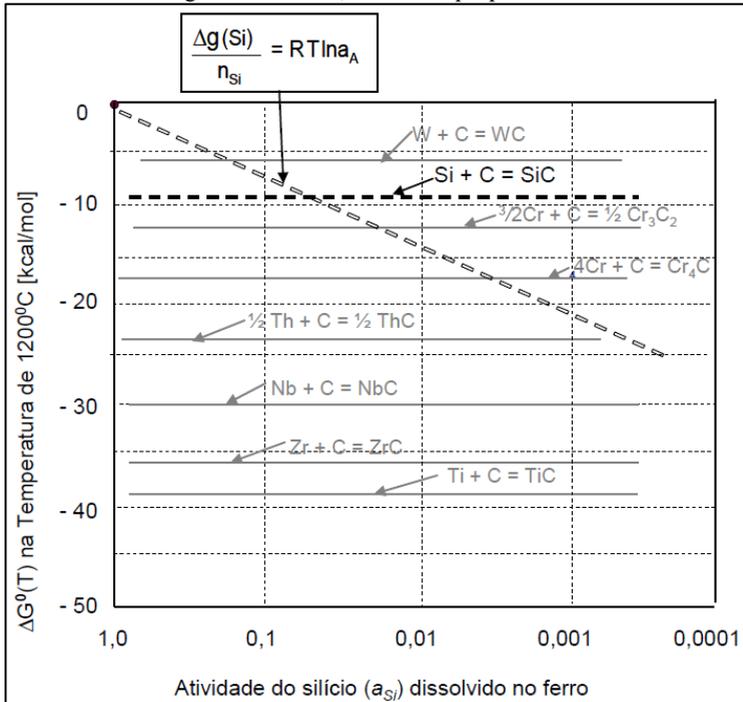
Figura 5: Diagrama de equilíbrio pseudobinário para o sistema SiC-Fe.



Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Por fim, é necessário destacar que o SiC também foi selecionado pela elevada estabilidade do silício em solução sólida no ferro. Conforme destacado na Equação 4, quanto mais estável for a solução sólida mais facilmente ela se formará em detrimento do composto precursor. A energia livre de formação da solução sólida pela dissolução de 1 mol de Si no Fe varia em função da atividade do Si na matriz ferrosa de acordo com a curva apresentada na Figura 6, nesse caso calculado para a temperatura de 1200 °C. Nesse mesmo diagrama se apresenta a energia livre de formação de alguns carbetos nessa temperatura.

Figura 6: Energia livre por mol de soluto em função da sua atividade na solução sólida na temperatura de 1200 °C em comparação com a energia livre de formação de alguns carbonetos, com destaque para o SiC.



Fonte: (adaptado de KUBASCHEWSKI; EVANS; ALCOC, 1967).

Neste diagrama o eixo x está em escala logarítmica, de maneira que o Δg (solução sólida) do Si na matriz ferrosa em função da atividade aparece como uma função linear. Como discutido, enquanto a energia livre de formação da solução sólida do Si for maior em módulo (mais negativa) que a energia livre de formação de SiC, ele se dissociará. Nesse caso, a 1200°C, desprezando a influência do carbono, essa maior estabilidade da solução ocorre para valores de atividade do silício menores que aproximadamente 0,046. Ou seja, nessa temperatura o SiC se dissocia para formar solução sólida de silício no ferro até que a atividade do Si na solução atinja esse valor.

Uma vez selecionado o SiC, por todos esses fatores, coube escolher quais as características dos pós seriam ideais para gerar a microestrutura

desejada. Depois de alguns testes com diferentes pós comerciais Binder (2009) identificou que tamanhos de partícula tipicamente utilizados para processo de moldagem de pós por injeção (com diâmetro médio na ordem de 10 μm) eram os mais indicados. Isso se explica por conta de que quanto menor o tamanho de partícula mais interface há para ocorrer a interdifusão e menor a distância que os átomos têm que percorrer. Também há o fato de que menores partículas de SiC facilitam a dissociação por reduzir a sua estabilidade termodinâmica (ARAYA et al., 2020). Além disso, para que a distribuição seja homogênea, ambos os pós têm que ter tamanho similar para evitar que as menores partículas de distribuam nos espaços vazios entre as partículas maiores e formem uma fase contínua, tal qual resumido no livro Thummler e Oberacker (1993).

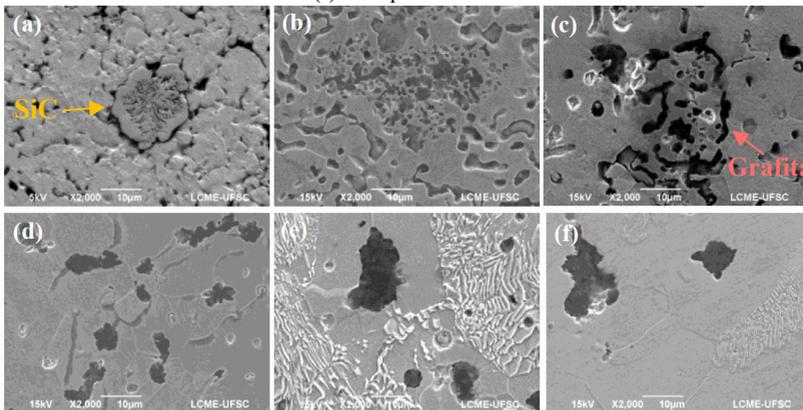
Com os pós corretos selecionados foi possível então estudar a evolução microestrutural do sistema Fe-SiC durante diferentes ciclos térmicos.

Durante o primeiro estudo do sistema, Binder et al. (2008) identificaram que nos primeiros instantes do processo de dissociação do SiC, enquanto a concentração de Si não atingiu o valor necessário para estabilizar a fase α ao redor da partícula de SiC em dissociação, o carbono resultante da dissociação também entra em solução sólida e se difunde para o interior da matriz. Logo que a matriz ferrosa ao redor da partícula de SiC em dissociação se transformou na fase α -Fe, o processo de solubilização do carbono é reduzido. Assim, o carbono, liberado em consequência da dissociação do carboneto, forma nódulos de grafite, os quais se encontram envoltos por uma região de fase α -Fe, embora o restante da matriz possa continuar apresentando a fase γ -Fe na temperatura de sinterização. Ao fim da reação, a depender do percentual adicionado, praticamente todo o silício é dissolvido, restando apenas os nódulos de grafite. Esse mecanismo de formação de nódulos de CDC em uma matriz ferrosa permite a dissociação completa de partículas de SiC com 10 μm de diâmetro em 1 hora de reação, em temperaturas entre 1000 e 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Para analisar com maior detalhamento a evolução microestrutural da dissociação do SiC e formação dos nódulos de grafita, Consoni (2014) estudou os estágios intermediários entre 950 e 1200 $^{\circ}\text{C}$ com intervalos de 50 $^{\circ}\text{C}$, sempre com uma hora de patamar isotérmico. Nesse caso a autora escolheu estudar o sistema Fe + 3% wt. SiC + 0,6 C, obtido via moldagem de pós de por injeção, devido a resultados prévios de desempenho tribológico e mecânico, que a levaram a estudar uma matriz ferrosa já

contendo carbono, ao invés de ferro puro. O efeito da adição do carbono e outros elementos de liga na dissociação do SiC, assim como o efeito percentual adicionado deste carvão, é discutido separadamente. No entanto, esse sistema foi aqui escolhido apenas por ser o mais próximo de Fe-SiC a ter sua evolução microestrutural estudada com grande detalhamento. A micrografia de cada estágio intermediário da dissociação da partícula de SiC, obtida em microscópio eletrônico de varredura, é mostrada na Figura 7.

Figura 7: Imagem obtida por MEV, de amostras de Fe + 3%wt. SiC + 0,6 %wt. C, sinterizadas a 950 °C (a); 1000 °C (b); 1050 °C (c); 1100 °C (d); 1150 °C (e); 1200 °C (f). Ataque: nital 4%.



Fonte: (CONSONI, 2014)

De maneira geral pode-se perceber que a partícula de SiC já está em estado avançado de dissociação na menor temperatura analisada. Entre 950 e 1050 °C há a formação de múltiplos núcleos de fase preta na região antes ocupada pela partícula de SiC (núcleos de grafite) e que a partir de 1150 °C um único nódulo de grafite já é visível. De maneira mais detalhada, pode-se descrever as conclusões de Consoni (2014) sobre cada estágio avaliado:

- **950 °C:** A região antes ocupada pela partícula de SiC já não contém mais a fase SiC, mas sim duas fases distintas: pequenas regiões escuras de formato lamelar identificadas como grafite; e uma fase clara que contém um percentual de ferro entre 94%wt. (borda) e ~70%wt. (centro da partícula). Isto mostra que o ferro se difunde para dentro da partícula de SiC assim como o Si se

difunde para a matriz ferrosa.

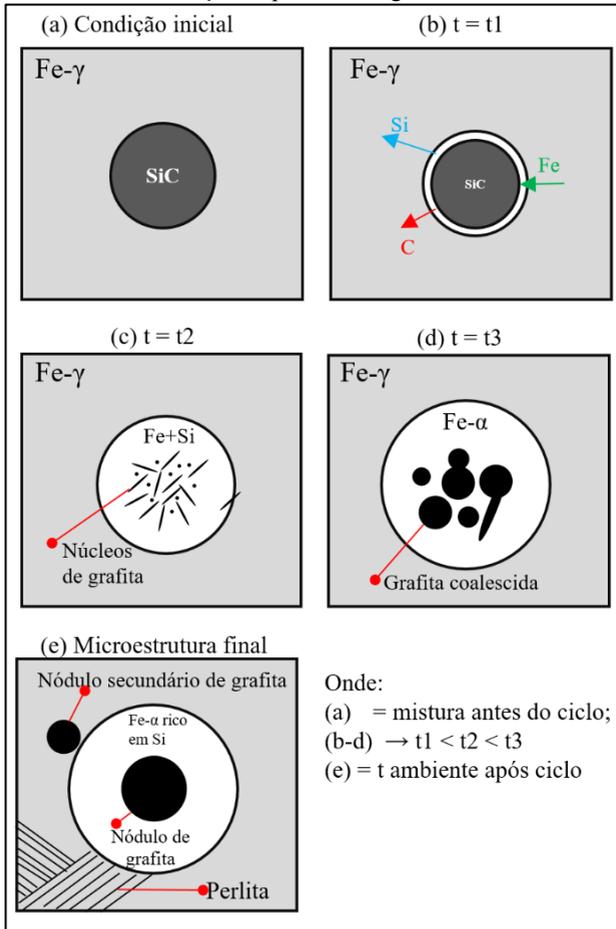
- **1000 °C**: Ainda não há completa homogeneização do Si na matriz ferrosa e assim a região antes ocupada pela partícula de SiC ainda é muito rica em Si. Os múltiplos núcleos de grafite coalescem e assumem formato mais arredondado.
- **1050 °C**: Os nódulos de grafite coalescem ainda mais e se combinam num formato similar ao identificado em ferros fundidos vermiculares. O silício já se encontra distribuído de maneira quase homogênea no material, com apenas algumas poucas regiões mais ricas em Si. Assim, a região anteriormente ocupada pela partícula de SiC é agora formada por ferrita, grafita e poros.
- **1100 °C**: Os nódulos já se encontram em uma fase avançada da formação, com um menor número de nódulos maiores e quantidade de poros é consideravelmente menor. A não ser pela presença da grafita, não é mais possível distinguir a região antes ocupada pelo SiC do resto da matriz ferrosa. Adicionando-se isso ao fato de que o teor de Si é homogêneo em todo material é possível afirmar que esse estágio caracteriza a completa dissociação do SiC.
- **1150 °C e 1200 °C**: Uma vez que o SiC já está totalmente dissociado após 60 minutos a 1100°C, temperaturas superiores servem para ajustar outros aspectos da microestrutura. Além de, naturalmente, resultar em maiores densidades, o aumento da temperatura de sinterização resulta no coalescimento e arredondamento do nódulo de grafite.

Neves et al. (2020) mostrou de maneira mais detalhada, com ajuda de simulação de processos difusivos, que o teor de carbono que se difunde inicialmente para a matriz, “à frente” do anel de ferrita estabilizada por silício pode formar uma matriz perlítica ou nódulos secundários de grafite precipitados a partir do Fe- γ . O resumo de todas essas etapas da dissociação de SiC e formação dos nódulos de grafita observadas experimentalmente estão representadas de maneira esquemática na Figura 8.

Em todos esses resultados experimentais mostrados na Figura 7 utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Dessa forma, para os casos de 1150 e 1200 °C, ao se atingir maiores temperaturas de

sinterização de maneira mais rápida, cinética de transporte de massa é favorecida, intensificando a estabilização da fase α pelo silício e, conseqüentemente, gerando o anel ferrítico no entorno do nódulo de grafite. Isto é, o Si estabiliza o anel ferrítico com menor tempo de ciclo (CONSONI, 2014).

Figura 8: Representação esquemática da evolução microestrutural da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização.

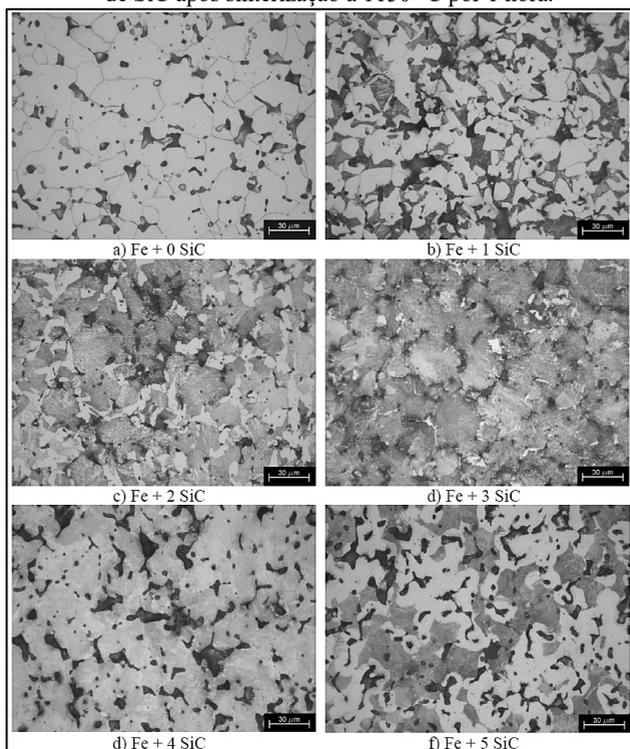


Fonte: adaptado dos esquemas mostrados em Binder et al. (2008) com novos detalhes baseados em Consoni (2014) e Neves et al. (2020).

No que diz respeito à influência do teor de SiC, Binder (2009)

comparou a microestrutura final do compósito contendo entre 1 e 5 %wt. de SiC, após sinterização por 1 hora a 1150 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na Figura 9 (a) a microestrutura é 100% ferrítica para o ferro puro e à medida que se adiciona maiores teores de SiC o percentual de fase perlítica aumenta, até que para 5 %wt. de SiC forma-se nitidamente os anéis de ferrita enriquecida com Si em meio a uma matriz perlítica. O crescente percentual de fase perlítica é prova da difusão de carbono para a matriz a partir da dissociação do SiC, sendo que para 3 %wt. de SiC o teor total de carbono é de aproximadamente 0,9 %wt., o que segundo o diagrama de fases Fe-Fe₃C prevê de fato um material 100% perlítico. A Figura 9 mostra as micrografias obtidas em microscópio óptico para os diferentes teores de SiC e uma amostra de ferro puro para fins de comparação.

Figura 9: Microestrutura observada em microscópio óptico de ligas Fe + 0 a 5 %wt. de SiC após sinterização a 1150 °C por 1 hora.



Fonte: adaptado de (BINDER, 2009)

A difusão do carbono em matriz ferrosa ocorre de maneira mais rápida que a do silício, uma vez que seu coeficiente de difusão no ferro γ é maior do que o coeficiente de difusão do Si no ferro γ (Tabela 1). Assim somente para o teor de 5 %wt. de SiC o teor de silício é o suficiente para estabilizar a fase alfa ao redor do nódulo (Figura 5), lembrando que a solubilidade de Si em Fe α é de aproximadamente 18 %wt. enquanto a do carbono é inferior a 0,02% em massa. Isto, somado ao fato de a matriz já estar saturada de carbono para essa composição, justifica a retenção de carbono e formação do nódulo de grafite apenas para este maior teor de 5 %wt. de SiC (BINDER et al., 2016; BINDER, 2009).

Tabela 1: Valores de coeficiente de difusão do C e Si no ferro gama a 1150 °C.

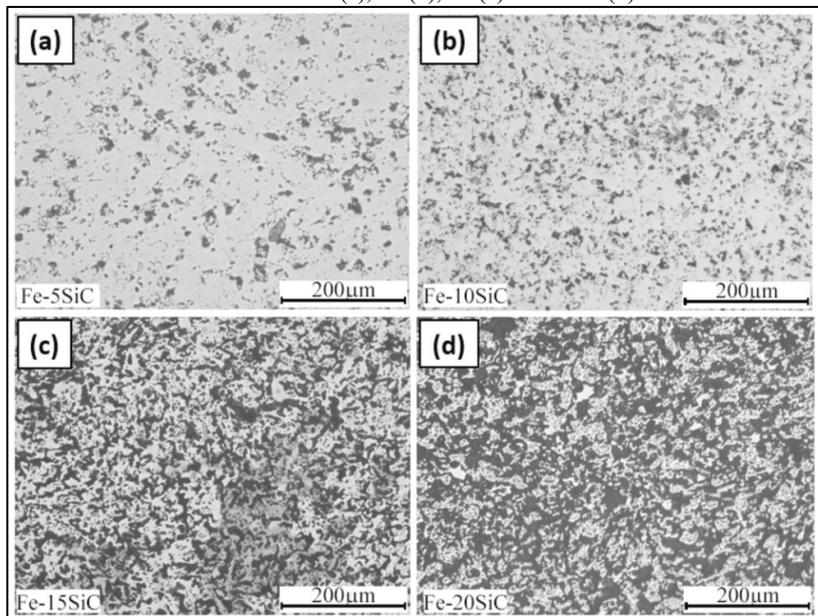
Sistema	Coeficiente de difusão (m ² /s)
Si→Fe γ	1,80 x 10 ⁻¹³
C→Fe γ	8,44 x 10 ⁻¹¹

Fonte: (GALE; TOTEMEIER, 2003)

Neves et al (2020) usaram o modelo de Miedema, uma abordagem semiempírica que prevê a entalpia de formação de compostos intermetálicos, soluções sólidas e fases amorfas, para prever o máximo de SiC que poderia se decompor em Ferro. Ao levar em consideração a formação de grafite, calculou-se que o máximo teor de SiC que pode se dissolver em ferro é igual a 24,9 %wt. Maiores teores de SiC, no entanto, também podem levar a formação de silicetos de ferro Fe₅Si₃ e Fe₃Si, além da solução sólida de Si em Fe e a grafita. Na prática, essas fases intermetálicas não foram identificadas, mas sim apenas Fe- α rico em Si e grafita. Isto se explica, pois, estes compostos podem ser formados apenas em composições muito específicas, sendo uma fase transiente presente apenas em algumas etapas do ciclo térmico, fora das condições de equilíbrio. A microestrutura resultante de misturas Fe-SiC após 1 hora a 1100°C para teores de SiC iguais a 5, 10, 15 e 20 %wt é apresentada na Figura 10.

Figura 10: Microestrutura resultante após tratamento de 1 hora a 1100 °C para

misturas de Fe com 5 (a), 10 (b), 15 (c) e 20 %wt (d) de SiC.



Fonte: (NEVES et al., 2020)

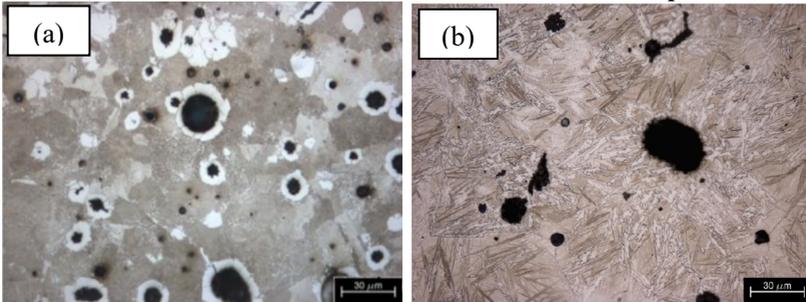
A adição de diferentes elementos de liga na matriz muda a microestrutura final e a dinâmica de dissociação do composto. Ainda na patente original de Binder et al. (2008) e na tese de Binder (2009), por ter como objetivo, o desenvolvimento de um aço com elevado desempenho mecânico e tribológico, testou-se 3 elementos: carbono, níquel e molibdênio. O objetivo da adição destes foi aumentar a resistência mecânica intrínseca da matriz, e se aproximar mais de aços comerciais e não apenas ferro puro. A influência de cada um nos mecanismos de dissociação e na microestrutura final são abordados nos parágrafos subsequentes.

Ao substituir o pó de ferro puro por um pó de ferro já contendo 0,6%wt. C, parte-se de uma microestrutura predominantemente perlítica mesmo sem a adição de SiC, após sinterização a 1150 °C por 1 hora. A partir desse ponto a adição de SiC até 2 %wt. aumenta a o percentual de fase perlítica e a partir de 3 %wt. começa a ficar visível a região de Fe α enriquecido com Si que cerca os nódulos de grafite. Ou seja, enquanto na matriz de Fe puro a formação de nódulos de grafita ocorreu para o teor de

5% de SiC, para a matriz de Fe+0,6C os nódulos cercados de anel ferrítico ocorre a partir de 3 %.

Outras duas composições testadas por Binder (2009) foram Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo, todos percentuais em massa e adicionando pós elementares de Ni e Mo na mistura (*diffusion alloying*). A Figura 11 mostra micrografias obtidas em microscópio óptico para as ligas contendo Ni e Mo, exemplificando as micrografias finais.

Figura 11: Microestrutura das ligas: (a) Fe+0,6C+4Ni+3SiC e (b) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC; ambas sinterizadas a 1200°C por 60 min.



Fonte: adaptado de (BINDER, 2009)

Identificou-se que a adição do Ni fez com que os nódulos de grafite crescessem cerca 1,5 vezes em relação aos nódulos gerados nos materiais sem esse elemento de liga. Isso foi atribuído ao fato deste elemento ser estabilizador da fase γ que, por estar presente na matriz, dificulta a difusão do Si “para longe” da partícula de SiC, ou facilita manter elevada concentração de Si ao redor da partícula de SiC. Por sua vez, isso implica na formação mais pronunciada de um anel ferrítico ainda mais rico em silício ao redor da partícula, criando um bloqueio mais eficiente para a difusão do carbono, que não difundindo para a matriz fica retido para formar um maior nódulo de grafita. A análise de mais 1% de Mo nessa mesma liga já contendo níquel proporcionou a formação de martensita na matriz, devido ao fato de o Mo aumentar muito a temperabilidade do aço. Porém, o nódulo de grafite não sofreu mudança, ficando similar ao encontrado na liga com apenas Ni, sendo que a diferença foi para alguns nódulos o anel ferrítico rico em Si foi substituído por uma região martensítica.

Em suma, afirma-se que a composição química da matriz interfere na cinética de dissociação, pois influencia na solubilidade e no coeficiente

de difusão dos elementos resultantes da dissociação na matriz. Assim, o teor de Si necessário para a estabilização da fase α e o tempo necessário para que isto ocorra também é alterado. Isto se manifesta na quantidade de grafita retida nos nódulos, pois influencia a quantidade de carbono absorvida pela matriz antes da formação da fase α ao redor das partículas de SiC em dissociação.

Outro aspecto importante na produção dos compósitos sinterizados a partir da mistura de Fe-SiC, a influência do tratamento térmico, foi analisada por Rivera et al. (2018). Neste trabalho os autores selecionaram a liga Fe+0,45C+4Ni+1Mo com adição de 2 e 3 %wt. de SiC para submeter aos tratamentos de têmpera, austêmpera e martêmpera. Primeiramente foi verificado que a morfologia dos nódulos de grafita não foram alterados. Isto confirmou que, uma vez respeitada as condições do tratamento térmico que leva à sua gênese no patamar isotérmico de sinterização, os nódulos são estáveis independente de tratamentos térmicos subsequentes em temperaturas inferiores à de transformação de fase de Fe α para γ . Isto é, após a dissociação tem-se a liberdade nesse sistema de ajustar outros parâmetros microestruturais aplicando tratamentos térmicos mais complexos.

Além disso, ficou claro que a dissolução de Si na matriz a partir da dissociação do SiC modifica a microestrutura não apenas em termos de geração de regiões de ferrita estabilizada ao redor de nódulos de grafita, mas alterando a microestrutura das outras fases após tratamentos térmicos. Entre seus principais efeitos pode-se destacar a formação de carbetos, preferencialmente em contornos de grão, por conta da segregação do carbono a partir da fase de ferrita estabilizada (RIVERA, 2016; RIVERA et al., 2018).

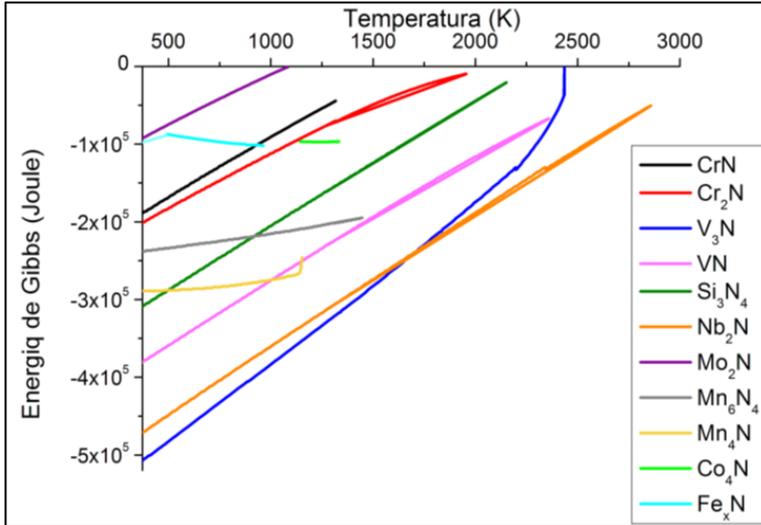
3.2.2 Sistema Fe-CrN

Os nitretos de cromo CrN (cúbico) e Cr₂N (hexagonal) estão entre os nitretos de menor estabilidade, sendo que o CrN é o menos estável dos dois, conforme mostrado no diagrama de Ellingham exibido na Figura 12.

O sistema Fe-Cr-N foi explorado em grande detalhe por Siemel, Thümmler e Zapf em 1974 como parte de um estudo que visava inserir os elementos metálicos muito suscetíveis a oxidação em ligas sinterizadas sem que houvesse formação de óxidos estáveis durante a sinterização. Ou seja, propuseram uma rota de dissociação *in situ* de compostos que serviam de portadores de liga, e para isso testaram diferentes silicetos,

sulfetos, fosfetos e nitretos pouco estáveis, com pequenos módulos de energia livre de formação. Após experimentos preliminares o composto Cr_2N foi selecionado, juntamente com outro nitreto e siliceto.

Figura 12: Diagrama de Ellingham de alguns nitretos selecionados.



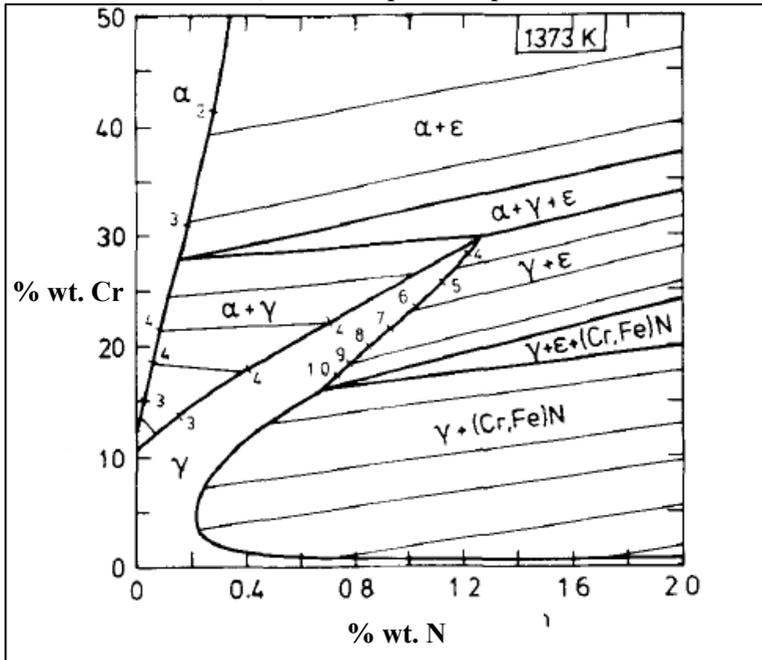
Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

O pó de Cr_2N utilizado tinha tamanho de partícula de aproximadamente $44 \mu\text{m}$ (325 Mesh) e foi adicionado em uma quantidade tal que a liga final possuísse 3, 6 e 14 %wt. de Cromo. A sinterização foi realizada em patamares de 2 horas em 1000, 1100, 1200 e 1300 °C, com atmosfera estanque composta de H_2 ou NH_3 , e com uso de material de sacrifício para reduzir oxidação. Ficou claro que a dureza e resistência à tração eram superiores nas amostras sinterizadas com atmosfera de NH_3 por conta de menor perda de N_2 para a atmosfera se comparado com a atmosfera de H_2 . Essa retenção de nitrogênio, por sua vez, promoveu a precipitação de finas lamelas de Cr_2N ao longo da matriz. Além disso, como a perda de nitrogênio do sólido para a atmosfera é dependente do tempo, patamares mais longos de sinterização resultaram em maiores perdas desse elemento, especialmente ao se utilizar a atmosfera de H_2 (SIENEL; THÜMMLER; ZAPF, 1974).

Porém esse primeiro estudo não aborda a evolução microestrutural e detalhes da dinâmica de dissociação do Cr_2N na matriz ferrosa. O sistema Fe-Cr-N foi explorado com maior detalhes apenas 13 anos depois por

Hertzman e Jarl (1987), onde os aspectos termodinâmicos e equilíbrio das fases formadas foram estudados, motivados pela importância da presença de nitrogênio em aços inoxidáveis. Este estudo investigou ligas Fe-Cr contendo de 3,1 a 30,5 %wt. de cromo, formando corpos de prova fundidos com 0,6 mm de espessura e expondo-os a atmosfera nitretante primeiramente por 24 horas a 915 °C. Depois de remover uma fina camada oxidada por lixamento os corpos de prova foram mantidos por 400 horas a 1000 °C em uma atmosfera composta 80% N₂ e 20% H₂. As amostras por fim foram caracterizadas microestrutural e quimicamente para, em conjunto com outros dados termodinâmicos previamente mensurados, construir diagramas de fases em função do teor de Cr e de N a diferentes temperaturas. A Figura 13 representa um desses diagramas de fases calculado para a temperatura de 1100 °C.

Figura 13: Diagrama de fases em termos de percentual de Cr e N adicionado ao Fe, calculado para temperatura de 1100°C.



Fonte: adaptado de (HERTZMAN; JARL, 1987)

Neste diagrama, onde a fase ϵ é nitreto Cr₂N, fica evidente o efeito alfa-gênico do cromo e gama-gênico do nitrogênio. A formação de nitreto misto de Fe e Cr é prevista para teores de N superiores a 0,2 %wt.

enquanto Cr_2N só é estável para percentuais relativamente elevados de Cr e N. Esses fatos corroboram o estudo anterior de Thümmeler e Zapf (1974), que para teores reduzidos de N os nitretos não se formam, mas sim apenas as fases Fe α e γ com N e Cr em solução sólida. Fica claro também que solubilidade de N no Fe γ aumenta com a adição de Cr (Tabela 2).

Tabela 2: Solubilidade de nitrogênio a 1100 °C em diferentes matrizes em atmosfera de N_2 a 1 atm.

Matriz	Solubilidade de N (%wt.)
Fe γ	0,024
Fe + 4,76 %wt. Cr	0,079
Fe + 8,67 %wt. Cr	0,193
Fe + 14,10 %wt. Cr	0,960

Fonte: (GALE; TOTEMEIER, 2003)

Ustinovshikov et al. (1996) avaliaram a microestrutura formada em ligas de Fe com 18 %wt. de Cr fundidas em atmosfera com elevada pressão de N_2 . Neste estudo corpos de prova foram mantidos entre 900 e 1250 °C para então serem temperados em água e posteriormente mantidos entre 500 e 600 °C para realizar tratamento térmico de envelhecimento. A composição obtida no processo de fundição foi de Fe-18Cr-(0,6-1,3)N gerou microestruturas 100% austenítica quando temperada a partir de 1200°C e uma mistura de martensita com nitretos de cromo precipitados para amostras temperadas a partir de 900-1100 °C. Durante os tratamentos térmicos de envelhecimento, a decomposição da austenita começa com a precipitação de CrN e simultânea transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, pois, à medida que o nitrogênio é roubado da solução sólida para formar os nitretos, a fase γ retida deixa de ser estável.

Em outro estudo posterior, Ustinovshikov, Bannykh e Blinov (2009) estudaram ligas com 22 e 24 %wt. de Cr adicionados juntamente com 1,1 %wt. de N produzidas por fusão a fim de investigar mais a fundo o ordenamento e separação de fases no sistema Fe-Cr-N. Identificaram que, após aquecimento a 1200 °C, no que antes se caracterizara como sendo 100% austenita, há na verdade uma distribuição não-uniforme de Cr devido a separação de fase entre pares de difusão Fe-Cr e Cr-N. Em temperaturas inferiores a 1100 °C há tendência de ordenamento do par difusivo Cr-N, o que leva a posterior formação de nitretos de cromo. A

temperatura onde ocorre a transição de fases é estimada em 1150 °C.

A perda de nitrogênio para atmosfera faz com que a produção de aços com alto teor de nitrogênio (HNS, do inglês *high nitrogen steels*) sejam custosos e requeiram equipamentos sofisticados, envolvendo alta pressão, gases tóxicos (amônia), entre outras complicações (GAVRILIUK; BERNS, 1999). Nesse contexto a metalurgia do pó se mostra mais uma vez efetiva em tornar mais simples e escalável a produção de microestruturas cuidadosamente planejadas, nesse caso, contendo altos teores de nitrogênio uniformemente distribuídos ao longo do volume (TORO et al., 2002).

Uma das classes de materiais que mais exploraram a rota da tecnologia de pó para esse fim de adição de nitrogênio são os aços inoxidáveis. Por sua vez, estudos sobre o feito do nitrogênio na microestrutura e propriedades de aços inoxidáveis sinterizados são uma fonte rica de conhecimentos sobre o sistema Fe-Cr-N. Mesmo que para muitas classes de aços inoxidáveis a presença de nitrogênio possa ocasionar a precipitação indesejada de nitretos de cromo, desde a década de 1980 vêm-se produzindo aços inoxidáveis de elevada resistência mecânica e à corrosão ao se adicionar teores controlados de nitrogênio na microestrutura. Pode-se dizer que há efeitos positivos em substituir parcialmente o papel do carbono pelo do nitrogênio nesses aços, uma vez que N é forte estabilizador da austenita, um elemento intersticial com forte efeito de reforço mecânico e que aumenta a resistência à corrosão por pitting (SIMMONS, 1996).

Toro et al. (2002) conseguiram produzir aços inoxidáveis austeníticos contendo um teor de nitrogênio de até 2,9 %wt. com pressões de gás N₂ entre 1 e 2,5 atm através da combinação de várias técnicas do campo da tecnologia do pó. Entre elas, as combinações mais bem-sucedidas foram a nitretação da mistura de pós não prensada, seguida de prensagem a quente ou HIP.

Em outro trabalho com a lógica de processamento inversa, Maslyuk et al. (2009) estudaram a dissociação *in situ* de nitretos de cromo e de manganês como fonte de nitrogênio para realizar o que chamaram de “nitretação interna”. Nesse estudo foram adicionados 10, 20 e 30 % de CrN em misturas com pó de ferro puro. Para impedir a perda de nitrogênio para atmosfera os corpos de prova foram prensados até uma densidade a verde de 90% da densidade teórica. Em seguida os corpos de prova foram aquecidos até 1100 °C em gás N₂ a pressão de 1 atm e mantidos a essa

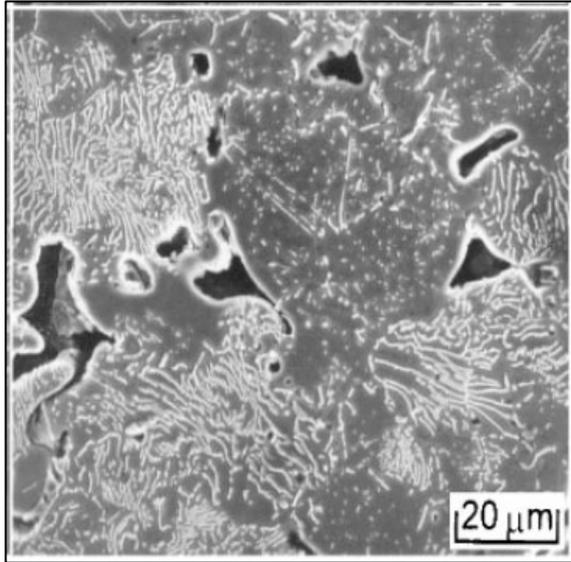
temperatura por apenas 10 minutos, para em seguida serem forjados a quente até alcançar 99% da densidade teórica. Assim os autores esperavam impedir a perda de nitrogênio para atmosfera pelos poros comunicantes.

Após esses passos as amostras quase densas foram mantidas a 1300 °C por 2 horas, em vácuo, e em seguida resfriadas rapidamente (temperadas). Análises químicas mostraram que o teor de nitrogênio passou de 0,81 % antes do tratamento térmico a 1300 °C para 0,37 após o tratamento. A formação de Cr_2N também foi identificada, tanto na forma de precipitados finos quanto ilhas mais grosseiras, a partir da dissociação de CrN , como resultado de parte do nitrogênio difundir para a matriz ferrosa e parte ficar retida para formar o nitreto mais estável. Durante o resfriamento os nitretos Fe_4N e Fe_3N se formaram, conforme indicado pela análise de difratometria de raios-x. Por fim estima-se que para saturar a matriz ferrosa com nitrogênio apenas 10 %wt. de CrN é necessário, desde que respeitada as condições que tentam suprimir a perda de nitrogênio para a atmosfera (MASLYUK et al., 2009).

Hwang e Hsueh (2007) estudaram o efeito de tratamentos térmicos pós-sinterização de aços inoxidáveis (316L e 304L) contendo nitrogênio. Neste trabalho pode-se deduzir aspectos da microestrutura final para os compósitos Fe-CrN, sendo relevante, portanto, para a rota de dissociação in-situ aqui proposta. Os autores identificaram que, se há fonte de nitrogênio disponível durante um resfriamento lento (ao forno) a partir de uma temperatura de 1150°C, formam-se precipitados de Cr_2N em formato lamelar (Figura 14). Isso acontece por conta do nitrogênio, antes dissolvido na austenita, ser expulso da matriz à medida que a liga esfria e se combinar com o cromo para formar o composto Cr_2N (mais estável que o CrN , como mostrado na Figura 12. Porém se resfriado com taxa de aproximadamente 57 °C⁻¹ os precipitados desaparecem por completo da microestrutura final, e o nitrogênio permanece dissolvido na matriz.

Apesar desses estudos que trazem informações relevantes para o sistema Fe-Cr-N, não foi encontrada uma descrição detalhada da evolução microestrutural da mistura de pós de Fe-CrN, destacando a temperatura de início e fim da dissociação do composto e das etapas deste processo. Portanto, este trabalho tem sua seção de resultados e discussões explorando em detalhes esse fenômeno de maneira similar ao já explorado para o sistema Fe-SiC.

Figura 14: Micrografia mostrando precipitados de Cr_2N formados durante o resfriamento ao forno de uma liga 304L após 1 hora a $1150\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: adaptado de (HWANG; HSUEH, 2007)

3.3 Sistemas complexos contendo Fe, Cr, Si, C e/ou N

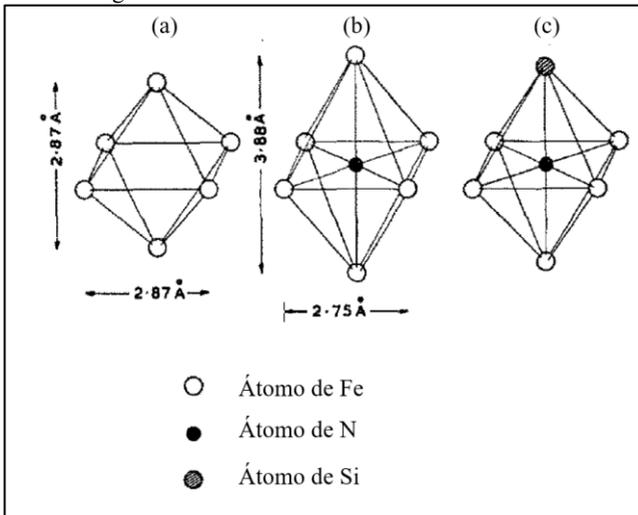
Uma vez que o conceito de mútua dissociação de SiC e CrN em matriz ferrosa durante a sinterização é inédita, não há descrito na literatura aspectos detalhados sobre a microestrutura e propriedades desse sistema. No entanto, mesmo que um sistema multicomponente não seja representado pela simples análise de combinações intermediárias dos elementos que o compõe, alguns sistemas contendo diferentes combinações entre Fe, Cr, Si, C e N podem mostrar características relevantes para o planejamento de experimentos e interpretação dos resultados desta tese. Em especial, um dos principais pontos para interpretação dos resultados da dissociação conjunta é o fato de, tal qual descreve a teoria, a difusividade, assim como a solubilidade de um elemento B numa matriz A serem influenciadas pela presença de um terceiro elemento C no material.

Vasilyev (2007) explorou primeiramente a influência de elementos de liga no coeficiente de difusão do carbono em austenita. Em um estudo posterior Vasilyev e Golikov (2018) realizaram a mesma análise para o

coeficiente de difusão do carbono em ferrita com diferentes elementos de liga. Nesses estudos fica claro que o Cr desacelera a difusão de carbono na austenita (assim como outros elementos formadores de carbeto estáveis) por reduzir a atividade do carbono nessa fase e aumentar a energia de ativação para difusão. Efeito contrário é identificado para o Ni e Co. Na ferrita efeito similar é identificado. O Cr novamente reduz o coeficiente de difusão do C em Fe- α por reduzir a atividade do carbono. O Si, por mais que aumente a atividade do C na ferrita, também resulta em redução do coeficiente de difusão; porém, os autores não exploram o motivo físico por trás dessa desaceleração (LIU et al., 2014).

Leak, Thomas e Leak (1955) identificaram que um teor de até 2,83 %wt. de Si em Fe- α não altera a difusividade do nitrogênio. Isso acontece porque a contração da rede gerada pela substituição de um átomo de Fe por um de Si contrapõe à expansão causada pelo átomo de N ocupando um interstício octaédrico, como esquematizado na Figura 15.

Figura 15: Interstício octaédrico em Fe- α (a), Fe- α com nitrogênio no interstício (b) e Fe- α com nitrogênio no interstício e um átomo de Si substituindo um de Fe.



Fonte: adaptado de (LEAK; THOMAS; LEAK, 1955)

Nesse mesmo estudo, no entanto, foi verificado que a solubilidade do nitrogênio no ferro é reduzida em mais de uma ordem de grandeza com a adição de 5,5 %wt. de Si. Corney e Turkdogan (1955) em outro estudo contemporâneo mostram que 2,83% de Si adicionados ao Fe, em

equilíbrio com atmosfera de 1 atm de N_2 , reduzem a solubilidade do nitrogênio pela metade quando comparado ao Fe- α na mesma temperatura. Em ambos os estudos se identifica que após serem temperadas a partir de um patamar entre 900 e 1000 °C, as microestruturas resultantes apresentam a formação de precipitados finos. Ou seja, há redução na solubilidade em Fe por conta da promoção de formação de novas fases precipitadas, que nesse ponto ainda eram vagamente identificadas apenas como “provavelmente não sendo Si_3N_4 ” e “provavelmente um nitreto complexo de Si e Fe”.

Turkdogan, Bills e Tippet (1958) investigaram novamente esses precipitados formados em ligas Fe-Si-N com difratometria de raios-X para uma melhor caracterização. Ligas de ferro contendo 0,90; 1,26 e 2,83 %wt. de Si foram nitretadas em atmosferas com diferentes potenciais nitretantes a 600 °C e identificaram a formação de α - Si_3N_4 . No entanto, os autores notaram que apenas depois de realizar uma dissolução ácida da matriz, para isolar os precipitados, foi possível identificar os picos de α - Si_3N_4 . Afirmou-se então que a fase precipitada na matriz ferrosa era na verdade um nitreto complexo do tipo $Fe_xSi_yN_z$, que apenas quando exposta a certos reagentes se decompunha para formar α - Si_3N_4 .

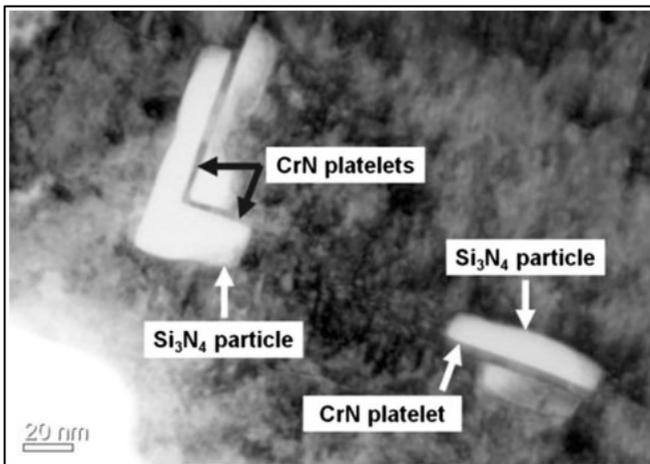
Booker e Norbury (1959) revisitaram o mesmo sistema, usando outro método para isolar os precipitados, morfologicamente caracterizados com sendo cúbicos com arestas na ordem de 0,2 μm , e confirmaram não ser α - Si_3N_4 . Análise de difração de elétrons em microscópio eletrônico de transmissão comprovaram não ser nenhum nitreto de Fe ou Si conhecidos. Porém, após um ciclo térmico de 6 horas a 820 °C, esses precipitados cúbicos crescem de maneira colunar, mantendo a seção transversal quadrada, e são identificados como α - Si_3N_4 . Posteriormente Mittemeijer et al. (1999) revelaram que os precipitados cúbicos, neste caso obtidos com nitretação a gás de Fe com 1,6%wt. Si a 575 °C por tempos de até 112 horas, eram na verdade Si_3N_4 estequiométrico, porém amorfo.

Apesar do Si_3N_4 ser um nitreto muito estável, sua nucleação em uma matriz de ferro (α ou γ) é dificultada pela elevada variação de volume e pelo *mismatch* na rede gerado por sua estrutura hexagonal complexa. Isso faz com que nitretos menos estáveis, como Mo_2N , se precipitem mais facilmente. Esse fato explica também a rara ocorrência de uma fase amorfa se precipitar em uma matriz sólida supersaturada, o que é contraintuitivo à primeira vista, uma vez que o estado amorfo tende a ter maior energia livre. Assumir uma forma menos estável leva a um estado de menor energia por diminuir a deformação no reticulado e a energia de

interface (MITTEMEIJER et al., 1999; STEINER; MITTEMEIJER, 2016).

A nitretação de ligas ternárias de Fe mostra que diferentes dinâmicas de precipitação de nitretos podem ocorrer. Se a formação de nitretos ternários levar a maior redução de energia livre por menor distorção da rede e menor energia de superfície, eles se precipitam inicialmente. Porém devido à natureza metaestável desses nitretos, muitos podem posteriormente se decompor para formar nitretos simples. Em contrapartida, se a cinética de precipitação de dois elementos formadores de nitretos estáveis for muito diferente, um dos nitretos se precipita tão rapidamente que não leva a formação de nitretos ternários e ocorre então a precipitação separada de dois nitretos. É isso que ocorre durante a nitretação de ligas Fe-Si-Cr, onde o CrN se precipita rapidamente e leva a uma posterior nitretação em separado no Si_3N_4 amorfo. Nesse caso, o nitreto de silício tende a se formar mais rapidamente na interface do nitreto de cromo do que em meio a matriz ferrosa, justamente pela menor distorção e variação na energia de superfície presente na interface entre CrN e Fe- α (SCHWARZ et al., 2014). A Figura 16 mostra uma imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão

Figura 16: Partículas de Si_3N_4 precipitadas preferencialmente na interface entre CrN e Fe- α após a nitretação por 648 h a 580 °C de uma liga Fe-2%Si-2%Cr, microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: (SCHWARZ et al., 2014)

Tal qual generalizado por Steiner e Mittemeijer (2016) em seu artigo

de revisão, geralmente nitretos são mais estáveis que carbetos em temperaturas típicas de tratamentos térmicos e termoquímicos, isso faz com que carbetos previamente presentes em aços sejam substituídos por nitretos durante o processo de nitretação. Em regiões internas dos materiais, onde o carbono não é perdido para atmosfera, a supersaturação de carbono liberado pela dissociação de carbetos, cujos metais que os compunham passam a se combinar com nitrogênio, pode levar a formação de Fe_3C , preferencialmente em contornos de grão. É o que ocorre, por exemplo, durante a nitretação de ligas Fe-Cr-C (VAN WIGGEN; ROZENDAAL; MITTEMEIJER, 1985).

Cálculos de equilíbrio termodinâmico e resultados experimentais estabelecem que a temperatura de reação entre Si_3N_4 e Fe puro varia entre 1033 e 1095 °C. Além disso, reações entre diferentes cerâmicas com nitrogênio e ferro mostram que, quando a região de reação está isolada da atmosfera, a difusão de nitrogênio na matriz ferrosa governa o fenômeno de interação cerâmica-metal. Tanto Si quanto C reduzem a solubilidade do nitrogênio no Fe, retardando a reação. Já o Cr, tal qual visto na dissociação do CrN, tem um efeito contrário. Caso ocorra a perda de nitrogênio para a atmosfera em forma de N_2 , o processo de dissociação não mais é governado pela difusão de N em Fe, acelerando assim a dinâmica de dissociação da cerâmica. Nesse caso a reação passa a ser governada pelo próximo fenômeno mais lento, seja a reação de dissociação ou a difusão do Si em Fe (VLEUGELS; VANDEPERRE; VAN DER BIEST, 1996).

Oliveira, Silva e Vieira (1998) investigaram as reações entre Si_3N_4 e Fe puro, ligas Fe-C e ligas Fe-C-Cr entre 1050 e 1250 °C, com o intuito de investigar o potencial de processos de união e o desgaste de ferramentas de corte produzidas com o nitreto. A partir de 1050 °C já se identifica um reduzido grau de reação entre Si_3N_4 e Fe puro, onde o Si se difunde para formar solução sólida e o N se mantém em solução sólida em percentuais a depender da pressão parcial de N_2 local. No caso de uma liga Fe-0,17%C há a precipitação de perlita na interface da zona de difusão que se forma partir do contato com o nitreto de silício, pois o Si estabiliza a Fe- α e segrega carbono para o núcleo de Fe- γ . Nenhum precipitado, seja carbeto, siliceto ou nitreto, é observado na zona de difusão. Nesse caso foi verificado que maiores teores de carbono levam a uma reação mais lenta da liga ferrosa com o Si_3N_4 , principalmente por reduzir o coeficiente de difusão do Si e a solubilidade do N no Fe e por retardar a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ causada pela adição de Si. Pelo mesmo

motivo o Cr, um elemento alfafênico, acelera o processo de dissociação do Si_3N_4 no Fe, mesmo quando ela está sendo governada pela difusão do Si (OLIVEIRA; SILVA; VIEIRA, 1998).

Pelo fato de tanto o nitrogênio quanto o carbono serem solutos intersticiais, eles acabam por competir pelos menos interstícios, assim a presença de um dissolvido na matriz atrapalha a difusão do outro. Uma das ocasiões onde essa difusão competitiva fica clara é nos processo termoquímicos de nitretação e cementação, onde a presença de um elemento como soluto reduz o perfil de concentração do outro que está se difundindo a partir da atmosfera (TSUJIKAWA et al., 2005).

3.4 Termodinâmica computacional e o software Thermo-Calc®

Softwares de termodinâmica computacional têm se mostrado uma ferramenta de relevância cada vez maior para o planejamento microestrutural de novos materiais, possibilitando inovações com menor custo e em menor tempo. Em especial o método CALPHAD (do inglês *Calculation of Phase Diagrams*), que combina dados experimentais de diagramas de fases com modelos baseados em equações clássicas da termodinâmica, é de extrema valia no campo da ciência dos materiais (LU et al., 2014).

O trabalho Kafuman e Cohen (1956) marca o surgimento da abordagem CALPHAD, onde calcularam um diagrama Fe-Ni usando alguns modelos de solução sólida. Posteriormente Kaufman e Bernstein (1970) publicaram um livro discutindo como diagramas de fases construídos experimentalmente poderiam fornecer parâmetros para modelos de cálculo de equilíbrio. Ou seja, uma metodologia que utiliza de dados experimentais e de simulações *ab initio* nas equações termodinâmicas para calcular o equilíbrio termodinâmico entre diferentes fases de um sistema.

Dentre as soluções comercialmente disponíveis de softwares que utilizam o método CALPHAD, o Thermo-Calc® destaca-se como uma opção poderosa e flexível que possui pacotes específicos para diversos tipos de fases e materiais em equilíbrio. Muitas bases de dados estão disponíveis, desenvolvidas para avaliação sistemática de informações teóricas compostas por uma quantidade massiva de dados experimentais. (ANDERSSON; HELANDER; HÖGLUND, 2002).

O Thermo-Calc® utiliza algoritmos de minimização local, a partir da imposição de um certo número de condições. Fixa-se a pressão,

temperatura, a composição e as dimensões do sistema, respeitando a regra de fases de Gibbs. A partir dessas condições iniciais, cuja correta definição é o desafio para os usuários, o algoritmo busca a condição de igualdade dos potenciais químicos para o maior número de fases possível e calcula a condição de menor energia livre do sistema (KATTNER, 1997).

Diversos sistemas de interesse científico e industrial são compostos por um elevado número de elementos. Estudar esses sistemas complexos com base apenas em diagramas binários e ternários ou calculando equações de equilíbrio torna-se oneroso ou impossível. Nesses casos que o uso do Thermo-Calc® se torna valioso ou até mesmo necessário para ajustar a pesquisa a restrições de prazo e custo. Entre suas aplicações, destaca-se (THERMO-CALC, 2017):

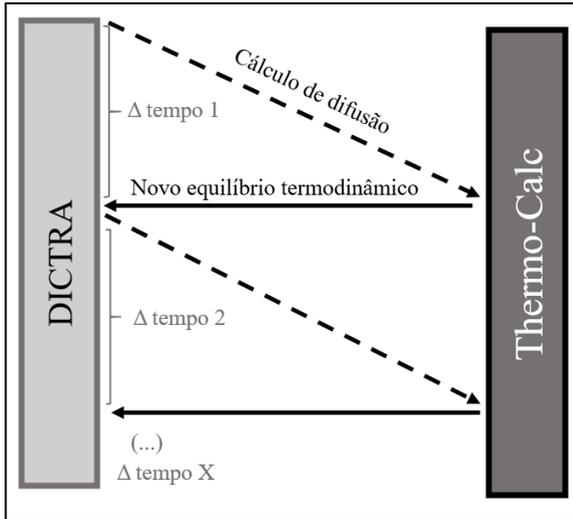
- Diagrama de propriedades (fração de fases, energia de Gibbs, entalpia, volume, etc.) para até 40 componentes;
- Diagramas de fases (binário, ternário, isothermal, até 5 variáveis independentes);
- Propriedades termodinâmicas de substâncias puras, compostos e soluções sólidas;
- Propriedades termodinâmicas de reações químicas;
- Pressão parcial de gases, potencial químico de até 1000 espécies;
- Equilíbrio, equilíbrio metaestável, para-equilíbrio;
- Formação de óxidos na superfície de aços;
- Sinterização, combustão, refusão, incineração, e
- Formação de filmes finos, entre outros.

Associado ao Thermo-Calc® é disponibilizado um software associado denominado DICTRA®, cujo objetivo é simular transformações controladas por difusão em ligas multicomponentes. O DICTRA® trabalha conjuntamente com o Thermo-Calc®, realizando todos os cálculos termodinâmicos a cada etapa da simulação. Esse processo conjunto é apresentado de maneira esquemática na Figura 17.

Primeiramente deve-se montar o sistema que se deseja simular, estabelecendo primeiro o comprimento da linha ao longo da qual se deseja

calcular a difusão e a composições química local em cada ponto. Em seguida é preciso determinar onde e quantos pontos serão posicionados ao longo da linha, para calcular a composição instantânea a cada incremento de tempo. Em uma simulação do DICTRA® a equação de difusão é resolvida utilizando-se uma matriz de difusividade dependente da composição e da temperatura e pressão do sistema que também são variáveis de entrada setadas pelo usuário.

Figura 17: Representação esquemática dos cálculos difusivos realizados pelo DICTRA® em tandem com o Thermo-Calc®.



Fonte: adaptado de (BENEDET DUTRA; MULSER; PETZOLDT, 2011)

Em uma simulação do DICTRA®, a equação de difusão é resolvida utilizando-se uma matriz de difusividade dependente da pressão, temperatura e composição. Para sistemas multicomponentes, a difusividade da espécie não é apenas função da sua concentração, mas também dos gradientes de concentração. A expressão multicomponente da primeira lei de Fick considera que o fluxo J de um componente k está relacionado também a forças termodinâmicas, de forma que difusão de massa na direção z é expressa como:

$$J_k = M_k c_k \frac{\partial \mu_k}{\partial Z} \quad \text{Eq. (10)}$$

onde c_k é a concentração, μ_k é o potencial químico e M_k representa a

mobilidade do componente (BORGENTAM et al., 2000).

O parâmetro mobilidade, tal qual proposto por Andersson e Ågren (1992), é utilizado ao invés de coeficientes de interdifusão por que para um sistema com n componentes, existem n mobilidades e $(n - 1)^2$ coeficientes de interdifusão. Dessa forma, é necessário armazenar menos dados de mobilidades do que de difusão, diminuindo assim o espaço ocupado pela base de dados. A mobilidade de espécies individuais em sistemas multicomponentes como função da temperatura, da pressão e da composição, de forma que a mobilidade é expressa como

$$M_k = \frac{M_k^0}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^*}{RT}\right) \quad \text{Eq. (10)}$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura e M_{k0} é o fator de frequência (BORGENTAM et al., 2000).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Metodologia de estudo

A fim de reduzir o número de variáveis e ter um parâmetro de comparação claro, o planejamento microestrutural começa estabelecendo a composição Fe + 5 %wt. SiC (daqui em diante chamada simplesmente de 5SiC) como ponto de partida deste estudo. Como discutido na revisão da literatura, essa composição foi amplamente estudada por produzir uma microestrutura otimizada para o desenvolvimento de aços autolubrificantes, considerando o sistema Fe-SiC, sem adição de outros elementos de liga.

Ou seja, as composições químicas desta primeira etapa foram definidas por questões de design de experimentos, a fim de isolar variáveis a partir de um sistema conhecido. Uma vez tendo-se essas variáveis de entrada, é possível realizar simulações termodinâmicas para tentar prever a microestrutura final em função dos parâmetros de processo, como temperatura e atmosfera de sinterização. Assim, além de ser possível selecionar de maneira otimizada os parâmetros para a etapa experimental, torna-se possível também comparar a predição dos modelos termodinâmicos com o resultado experimental.

Por sua vez, com os resultados experimentais obtidos com estas primeiras composições e parâmetros de processo, e sua devida comparação com as simulações, é possível planejar uma microestrutura alvo e tentar reproduzi-la com base nos conhecimentos acumulados. No entanto, essa microestrutura alvo é uma escolha arbitrária, a ser definida após os resultados da etapa inicial. Como este trabalho é de cunho exploratório, validando uma nova rota de processamento, sem aplicação clara para os materiais produzidos, não há conjunto de propriedades bem definido que se deseja alcançar. Ou seja, essa estratégia de estudo é montada visando avaliar a hipótese da dupla dissociação ser uma rota viável para produção de novos materiais com acurado design microestrutural.

Pode-se resumir essa estratégia de estudo em quatro etapas macro

- **Etapa 1:** definir composições químicas iniciais da mistura de pós de Fe, SiC e CrN com base em critérios lógicos, do ponto de vista de design de experimentos, a fim de isolar variáveis da evolução microestrutural deste sistema complexo partir de um já estudado.

- **Etapa 2:** realizar simulações termodinâmicas para tentar prever a microestrutura final das composições definidas no passo 1, em função dos parâmetros de processo. Determinar os parâmetros de sinterização para a etapa experimental;
- **Etapa 3:** produzir os compósitos com as composições determinadas no passo 1 utilizando os parâmetros do ciclo de sinterização determinados no passo 2. Caracterizar a microestrutura dos materiais produzidos e comparar os resultados obtidos com os previstos no passo 2, discutindo os motivos de possíveis discrepâncias, e
- **Etapa 4:** Isolar sistemas e condições identificados na etapa 3 para estudo aprofundado, alterando pontualmente condições de processamento para isolar variáveis de interesse.

4.2 Determinação das composições químicas iniciais

A Tabela 3 apresenta os percentuais mássicos dos compostos adicionados nas misturas iniciais e a razão molar entre eles.

Tabela 3: Percentual em massa de compostos adicionados e a razão molar entre os compostos para cada mistura produzida.

Liga	SiC (%wt)	CrN (%wt)	Razão molar (SiC : CrN)
5SiC	5,00	0,00	1 : -
5SiC-1CrN	5,00	1,65	5 : 1
5SiC-4CrN	5,00	4,11	2 : 1
5SiC-8CrN	5,00	8,23	1 : 1
8CrN	0,00	8,23	- : 1

Fonte: Autoria própria.

A partir da composição inicial 5SiC planejou-se como melhor estudar a influência gradual da adição de CrN ao sistema. Para isso o sistema é pensado em termos da razão de CrN adicionado para o teor de SiC contido na mistura. Isso se justifica pelo fato de o ferro ser sempre mantido “em balanço” na mistura de pós, isto é, o ferro é tratado como matriz do sistema com seu percentual sendo alterado automaticamente à medida que

se altera o percentual de aditivos.

Além disso, como SiC e CrN tem a mesma proporção entre átomos do composto (1 átomo de Si para 1 átomo de C; e 1 átomo Cr para 1 átomo de N), resolveu-se utilizar a razão molar entre os compostos como critério de seleção das misturas. Assim chegou-se nas 5 composições iniciais deste estudo em termos de percentuais de compostos adicionados, conforme descrito na Tabela 3.

As amostras contendo os dois compostos são produzidas em três razões molares de SiC para CrN, que são: 5 para 1, 2 para 1 e 1 para 1. Por fim, a amostra contendo apenas CrN é produzida contendo o mesmo percentual molar de nitreto que a amostra 5SiC, para estudar detalhadamente a dissociação deste composto isoladamente. A Tabela 4 apresenta a composição química das misturas em termos de percentual em massa de cada elemento.

Tabela 4: Composição química das ligas produzidas (% em massa).

Liga	Fe	Si	C	Cr	N
5SiC	95,00	3,50	1,50	0,00	0,00
5SiC-1CrN	93,35	3,50	1,50	1,30	0,35
5SiC-4CrN	90,89	3,50	1,50	3,24	0,87
5SiC-8CrN	86,77	3,50	1,50	6,48	1,75
8CrN	91,77	0,00	0,00	6,48	1,75

Fonte: Autoria própria

Apesar da composição química, obviamente, governar as condições de equilíbrio do sistema, estes percentuais mássicos de elementos de liga, aparentemente arbitrários, também visam controlar outros aspectos da mistura de pós que influenciam a microestrutura final, como o livre caminho médio entre partículas. Como mostrado em estudos anteriores discutidos na revisão da literatura, menores tamanhos de partículas geram mais área de interface entre os pós e assim promovem mais área de interface para as reações ocorrerem. Portanto, se assumirmos que todos os pós a serem utilizados terão uma mesma ordem de grandeza em termos de tamanho e distribuição de tamanho de partícula (foram utilizados pós tipicamente utilizados na moldagem de pós por injeção, em torno de 10 μm) pode-se esperar uma distribuição de partículas aproximadamente

homogênea ao longo do volume depois de um processo eficiente de mistura, em todas as misturas realizadas. Nesse caso, a quantidade de partículas adicionadas governa o livre caminho médio entre elas.

O livre caminho médio, por sua vez, pode ser visto como variável de controle para questões de heterogeneidades e gradientes de potencial químico locais. Os cálculos de condições finais de equilíbrio de sistemas termodinâmicos não levam em consideração essas questões locais do sistema em seu estado inicial, como geralmente é o caso quando se parte de misturas de pós na área de materiais sinterizados. No entanto, ao se considerar que cada partícula que está se dissociando é uma fonte de átomos que se difundem na matriz, a distância entre essas frentes leva a transientes locais e impacta na cinética do processo. Maiores distâncias de difusão significam maior tempo para homogeneização do sistema, mas também pode ser mais um recurso disponível para alcançar microestruturas de interesse ao se congelar o estado transiente em algum ponto do processo de sinterização. Por exemplo, pode-se impedir formação de certas fases ao se considerar que átomos com menor difusividade não terão tempo para reagir com outros elementos. Ou ainda, nesse caso específico do processo de dupla dissociação, considerar que os elementos do primeiro composto a se dissociar terão que se difundir até o outro composto para afetar seu processo de dissociação ao alterar as condições locais de equilíbrio.

4.3 Matérias-primas

A Tabela 5 apresenta as matérias primas utilizadas, seus nomes comerciais e o tamanho de partícula.

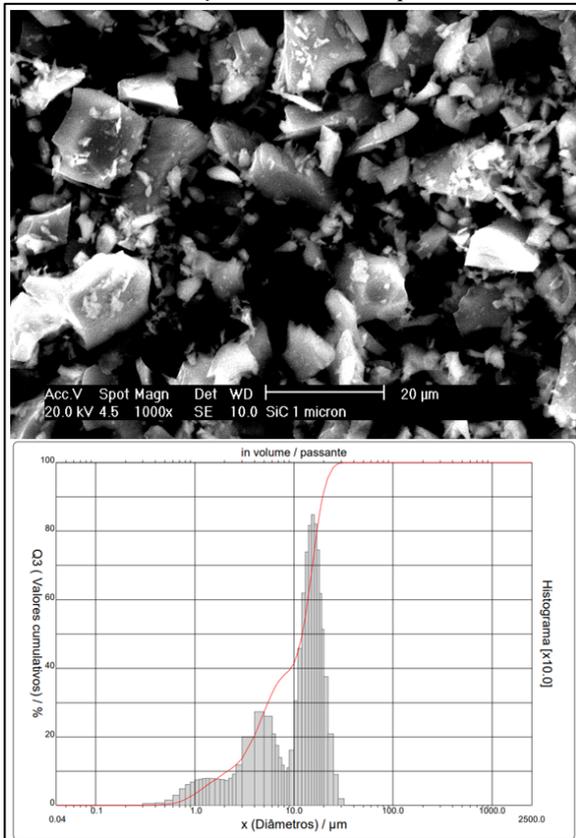
Tabela 5: Matérias primas utilizadas.

Material	Fornecedor	Designação comercial	Tamanho de partícula
Fe	Sintez	CIP/BM	$D_{90} = 10 \mu\text{m}$
SiC	Cobral	SiC 1000	$D_{90} = 19,52 \mu\text{m}$ $D_{50} = 12,20 \mu\text{m}$
CrN	ABCR	CrN25	$D_{90} = 14,98 \mu\text{m}$ $D_{50} = 6,06 \mu\text{m}$

Fonte: Informações fornecidas pelos fabricantes.

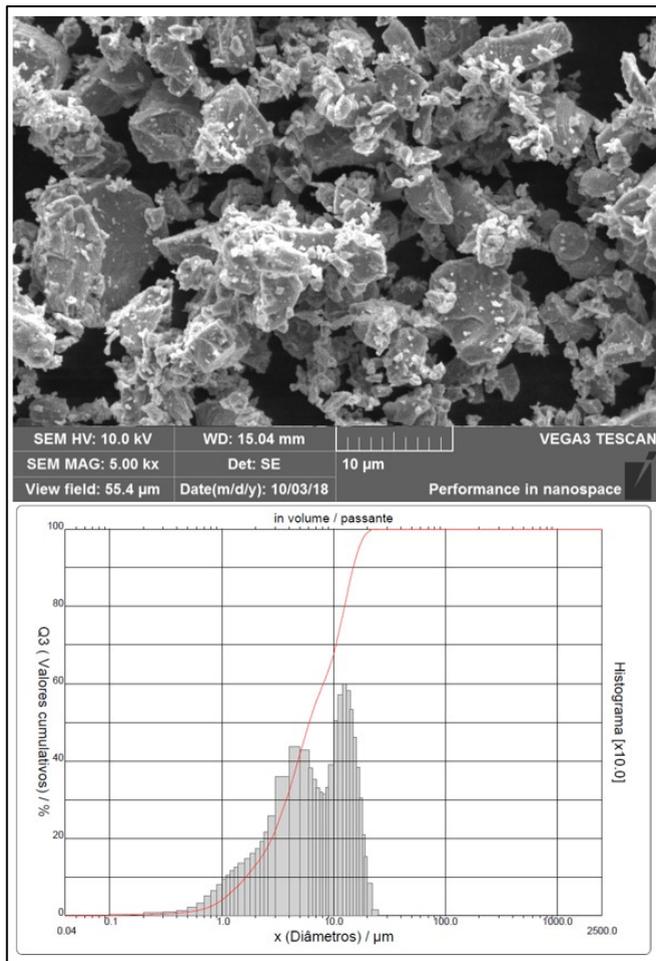
A Figura 18 mostra as partículas de SiC observadas em MEV e a distribuição do tamanho de partículas medida no equipamento Cilas 1190 L. Esta caracterização compreende a técnica de difração a laser, com base na teoria de Fraunhofer e MIE. O sistema óptico do analisador é composto por 3 fontes de laser e uma câmera CCD. A faixa de tamanho de partícula que pode ser analisada varia de 0,04 a 2500 μm , e sua metodologia compreende que as partículas finas são medidas pela aquisição do padrão de difração, dado pela amostra, e as partículas grosseiras são medidas por Transformada Rápida de Fourier através de um DSP (Digital Signal Processor) integrado a câmera. A Figura 19 mostra as mesmas análises para as partículas de CrN.

Figura 18: Imagem das partículas de SiC obtidas em MEV (magnificação de 1000 X) e distribuição de tamanho das partículas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Imagem das partículas de CrN obtidas em MEV (magnificação de 5000 X) e distribuição de tamanho das partículas.



Fonte: Autoria própria.

Ambos os pós têm uma distribuição bimodal de tamanho de partículas, sendo que as partículas de SiC são mais abundantes com dimensão superior a 10 μ m, enquanto as de CrN têm maior número de partículas inferior a esse tamanho. Além disso as partículas de SiC têm um formato mais alongado e enquanto as partículas de CrN têm um formato mais equiaxial.

4.4 Processamento das amostras

Para gerar as misturas foi utilizado um misturador tubular de aço inoxidável em forma de Y, com eixo de rotação passando pela união dos segmentos. A mistura foi feita com esferas de aço na relação de massa de esferas e massa de materiais de 1:1. O tempo de mistura foi de 45 minutos e a rotação aproximada de 35 RPM.

As misturas foram compactadas utilizando a compactação uniaxial à frio (temperatura ambiente) em matriz flutuante em uma prensa manual (Skay) com pressão de compactação de 500 MPa. Foram produzidos corpos de prova cilíndricos com 10mm de diâmetro e aproximadamente 5mm de altura.

Devido a esse tamanho diminuto dos corpos de prova, e predominância do pó dúctil de Fe puro, foi possível produzir compactados a verde com resistência mecânica suficiente para permitir seu manuseio. Esse fato é importante de ser relatado se levarmos em consideração que pós com tamanho de partícula tão pequeno (como é o caso dos pós selecionados, tipicamente produzidos para moldagem de pós de por injeção) possuem compactabilidade limitada.

Os corpos de prova a verde foram sinterizados em forno tubular com aquecimento resistivo e controle eletrônico de taxa de aquecimento. Antes de cada ciclo térmico os tubos (câmara de sinterização), já devidamente testados para garantir estanqueidade, tiveram a atmosfera “purgada” três vezes com mistura padrão (95% Ar – 5% H₂) para reduzir o percentual de ar atmosférico residual na câmara de sinterização a níveis negligenciáveis. Além disso, para todos os casos foi utilizado um tubo de alumina e cavaco de titânio (material de sacrifício) na zona fria do tubo para servir de armadilha para o oxigênio, e também para o nitrogênio.

Os parâmetros do ciclo de sinterização variaram ao longo das etapas do estudo que, como já explicado, visam entender a influência da atmosfera, temperatura e tempo de patamar de sinterização na microestrutura final dos compósitos e na dinâmica de dissociação dos compostos. No entanto, para todos os ciclos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e o uso de um termopar em um poço térmico posicionado muito próximo ao suporte contendo os corpos de prova.

Ao fim do estudo um ciclo de sinterização em reator a plasma foi realizado para avaliar a influência da menor pressão e maior atividade de nitrogênio na atmosfera. O processo é baseado na rota de remoção térmica

assistida por plasma seguida da sinterização (PADS – do inglês *plasma assisted debinding and sintering*). Esse processo foi realizado com controle de aquecimento e um fluxo de 500 cm³/min de uma mistura contendo 95% de nitrogênio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%). A diferença de potencial aplicada foi igual a 500 V durante todo o ciclo, porém as amostras ficam apoiadas sobre uma placa de alumina e, portanto, em potencial flutuante. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros do ciclo para extração térmica de ligantes e sinterização.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	t _{on} (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			H ₂	N ₂	
T ambiente a 1100 °C (patamar)	10	50	5	95	1,5
Resfriamento	-	50	5	95	1,5

Fonte: Autoria própria

4.5 Técnicas de Caracterização

4.5.1 Microscopia óptica

Após preparação metalográfica, as amostras foram atacadas com reagente de Nital 2% (98 ml de álcool PA em 2ml de ácido nítrico) para revelar contornos de grão e as fases presentes na matriz. Foram adquiridas imagens (Leica DM4000 M LED) em diversos aumentos para análise qualitativa da microestrutura.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para observação da microestrutura dos materiais foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TESCAN VEGA3 LMU. Nesse microscópio é possível obter imagens com magnificação entre 25 e 50.000x. Imagens dos materiais foram adquiridas em modo SE (Elétrons Secundários) e BSE (elétrons retroespalhados).

Foram realizadas também análises químicas com uso do sensor EDS (Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia) acoplada ao MEV. Durante estas análises químicas os parâmetros foram fixos em: voltagem de aceleração de 15 kV, *spot size* entre 50 e 65 e uma distância de trabalho

fixa em 15 mm.

4.5.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial

A análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em analisador térmico simultâneo (STA) Netzsch Júpiter F3. O ciclo térmico foi realizado até 1200 °C a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de mistura padrão (95% Ar – 5% H₂) ou 100% N₂.

4.5.4 Retração dimensional e densidade

A evolução da densificação dos compósitos ao longo das etapas do processo de fabricação foi acompanhada via determinação geométrica da densidade, medindo volume e massa de cilindros conforme norma MPIF 42. Os corpos de prova foram medidos após a compactação (peça à verde) e após o ciclo de sinterização (peça sinterizada). Por conta da limitação no número de amostras, apenas um corpo de prova foi medido em cada condição, utilizando-se a média de 3 medidas de altura e diâmetro.

Adicionalmente foram realizados o acompanhamento da densificação em um dilatômetro com módulo informatizado acoplado (DIL 402 C da Netzsch), registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo. Para a realização destes ensaios em dilatômetro, foi utilizada uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/minuto e fluxo contínuo de mistura padrão (95% Ar – 5% H₂) ou 100% N₂, sendo mantido um fluxo de, aproximadamente, 1.10^{-6} m³/s.

4.5.5 Dureza e Microdureza

Os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro EMCO-TEST M4C/R, utilizando um indentador Vickers e 1kg de carga de acordo com a norma ISO 6507-1:2005. 5 indentações foram realizadas para obter-se um valor médio e desvio padrão.

Os ensaios de microdureza (Leco LM 100AT) foram realizados na matriz metálica de acordo com a norma MPIF Standard 51. A carga aplicada nas indentações foi de 10 g utilizando um indentador Vickers. Foram ensaiadas amostras preparadas metalograficamente e com microestrutura revelada por ataque químico para identificar a microdureza das diferentes fases.

4.5.6 Difractometria de raios-X

O difratômetro Rigaku Miniflex 600 com radiação Cu K α foi utilizado para a análise de fases. O difratograma foi adquirido variando 2θ entre 10 e 100°, a uma velocidade de 10°/min e passos de 0,05°. Os resultados foram analisados pelo método de refinamento Rietveld através do software MAUD. O modelo utilizado pelo software pode ser encontrado no artigo publicado por Lutterotti et al. (2004). Os padrões das fases foram retirados da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

4.5.7 Simulações termodinâmicas e de difusão

O software Thermo-Calc® foi utilizado para calcular diagrama de fases pseudobinário e diagrama de propriedades (razão molar de fases esperadas no equilíbrio para uma dada composição de acordo com a temperatura). Também foram produzidas diferentes análises gráficas da influência de composição química em parâmetros como atividade de elementos em solução sólida, razão esperada de fases, entre outros.

As simulações foram realizadas com o Thermo-Calc® versão 2015b para Windows, com utilização da base de dados SSOL5 (soluções sólidas). A sequência abaixo apresenta as etapas para se realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico no Thermo-Calc®:

1. Selecionar a base de dados;
2. Definir o sistema (elementos químicos);
3. Definir equilíbrio (composição química, temperatura, pressão volume, tamanho do sistema, etc);
4. Realizar os cálculos;
5. Apresentar os resultados (na forma de gráficos ou tabelas).

As simulações de difusão realizadas com o DICTRA®. A base de dados utilizada foi a MOBFE2 (cinética de difusão para ligas ferrosas). As simulações foram realizadas com o DICTRA® para Windows versão 2015a.

O modelo de homogeneização, que é um dos modelos mais recentes desenvolvidos para o DICTRA e o mais adequado para sistemas

multifásicos. Justifica-se a utilização deste modelo porque apesar de cada material possuir apenas uma fase no estado inicial, o modelo permite o estudo de mudanças de fases que ocorrem devido a interdifusão dos elementos. Mais informações sobre este modelo podem ser encontradas no trabalho de Larsson e Engström (2006).

Conhecendo-se os componentes, as fases presentes e a condições de processamento, pode-se então iniciar as simulações. A sequência abaixo representa as de operações necessárias para se realizar uma simulação no DICTRA:

1. Selecionar as bases de dados de termodinâmica e cinética;
2. Definir o sistema (elementos químicos);
3. Definir as condições globais de processamento (tempo, temperatura, pressão e taxas de aquecimento e resfriamento);
4. Criar uma ou mais regiões;
5. Definir os pontos (número de pontos e distribuição, nesse caso 25 pontos equidistantes);
6. Definir as fases nas regiões;
7. Definir composição química de cada fase em cada região;
8. Definir tempo de simulação;
9. Realizar as simulações;
10. Apresentar os resultados (na forma de gráfico ou tabela).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

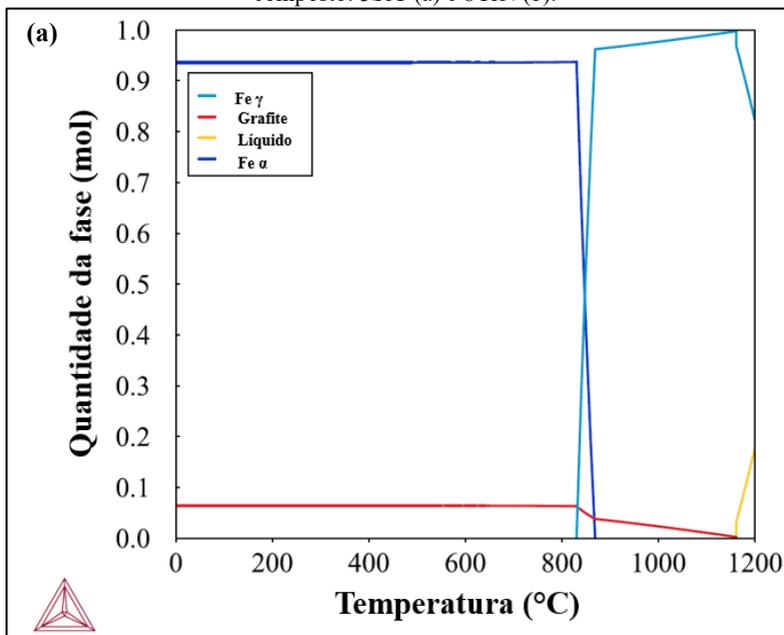
5.1 Simulações

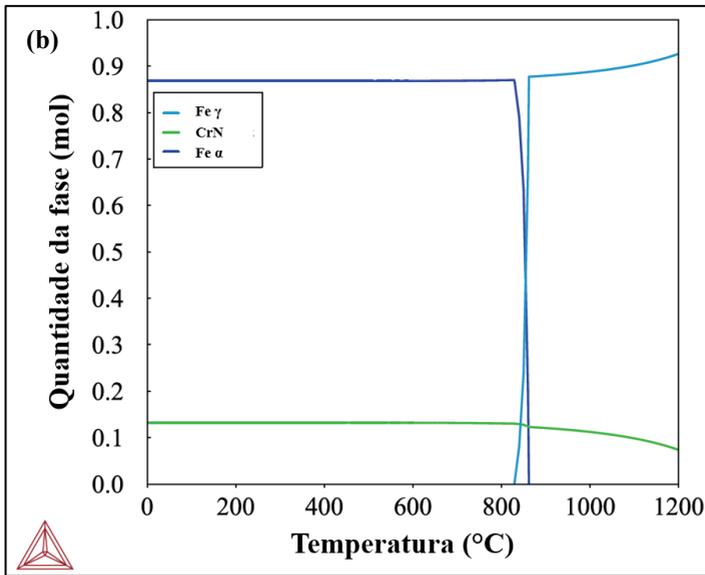
5.1.1 Simulações termodinâmicas com o Thermo-Calc®

Com as composições químicas iniciais estabelecidas, pode-se calcular o diagrama de propriedades do sistema, que representa quais fases estariam presentes na microestrutura em condições de equilíbrio termodinâmico em função da temperatura para dada composição química. Se trata de uma análise inicial mais simples que um diagrama de fases, mas que permite estimar quais fases podem se formar para cada composição química de interesse (ou analisada).

As Figura 20a e 20b mostram o diagrama de propriedades para as duas composições contendo apenas um composto, 5SiC (a) e 8CrN (b).

Figura 20: Diagrama de propriedades das composições contendo apenas um composto: 5SiC (a) e 8CrN (b).



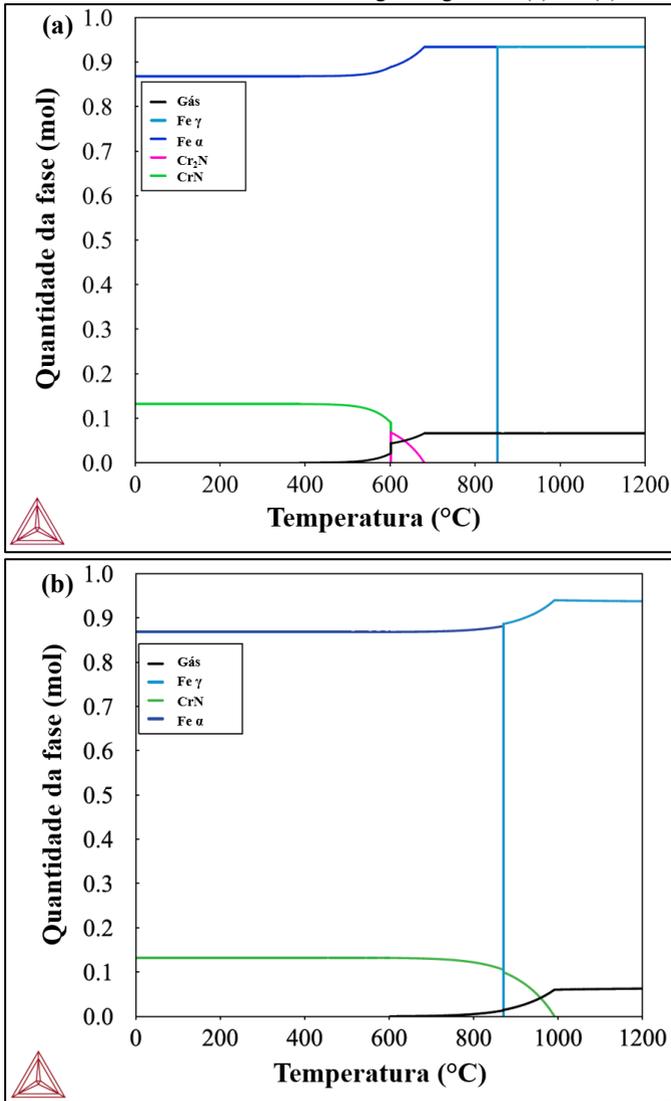


Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Nestes diagramas é mostrado o percentual molar de cada fase formada na condição de equilíbrio termodinâmico em função da temperatura. Nesse caso, ao se analisar as misturas contendo apenas um composto, é possível identificar que o SiC é menos estável na matriz ferrosa que o CrN. O cálculo de equilíbrio prevê que desde temperaturas baixas o SiC não é estável na matriz, muito embora na realidade não haja energia disponível ao sistema para ativar os processos de transporte de massa termicamente ativados que permitem a dissociação do SiC.

Já o CrN permanece estável na matriz ferrosa até a transição $\alpha \rightarrow \gamma$ e a partir de então há uma gradual decomposição à medida que a solubilidade dos elementos aumenta na matriz ferrosa. A dissociação completa só ocorreria então em temperatura próxima a 1300 °C. No entanto esses diagramas não levam em consideração a formação de fases gasosas, mas apenas fases sólidas e líquidas. Ficou claro na revisão bibliográfica que a perda de nitrogênio na forma de N₂ para atmosfera influencia a evolução microestrutural. A fim de avaliar essa perda de N para atmosfera, a Figura 21 mostra os digramas de propriedades para a composição 8CrN, considerando a fase gasosa, em uma atmosfera com atividade de nitrogênio igual a 0 e 1, representando uma atmosfera de sinterização sem nitrogênio e 100% N₂ a 1 atm, respectivamente.

Figura 21: Diagrama de propriedades da composição 8CrN com a fase gasosa em uma atmosfera com atividade de nitrogênio igual a 0 (a) e 1 (b).



Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

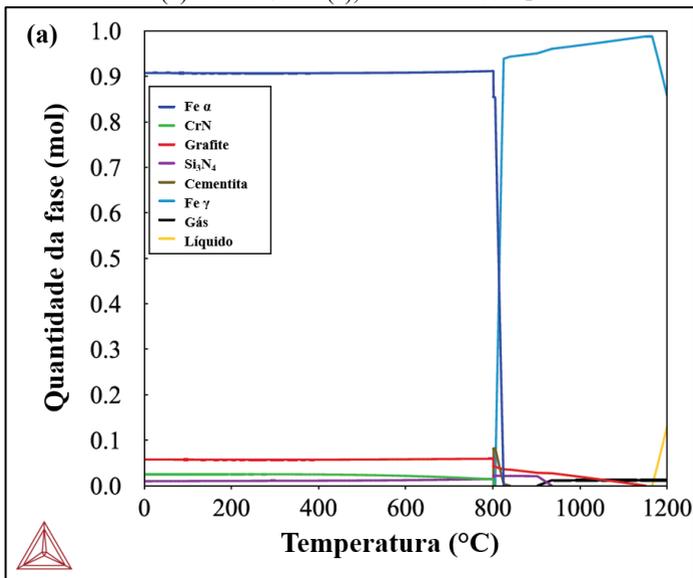
Quando se inclui a fase gasosa no cálculo deste diagrama, é possível ver o quanto a condição de equilíbrio do sistema muda ao levar em

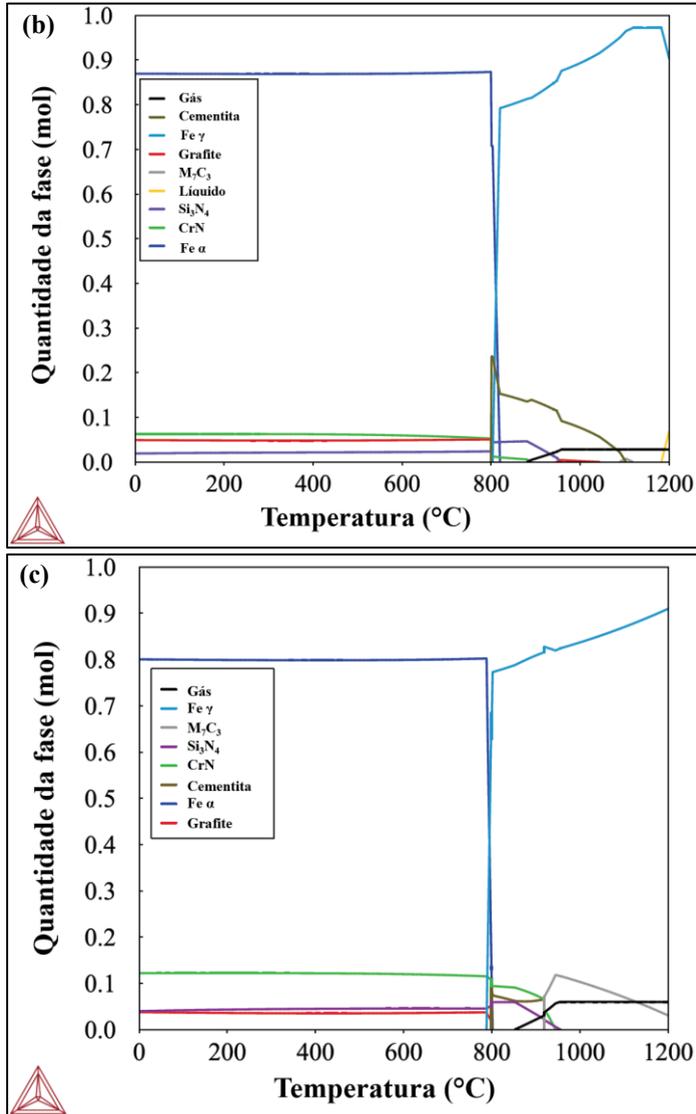
consideração a perda de N_2 para atmosfera. Com uma atmosfera de sinterização com atividade de nitrogênio igual a zero (Figura 21-a) o CrN começa a não ser estável a partir de $550\text{ }^\circ\text{C}$ por conta da formação de N_2 , e a mudança de composição faz com que seja prevista a formação de Cr_2N . Este segundo nitreto, por sua vez, também se decompõe para formar o gás N_2 , sendo que a partir de aproximadamente $680\text{ }^\circ\text{C}$ já não há mais nitretos em equilíbrio no sistema.

No caso de a atmosfera ter atividade de nitrogênio igual a 1 (Figura 21 -b) a fase CrN se mantém estável até aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$ e a partir dessa temperatura se decompõe para formar gás N_2 , até se decompor por completo a uma temperatura próxima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

A fim de prever as fases que tendem a ser formar quando misturamos SiC e CrN de maneira conjunta na matriz ferrosa, refez-se esse mesmo diagrama de equilíbrio para as composições contendo ambos os compostos. A Figura 22 mostra esses diagramas para as 3 misturas com SiC e CrN já levando em consideração a formação de fase gasosa, com pressão de 1 atm.

Figura 22: Diagrama de propriedades para as composições 5SiC-1CrN (a), 5SiC-4CrN (b) e 5SiC-8CrN (c), atmosfera $100\text{ }N_2$ a 1 atm.





Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Com a adição de SiC prevê-se que parte do CrN se dissocia para formar Si_3N_4 que, conforme mostrado no diagrama de Ellingham na Figura 12, é um nitreto mais estável. Para a mostra 5SiC-1CrN apenas Si_3N_4 é previsto a partir de temperaturas próximas a 800 °C, ou partir de

900 °C para a composição 5SiC-4CrN. Já para a composição com maior teor de CrN adicionado, esse nitreto fica estável em percentuais relevantes até temperaturas próximas a 950 °C, temperatura na qual a dissociação completa de todos os nitretos é prevista para todas as composições, restando nitrogênio apenas na forma de gás N₂ ou dissolvido na matriz

Para temperaturas acima de 900 °C, onde prevê-se a dissociação pronunciada de CrN e SiC, o grafite só é estável na composição 5SiC-1CrN. Para as outras composições com maior teor de CrN, o grafite só é estável até a transição $\alpha \rightarrow \gamma$, após a qual prevê-se a formação dos carbetos M₇C₃ (para amostra 5SiC-8CrN e 5SiC-4CrN) e Fe₃C (para amostra 5SiC-4CrN). Na composição 5SiC-8CrN, após o CrN se decompor e formar a fase gasosa, o Cr restante se combina com o carbono aumentando o teor do carbeto M₇C₃ em equilíbrio, por volta dos 950 °C. Posteriormente, à medida que a solubilidade de C e Cr na matriz ferrosa aumenta com a temperatura, o teor de M₇C₃ estável vai se reduzindo gradualmente.

Ao considerar que o sistema foi aquecido durante a sinterização até temperaturas em que quase todo nitrogênio presente originalmente no nitreto de cromo foi perdido para atmosfera (acima de 950°C), restará apenas o percentual de N dissolvido na matriz. Esse percentual é diferente para cada composição e pode ser calculado para diferentes temperaturas. Se estipularmos a pressão como 1 atm, os valores obtidos são desprezíveis, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Solubilidade do nitrogênio na matriz ferrosa para amostras contendo SiC e CrN.

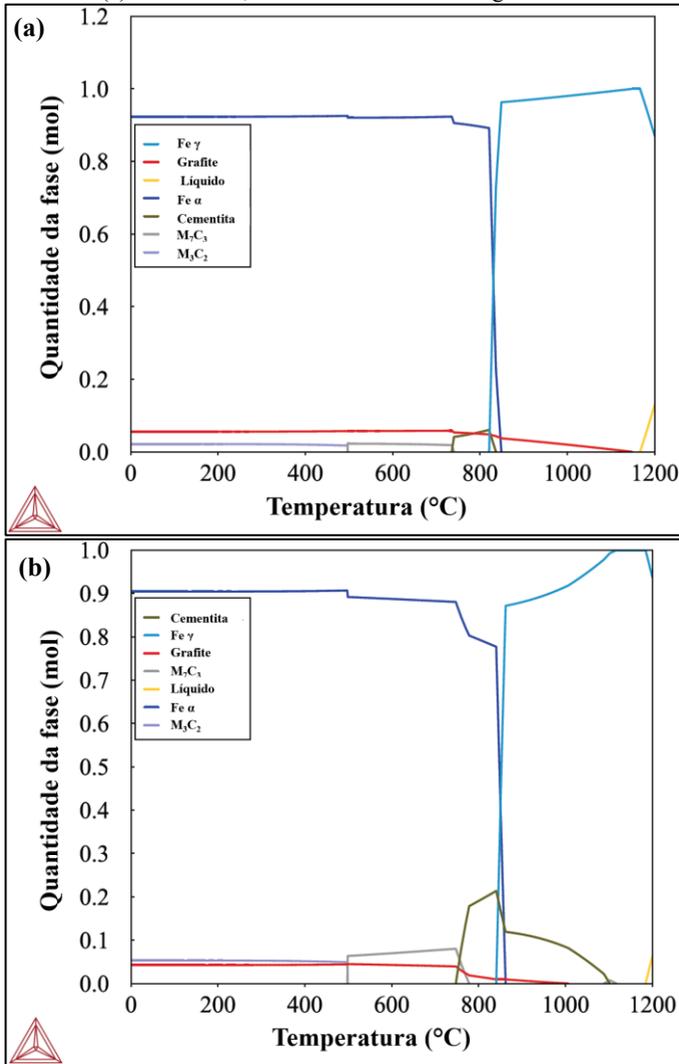
Liga	Solubilidade do nitrogênio (%wt.)		
	1050 °C	1100 °C	1150 °C
5SiC-1CrN	0,0127	0,0125	0,0122
5SiC-4CrN	0,0169	0,0181	0,0179
5SiC-8CrN	0,0229	0,0253	0,0273

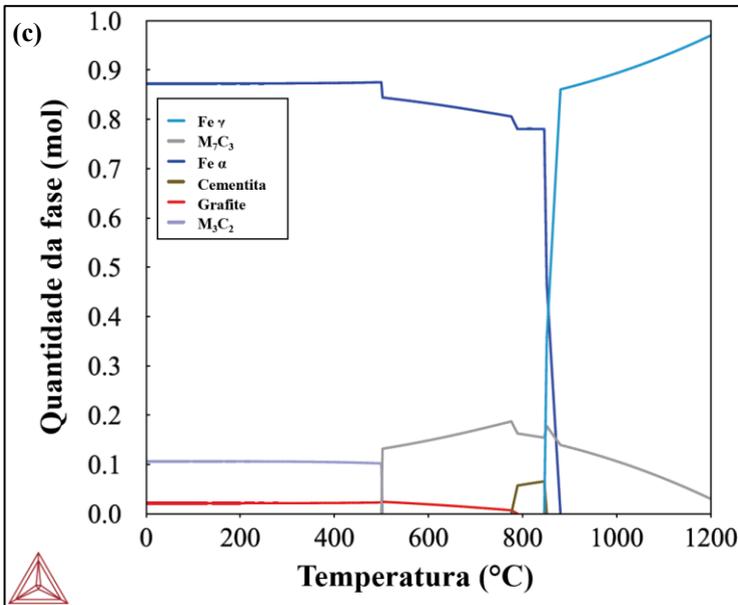
Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Isso significa que durante o resfriamento a composição química do material é distinta e as fases esperadas para esse sistema no equilíbrio divergem das apresentadas na Figura 22. Para prever as fases que se formariam nesse caso recalculou-se o diagrama de propriedades mostrado

na Figura 20 (c), por conter maior teor original de CrN, ajustando a nova composição química para um teor de nitrogênio igual a zero. O diagrama resultante é mostrado na Figura 23.

Figura 23: Diagrama de propriedades das composições (a) 5SiC-1CrN, (b) 5SiC-4CrN e (c) 5SiC-8CrN, reduzindo o teor de nitrogênio a zero.





Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Esses diagramas sem nitrogênio preveem, logicamente, que não haverá nitretos na microestrutura final. Durante o resfriamento a partir de um patamar isotérmico de sinterização entre 1050 e 1150 °C ocorrerá a precipitação de diferentes fases dependendo do teor de CrN originalmente adicionado. Para a amostra 5SiC-1CrN haverá grafite precipitado durante o patamar, enquanto para a amostra 5SiC-4CrN é prevista formação expressiva de Fe_3C (perlita) e, abaixo de 780 °C, tenderá a se formar M_7C_3 . Já a amostra 5SiC-8CrN uma quantidade representativa do carbeto M_7C_3 tenderá a se formar, até a transição $\gamma \rightarrow \alpha$ a partir da qual também se prevê a precipitação de Fe_3C .

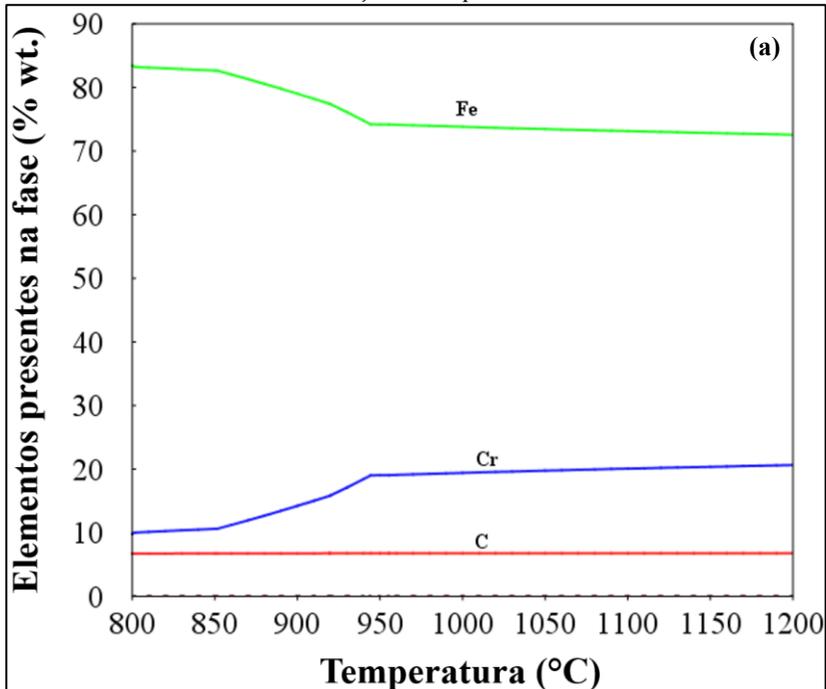
Para todas as amostras, em temperaturas inferiores a 500 °C o carbeto M_3C_2 se precipitará em detrimento do carbeto M_7C_3 . Se levarmos em conta que nessa temperatura a cinética de crescimento de precipitados é lenta, pode-se estimar que uma elevada taxa de resfriamento seguida de patamar abaixo de 500 °C por um tempo suficientemente longo poderia promover uma microestrutura com carbetos refinados e, potencialmente, nódulos de grafita.

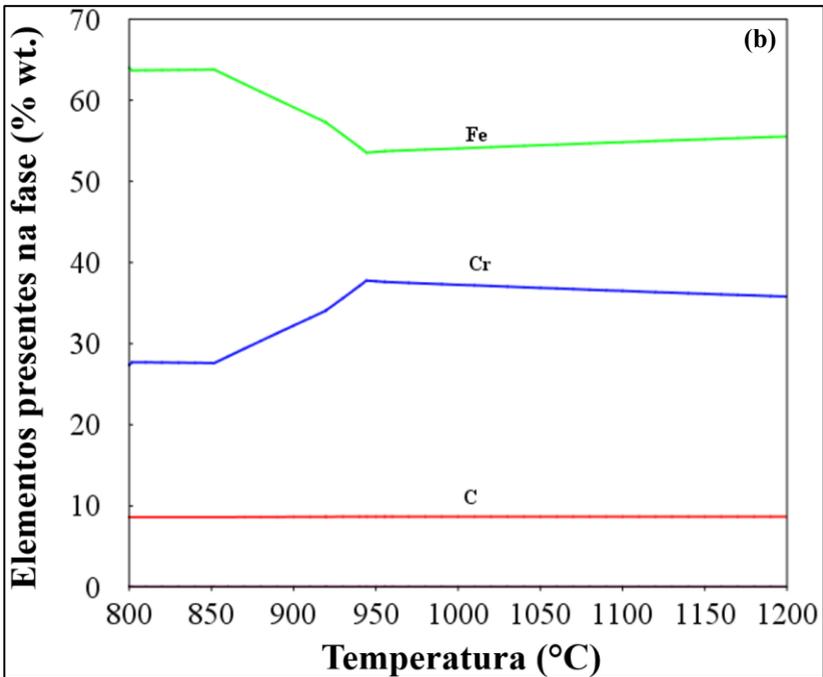
Além disso, pode-se também avaliar as fases formadas em relação à

sua composição química a fim de identificar possível formação de carbonitreto ou carbetos mistos a partir das composições químicas e temperaturas estudadas. Para isso, cada composto previsto para as três misturas, tal qual apresentado nos diagramas da Figura 23, foi a avaliado em relação ao percentual de elementos presente na fase em função da temperatura. Em nenhum caso se prevê formação de carbonitreto, isto é, em condições de equilíbrio, nos carbetos é previsto 0% de nitrogênio e nos nitretos é previsto 0% de carbono.

Em contrapartida, a análise dos carbetos formados mostra que estes, na verdade, são carbetos mistos de Fe e Cr, com a exceção do carbeto M_3C_2 que de fato só contém Cr e C. Ou seja, o que antes poderia ser identificado como as fases Fe_3C e Cr_7C_3 são, na realidade, carbetos mistos de Fe e Cr do tipo $(Fe, Cr)_3C$ e $(Fe, Cr)_7C_3$. A Figura 24 mostra a composição química desses dois em função da temperatura, tal qual calculado para a composição da amostra 5SiC-8CrN.

Figura 24: Percentual em massa de elementos presentes nas fases Fe_3C (a) e M_7C_3 (b) em função da temperatura.





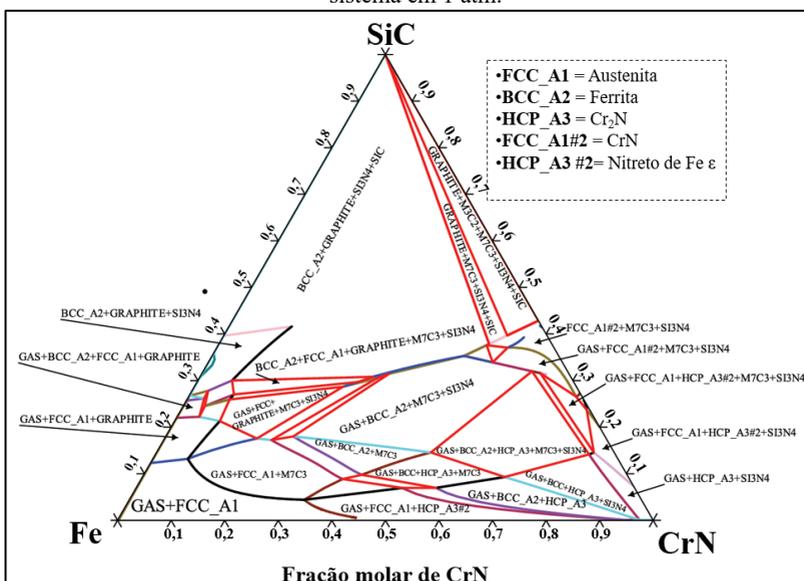
Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Uma outra maneira de estimar de maneira mais detalhada as fases formadas após a dissociação conjunta de CrN e SiC seria através de diagramas de fases. Porém, como se trata de um sistema complexo com 6 graus de liberdade, a contar a quantidade dos elementos presentes e a temperatura, é necessário fazer simplificações para conseguir realizar as simulações termodinâmicas. Diversos resultados relevantes poderiam ser retirados dessas simplificações, que posteriormente ajudam a prever ou interpretar os resultados experimentais.

Para isso, utilizando-se da simulação termodinâmica para estimar as fases formadas para esse sistema complexo Fe-SiC-CrN, pode-se primeiramente construir diagramas de fases pseudoternários. Neste caso, um diagrama que contenha Fe puro, SiC e CrN em seus vértices. Assim seria possível identificar as fases formadas em função da adição simultânea de SiC e CrN, com a limitação de considerar sempre uma composição local que contenha uma proporção fixa entre Si e C e entre Cr e N.

Os diagramas pseudoternários resultantes são, conforme o esperado, extremamente complexos com muitas fases possivelmente formadas ao se variar minimamente a composição química da liga. Portanto, uma análise detalhada, em diversas temperaturas escolhidas para as projeções isotérmicas, só é possível no próprio software Thermo-Calc®, onde a representação gráfica é dinâmica e interativa. Para ilustrar os resultados obtidos, uma projeção isotérmica a 1150 °C do diagrama pseudoternário Fe-SiC-CrN é apresentada na Figura 25, com a legenda adicionada para apenas alguns campos maiores, a título de exemplo.

Figura 25: Diagrama pseudoternário Fe-SiC-CrN, isotérmica a 1150°C e pressão do sistema em 1 atm.



Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Ao se selecionar 3 pontos nesse diagrama pseudoternário correspondentes às composições das misturas 5SiC-1CrN, 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN chegar-se-ia às fases previstas nos digramas de propriedades apresentados na Figura 22.

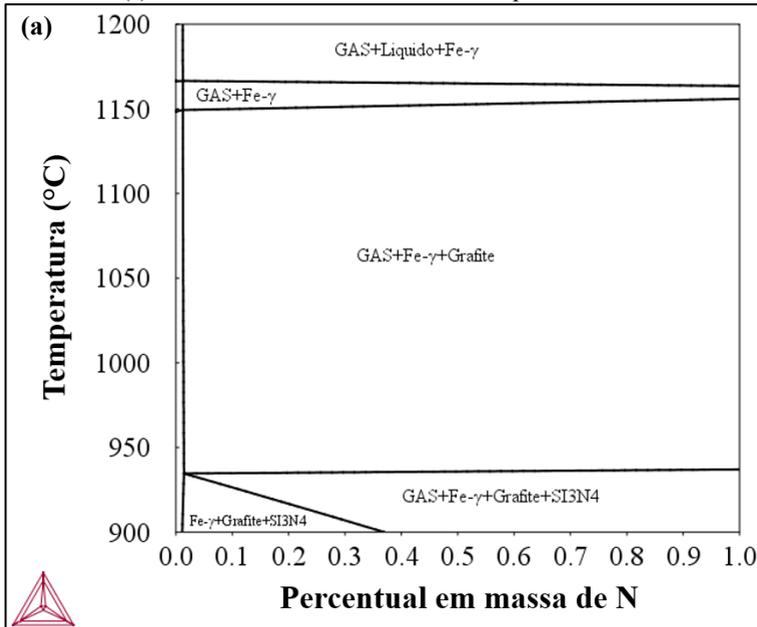
Depois de uma análise minuciosa entre 1000 e 1200 °C não é prevista a formação de nenhum composto intermetálico para condições de equilíbrio, sendo privilegiada sempre formação de carbetos, nitretos, grafite ou soluções sólidas. Além disso até 1150 °C não é prevista a

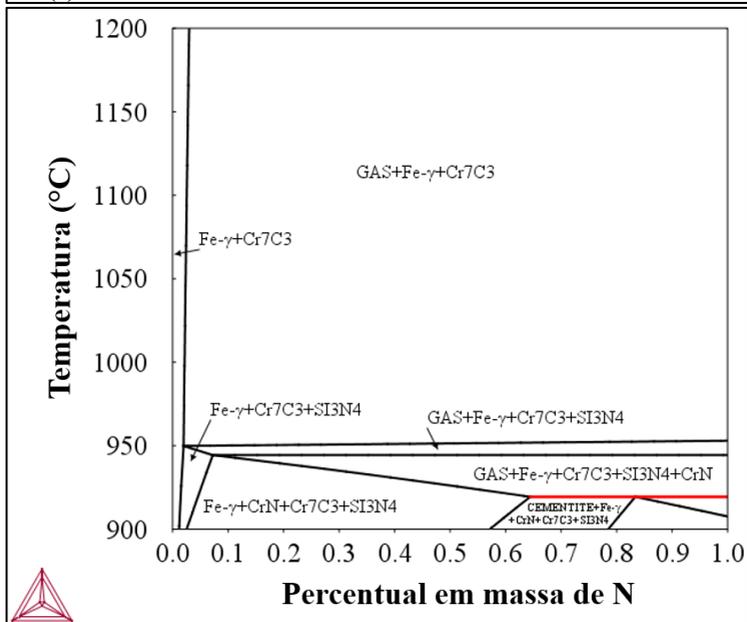
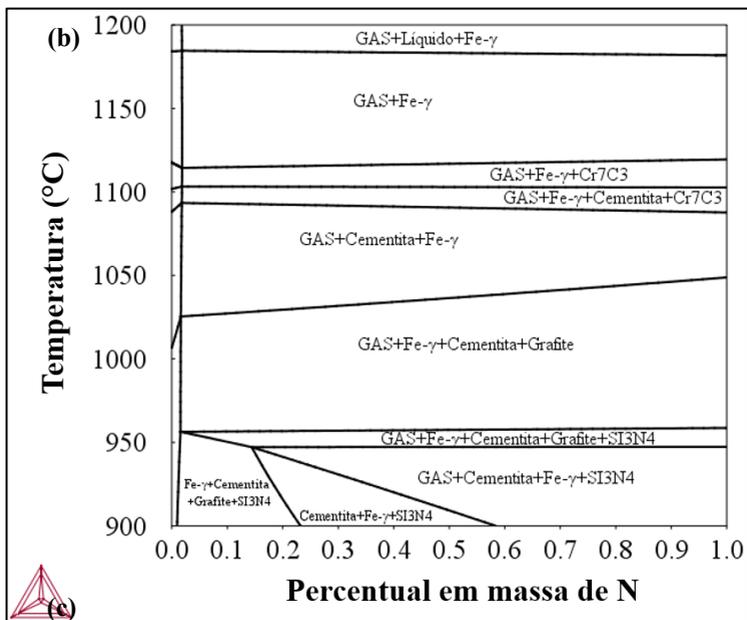
formação de fase líquida nesse sistema. No entanto, na microestrutura transiente com pronunciadas heterogeneidades de composição química localizada, que se formam a partir da interdifusão dos elementos, pode haver formação de eutéticos complexos.

Para estudar outros potenciais fenômenos de interesse, uma análise ainda mais simplificada através de diagramas pseudobinários pode ser realizada para complementar o entendimento do sistema. Primeiramente, pode-se avaliar o efeito da perda de nitrogênio para a atmosfera. Nesse caso um diagrama pseudobinário com o teor de Fe, Cr, Si e C fixos de acordo com o percentual de SiC e CrN adicionados e o teor de N como variável.

A Figura 26 apresenta tais diagramas considerado pressão de 1 atm e atividade de N_2 igual a 1, para as 3 composições com dissociação conjunta. É mostrado apenas um recorte para o intervalo de temperaturas entre 900 e 1200 °C onde a dissociação completa dos compostos é esperada e se prevê uma diversidade de fases formadas de acordo com as diferentes composições químicas iniciais.

Figura 26: Diagrama de fases pseudobinário para as composições: (a) 5SiC-1CrN, (b) 5SiC-4CrN e (c) 5SiC-8CrN com teor de N variável e pressão do sistema em 1 atm.





Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Esses diagramas mostram, mais uma vez, que ao se manter a premissa de um processo de baixo custo, utilizando fornos convencionais com pressão atmosférica, o CrN desempenha a função majoritária de portador de Cr. O nitrogênio só seria mantido na microestrutura em teores representativos para formar, por exemplo, precipitados de Si_3N_4 se o patamar isotérmico fosse conduzido abaixo de $900\text{ }^\circ\text{C}$, ou em uma atmosfera com maior potencial nitretante. Acima dessa temperatura o nitrogênio só estaria presente na forma de solução sólida em teores muito reduzidos, como mostra a Tabela 7, podendo exercer uma função importante na dinâmica de dissociação e evolução microestrutural, mas não sendo detectado de maneira expressiva na microestrutura final.

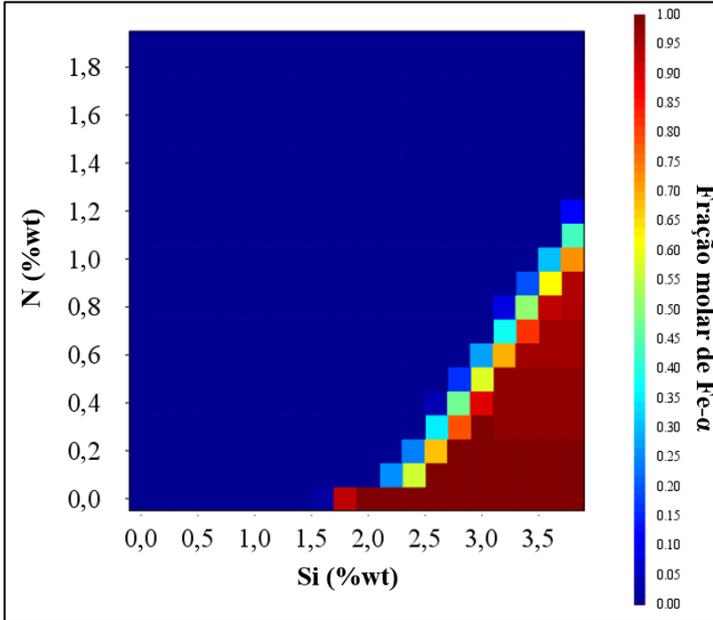
Uma das principais diferenças entre a dissociação do SiC e do CrN é em relação a fase mais estável que tende a se formar em detrimento dos compostos. Enquanto a dissociação do SiC é impulsionada pela elevada estabilidade do Si e do C em solução sólida na matriz ferrosa (atividade muito baixa em Fe), a dissociação do CrN ocorre principalmente pela estabilidade do nitrogênio na forma de gás N_2 . Isto é, o CrN tende a se dissociar em temperaturas similares apesar de variações na composição química do sistema, enquanto a dissociação do SiC é extremamente dependente da composição química da matriz na qual as partículas estão dispersas.

Conforme mostrado em Binder (2009) a adição de elementos como C, Ni e Mo influencia as fases formadas após a dissociação do SiC. Para todas as composições testadas neste estudo a dissociação ocorreu em temperaturas similares, mas a estabilização ou não da fase alfa ao redor da partícula de SiC governou a formação de grafite por conta do surgimento da barreira para a difusão/dissolução do carbono para o resto da matriz. Portanto, é preciso identificar o quanto que a presença de Cr e N pode influenciar na dinâmica de dissociação do SiC.

O Cromo é um elemento alfacênico, então não se espera que ele dificulte a formação do anel de ferrita enriquecida com Si ao redor da partícula de SiC. Já o nitrogênio é um elemento gamagênico e que, por ser um átomo que forma solução sólida intersticial, tal qual o carbono, tem uma difusividade na matriz ferrosa muito maior que elementos como Mo e Ni. Portanto, o nitrogênio tende a se difundir mais rapidamente pela matriz até a região contendo as partículas de SiC, mudando o equilíbrio local. A Figura 27 mostra a fração molar entre ferro α e γ em função da composição química em termos de percentual mássico de Si e N a uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados mostram que mesmo um teor

reduzido de nitrogênio (abaixo de 0,5 %wt.) já é capaz de dificultar a estabilização da fase α pelo Silício.

Figura 27: Fração molar de ferro α e γ a em função do teor de nitrogênio e silício a 1100 °C.



Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Analisando de maneira conjunta todas as simulações realizadas até aqui e os resultados da literatura para os sistemas Fe-CrN e Fe-SiC chega-se a uma primeira estimativa da janela de processo a ser testada na fase 2 do projeto como sendo o intervalo entre 1000 e 1200 °C. Nessa janela de processo espera-se que a dissociação de ambos compostos já tenha ocorrido de maneira expressiva e seja possível identificar as novas fases formadas. No entanto, temperaturas inferiores podem ser observadas pontualmente para identificar condições de limiar, onde a dissociação comece a ocorrer e certos fenômenos sejam avaliados com maior detalhamento.

Em toda sessas simulações a composição química final informada não leva em conta a heterogeneidade do sistema, onde começa-se com as três fases distintas: Ferro, SiC e CrN. Também não é considerada a diversidade de composições químicas transientes localizadas que se

desenvolvem à medida que fluxos difusivos dos diferentes elementos se encontram. Essas heterogeneidades, somadas a questões cinéticas vinculadas a difusão dos elementos, tornam essas simulações indicativos da direção para qual o sistema tende a convergir. Portanto, para complementar o entendimento da evolução microestrutural utiliza-se o módulo de difusão DICTRA® associado ao Thermo-Calc®.

5.1.2 Simulações de processos difusivos com o DICTRA®

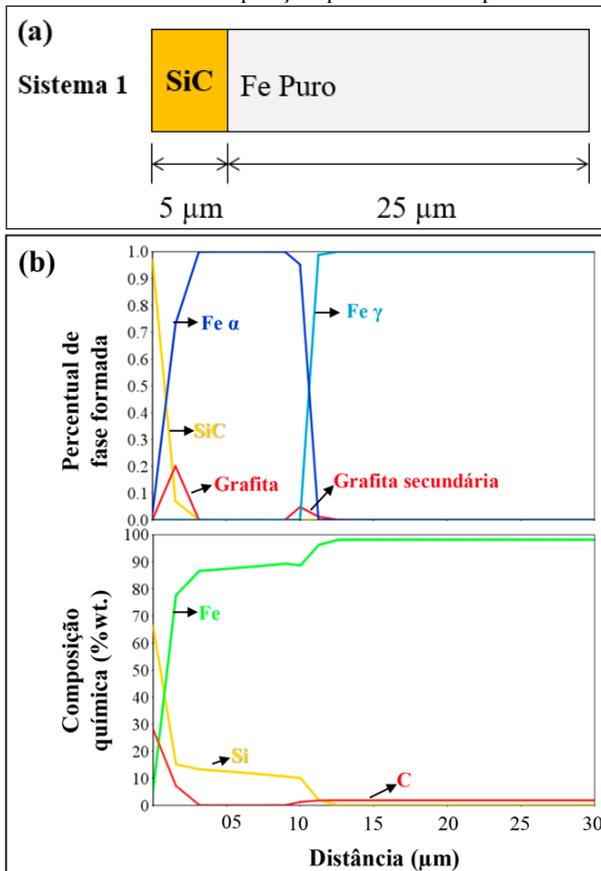
A simulações de processos difusivos realizadas no DICTRA® necessitam que primeiramente sejam montados os sistemas, com a composição química inicial de cada ponto ao longo de uma linha de comprimento definido. No presente estudo foram montados sistemas contendo individualmente ou SiC ou CrN e também sistemas contendo os dois compostos simultaneamente, a fim de identificar as fases formadas em um tempo t em cada ponto da linha a uma temperatura T . Os cálculos de equilíbrio para cada ponto são calculados no Thermo-Calc® a cada incremento de tempo tal qual demonstrado na Figura 17.

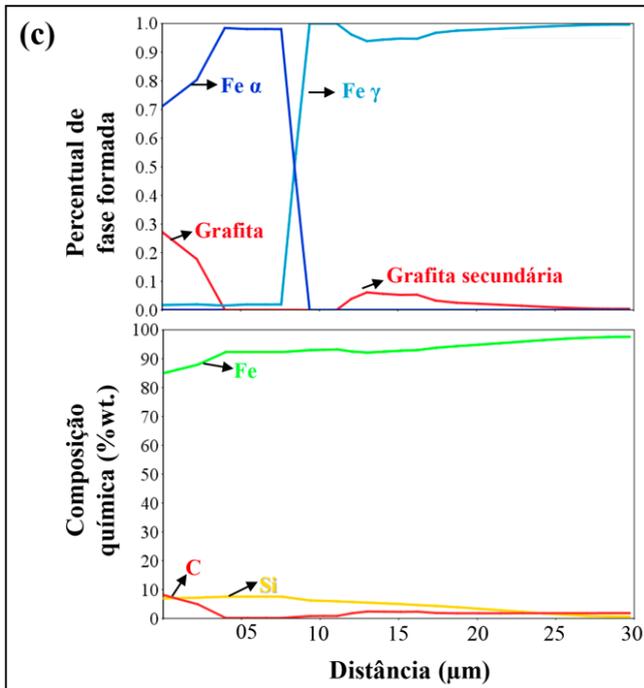
Primeiramente é montado um sistema para a já conhecida e discutida dissociação do SiC em Ferro puro. A Figura 28 mostra o resultado da simulação para o sistema Fe-SiC após 30 segundos e após 1 hora a 1100 °C. O sistema completo foi montado para cobrir uma distância de 30 μm , sendo que a partícula de SiC tem 5 μm de comprimento é posicionada na extrema esquerda, Figura 28 (a). Dentro da distribuição de tamanho de partícula mensurada para o pó de SiC utilizado isto representaria “meia partícula” em relação ao diâmetro D_{50} . Essa configuração “unidirecional” economiza recursos computacionais ao mesmo tempo que fornece uma distância representativa para o processo difusivo, oferecendo 25 μm de matriz ferrosa. Além disso, essa configuração deixa livre a extrema direita do sistema para inserir outras variáveis, como será mostrado logo adiante no estudo. Isso justifica o porquê de não se centralizar a partícula de SiC como é padrão na literatura, tal qual exemplificado em Neves et al. (2020).

O resultado depois de 30 segundos de simulação, Figura 28 (b), mostra como a frente de difusão do Si estabiliza a fase Fe- α que, conforme resumido por Consoni (2014) e por BINDER et al. (2017) e explicado em maiores detalhes na seção 3.2.1, age como barreira difusiva para o carbono. Assim o “anel” de Fe- α , fase na qual a solubilidade do carbono é de apenas aproximadamente 0,022%, gera um acúmulo de carbono na região originalmente ocupada pelo SiC, que por sua vez propicia a

nucleação do nódulo de grafita. No entanto, nos momentos iniciais da dissociação um teor representativo de carbono, com maior difusividade, se difunde para a matriz, ainda Fe- γ antes de um teor suficiente de Si para estabilizar a fase Fe- α . Esse teor de carbono então se difunde para além da região que se tornará o “anel” ferrítico e assim pode eventualmente formar outras fases, como regiões perlítica. Caso haja um novo acúmulo de carbono, por conta de outras barreiras difusivas, pode haver também a formação de nódulos secundários de grafita precipitados a partir da matriz.

Figura 28: Sistema 1 (Fe-SiC) montado para simulação difusiva no DICTRA® (a) e resultado após 30 segundos (b) e 1 hora (c) a 1100 °C, em termos de percentual de fase formada e composição química de cada ponto



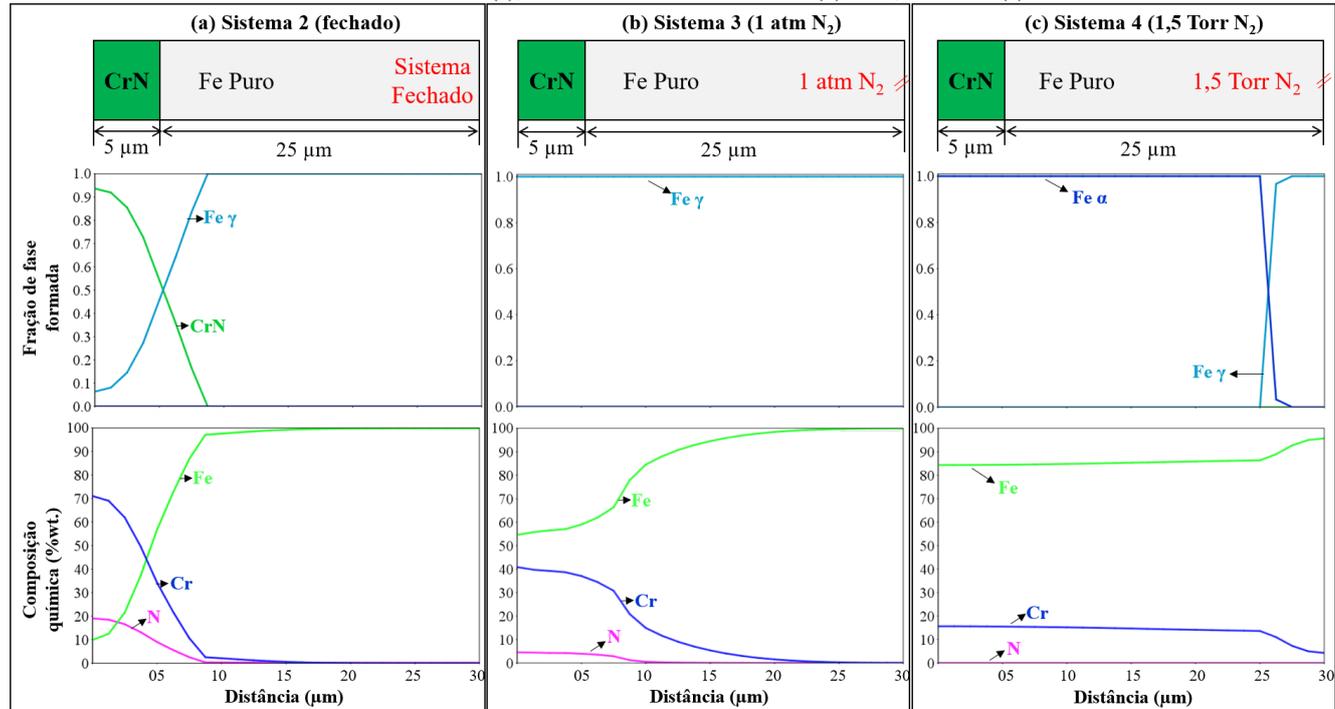


Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA®).

Assim chega-se ao resultado da simulação após 1 hora de patamar, Figura 28 (c), onde há um nódulo de grafita com cerca de 4 μm de comprimento à extrema esquerda do sistema seguida da região de Fe-α estabilizada pela solução do Si, com aproximadamente o mesmo comprimento. Prevê-se também um nódulo secundário de grafita em meio a matriz de Fe-γ, que contém um teor relativamente homogêneo de carbono até a extremidade direita do sistema.

A dissociação do CrN em matriz ferrosa foi simulada da mesma forma, desenhando um sistema equivalente ao utilizado na dissociação do SiC em relação ao tamanho e posicionamento das fases. No entanto, como explorado amplamente nas simulações termodinâmicas, há grande diferença nos resultados da dissociação do CrN em um sistema fechado (sem considerar a perda de gás) ou em sistemas abertos com diferentes pressões de N₂, ou atividade de N na atmosfera, levando a resultados distintos. A Figura 29 apresenta os sistemas 2 a 4 montados para a simulação difusiva da dissociação do CrN a 1100 °C após 1 hora.

Figura 29: Sistemas 2 a 4 (Fe-CrN) montados para simulação difusiva no DICTRA® e resultados após 1 hora a 1100 °C considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr N₂ (c).



Fonte: A autoria própria (calculado no software DICTRA ®).

Para o sistema Fe-Cr avalia-se a diferença entre um sistema fechado Figura 29 (a) ou aberto na extremidade direita com 1 atm (b) ou 1,5 Torr (c) de N₂. Nesse caso 1,5 Torr (aproximadamente $1,3 \times 10^{-3}$ atm) representa as pressões típicas de ciclos em reatores a plasma utilizados para ciclo de remoção de ligantes e sinterização assistida por plasma (MACHADO et al., 2006).

Ao se considerar um sistema fechado, Figura 29 (a), a simulação prevê que a partícula de CrN permanece estável mesmo após 1 hora a 1100 °C. A interface entre as duas fases, com uma transição gradual entre o teor de Fe- γ e CrN, é uma consequência do caráter bidimensional do sistema montado no DICTRA® e dos cálculos termodinâmicos realizados no Thermo-Calc® a cada incremento temporal (Figura 17). Isto é, em condições de equilíbrio, nessa escala micrométrica analisada, prevê-se que pode haver difusão de Fe- γ em CrN, assim como difusão em nível atômico da cerâmica em matriz ferrosa e não que há a formação de um nitreto misto, como a análise da composição química isoladamente poderia levar a crer. Isso ocorre em outros resultados nesse estudo, e reforça a importância de avaliar o perfil resultante da simulação em termos de composição química e composição de fases simultaneamente. Apenas após o percentual de fase CrN prevista chegar a zero, em aproximadamente 9 μm , é que se pode notar a difusão de Cr e N para a matriz ferrosa em teores ínfimos, como consequência da elevada estabilidade da fase CrN nesse sistema

Em contrapartida, ao se considerar um sistema aberto na extremidade direita do sistema, ou seja, com uma interface entre a atmosfera e a matriz ferrosa posicionada a 25 μm de distância do fim da partícula de CrN, o resultado da simulação muda drasticamente. Em ambos os casos, com 1 atm ou 1,5 Torr de pressão, o CrN já não é estável, tal qual previsto no diagrama de propriedades mostrado na Figura 21.

Para o Sistema 3, onde pressão atmosférica é igual a 1 atm, Figura 29 (b), prevê-se a total dissociação do CrN. Ao fim há apenas uma matriz de Fe- γ por todo comprimento do sistema. Ao se analisar o perfil de composição química é possível identificar que a região antes ocupada pelo CrN é agora uma solução sólida de Cr, Fe e N. O cromo se difunde lentamente em direção à extremidade direita, havendo uma acentuada queda em seu percentual a partir de aproximadamente 9 μm até atingir valores próximos a zero em torno de 22 μm . O nitrogênio tem um perfil similar, com um percentual mássico menor, sendo que atinge valores próximos a zero em 10 μm , a partir de uma redução drástica também aos 9 μm . Isto está de acordo com o aumento da solubilidade do nitrogênio

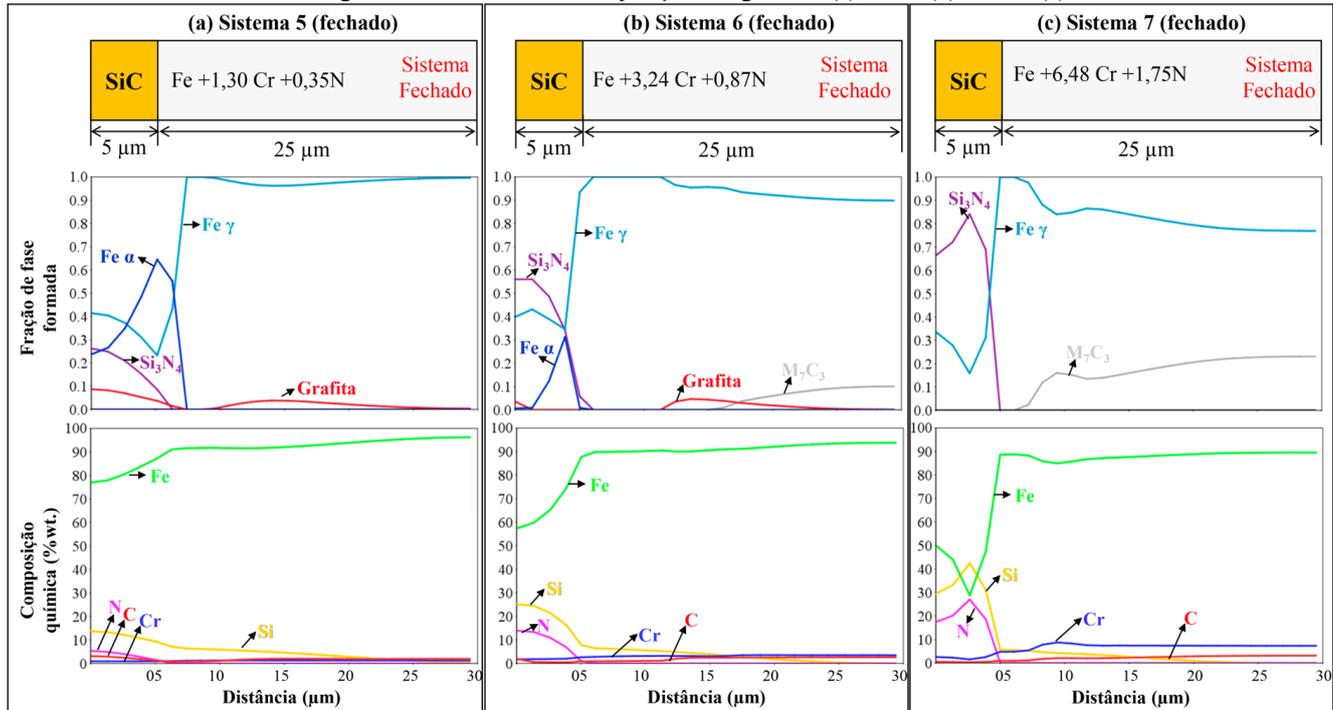
em matriz ferrosa com o aumento do teor de Cr, tal qual mostrado na Tabela 2. Além disso, fica evidente o potencial gamagênico do nitrogênio, pois mesmo retido em pequenos percentuais foi capaz de prevalecer sobre o efeito alfavênico do Cromo, similar ao que foi simulado para o caso do Si na Figura 27.

Já para o Sistema 4, onde a pressão atmosférica é reduzida a 1,5 Torr, Figura 29 (c), as fases formadas e o perfil de composição química mudam drasticamente em relação ao Sistema 3. A menor pressão atmosférica acelerou a perda do nitrogênio para a atmosfera, de maneira que o percentual de N é próximo a zero ao longo de todo material. Seja pela redução da atividade de N na superfície livre, o que aumentaria o gradiente de potencial químico, ou por simples efeito da pressão de vapor, houve pronunciada aceleração da difusão do N para a atmosfera com redução da pressão. Essa perda acentuada de N fez com que o efeito alfavênico do Cr prevalecesse e, assim, ao fim de uma hora prevê-se que a fase Fe- α seria formada até certa aproximadamente 25 μm . Nessa sessão o teor de Cr é virtualmente constante, aproximadamente 15,6 %wt. Com a queda acentuada do teor de Cr nos 5 μm finais à direita do sistema, há um aumento proporcional da quantidade de fase Fe- γ estável.

Em suma tem-se que sem a formação de N₂ o CrN não tende a se dissociar de maneira expressiva na temperatura e tempo analisados. Quanto menor a atividade de nitrogênio na atmosfera dos sistemas abertos, mais rapidamente o CrN se dissocia. Quanto mais N o sistema perder para a atmosfera, menos o efeito gamagênico do mesmo se manifesta, sendo que mesmo um teor diminuto de N é capaz de suprimir o efeito alfavênico do Cr. Essa difusão acelerada de N, por sua vez, faz com que o CrN se decomponha mais rapidamente e acelere a difusão do Cr para a matriz. Além disso, uma vez que a fase Fe- α fique estável, o processo de difusão do Cr também é acelerado por conta de sua maior difusividade em Fe- α quando comparada à sua difusividade em Fe- γ (BOWEN; LEAK, 1970).

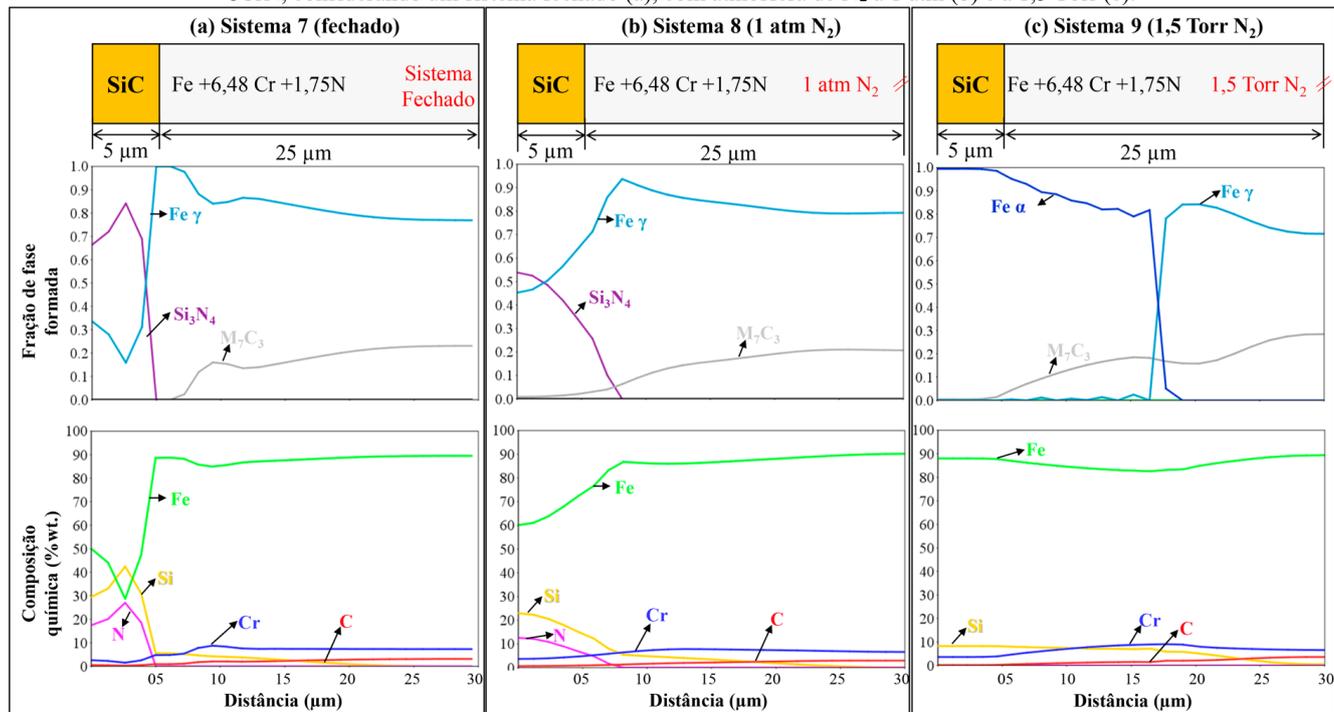
A simulação da dissociação conjunta de SiC e CrN exige ainda mais simplificações na construção do sistema por exigir 3 regiões distintas além da matriz ferrosa: a partícula de SiC, a de CrN e a superfície livre. Como o sistema é uma linha, não há a possibilidade de colocar as duas partículas equidistantes da superfície livre, e a ordem das partículas poderia alterar o resultado. A fim de reduzir o número de variáveis em relação aos sistemas 1 a 4, foram primeiramente montados os sistemas 5 a 12 simulando a dissociação do SiC em matriz ferrosa contendo teor homogêneo de Cr e N e dissociação do CrN matriz contendo Si e C.

Figura 30: Sistemas 5 a 7, simulação no DICTRA® da dissociação do SiC após 1 hora a 1100 °C e matriz com diferentes teores de Cr e N homogêneos de acordo com a composição da liga 1CrN (a), 4CrN (b) e 8CrN (c).



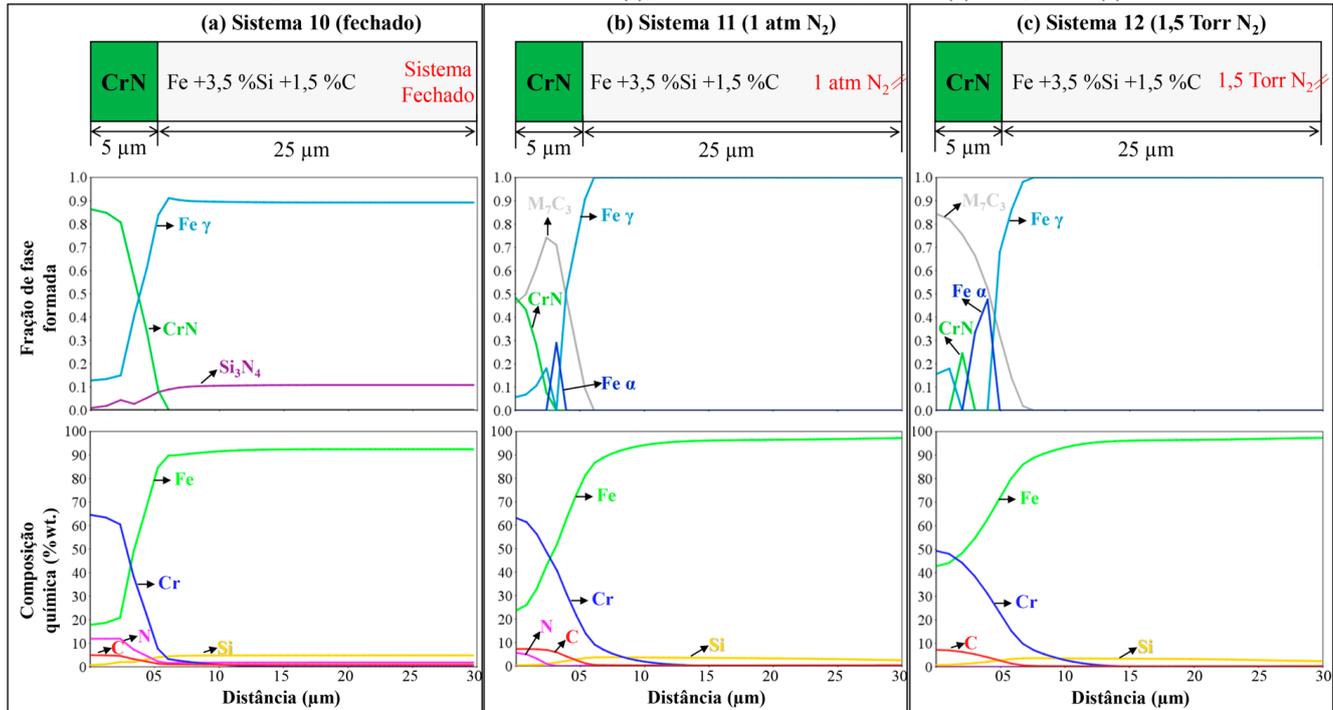
Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA ®).

Figura 31: Sistemas 7 a 9, simulação no DICTRA® da dissociação do SiC após 1 hora a 1100 °C e matriz com teor de Cr e N igual a liga 8CrN, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c).



Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA ®).

Figura 32: Sistemas 10 a 12, simulação no DICTRA® da dissociação de CrN após 1 hora a 1100 °C e matriz com teor de Si e C igual a liga 5SiC, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c).



Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA ®).

Esses três grupos de sistemas foram criados com os seguintes objetivos:

1. Dissociação de SiC em matriz contendo Cr e N
 - a. **Influência do teor de Cr e N (Figura 30):** sistemas 5 a 7, com teores de Cr e N homogêneos na matriz em quantidades equivalentes às composições nominais das amostras nomeadas 1, 4 ou 8CrN (Tabela 4), e
 - b. **Influência da atmosfera para mesmo teor de Cr e N (Figura 31):** sistemas 7 a 9, com Cr e N em teores equivalente à composição nominal da amostra 8CrN e alterando entre sistema fechado, ou exposto à atmosfera na extremidade esquerda da matriz com pressão de 1 atm ou 1,5 Torr de N₂.
2. Dissociação de CrN em matriz contendo Si e C
 - a. **Influência da atmosfera para mesmo teor de Si e C (Figura 32):** sistemas 10 a 12, com Si e C em teores equivalente à composição nominal da amostra 5SiC e alterando entre sistema fechado, ou exposto à atmosfera na extremidade esquerda da matriz com pressão de 1 atm ou 1,5 Torr de N₂.

Tal qual previsto pela simulação termodinâmica (Figura 22), a adição de Cr e N à matriz ferrosa altera as fases previstas em decorrência da dissociação do SiC. Na Figura 30, com o sistema fechado, prevê-se que os solutos intersticiais se difundem mais rapidamente em direção contrária, o N em direção à partícula de SiC para se combinar com Si e formar Si₃N₄, enquanto o C continua a difundir em direção à matriz para formar solução sólida ou formar M₇C₃. De maneira análoga ao sistema Fe-SiC, o Fe ainda se difunde para o interior do SiC e parte do Si se difunde para a matriz a fim de formar a solução sólida em Fe.

No sistema 5, Figura 30 (a), a fase Si₃N₄ se forma em uma região predominantemente ferrítica. Assim, prevê-se também a formação de um nódulo primário de grafita, uma vez que o Si se combina preferencialmente com o N e continua havendo uma barreira difusiva para o carbono na forma de Fe- α estabilizado pelo Si que resta em solução. Nessa composição ainda, à frente da região ferrítica o carbono excedente continua por formar o nódulo secundário de grafita. Ambos os nódulos

são menores por conta da maior solubilidade do carbono em razão da presença de Cr dissolvido.

No sistema 6, Figura 30 (b), um maior teor de Si é retido para formar nitreto na região antes ocupada pelo SiC. Assim não há mais região predominantemente ferrítica, mas apenas uma pequena região com um percentual reduzido de Fe- α . A ausência de barreira difusiva, por sua vez, faz com que o nódulo primário desapareça quase por completo. O nódulo secundário continua se formando já que mais carbono se difunde para a matriz, muito embora parte do carbono se combine com o Cr para formar o carbeto misto M_7C_3 . Já no sistema 7, Figura 30 (c), quando não há mais Fe- α estabilizado pelo Si, o carbono se difunde para formar M_7C_3 , ao longo de todos os 25 μm de matriz, e não é mais prevista a formação de grafita no material.

Ao combinar essas conclusões da influência do teor de Cr e N na dissociação do SiC com o que foi visto para a dissociação do CrN em função do sistema ser aberto ou fechado, tal qual exibido na Figura 29, chega-se aos sistemas exibidos na Figura 31. Nesse caso, simulou-se apenas o efeito da atmosfera para o maior teor de Cr e N adicionado para poupar recursos computacionais e uma vez que para os menores teores os resultados são análogos, alterando-se apenas as fases formadas.

Na Figura 31 (a) o mesmo Sistema 7 já explicado para o caso de um sistema fechado é apresentado novamente para uma comparação mais fácil com os dois outros sistemas abertos. Quando se admite uma atmosfera com 1 atm de N_2 o total de Si_3N_4 formado é reduzido, pois nem todo teor de nitrogênio presente na amostra se difunde em direção à partícula de SiC, e há um percentual que difunde para a superfície livre e é perdida em forma de gás N_2 . Quando a pressão é reduzida a 1,5 Torr, tal qual aconteceu para o sistema Fe-CrN, todo nitrogênio é perdido para a atmosfera e não há mais formação de Si_3N_4 . Por consequência, o Si se difunde a partir do SiC e volta a formar uma região de Fe- α . Nesse caso a região de Fe- α tem um comprimento maior que no sistema Fe-SiC, já que o carbono, gamagênico, está majoritariamente retido no carbeto M_7C_3 , e o Cr também se difunde na ferrita. Esses resultados preveem que a dinâmica de dissociação do SiC no sistema contendo CrN está diretamente associado à perda do N para a atmosfera. No caso de um menor teor de Cr e N na matriz próxima ao SiC, como no caso do Sistema 5 se fosse feito com sistema aberto, no caso de uma perda acentuada de N para a atmosfera é previsto que o nódulo de grafite se forme de maneira similar ao sistema Fe-SiC.

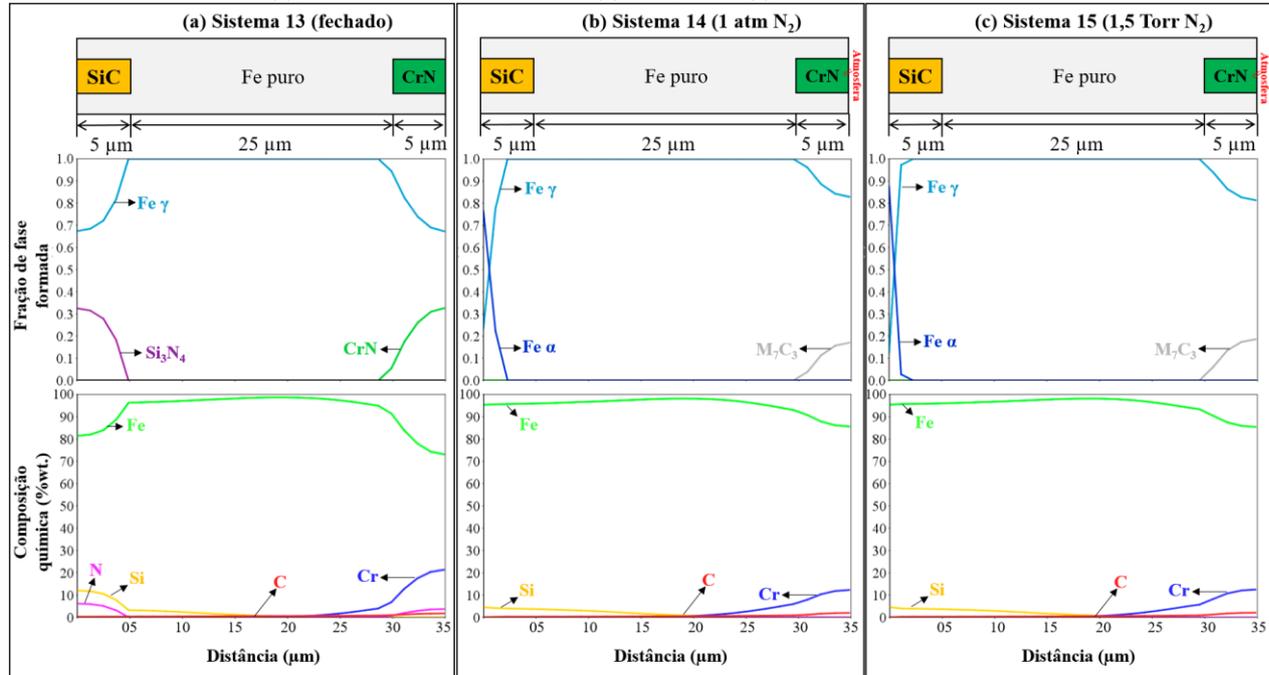
Os sistemas 10 a 12 mostrados na Figura 32, invertem a análise dos sistemas anteriores, com o CrN à esquerda e a matriz enriquecida de maneira homogênea com Si e C equivalente à composição nominal de 5%wt. de SiC. No Sistema 10, Figura 32 (a), mesmo que o sistema esteja fechado, o CrN se dissocia para formar preferencialmente Si_3N_4 . Novamente, o elemento com maior difusividade comanda a dinâmica de formação das novas fases, e o N que se difunde a partir do CrN forma um percentual de Si_3N_4 constante ao longo de todo o comprimento do sistema. O carbono que estava inicialmente difundido na matriz se difunde em sentido contrário, em direção à partícula de CrN.

Para essa configuração, no entanto, com o CrN se dissociando ao invés do SiC, ao se considerar o sistema aberto, mesmo que com a atmosfera a 1 atm, já não há Si_3N_4 formado. Para ambas as pressões o resultado previsto é similar com a formação de M_7C_3 na região antes ocupada pelo CrN em decorrência da difusão de carbono a partir da matriz. O carbeto misto formado age como barreira difusiva e faz com que o DICTRA® preveja que um pequeno percentual de CrN continua estável e que nessa região a matriz ferrosa, empobrecida de C que forma o carbeto e de N retido no nitreto, seja ferrítica.

Esse resultado exemplifica algumas limitações da ferramenta de simulação por conta principalmente da configuração unidimensional do sistema. Qualquer fase que se forme em um ponto específico ao longo do sistema age como barreira difusiva, enquanto na realidade o sistema tridimensional evolui de maneira distinta. É por esse motivo que a fase Fe_3C não foi inserida como possível fase a ser formada em nenhum sistema estudado, tal qual é costume em estudos nesta área (NEVES et al., 2020).

Finalmente, após analisar a dissociação dos compostos de maneira isolada, identificando a dinâmica de evolução da microestrutura em cada sistema, parte-se para a simulação de ambos compostos se dissociando simultaneamente. Para isso o sistema teve que ser adaptado passando de uma composição de 100% de SiC ou de CrN no tempo zero para uma composição de apenas 50%. Caso contrário os cálculos termodinâmicos não convergiam e chegava-se em um erro. Embora o sistema seja unidimensional pode-se visualizar como se as partículas de SiC e CrN ocupassem 50% da altura, e os outros 50% fossem Fe puro. Na Figura 33 são apresentados os sistemas 13 a 15 com o CrN à direita, próximo a superfície livre.

Figura 33: Sistemas 13 a 15, simulação no DICTRA® da dissociação simultânea do SiC e CrN após 1 hora a 1100 °C, considerando um sistema fechado (a), com atmosfera de N₂ a 1 atm (b) e a 1,5 Torr (c), com CrN na extremidade aberta.



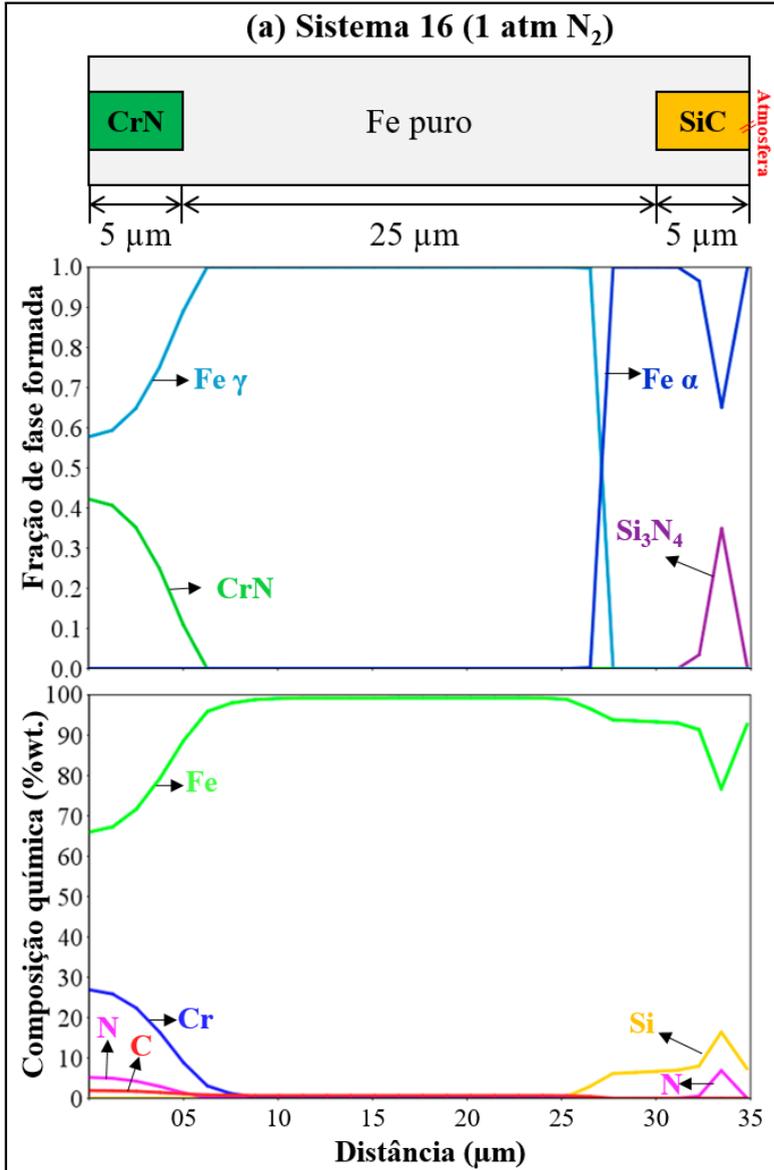
Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA ®).

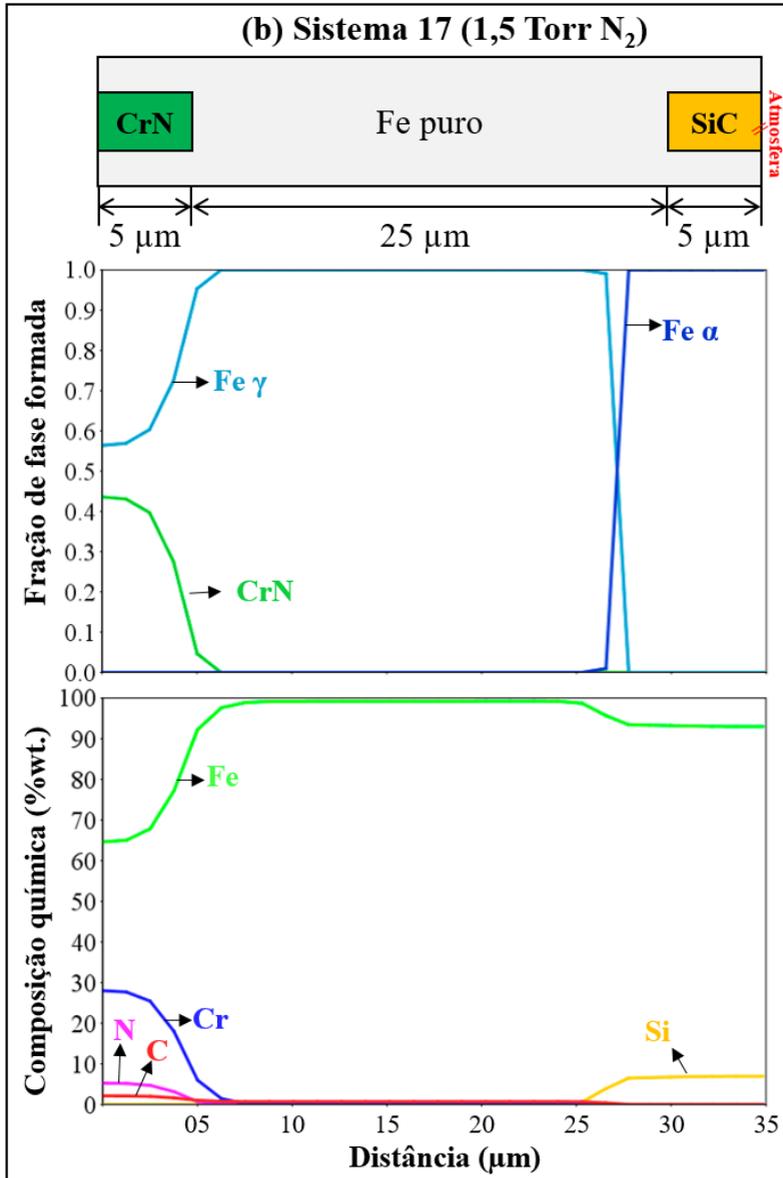
Analisando primeiramente os sistemas com o CrN à direita, fica ainda mais evidente como os átomos com maior mobilidade governam a evolução microestrutural do sistema. No caso do sistema fechado, Figura 33 (a), quando o CrN continua estável em matriz ferrosa, o N se difunde até a outra extremidade do sistema para se combinar com Si presente no SiC e formar Si_3N_4 . Parte do silício e do Cr se difundem lentamente para a matriz ferrosa a partir dos compostos, enquanto o C se difunde até extremidade oposta ao SiC. O maior teor de carbono na extremidade esquerda é consequência do aumento da atividade de C na matriz de Fe- γ causada pelo Si e redução dessa mesma atividade pelo Cr. Assim o C é “expulso” da região rica em Si e “atraído” para região rica em Cr.

Nos sistemas abertos, Figura 33 (b) e (c), o resultado é muito similar a despeito da diferença de pressão. O CrN estando tão próximo a superfície livre favorece tanto a perda de N para a atmosfera que em ambos os casos o CrN se decompõe rapidamente restando apenas uma região rica em Cr na extremidade direita. O carbono presente no SiC se difunde rapidamente para a região rica em Cr para formar o carbeto M_7C_3 , de maneira que não resta C retido atrás da frente de difusão de Si, que nesse caso continua a gerar a barreira difusiva na forma do anel de fase Fe- α . Assim não há formação de grafita prevista nesses sistemas, e na extremidade esquerda há apenas uma pequena região de fase Fe- α estabilizada pelo Si, que se difunde mais lentamente a partir da região previamente ocupada pela partícula de SiC.

Ao refazer a simulação invertendo a posição do SiC e CrN, com o SiC próximo a superfície livre, ficou claro que para o sistema fechado a orientação não modifica o resultado da simulação. Ou seja, logicamente, se ambas as superfícies são fechadas a orientação das partículas acaba por não alterar o resultado da simulação. Já nos sistemas com a extremidade direita aberta, a diferença no posicionamento dos compostos fica evidente apenas após um tempo reduzido de 30s de patamar isotérmico. Para a ordem de grandeza do comprimento dos sistemas montados, mesmo depois de poucos segundos, já é possível observar uma microestrutura virtualmente idêntica à observada após uma hora de patamar. Isto é, a 1100 °C, em poucos segundos o N se difunde até a superfície livre e o C se difunde até a região rica em Cr. Assim, a microestrutura muda pouco ao decorrer do restante do tempo de patamar, apenas o Si e o Cr continuam se difundindo mais lentamente em direção ao centro do sistema. O resultado da simulação após de 30 segundos de patamar isotérmico está mostrado Figura 34, com SiC posicionado na extremidade aberta.

Figura 34: Sistemas 16 e 17, simulação no DICTRA® da dissociação simultânea do CrN e SiC após 30 segundos a 1100 °C, considerando um sistema aberto com atmosfera de N₂ a 1 atm (a) e a 1,5 Torr (b), com SiC na extremidade aberta.





Fonte: Autoria própria (calculado no software DICTRA®).

Esse resultado após apenas 30 segundos, mostra como o N é perdido rapidamente para a atmosfera mesmo que tenha que se difundir por

grande parte do comprimento do sistema. No caso de 1 atm de N_2 os cálculos termodinâmicos apontam que Si_3N_4 seria momentaneamente estável à medida que a frente de difusão de nitrogênio chega à região rica em Si mais rapidamente do que o Si_3N_4 é dissociado ao perder nitrogênio para atmosfera. Esse estado metaestável, no entanto, perdura apenas alguns segundos e não ocorre para a atmosfera com pressão de 1,5 Torr. Em ambos os casos a região de fase Fe- α estabilizada é maior nesse estágio, pois o Si ainda não difundiu em quantidade expressiva em direção ao centro do sistema. Esse resultado após 30 segundos mostra também que a simulação do processo difusivo não aponta para uma competição entre a difusão do C e N, uma vez que o C se difunde rapidamente em direção a partículas de CrN apesar do fluxo de N em sentido contrário. Por fim, em 1100 °C nota-se que no sistema Fe-SiC-CrN é previsto que o SiC se decomponha mais rapidamente que a partícula de CrN.

5.2 Resultados Experimentais

5.2.1 Dissociação do SiC em Fe

Mesmo que a evolução microestrutural do sistema Fe-SiC tenha sido amplamente discutida na seção 3.2.1, apresenta-se aqui os resultados experimentais obtidos para a amostra 5SiC. Assim é possível garantir a representatividade dos resultados experimentais em relação ao estado da arte publicado, especialmente para o caso da amostra 5SiC que foi produzida via compactação de pós e não moldagem de pós por injeção como em trabalhos anteriores.

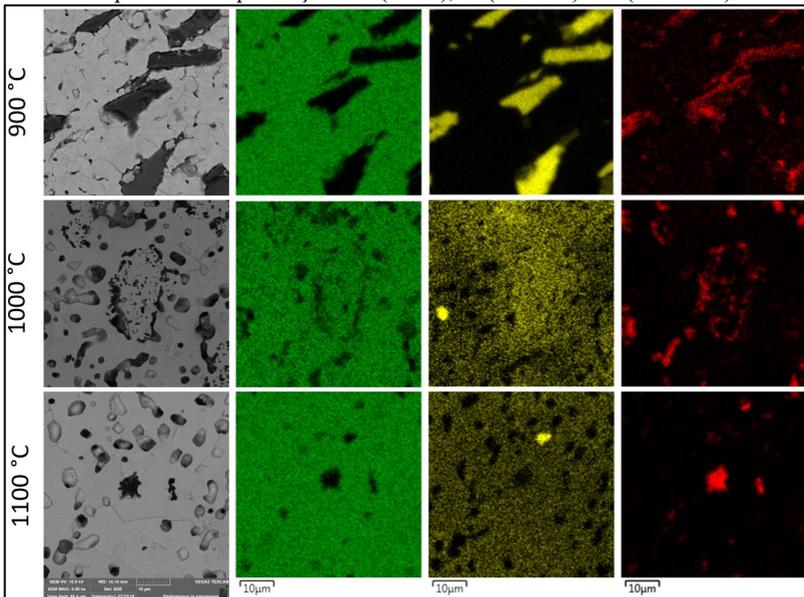
A Figura 35 mostra as micrografias obtidas em MEV com elétrons retroespalhados (BSE) e a composição química obtida com EDS para a amostra 5SiC depois do ciclo de sinterização com patamar de uma hora a 900, 1000 e 1100 °C em atmosfera de mistura padrão 95% Argônio e 5% H_2 .

Após o ciclo a 900 °C as partículas de SiC continuam virtualmente inalteradas, com apenas alguns pontos de reação com a matriz ferrosa na extremidade das partículas. Esses pontos, que aparecem com coloração mais clara na imagem obtida com BSE, indicando presença de elementos com maior massa atômica, são regiões de contato entre matriz e partícula onde há interdifusão de elementos. Os pontos claros mostram que o Fe já se difundiu para o interior da partícula de SiC, o que é confirmado pelo mapa de cores gerado por EDS. Subentende-se, então, que nesse estágio o Si e C presentes nessas regiões também já tenham se difundido para a

matriz ferrosa.

Após o ciclo a 1000 °C já não há mais SiC não-dissociado e na região antes ocupada pela partícula há agora diversos núcleos de grafita, poros e ferro enriquecido com silício. Por fim, após o ciclo a 1100 °C há apenas um nódulo de grafita principal e um secundário onde antes havia a partícula de SiC, enquanto o Si já se encontra mais homogêaneamente distribuído na matriz. Os pontos erroneamente identificados como ricos em Si (pontos amarelos) após os ciclos a 1000 e 1100 °C são na verdade pequenas contaminações com partículas de alumina provenientes da preparação metalográfica, retidas nos poros ou incrustadas mesmo após a limpeza do corpo de prova.

Figura 35: Evolução da dissociação das partículas de SiC na amostra 5SiC após 1 hora a 900, 1000 e 1100 °C. Micrografias com magnificação de 5000 X obtidas com elétrons retroespalhados no MEV (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo) e C (vermelho).



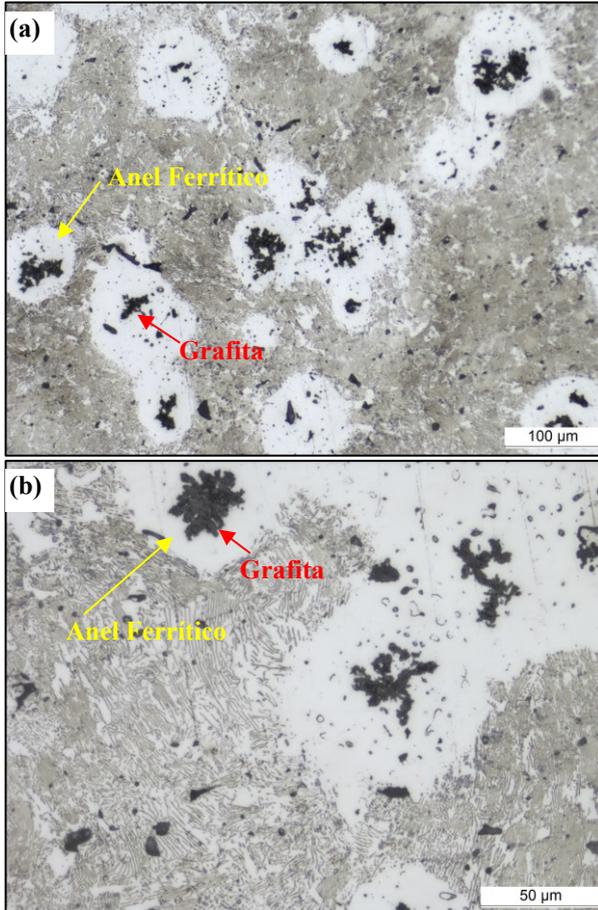
Fonte: Autoria própria

Assim, evidencia-se que os resultados são condizentes ao apresentado pela literatura, na Figura 7, muito embora aqui a matriz seja de Fe puro ao invés de Fe + 0,6 %wt. C. Portanto, para ciclos com

temperatura acima de 1100 °C espera-se uma maior densificação, o coalescimento e arredondamento dos nódulos de grafita e, acima de 1150°C a formação de fase líquida com um eutético Fe-Si-C.

A fim de exemplificar a microestrutura final após o ciclo de uma hora a 1150 °C, ciclo padrão em muitos trabalhos anteriores já discutidos na revisão bibliográfica, mostra-se na Figura 36 a micrografia obtida em microscópio óptico para a amostra 5SiC.

Figura 36: Micrografia da amostra 5SiC após ciclo de 1 hora a 1150 °C obtida em microscópio óptico com 200X (a) e 500 X (b) de magnificação e ataque de nital 2%.



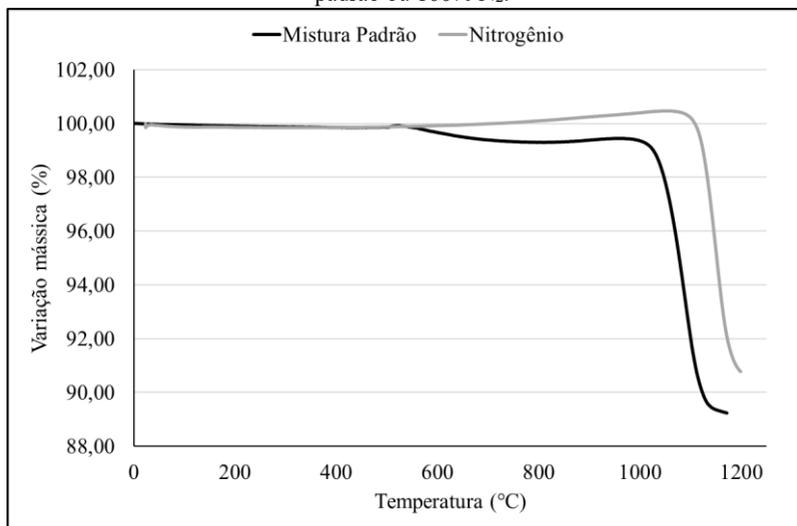
Fonte: Autoria própria

Esta micrografia mostra nódulos de grafite cercados por uma região ferrítica (“anel” de Fe- α estabilizado pela presença de Si) distribuídos em uma matriz perlítica. Tanto a formação de perlita, na matriz originalmente composta por Fe puro, quanto a formação de alguns nódulos secundários de grafita, confirmam o efeito da difusão inicial do C a frente do Si previsto pelo DICTRA® na Figura 28.

5.2.2 Dissociação do CrN em Fe

Primeiramente, antes de se avaliar o comportamento da partícula de CrN dispersa em matriz ferrosa, avaliou-se o comportamento de dissociação do nitreto puro em função da temperatura e do teor de nitrogênio na atmosfera. A Figura 37 mostra o resultado de TGA obtido para o pó de CrN puro em atmosfera de mistura padrão 95% Ar e 5%H₂ e uma atmosfera composta de 100% de N₂, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min desde temperatura ambiente até 1200 °C.

Figura 37: Resultado de termogravimetria para o pó de CrN em atmosfera de mistura padrão ou 100% N₂.



Fonte: Autoria própria

O efeito da atividade de nitrogênio na atmosfera fica claro. Quando a atividade é igual a zero (mistura padrão) a perda de massa, mostrando a perda de N para atmosfera, já inicia em aproximadamente 550 °C, com uma queda acentuada em aproximadamente 950 °C. Quando a atividade

de N na atmosfera é igual a 1 (100% N₂) a redução de massa só ocorre em aproximadamente 1100 °C, a uma velocidade mais acentuada. Para ambos os casos o leve aumento de massa pode ser associado à oxidação do pó. Na atmosfera redutora (mistura padrão) a oxidação é menos pronunciada que na atmosfera de nitrogênio. Além disso ambos os pós perdem cerca de 0,1% em massa após 100 °C, o que indica a presença de umidade adsorvida no pó. Como o nitrogênio corresponde a aproximadamente 21% da massa do nitreto, o fato da perda de massa identificada ser assintótica próxima a 10% mostra o efeito líquido da perda de nitrogênio e simultâneo ganho de massa de oxigênio.

Entretanto, como as partículas de CrN nos compósitos estão cercadas por partículas de ferro, mudando o equilíbrio local do sistema, e dependendo da porosidade a verde, apenas parcialmente expostas à atmosfera, esses resultados não preveem a dinâmica de dissociação na matriz ferrosa. E como 92% da amostra 8CrN é composta por ferro, o resultado de TGA mostraria o resultado líquido da mistura que seria predominantemente associado à redução, nitretação ou oxidação das partículas de ferro.

Experimentalmente foi verificado que ao utilizar uma atmosfera composta de 100% N₂ as amostras sofriam um nível proibitivo de oxidação. Mesmo com o uso de cavaco de titânio, os níveis de pressão parcial de oxigênio no forno tubular utilizado não eram baixos o suficiente para impedir a oxidação das misturas. Portanto, tendo em vista a disponibilidade de apenas uma mistura gasosa redutora composta de 95%Ar e 5%H₂, não sendo possível obter uma mistura padrão composta de nitrogênio e hidrogênio, a atmosfera de sinterização de todas as amostras estudadas não continha nitrogênio. Isto é, a atmosfera utilizada nos resultados experimentais está entre a atmosfera de 1 atm e a de 1,5 torr de N₂ utilizadas nas simulações. Mesmo sem nitrogênio adicionado, o conceito de microclima no interior da rede de poros faz com que seja esperada uma atividade de nitrogênio superior ao sistema simulado em vácuo típico de reatores a plasma (1,5 torr). Adicionalmente, com essa atmosfera é possível comparar diretamente os resultados das amostras contendo CrN com as amostras de Fe-SiC, que são sinterizadas sem contar com nitrogênio na atmosfera, e todo o efeito atribuído ao nitrogênio será proveniente da dissociação do nitreto, mesmo que grande parte do nitrogênio se perca para a atmosfera. Por fim, mesmo que fosse aplicada uma pressão de 1atm de N₂, o nitreto de silício não seria mais estável nas temperaturas típicas de dissociação do SiC, acima de 1000 °C, como mostrado no diagrama de propriedades apresentado na Figura 22.

majoritariamente inalterada, registrando-se apenas um princípio de reação nas bordas da partícula de nitreto identificada por uma coloração mais clara que o centro da partícula. Como o tom de cinza exibido nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados indica a composição química da fase, com elementos mais pesados sendo mostrados em tons mais claros, pode-se afirmar que já começou a haver perda de nitrogênio e enriquecimento com ferro na borda das partículas.

Esse processo fica ainda mais evidente após o ciclo a 1000 °C, onde apenas a região central da maior partícula, ainda composta de CrN e assim rica em nitrogênio, apresenta um tom de cinza mais escuro. Isso é confirmado pelo mapa de cores gerado por EDS, onde já não é possível identificar N na região reagida, e também que o Cr já se difundiu em maior quantidade para a matriz ferrosa ao redor da partícula de CrN. Ou seja, há influência do tamanho das partículas no estágio de dissociação, que pode ser associada a cinética da reação por conta da maior distância de difusão.

Finalmente, após a sinterização a 1050 °C as partículas de CrN já se encontram totalmente dissociadas. Nesse estágio o Cr já se difundiu quase totalmente ao longo da matriz ferrosa e não se identifica mais teores representativos de nitrogênio na amostra. No entanto, ainda se identifica uma região mais rica em cromo ao redor do perímetro original das partículas de CrN. Estas são mais pronunciadas ao redor das partículas de CrN originalmente maiores. Isto indica que, embora o composto CrN esteja totalmente dissociado nesta temperatura (o que se conclui pela ausência de região rica em nitrogênio) ainda há gradientes de concentração de cromo. Ou seja, devido ao menor coeficiente de interdifusão do Cr (mecanismo via vacâncias), a sua homogeneização é mais lenta que a do nitrogênio, um soluto intersticial.

Existe também a possibilidade de oxidação parcial do Cr devido ao fato de a atmosfera padrão utilizada (5% H₂) não ser redutora para Cr (mesmo estando o Cr já parcialmente diluído na matriz ferrosa), conforme pode ser verificado calculando-se a constante de equilíbrio entre sólido-gás, em 1050 °C, para a reação: $4/3\text{Cr(s.s.)} + \text{H}_2\text{O} = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$, onde a constante de equilíbrio $K = p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,3 \times 10^3$. Existe a possibilidade de o óxido já estar presente na superfície das partículas de CrN ou se formar durante a sinterização, pois oxigênio (e/ou humidade) está adsorvido na superfície das partículas da mistura de pós utilizada na compactação das amostras e no forno, tal qual visto na termogravimetria.

Esses resultados mostram o efeito e importância da cinética de dissociação no sistema, pois as partículas de CrN continuam presentes no sistema apesar de não serem mais estáveis desde aproximadamente 550 °C e deveriam estar totalmente dissociadas, no equilíbrio, em aproximadamente 650 °C, segundo a Figura 21 (b). Da mesma forma que no equilíbrio o grafite e o Si difundido na matriz ferrosa são mais estáveis que as partículas de SiC desde a temperatura ambiente, apenas em maiores temperaturas há energia suficiente para ativar o mecanismo de transporte de massa, nesse caso a difusão, que leve a dissociação. No caso do CrN, a partícula só apresenta um estágio avançado de reação com a matriz após 1000 °C, o que coincide com maiores taxas de dissociação do nitreto puro identificadas na termogravimetria (Figura 37).

Apesar das diversas limitações da caracterização química por EDS serem amplamente conhecidas, como a quantificação imprecisa de elementos leves, efeito da penetração dos raios-x e resolução grosseira do feixe, as composições químicas apresentadas servem como uma aproximação útil para interpretação da microestrutura. Especialmente em elementos com baixo número atômico, como no caso do nitrogênio, em decorrência do fenômeno de absorção que ocorre por conta da janela do detector composta de berílio, a quantificação é extremamente imprecisa (GAZULLA et al., 2013).

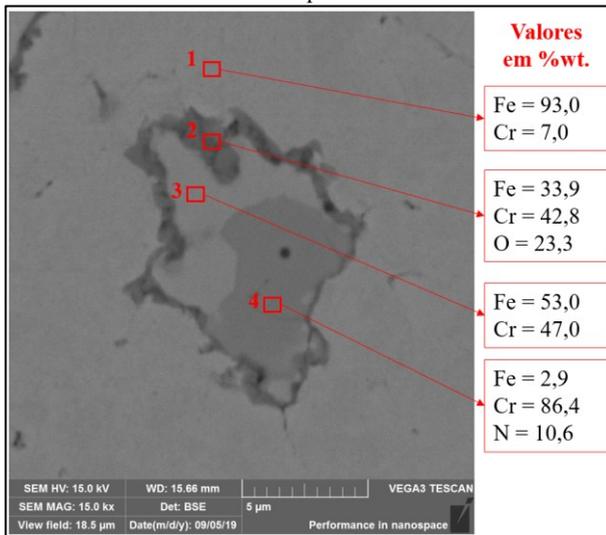
Portanto, em todos os resultados apresentados aqui, seja com mapa de cores, varredura linear ou medição pontual de composição química, a presença do nitrogênio detectada por EDS é encarada como uma resposta binária. Apenas se o teor de nitrogênio for suficientemente elevado (como no caso de nitratos) ele será identificado de maneira clara por esta técnica.

A Figura 39 mostra uma imagem obtida em MEV com BSE e 15.000 X de aumento, destacando uma partícula de CrN semidissociada na composição 8CrN após o ciclo a 1050 °C por 1 hora (em atmosfera 95%Ar e 5%H₂). Esta partícula foi escolhida como exemplo onde a fase escura formada ao redor do perímetro original da partícula se formou de maneira bastante pronunciada. A composição química pontual foi medida com sonda EDS em 4 pontos distintos: (1) a matriz que cerca a partícula; (2) a fase que se forma no contorno; (3) a região já reagida no interior da partícula; (4) a região escura associada à parcela “intacta” do nitreto de cromo.

A análise química pontual mostra que a região que se forma no contorno da partícula é na verdade uma camada de óxido de cromo. À

medida que o nitreto se dissocia e o nitrogênio se difunde rapidamente pela matriz ou na forma de gás através da porosidade, uma região rica em cromo vai ser formando. Essa região rica, exemplificada pelo ponto 3 na Figura 39 mostra também que o ferro se difunde para dentro da partícula de CrN e não apenas o contrário, como mostrado no ponto 4 onde identifica-se Cr difundido na matriz ferrosa. Essa região rica em cromo reage então com a umidade adsorvida nas partículas ou com a atmosfera e assim forma-se óxido de cromo ao longo do volume do material, conforme já discutido a partir do resultado de termogravimetria. Como essa camada de óxido age como uma barreira difusiva, ela retarda a dissociação do composto, resultando na dissociação incompleta do CrN após a sinterização de 1h em 1050 °C.

Figura 39: Detalhe de uma partícula de CrN semidissociada na amostra 8CrN após patamar de sinterização a 1050 °C por uma hora. Micrografia com magnificação de 15000 X obtida com elétrons retroespalhados no MEV e composição química pontual obtida por EDS.

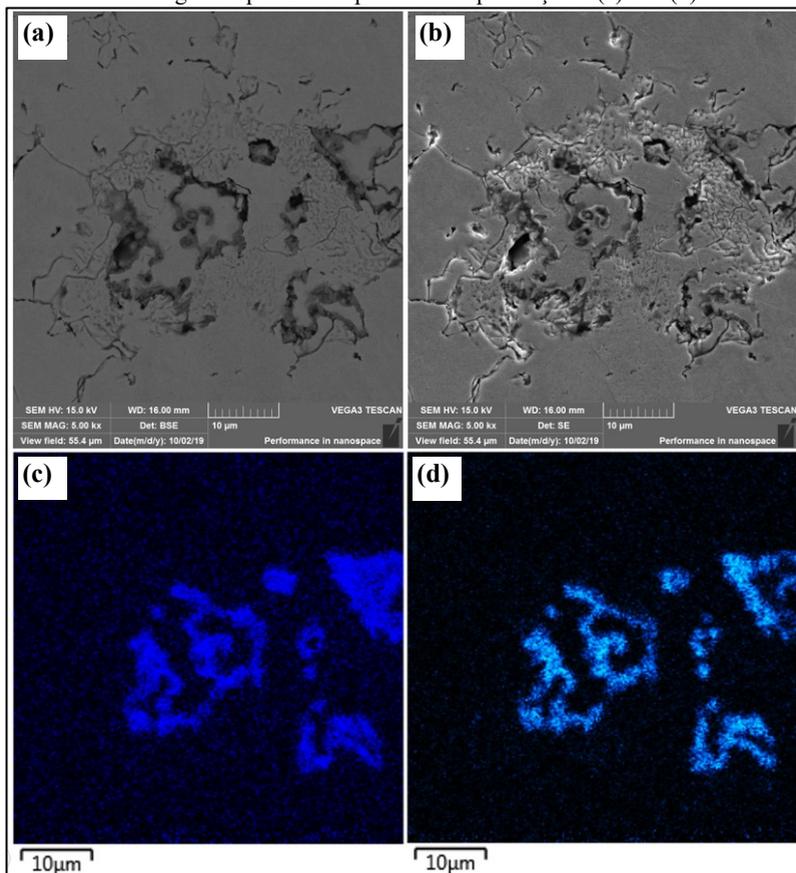


Fonte: Autoria própria

Isso indica que apesar do CrN ser utilizado como um método de introdução de Cr em ligas ferrosas sinterizadas para reduzir a oxidação (ou seja, como portador de liga), dependendo das condições dos pós ou da atmosfera de sinterização utilizada, o nitreto de cromo pode levar a formação localizada de óxido de cromo ao longo do volume da amostra.

A Figura 40 mostra a microestrutura da amostra 8CrN resultante após o ciclo de 1 hora em 1100°C obtida em MEV junto com dois mapas de cores da análise química via EDS mostrando concentração de cromo e oxigênio. Nesse estágio a quantidade de CrN retido no interior da partícula é naturalmente menor que após o ciclo 1050 °C e forma-se uma quantidade ainda maior de óxido de cromo.

Figura 40: Amostra 8CrN após 1 hora a 1100 °C. Micrografia com magnificação de 5000 X obtida com elétrons secundários (a) e retroespalhados (b) no MEV e mapa de cores gerado por EDS representando presença Cr (c) e O (d).

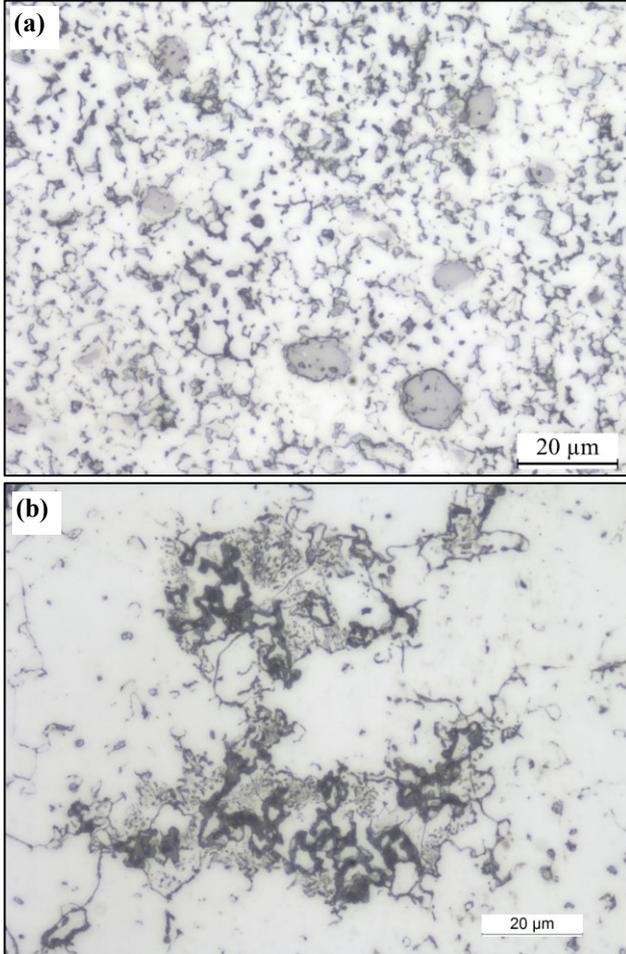


Fonte: Autoria própria

Além das regiões claramente formadas pela camada de óxido de

romo, é possível identificar também alguns pequenos precipitados na matriz próxima as camadas de óxidos. Esses precipitados ficam ainda mais evidentes nas imagens obtidas via microscopia óptica mostrada na Figura 41, que também apresenta a microestrutura após o ciclo a 900 °C a título de comparação.

Figura 41: Micrografia da amostra 8CrN após ciclo de 1 hora a 900 °C (a) e 1150 °C (b) obtida em microscópio óptico com 1000 X de magnificação e ataque de nital 2%.



Fonte: Autoria própria

A micrografia da amostra 8CrN após 900 °C, Figura 41 (a), mostra a

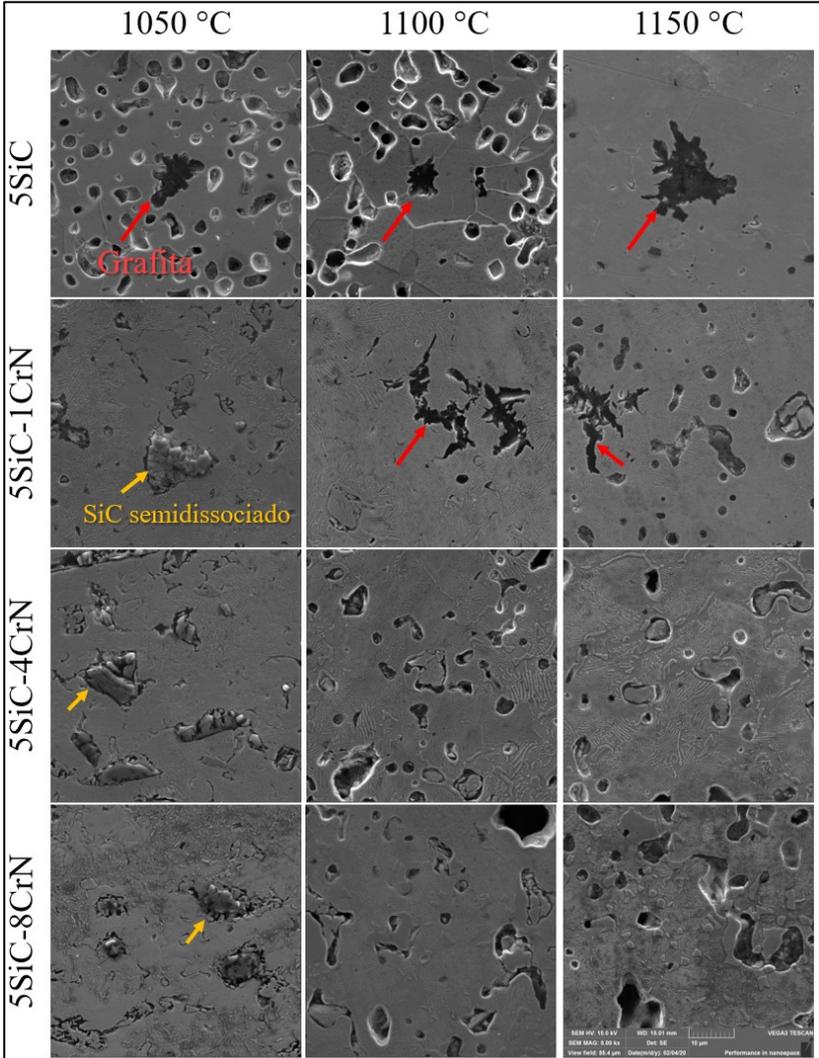
grande quantidade de poros primários e as partículas de CrN ainda não dissociadas. Em contraste, após o ciclo a 1100 °C, Figura 41 (b), há uma quantidade muito menor de poros e pode-se avaliar melhor as regiões onde se forma o óxido de cromo tal qual o identificado na Figura 40. O óxido nesse caso aparece como a fase negra com formato “vermicular”, cercada por precipitados finos. Nessa micrografia também fica mais evidente a comparação entre o tamanho e formato desses óxidos, que na maioria das possíveis aplicações seriam considerados defeitos, em relação às partículas originais de CrN. Ao se analisar a composição química dos precipitados finos com a sonda EDS não é possível identificar nenhum elemento além de Fe e Cr. Por estarem tão próximos às grandes formações de óxido infere-se que sejam pequenas partículas do mesmo óxido de cromo não coalescidas, porém devido a já mencionada limitação da técnica de EDS, em relação ao tamanho das fases analisadas e possível presença de elementos leves, não se identifica óxido na análise química.

5.2.3 Dissociação conjunta de SiC e CrN

Devido à complexidade do sistema e o grande número de fenômenos ocorrendo simultaneamente, a evolução microestrutural completa, identificando as fases ao longo da matriz, sua gênese e morfologia resultante será tratada em diversas etapas. Para iniciar a descrição da dissociação conjunta, discute-se primeiro a dissociação do SiC em função do teor de CrN adicionado, isto é, foca-se na evolução microestrutural da região onde há ou havia partículas de SiC. Como o sistema Fe-SiC é usado como um parâmetro de comparação, o foco é identificar como a presença de CrN interfere nas etapas de dissociação do SiC, e vice-versa. Como visto nas seções anteriores, as partículas de CrN e de SiC em seus sistemas isolados só se encontram em um estágio avançado de dissociação a partir de 1000 °C. Portanto, aqui avalia-se as três composições contendo CrN e SiC depois de ciclos térmicos de uma hora a 1050, 1100, e 1150 °C.

A Figura 42 apresenta um resumo das micrografias obtidas em MEV mostrando o estágio de dissociação da partícula de SiC em função da temperatura de sinterização para as amostras 5SiC, 5SiC-1CrN, 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN. Nessa imagem as setas vermelhas apontam nódulos de grafita e as setas amarelas partículas de SiC ainda não dissociadas por completo.

Figura 42: Estágio da dissociação das partículas de SiC em função do teor CrN, após ciclos de 1 hora a 1050, 1100 e 1150 °C em mistura padrão. Micrografias com ataque de nital 2%, obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X.



Fonte: Autoria própria.

Nesse primeiro nível de análise já fica evidente que a presença do CrN na mistura afeta de maneira significativa a dinâmica da dissociação

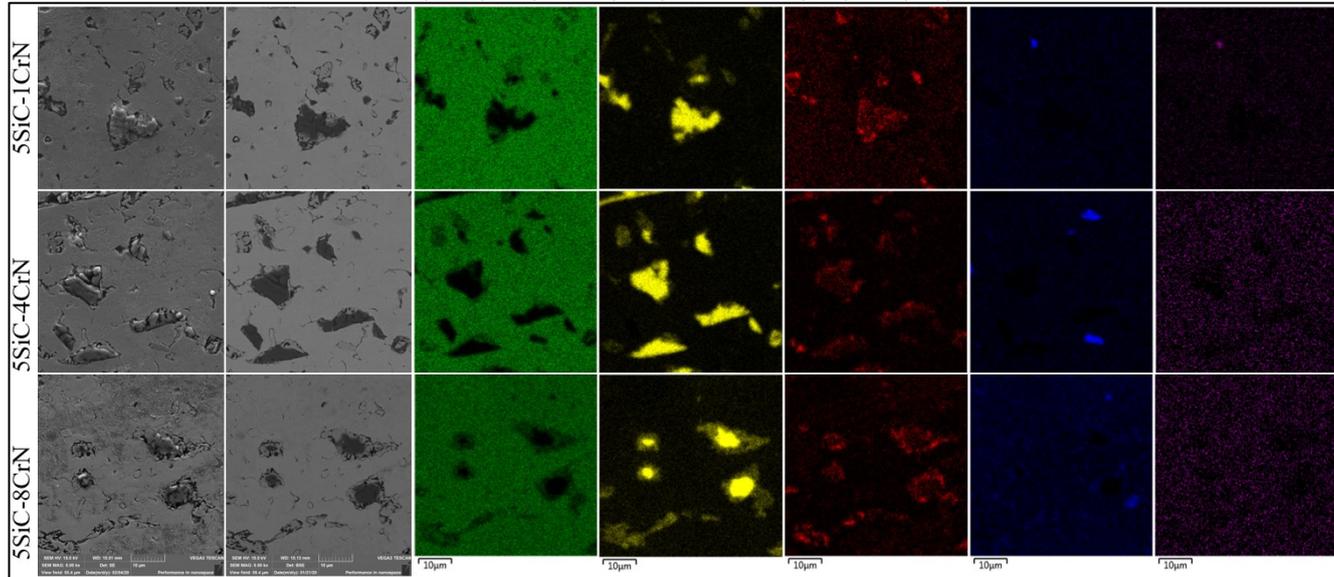
do SiC em matriz de Fe. Enquanto a amostra 5SiC se encontra totalmente dissociado após o ciclo a 1050 °C, com um nódulo de grafite claramente formado, a adição de CrN retarda essa dissociação do carbetto. Após o mesmo ciclo térmico a 1050 °C, as composições com CrN apresentam uma partícula de SiC apenas parcialmente reagida com a matriz em suas bordas e as maiores partículas com o interior majoritariamente intacto.

Entretanto, parece haver fenômenos concorrentes influenciando a dissociação do SiC nos sistemas com dupla dissociação. Ao mesmo tempo que a presença de CrN retarda a dissociação em relação ao sistema sem nitreto, maiores teores de nitreto parecem fazer com que a partícula de SiC apresente maior grau de dissociação intermediária após o ciclo a 1050 °C. Isso pode ser visto em termos dos pequenos veios pretos no interior da partícula, os já identificados núcleos ricos em carbono que coalescem para formar os nódulos de grafita, que existem em maior quantidade na amostra 5SiC-8CrN, em menor quantidade na amostra 5SiC-4CrN e quase inexistentes na amostra 5SiC-1CrN.

Após os ciclos com temperatura de patamar de sinterização a 1100 e 1150 °C já não há partículas de SiC identificadas para nenhuma composição. No entanto, na amostra 5SiC-1CrN há formação da grafita, que nesse caso tem um formato menos equiaxial que na amostra de Fe-SiC. Ou seja, a presença do CrN nesse menor teor fez com que se formassem veios de grafita mais alongados ao invés de nódulos mais esféricos. Nas outras amostras com maior teor de nitreto a grafita não se formou e as fases pretas nas imagens são apenas poros, indicando a total difusão do carbono para a matriz.

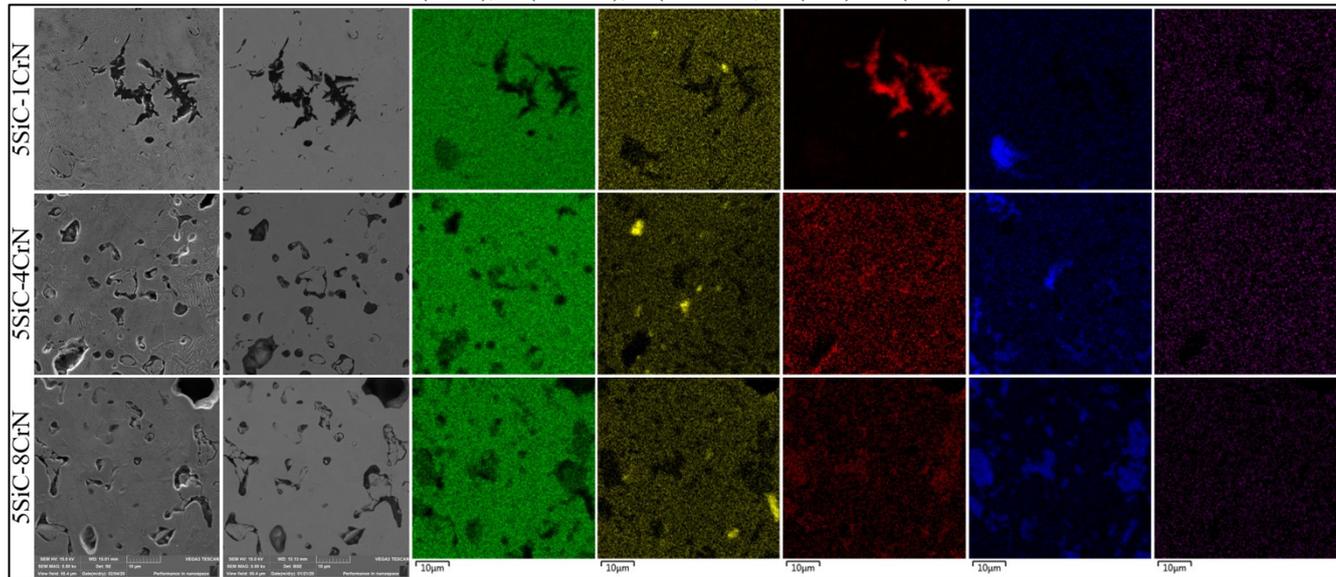
A fim de avaliar melhor as fases formadas e os mecanismos por trás dessas diferenças microestruturais, as mesmas regiões são apresentadas com maiores detalhes para as três composições contendo SiC e CrN após os ciclos de 1050 °C (Figura 43), 1100 °C (Figura 44) e 1150 °C (Figura 45). Nessas três figuras são apresentadas montagens combinando as micrografas obtidas em MEV com elétrons secundários e retroespalhados juntamente com o mapa de cores representando a composição química obtida em EDS para Fe, Si, C, Cr e N. É importante ressaltar que alguns pontos contendo contaminações de alumina ou SiC provenientes da preparação metalográfica novamente aparecem erroneamente identificadas como regiões ricas em silício, principalmente após os ciclos a 1100 e 1150 °C.

Figura 43: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1050°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho), Cr (azul) e N (rosa).



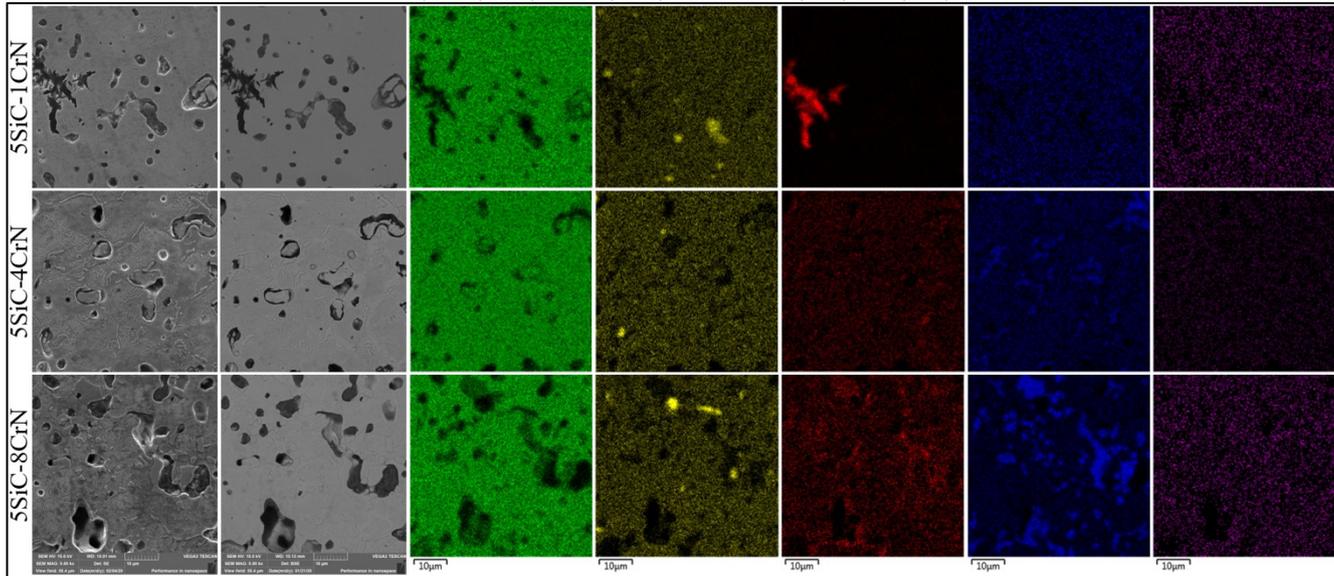
Fonte: Autoria própria

Figura 44: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1100°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho, Cr (azul) e N (rosa).



Fonte: Autoria própria

Figura 45: Comparação da microestrutura das 3 composições contendo SiC e CrN após ciclos de 1 hora em 1150°C. Da esquerda para direita: Micrografias com magnificação de 5000 X MEV (SE) e (BSE) e mapa de cores gerado por EDS representando presença de Fe(verde), Si (amarelo), C (vermelho), Cr (azul) e N (rosa).



Fonte: Autoria própria

Em primeira análise, na Figura 43, mais uma vez fica clara a influência do tamanho da partícula na dissociação dos compostos. Pequenas partículas de SiC estão em estágio mais avançado de dissociação que outras maiores, ao se comparar partículas em uma mesma amostra. Esse efeito foi amplamente abordado no trabalho de Binder (2009) e é consequência da menor distância difusiva e maior quantidade específica de interface que surgem ao se utilizar uma partícula menor.

Com exceção de algumas pequenas regiões de partículas de nitreto de cromo nas amostras sinterizadas a 1050°C, na Figura 43, não há região rica em nitrogênio identificada pela análise de EDS. No caso da amostra 5SiC-1CrN após o ciclo a 1100 e 1150 °C, quando o SiC já está dissociado e o Si difundido na matriz, as regiões com maior concentração de carbono correspondem ao nódulo de grafita. Nas outras amostras com maior teor de CrN, a distribuição do C e Cr serão exploradas em maior detalhe a seguir ao se analisar as outras fases formadas durante o tratamento térmico a partir da dissociação dos dois compostos.

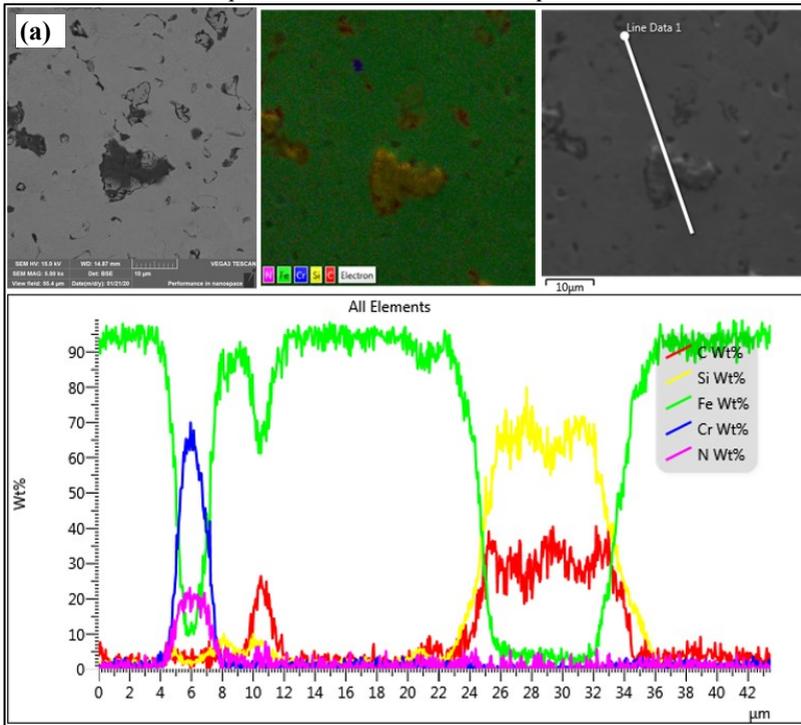
Se comparamos apenas as maiores partículas de SiC em cada imagem, fica ainda mais evidente que o maior teor de CrN adicionado leva a uma dissociação mais pronunciada do SiC. A quantidade da fase mais escura na imagem obtida por BSE (referente ao SiC não dissociado no interior da partícula), assim como o mapa de cores para o teor de Fe e Si, deixa claro que a amostra 5SiC-8CrN contém partículas de SiC em estágio levemente mais avançado de dissociação que as outras composições contendo menor teor de CrN.

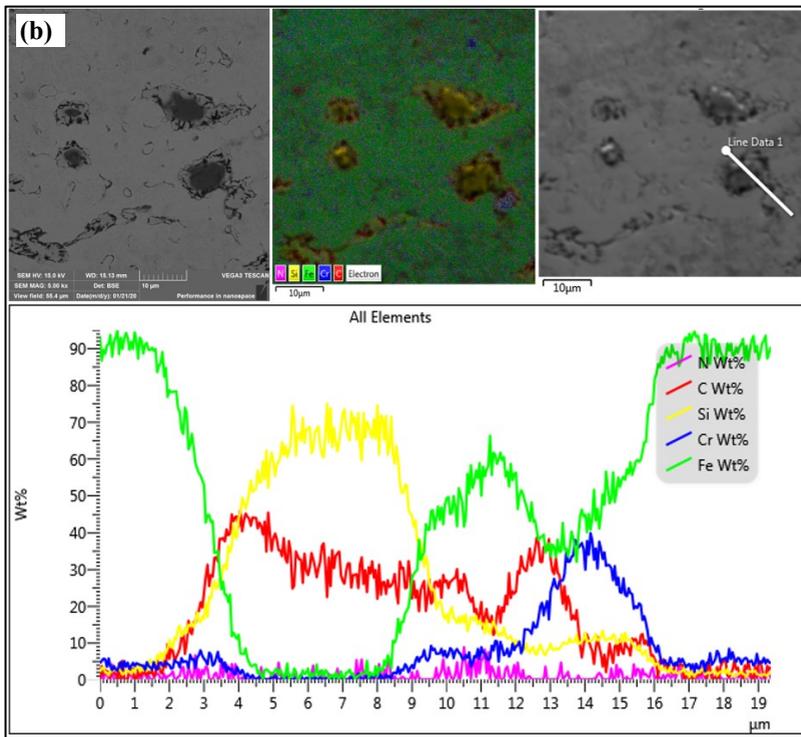
A hipótese que surge com a análise conjunta desses resultados é que ao se adicionar mesmo que um pequeno teor de CrN a dissociação de SiC é retardada pelo efeito do nitrogênio. Como mostrado na Figura 38, entre 900 e 1000 °C o nitrogênio já se difunde de maneira expressiva a partir da dissociação do CrN. Por sua vez, a presença de N difundido prejudica a difusão do carbono por ambos competirem pelos mesmos interstícios, tal qual resumido por Tsujikawa et al. (2005). E, como a dissociação do SiC se inicia pela difusão do carbono, essa passa a ser a etapa mais lenta do fenômeno retardando a dissociação como um todo, de forma análoga ao que foi explicado para a dissociação do Si₃N₄ em Fe (VLEUGELS; VANDEPERRE; VAN DER BIEST, 1996). Uma vez que grande parte do nitrogênio presente é perdido para a atmosfera, como extensivamente discutido nas simulações apresentadas na seção anterior, o teor total de CrN não influi diretamente no total de nitrogênio retido. Ou seja, a

diferença de grau de dissociação do SiC entre as amostras com diferentes teores de CrN poderia ser explicada pela influência do Cr. E a dinâmica de dissociação do CrN seria comandada apenas pela dinâmica de perda de nitrogênio para a atmosfera, que acontece ao longo de todo o volume ao se considerar a porosidade do material compactado a verde.

Os mapas de cores apresentados da Figura 43 e a Figura 45 deixam evidente a diferença do percentual de Cr na mistura, ficando visualmente perceptível o maior teor do elemento ao longo da amostra, inclusive próximo às partículas de CrN. A Figura 46 mostra a composição química linear medida via EDS cruzando uma partícula de CrN e SiC para as composições 5SiC-1CrN e 5SiC-8CrN, nas mesmas regiões mostradas na Figura 43.

Figura 46: Análise química linear para as amostras 5SiC-1CrN (a) e 5SiC-8CrN (b) após ciclo a 1050 °C em mistura padrão.





Fonte: Autoria própria

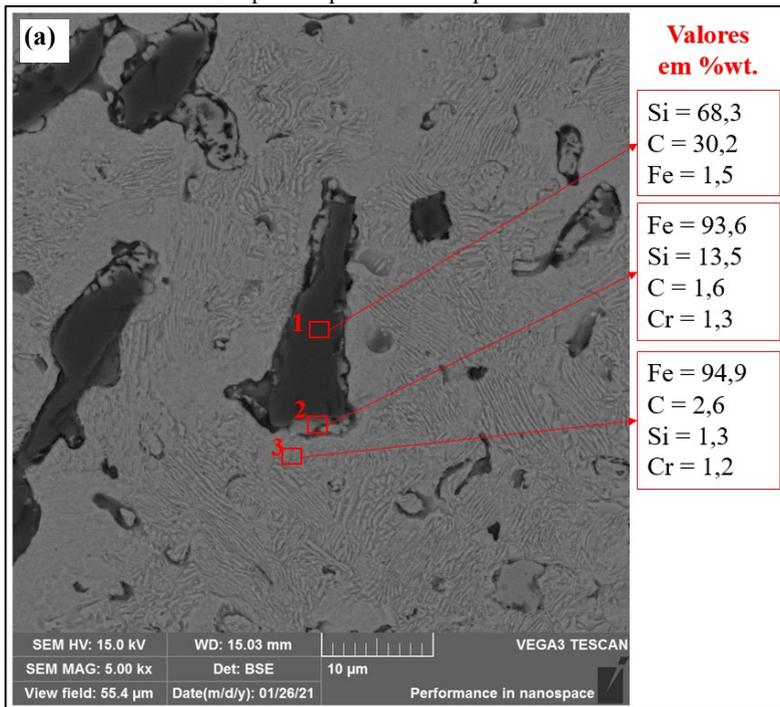
A partícula de CrN cruzada na análise linear para a amostra 5SiC-1CrN, Figura 46 (a), mostra um pico de N e Cr indicando uma partícula de nitreto não dissociado depois do ciclo a 1050 °C. Outra partícula de SiC de tamanho muito reduzido se encontra próxima a esse nitreto e pode ser identificado pelo pico de carbono e silício. Já a maior partícula de SiC mostra apenas uma pequena difusão de C e Si para a matriz ferrosa, assim como de Fe para o interior da partícula de SiC. Porém não há pico de Cr ou N ao redor dessa partícula que indique a influência da presença do Cr.

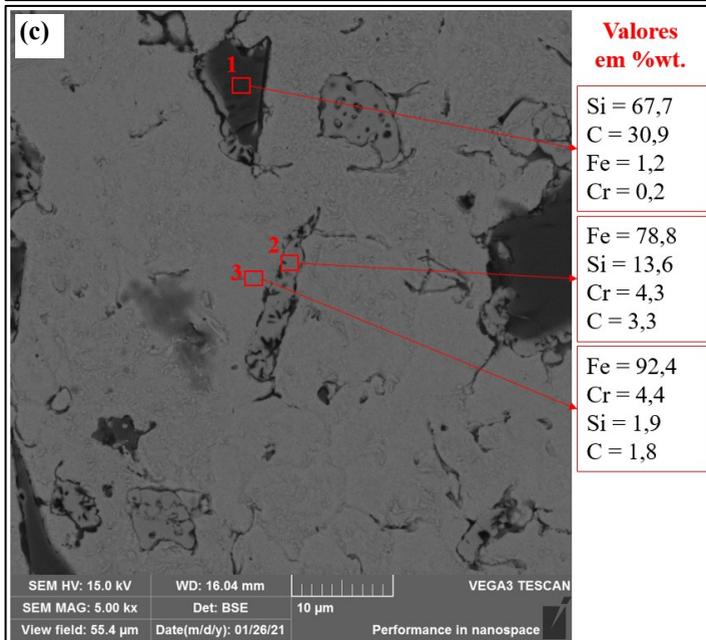
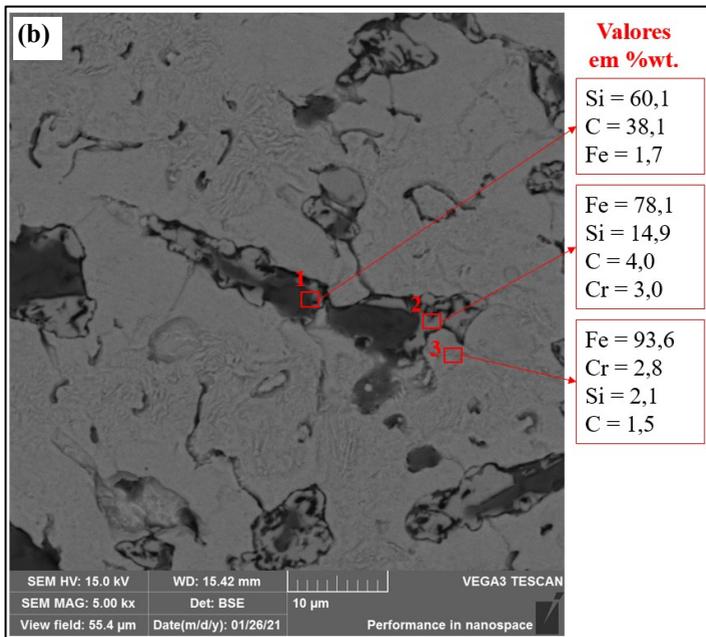
Já para a amostra 5SiC-8CrN, Figura 46 (b), a linha cruza uma partícula de SiC e CrN vizinhas, que potencialmente se tocavam durante o ciclo de sinterização. O teor de Cr próximo ao SiC no lado oposto ao da partícula de CrN (0 a 3,5 µm) é similar com o detectado na matriz adjacente à partícula de CrN (após 16 µm), aproximadamente 6 % em massa. Isso reforça a imagem do mapa de cores da Figura 43. A partícula de CrN vizinha ao SiC parece estar dissociada pois não há pico de

nitrogênio coincidindo com o pico de cromo. Além disso, o teor de carbono no interior das partículas semidissociadas de SiC sofre uma redução gradual do centro em direção à borda próxima a partícula de CrN. Ou seja, conforme previsto nas simulações no DICTRA®, o carbono se difundiu em direção à partícula de CrN, formando um pico de C próximo à interface entre as duas partículas.

Na Figura 47 são apresentadas medições pontuais de composição química via EDS na região da partícula de SiC para as 3 composições com CrN, após o ciclo a 1050 °C. Para todas as três amostras o ponto 1 sinaliza uma região de SiC não dissociado, o ponto 2 uma região com SiC semidissociado e o ponto 3 a matriz próxima ao SiC.

Figura 47: Amostra 5SiC-1CrN (a), 5SiC-4CrN (b) e 5SiC-8CrN após ciclo de 1h a 1050 °C, imagem com 5000X de magnificação obtida com BSE e composição química pontual obtida por EDS.



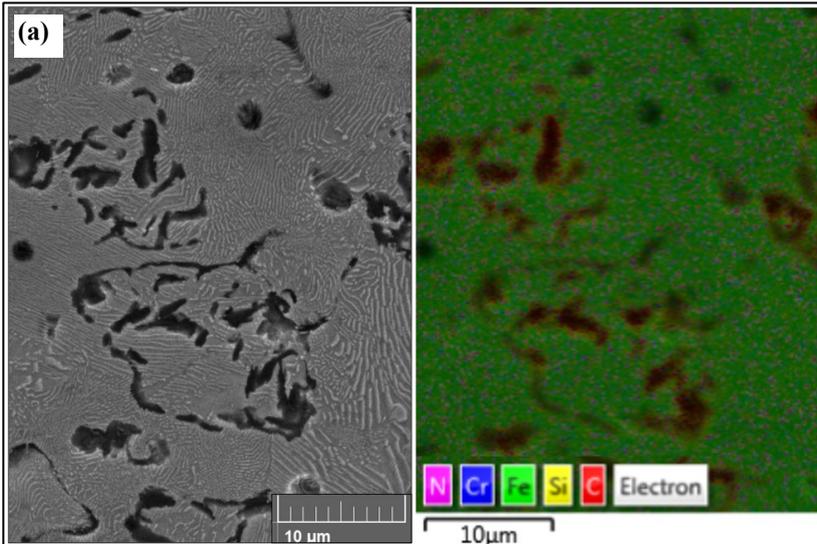


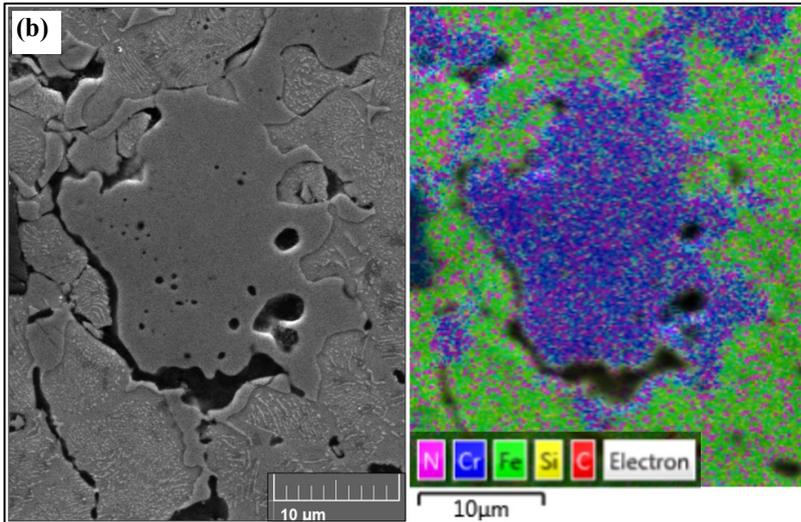
Fonte: Autoria própria

Essas micrografias e análises químicas suportam a hipótese de que concomitantemente ao efeito do nitrogênio percebido em todos os teores de CrN adicionado, há o efeito do Cr, cujo percentual e livre caminho médio é diretamente proporcional ao total de CrN adicionado. Além disso o teor local de Cr parece comandar a dinâmica de dissociação do SiC, uma vez já retardada pela presença de nitrogênio. Como o Cr se difunde de maneira mais lenta que o N e o C, em uma pequena área, ou ao longo de uma mesma partícula de SiC é possível identificar diferentes graus de dissociação a depender do teor local de Cr. Maiores teores de Cr promovem a difusão mais acentuada de C a partir da partícula de SiC para a formação de carbetos, tal qual aponta pelas simulações.

Para avaliar essas diferenças na dissociação do SiC na presença de CrN, e avaliar as hipóteses levantadas sobre as consequências termodinâmicas e cinéticas da inserção de Cr e N, foi realizado um ciclo térmico com patamar de 4 horas a 1050 °C. As micrografias da amostra 5SiC-1CrN e 5SiC-8CrN obtidas em MEV e os mapas de cores representando a composição química medida por EDS após o ciclo com 4 horas de patamar estão mostradas na Figura 48.

Figura 48: Micrografia obtida em MEV (SE) e mapa de cores representando a composição química medida via EDS para as amostras 5SiC-1CrN (a) e 5SiC-8CrN (b) após ciclo de 4 horas a 1050 °C.





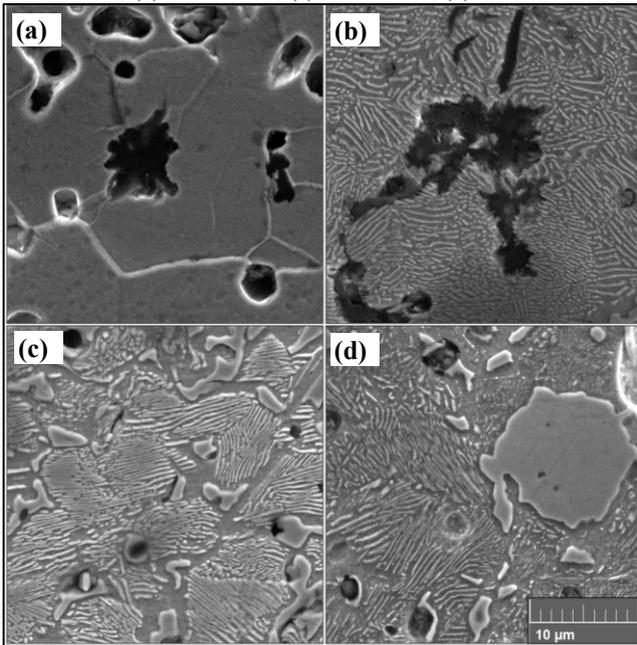
Fonte: Autoria própria

Após o ciclo com maior tempo de patamar a partícula de SiC na amostra 5SiC-1CrN se dissociou de maneira completa, formando pequenos núcleos de grafita espalhados pela região antes ocupada pela partícula de SiC. A amostra 5SiC-8CrN também demonstrou uma total dissociação das partículas de SiC, sendo que é possível identificar apenas grandes ilhas e veios de uma segunda fase rica em Cr e C, ou seja, um carbeto rico em cromo. Isso significa que a influência do N e, em menor escala do Cr, é na cinética do processo e dissociação, pois com mais tempo de patamar o SiC continua a se dissociar por completo. Além disso, na Figura 48 (b) fica evidente que um poro secundário se forma na interface entre a ilha de carbeto de cromo e a matriz.

Neste ponto, para melhor compreender o processo de dissociação dos compostos, é preciso também analisar quais novas fases estão sendo formadas a partir da recombinação dos elementos neles contidos. Enquanto o processo de dissociação do SiC e CrN isolados na matriz ferrosa é governado pela formação de solução sólida e uma fase gasosa, respectivamente, a dissociação conjunta prevê precipitação de novos compostos mais estáveis. Baseado nas simulações espera-se que o teor crescente de cromo induza a formação do carbeto M_7C_3 em detrimento dos nódulos de grafita. Não deveria haver formação de uma quantidade expressiva de Si_3N_4 por conta da baixa pressão de N_2 na atmosfera, tal qual simulado para os sistemas abertos mostrados na Figura 32.

Primeiramente então foca-se na matriz ao redor da partícula de SiC, e como a adição gradual de CrN altera as novas fases formadas. A Figura 49 mostra micrografias obtidas com SE e magnificação de 5000 X, com um recorte ampliado centralizando as partículas de SiC, para amostras de todas as quatro composições contendo SiC após o ciclo a 1100 °C. Essa temperatura foi escolhida por representar o ponto em que todo o SiC já se dissociou, conforme mostrado no resumo microestrutural apresentado na Figura 42, independente da composição. Para as amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN, como não há nódulo de grafita formado não é mais possível identificar a região antes ocupada pela partícula de SiC, portanto mostra-se regiões representativas da microestrutura resultante.

Figura 49: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para destacar a matriz ao redor das partículas de SiC após ciclo de 1 hora a 1100 °C: (a) 5SiC; (b) 5SiC-1CrN; (c) 5SiC-4CrN; (d) 5SiC-8CrN.



Fonte: Autoria própria

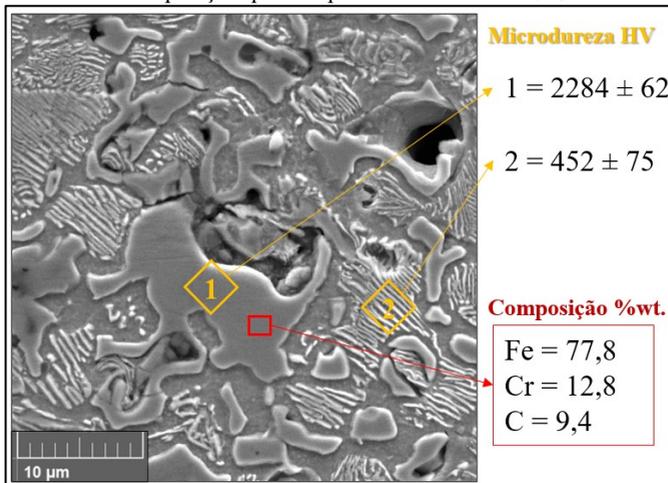
Ao se analisar a micrografia da amostra 5SiC, Figura 49 (a), fica claro que a matriz ao redor do nódulo de grafite é composta de ferrita sem nenhum precipitado. Conforme já foi discutido, essa região se trata do anel ferrítico estabilizado em decorrência da difusão do Si (BINDER et

al., 2008). Porém, fica claro que mesmo o menor teor de CrN adicionado, já muda drasticamente a microestrutura da matriz.

As micrografias apresentadas na Figura 49 mostram que na amostra 5SiC-1CrN o teor de CrN já foi suficiente para suprimir a formação da camada de ferrita rica em Si, de maneira que o nódulo de grafita se encontra totalmente cercado por precipitados lamelares, que em primeira análise presume-se ser o $(Fe, Cr)_3C$, uma fase perlítica que contém carbeto misto como consequência da adição de Cr. Com a adição de maiores teores de CrN, além das lamelas típicas da fase perlítica, começam a aparecer precipitados mais grosseiros, até que na amostra 5SiC-8CrN grandes ilhas coalescidas, que também estão presentes em menor quantidade 5SiC-4CrN, estão presentes em maior quantidade e em tamanho ainda maior. Esses precipitados, conforme previsto pelas simulações estima-se que sejam precipitados do carbeto M_7C_3 . Sua formação acontece quando o carbono presente no SiC, que antes formava o nódulo de grafita, se difunde para as regiões ricas em Cr para formar essa fase mais estável.

A Figura 50 mostra a composição química pontual obtida via EDS e a análise de microdureza desses precipitados.

Figura 50: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para a amostra 5SiC-4CrN após ciclo de 1 hora a 1100 °C. Destaque para microdureza e composição química pontual do carbeto M_7C_3 .

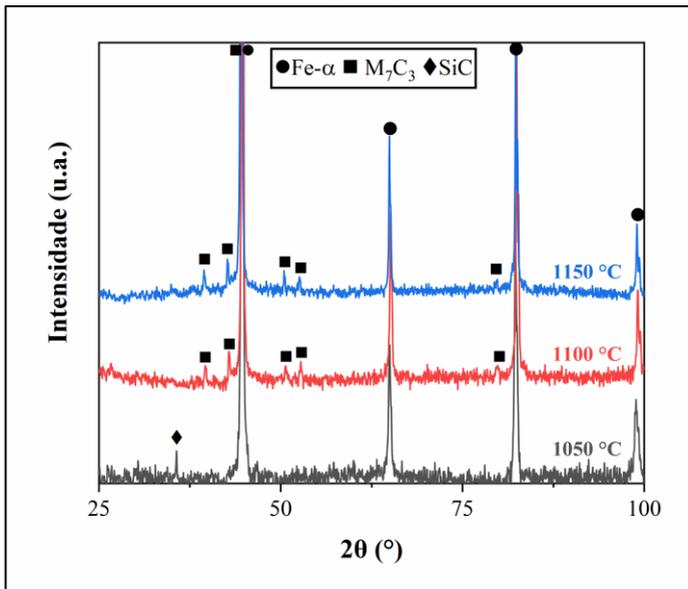


Fonte: Autoria própria

Os valores de microdureza, obtidos com apenas 10g de carga para indentar cada fase individualmente, para o carbeto misto M_7C_3 são muito similares para as amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN, com diferenças entre as médias inferiores ao desvio padrão medido no mesmo corpo de prova. O valor obtido de aproximadamente 2200 HV é superior ao valor de 1800 HV tipicamente associado ao M_7C_3 obtido como precipitado primário a partir da fundição de ligas Fe-C-Cr (BUYTOZ, 2006; CRUZ-CRESPO et al., 2016).

A fim de confirmar as fases foram formadas durante o tratamento térmico foram realizados ensaios de difratometria de raios-x. A Figura 51 mostra o difratograma resultante para a amostra 5SiC-8CrN após ciclo de 1 hora a 1050, 1100 e 1150 °C.

Figura 51: Análise via DRX da amostra 5SiC-8CrN após ciclo de 1 hora a 1050, 1100 e 1150 °C.



Fonte: Autoria própria

Ao analisar este difratograma é possível identificar os picos relativos à matriz $Fe-\alpha$ enquanto as fases secundárias, presentes em menor quantidade, tem picos com reduzida contagem com máximos próximos ao ruído de fundo. Não obstante, é possível identificar o SiC na amostra sinterizada após 1050 °C e os picos referentes ao carbeto M_7C_3 após os

ciclos a 1100 e 1150 °C, confirmando a interpretação das micrografias, análise química e ensaio de microdureza. Confirma-se também a formação da fase prevista pelas simulações termodinâmicas e de difusão, conforme apresentado na forma de digrama de propriedades na Figura 22 (c).

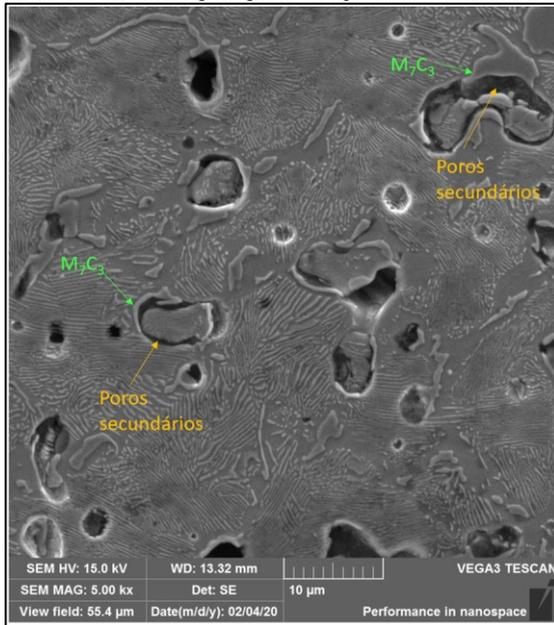
Todavia, é importante ressaltar que devido ao reduzido percentual mássico das fases formadas durante a sinterização, pode não ser possível identificar os picos referentes a elas através da difratometria de raios-X do corpo de prova *bulk*. Estima-se que a quantidade mínima de uma fase para que ela seja devidamente identificada em uma análise de DRX é de aproximadamente 5 % em massa. Além disso, no caso dos compósitos analisados, os picos das segundas fases formadas podem ficar indistinguíveis em meio aos picos de background quando comparados ao pronunciado pico da fase predominante (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011). Assim, explica-se o fato da fase Fe₃C ou possivelmente (Fe, Cr)₃C, facilmente identificável nas micrografias na forma das lamelas de perlita, não aparecer no difratograma apresentado. A fim de obter resultados mais adequados estima-se que seja necessário dissolver a matriz ferrosa em ácido e separar o pó resultante para análise, que nesse caso seria formado apenas pelas fases secundárias em formato particulado. Essa técnica pode ser mandatória para identificar precipitados finos em condições de processamento onde possa haver mais fases complexas formadas, como nitretos carbonitretos, a partir de menor temperatura de sinterização ou maior potencial nitretante. Isso foi feito, por exemplo, por Mittemeijer et al. (1999) para identificar a formação dos precipitados de Si₃N₄.

Outro aspecto microestrutural relevante é o desaparecimento das camadas de óxido de cromo previamente identificadas para o sistema Fe-CrN. As regiões onde originalmente se encontravam as partículas de CrN, ao invés de estarem cercadas por uma fina camada de óxido estão cercadas por um poro secundário. Por sua vez, ao redor do poro secundário se identifica a formação de precipitados de M₇C₃. Esses aspectos são ainda mais visíveis após o ciclo a 1150 °C, tal qual mostrado na micrografia apresentada na Figura 52.

Similar ao que ocorre no processo de sensitização de aços inoxidáveis, a elevada concentração de carbono, proveniente da dissociação do SiC, faz com que haja redução do óxido de cromo a fim de formar os carbetos mais estáveis na temperatura do ciclo. Assim o oxigênio, que poderia oxidar a matriz ferrosa foi retirado do sistema por

ação do carbono excedente, formando CO (RYABCHIKOV; MIZIN; YAROVUI, 2013). Assim formam-se os poros secundários ao redor das partículas de CrN, como consequência da perda de átomos para atmosfera e da difusão de átomos dessa região para outras partes da matriz, que é mais pronunciada que o fluxo de átomos em sentido contrário, de maneira que a região acaba atuando como sumidouro de vacâncias (DANNINGER, 1987).

Figura 52: Micrografia obtida em MEV (SE) com 5000X de magnificação para a amostra 5SiC-4CrN após ciclo de 1 hora a 1150 °C. Destaque para os poros secundários e precipitados adjacentes de M_7C_3 .



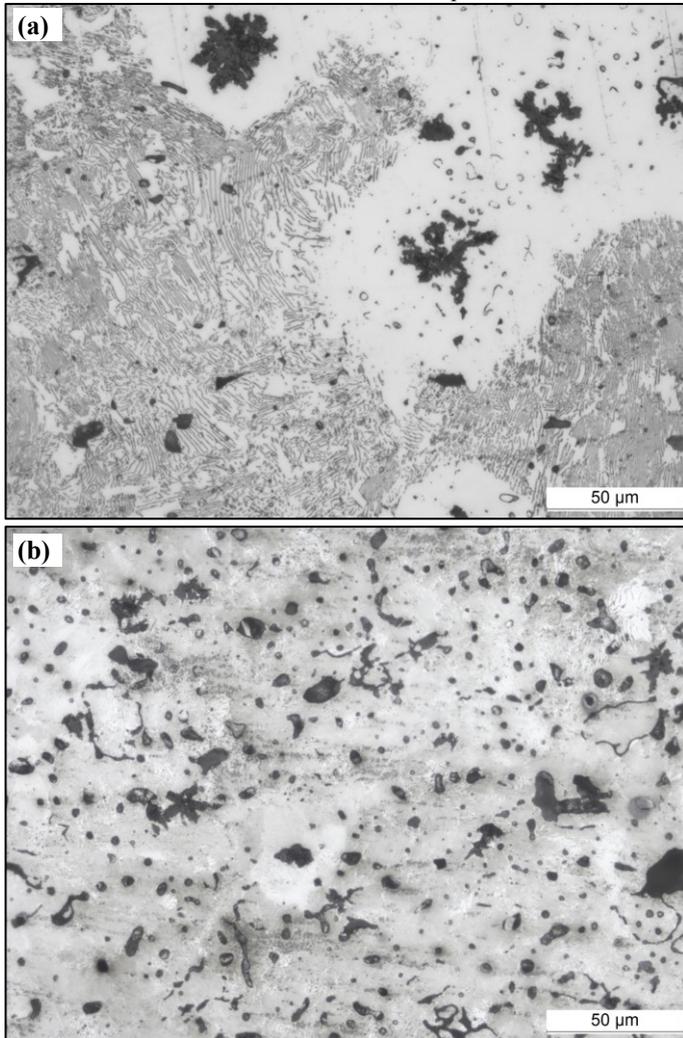
Fonte: Autoria própria

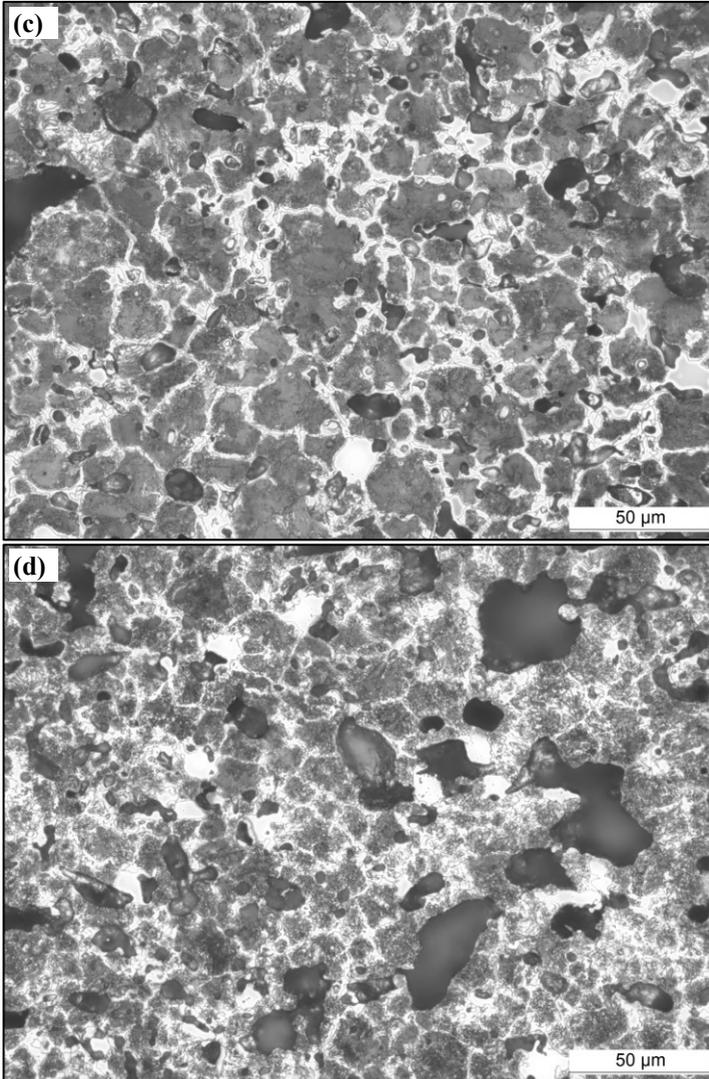
Além disso, uma vez que não se forma a camada de óxido de cromo ao longo da interface entre as partículas de CrN e Ferro, como mostrado na Figura 39 e na Figura 40, o CrN tende a se dissociar de maneira mais acelerada. Isso é, não há partícula de CrN cujo núcleo ainda contenha N retido nas composições que contém SiC, não só pela eliminação da barreira difusiva na forma de óxido como também pelo C se combinar com o Cr para formar M_7C_3 .

De maneira complementar, a fim de comparar a microestrutura de

uma maneira mais abrangente, apresenta-se na Figura 53 as micrografias obtidas em microscópio óptico com aumento de 500X para as mesmas 4 composições após o ciclo com maior temperatura de patamar, a 1150 °C.

Figura 53: Micrografia obtida em microscópio óptico com 500X de aumento e ataque de nital 5%: (a) 5SiC; (b) 5SiC-1CrN; (c) 5SiC-4CrN; (d) 5SiC-8CrN, após ciclo de 1 hora a 1150 °C em mistura padrão.





Fonte: Autoria própria

Na Figura 53 (a) apresenta-se novamente a já conhecida matriz perlítica contendo nódulos de grafite cercados por um anel ferrítico rico em Si da amostra 5SiC. Em comparação, na amostra 5SiC-1CrN os nódulos de grafite são menores, não há a formação abundante da fase ferrítica rica em Si e as lamelas são muito mais refinadas. Já nas amostras

5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN a microestrutura muda drasticamente, com a formação extensiva de regiões claras que correspondem ao carbeto M_7C_3 . O carbeto tende a nuclear e crescer em regiões energeticamente favoráveis, como é o caso de contornos de grãos e superfícies livres. Por esse motivo que se identifica que as grandes ilhas e veios de carbeto se formam nos contornos de grão ou adjacente aos poros, somado ao fato da precipitação adjacente a região antes ocupada pelo óxido de Cr.

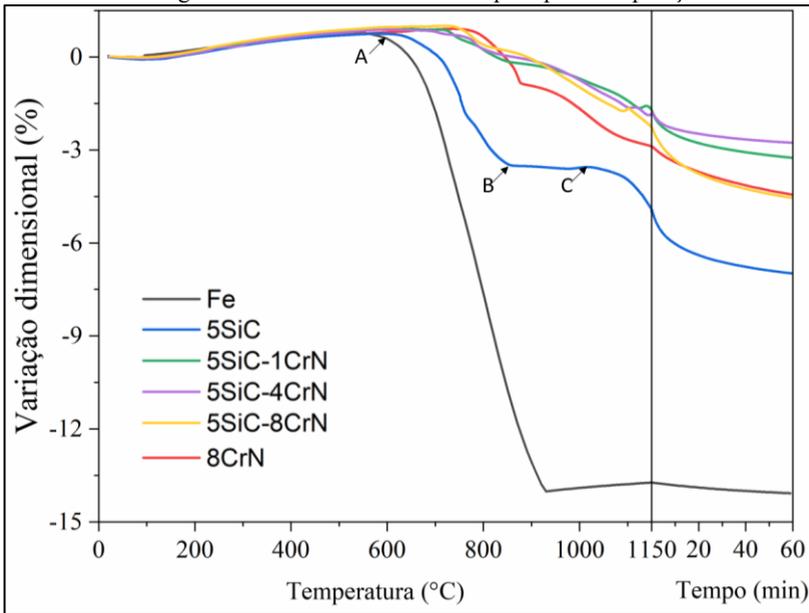
Outro aspecto microestrutural presente de maneira cada vez mais extensiva à medida que se adiciona maiores teores de CrN e com maior temperatura de sinterização é a formação de poros secundários com tamanho muito superior aos poros primários obtidos com os pós típicos de moldagem por injeção. Enquanto na Figura 48 (b) apenas alguns poros de dimensões reduzidas são formados, na imagem (c) já se nota ao menos um poro com dimensões superiores a 50 micrometros. No entanto é na micrografia da amostra 5SiC-8CrN que se percebe muitos poros com dimensão muito superior aos poros primários. Esses grandes poros secundários identificados para as amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN são típicos de sinterização assistida por fase líquida, que por sua vez é distribuída pela porosidade primária por ação de capilaridade. Se considerarmos que o eutético Fe-C se forma em 1147°C é possível que se forme algum eutético complexo entre 3 ou mais elementos em temperaturas entre os ciclos de 1100 e 1150°C . Essa fase não seria identificada no diagrama pseudoternário mostrado na Figura 25, onde se manteve uma proporção fixa entre Si e C e entre Cr e N, e que não leva em conta as composições transientes que se formam à medida que os processos difusivos ocorrem durante o ciclo térmico.

A fim de melhor caracterizar a evolução microestrutural ao longo de todo ciclo térmico, foi realizada a análise de sinterização em dilatômetro e o resultado, expresso em forma de variação de dimensão em função da temperatura durante a rampa de aquecimento e em função do tempo durante o patamar isotérmico, é apresentado na Figura 54.

Ao se avaliar a variação dimensional final após o patamar a 1150°C percebe-se que todas as composições contendo SiC e/ou CrN retraem menos que a referência de ferro puro, que foi preparada com o mesmo pó de ferro utilizado nas misturas. Parte da diferença na densificação é explicada pela menor quantidade de contatos metálicos, imposta pela maior quantidade de partículas cerâmicas de SiC e CrN. Assim há uma diminuição do fluxo de átomos no volume do material, que por sua vez resulta em menor sinterabilidade. O SiC, com maior tamanho de partícula,

tem menor superfície específica e assim reduz em menor grau o número de contatos Fe-Fe que as partículas de CrN. No entanto, o CrN é mais denso que o SiC, $5,9 \text{ g/cm}^3$ e $3,21 \text{ g/cm}^3$ respectivamente, e assim um percentual mássico de CrN corresponde a um menor volume que o mesmo percentual mássico de SiC. Portanto a diferença entre a superfície de contato metal-metal entre a liga 5SiC e 8CrN é o resultado líquido desses dois fatores combinados.

Figura 54: Curvas de variação dimensional durante sinterização em dilatômetro para as 5 ligas contendo SiC e/ou CrN e Fe puro para comparação.



Fonte: Autoria própria

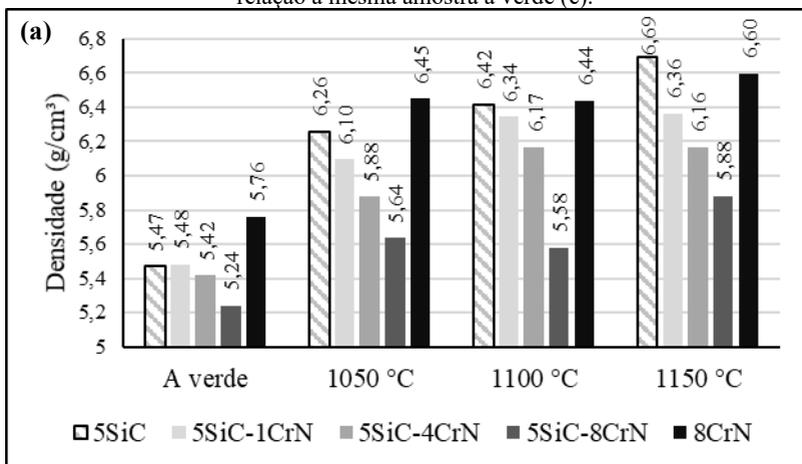
No começo do ciclo térmico todas as amostras se expandem devido à dilatação térmica. A diferença na composição das misturas de pós pouco influencia o coeficiente de dilatação térmica. O ponto A na Figura 54 mostra a temperatura para a amostra 5SiC na qual a retração passa a predominar perante o efeito concorrente da dilatação térmica, fazendo com que a variação dimensional líquida seja negativa. Esse ponto de inflexão na curva é diferente para cada composição. Para a amostra 5SiC essa temperatura é de aproximadamente 590°C e para a mostra 8CrN é de 720°C , sendo que amostras com ambos compostos tem este ponto de inflexão em temperaturas intermediárias entre estes dois extremos.

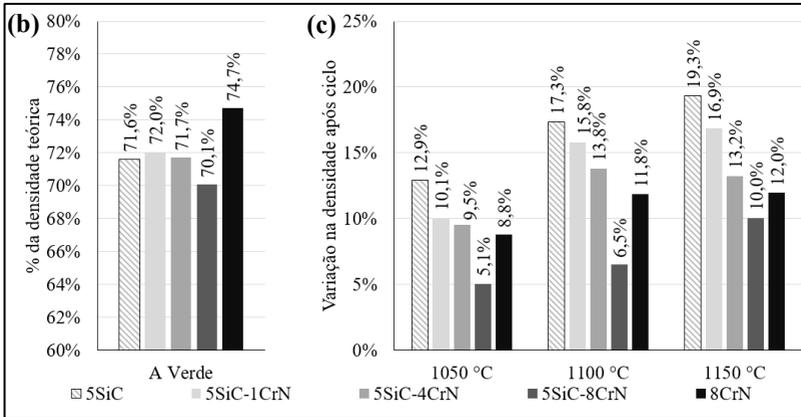
Parte da diferença nesse valor para o ponto de início de retração pode ser atribuído também à variação na área de contato entre as partículas de Fe, por onde os mecanismos de transporte de massa ocorrem majoritariamente. Porém o fato de as composições que contêm os dois compostos cerâmicos, em especial a amostra 5SiC8CrN, não começarem a se densificar em temperaturas ainda maiores mostra que o total de contatos metálicos não é a única razão por trás do resultado de retração.

Outro fator que pode contribuir para a dinâmica inicial de retração é a densidade a verde das misturas. Para entender melhor a diferença entre a densificação de cada composição é possível analisar os resultados da análise conjuntamente os resultados de densidade geométrica apresentados na Figura 55.

A partir da densidade teórica de cada pó adicionado à mistura, é possível calcular o percentual de densificação em relação a densidade teórica apenas para os corpos a verde. Para as amostras sinterizadas, por conta das mudanças microestruturais que ocorrem durante o ciclo térmico, esse valor não é possível de ser calculado. Ou seja, os valores de densidade geométrica absoluta apresentados na Figura 55 (a) mostram o resultado líquido da diferença de composição de cada mistura, da perda de massa, da densificação e da formação de novas fases durante a sinterização.

Figura 55: Densidade geométrica das 5 composições a verde e após os ciclos térmicos (a), percentual da densidade teórica a verde (b) ou densificação após ciclo térmico em relação a mesma amostra a verde (c).





Fonte: Autoria própria

No gráfico apresentado na Figura 55 (b) a densificação percentual das misturas e relação à sua densidade teórica mostra que a amostra 5SiC-8CrN tem a maior porosidade a verde, aproximadamente 20%. Em contrapartida a amostra 8CrN alcança maior nível de densificação após a compactação, com aproximadamente 25,3% de poros. O maior teor de fase cerâmica, em especial do SiC com maior percentual volumétrico adicionado, explica essa diferença entre as misturas. Todas as amostras têm um percentual de porosidade elevado para os parâmetros da compactação de pós-metálicos, por conta de serem produzidas com pós otimizados para moldagem por injeção, que por conta do maior atrito entre partículas dificulta densificação a verde.

Quanto mais porosa for a amostra, mais essa quantidade de vazios retardará a densificação por transporte de massa termicamente ativado, fazendo com que o menor contato entre as partículas de ferro retarde a formação de *necks* que predomina nesse estágio inicial da sinterização. Porém, nesses níveis de porosidade ainda pode haver um percentual relevante de porosidade comunicante. Isto significa que a atmosfera pode percolar pelos poros abertos e provocar a redução de óxidos através da reação com o gás H_2 e ao mesmo tempo permite a perda de gás N_2 ou CO_2 decorrente da redução do óxido de Cr pelo C. A remoção de camadas de óxido, por sua vez, significa a remoção de barreiras difusivas. Assim pode-se interpretar as diferenças nos estágios iniciais da curva retração como a resultante de todas essas variáveis acrescidas da diferença de estabilidade das fases presentes em cada sistema, que influenciam o início das reações, e da mobilidade dos elementos, que influencia a cinética de

difusão.

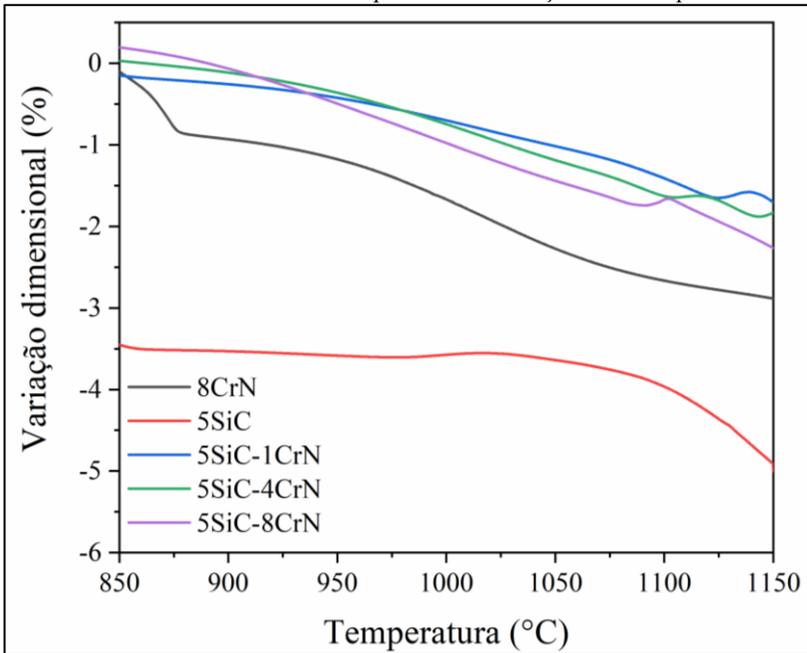
O ponto B na Figura 54, utilizando a curva do SiC como referência, aponta para a temperatura na qual há uma redução da taxa de variação dimensional. Essa redução é oriunda da transformação $\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$, por conta do menor coeficiente de autodifusão do ferro na forma de austenita, e para a amostra de Fe puro ocorre em aproximadamente 910 °C. Para a amostra 5SiC essa temperatura é próxima a 860 °C e para a amostra 8CrN aproximadamente 870 °C. A difusão do C oriundo do SiC e do N a partir do CrN explica essa diferença na temperatura de transformação, já que ambos os solutos intersticiais têm efeito gamagênico. Num material homogêneo como o Fe puro, essa temperatura é bem clara pois a transformação de fase ocorre quase que simultaneamente ao longo de todo o volume. Nas misturas contendo os compostos essa transformação é mais suave, pois o elevado grau de heterogeneidade faz com que diferentes regiões do material se transformem a diferentes temperaturas à medida que as frentes de difusão dos elementos se formam na direção da redução do gradiente de potencial químico.

O ponto C na Figura 54 mostra a temperatura na qual a amostra 5SiC volta a ter um acréscimo na taxa de variação dimensional. Esta maior taxa de retração a partir de 1000 °C está relacionada à dissociação do SiC, onde a partir dessa temperatura acontece de maneira mais pronunciada a difusão de Fe para o interior da partícula de SiC, e do Si e C para a matriz ferrosa, tal qual mostrado nas micrografias da Figura 35. Na amostra 8CrN não há um ponto tão pronunciado de transição na taxa de retração, mas há um incremento suave a partir de 920 °C, que pode ser associada à dissociação do CrN como mostrado na Figura 38. No entanto, como a dissociação do nitreto é comandada pela perda de N para atmosfera e o Cr restante se difunde mais lentamente no Fe, não se vê um aumento tão expressivo como no caso do SiC, onde há a difusão de elementos com maior mobilidade e não há perda de massa para formação de fase gasosa. Na amostra 8 CrN há novamente uma desaceleração na densificação em uma temperatura próxima a 1000 °C que pode ser associada a formação das camadas de óxido de cromo mostradas na Figura 39.

As 3 misturas contendo SiC e CrN apresentam um pico característico da formação de fase líquida. A Figura 56 mostra uma ampliação da curva de variação dimensional para temperaturas mais próximas ao patamar 1150°C. Primeiro há a expansão causada pela menor densidade do líquido, seguida de uma retração acelerada por conta dos mecanismos de transporte de massa acelerados que acontecem na presença de fase

líquida. A fase líquida se forma em 1135 °C na amostra 5SiC-1CrN, em 1110 °C na 5SiC-4CrN e em 1100 °C na amostra 5SiC-8CrN. Esta última, não apenas forma fase líquida em menor temperatura como também apresenta maior retração após sua formação, indicando que um maior volume de fase líquida se formou, ou que a molhabilidade do líquido na fase sólida é maior, acelerando ainda mais a densificação.

Figura 56: Curvas de variação dimensional durante sinterização em dilatômetro destacando intervalo de temperatura de formação de fase líquida.



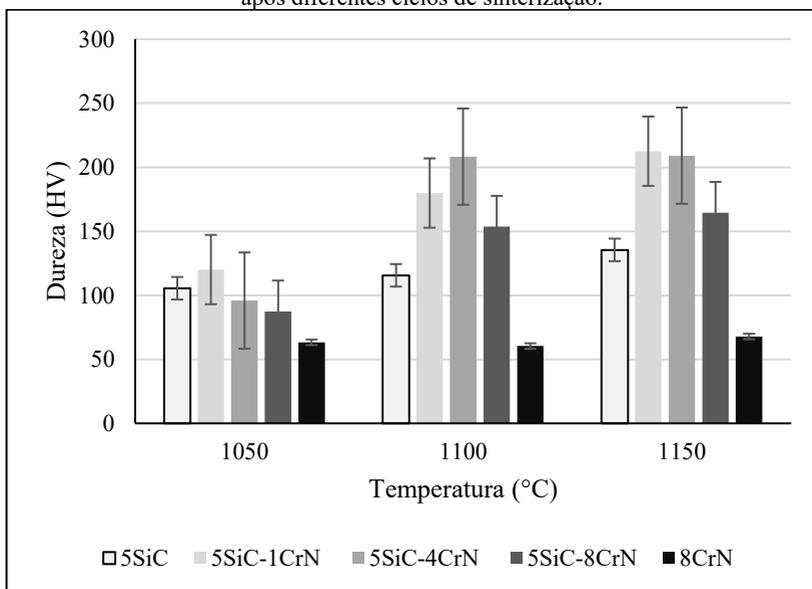
Fonte: Autoria própria

A macro dureza do material é a resultante das fases formadas, onde as fases duras como M_7C_3 contribuem para aumento da dureza, e da densidade do material, uma vez que maior volume de vazio leva à menor resistência à penetração. A Figura 57 mostra os valores de dureza Vickers obtido com carga de 10kg.

A difusão do carbono a partir da partícula de SiC para a matriz ferrítica, formando uma matriz predominantemente perlítica, faz com que a dureza da amostra 5SiC seja superior à da amostra 8CrN. A dureza das amostras com SiC e CrN é facilmente interpretável a partir da evolução

microestrutural e microestrutura final já descritas nessa seção. O maior desvio padrão representa a maior heterogeneidade da microestrutura formada após a dupla dissociação, fazendo com que as médias de dureza das amostras com ambos os compostos sejam estatisticamente idênticas. Ainda assim a pequena diferença na média de dureza das amostras está de acordo com o esperado a partir das suas características microestruturais. Como o SiC não se dissociou completamente em 1050 °C e há menor densificação das amostras, a dureza das composições contendo ambos os compostos não é significativamente maior que as contendo apenas SiC ou apenas CrN após o ciclo a esta temperatura. Somente a partir de 1100 °C há uma dissociação representativa e a consequente formação de M_7C_3 e perlita com lamelas de $(Fe, Cr)_3C$ leva a um aumento representativo na dureza. Além disso, após os dois ciclos em maior temperatura fica claro que as amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN apresentam menor valor de dureza como consequência do aparecimento dos grandes poros secundários que surgem a partir da formação de fase líquida.

Figura 57: Dureza Vickers obtidas com carga de 10kg para as 5 composições iniciais após diferentes ciclos de sinterização.

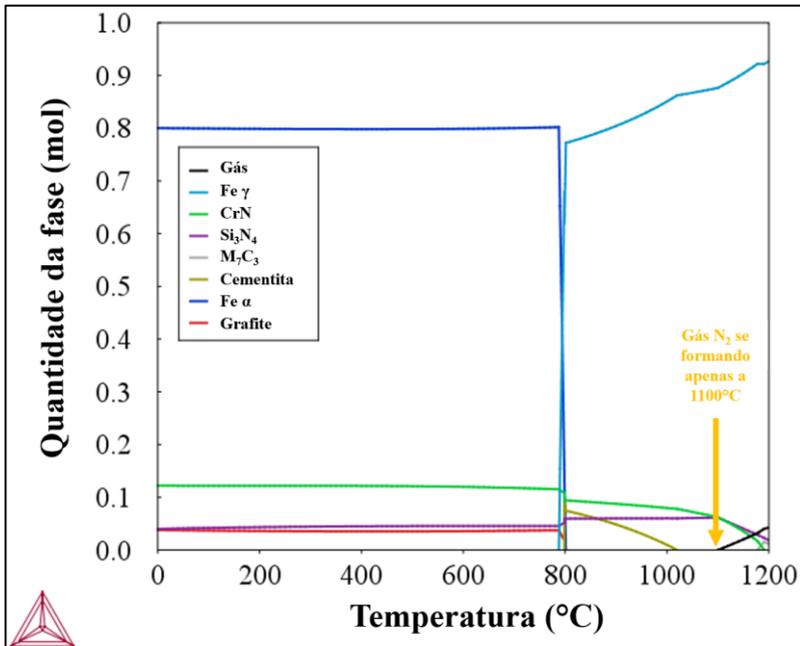


Fonte: autoria própria

5.2.4 Influência da atmosfera

Ficou claro, tanto a partir das simulações como dos resultados experimentais, que a perda de nitrogênio para atmosfera é um dos fatores mais relevantes na evolução microestrutural do sistema Fe-SiC-CrN. Uma vez que no contexto deste trabalho só é possível alcançar 1 atm de N_2 , por conta das limitações experimentais decorrentes dos equipamentos utilizados, não é possível avaliar experimentalmente a influência de menor perda de N_2 para a atmosfera. A pressão necessária para impedir a perda de N_2 para a atmosfera nas faixas de temperaturas analisadas, superiores a 1000 °C é muito elevada, típica de processos como *hot isostatic pressing* (HIP) (GAVRILIUK; BERNS, 1999; TORO et al., 2002). Através do Thermo-Calc® calcula-se que para o sistema Fe-SiC-CrN a pressão de N_2 necessária para impedir a perda de nitrogênio a 1100°C é de 45 atm. A Figura 58 mostra o digrama de propriedades para a composição da amostra 5SiC-8CrN com pressão de 45 atm.

Figura 58: Diagrama de propriedades para a amostra 5SiC-8CrN com pressão de 45 atm.



Fonte: autoria própria (calculado no software Thermo-Calc®).

Mesmo levando em consideração o maior potencial nitretante de atmosferas como as contendo amônia, essa simulação deixa claro que não seria possível evitar a perda de nitrogênio, nas temperaturas em que a dissociação foi estudada, sem que níveis proibitivos de pressão ou gases tóxicos sejam aplicados.

Invertendo a lógica de análise, tem-se que para a pressão de 1 atm, a máxima temperatura na qual há CrN e Si₃N₄ estáveis antes da formação de gás N₂ é de aproximadamente 850 °C, como mostrado no diagrama de propriedades da Figura 22 (c). Isso significa que, a princípio, seria possível avaliar a evolução microestrutural da dupla dissociação em uma condição na qual não haja perda representativa de nitrogênio para atmosfera a esta temperatura, mesmo com pressão de 1 atm. Entretanto, ao se avaliar o resultado prático da dissociação do CrN, tal qual apresentado na Figura 38, vê-se que mesmo depois do ciclo de 1 hora a 900 °C a partícula de CrN continua praticamente inalterada, apenas com uma pequena diferença nas bordas, até mesmo neste caso em que se utilizou uma atmosfera de 95% Ar e 5% H₂. Conclui-se então que em um ciclo a 850 °C a cinética de dissociação seria um impeditivo para estudar a evolução microestrutural em tempos de patamar factíveis.

Em contrapartida, para verificar experimentalmente o efeito de uma perda mais acelerada de nitrogênio para atmosfera bastaria reduzir a pressão durante o ciclo térmico. Tal qual discutido extensivamente nas simulações do processo difusivo no DICTRA®, a redução da pressão de 1 atm para 1,5 torr é capaz de alterar consideravelmente a dinâmica de evolução microestrutural e as fases formadas após a dissociação do CrN e do SiC. Assim, um ciclo térmico com patamar de 1 hora a 1100 °C foi realizado em um reator a plasma aplicando-se uma pressão de 1,5 torr ($1,97 \times 10^{-3}$ atm). A taxa de aquecimento foi mantida em 10 °C/minuto e a composição da atmosfera foi de 95% N₂ e 5% H₂.

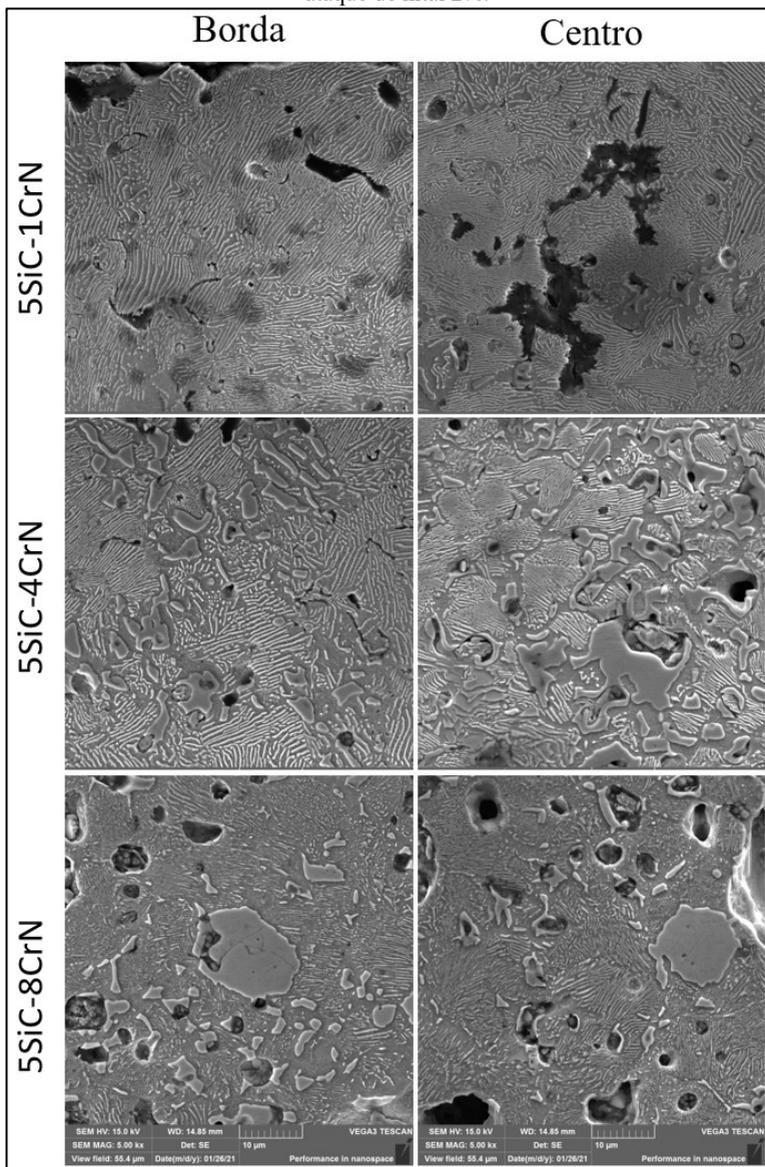
Durante o ciclo no reator, tal qual descrito na patente e estudos publicados sobre o processo PADS (Plasma Assisted Debinding and Sintering), concebido para remoção de ligantes e sinterização de amostras produzidas por moldagem de pós por injeção, os corpos de prova são colocados em cima de uma placa de cerâmica posicionada sobre o ânodo (KLEIN et al., 2000). Assim as peças ficam em uma condição de “potencial flutuante”. Isto é, as condições de plasma na superfície da amostra não promovem bombardeamento intenso de íons de nitrogênio, como ocorre em um processo de nitretação a plasma. Em condição de equilíbrio para potencial flutuante forma-se uma fraca bainha catódica ao

redor das peças como consequência do bombardeamento por elétrons, que por sua vez atrai espécies positivas. No ciclo realizado aplicou-se uma diferença de potencial (ddp) de 500V, o que gera uma ddp de aproximadamente 120V nas peças em potencial flutuante. Há, portanto, uma ionização da atmosfera que faz com que ela seja levemente mais “nitretante” que um forno a vácuo, por exemplo. No entanto, na temperatura analisada, o efeito nitretante é desprezível perante o efeito da pressão de vapor. O resultado líquido desses fenômenos é que os corpos de prova produzidos no reator a plasma sofrem uma perda acelerada de N_2 , quando comparados aos corpos produzidos em forno tubular, por conta da menor pressão, sendo assim uma representação muito próxima dos sistemas simulados com 1,5 torr de pressão de N_2 .

Uma das estratégias para avaliar a influência da velocidade da perda de nitrogênio para a atmosfera é caracterizar a diferença entre a borda e o centro dos corpos de prova. Naturalmente, a região mais próxima à superfície sofre de maneira mais pronunciada a influência da atmosfera. A Figura 59 apresenta as micrografias obtidas em MEV com 5000 X de aumento comparando a borda e o centro das amostras contendo SiC e CrN produzidas no forno tubular, após o ciclo de 1 hora a 1100 °C, com pressão de 1 atm de uma atmosfera composta por 95% Ar e 5% H_2 . As microestruturas apresentadas, detalhadamente descritas na seção anterior, mostram que há pouca diferença entre borda e centro para as amostras processadas em forno tubular. A formação de nódulos de grafita cercados por perlita para amostra 5SiC-1CrN, assim como das ilhas e veios de M_7C_3 e dos poros secundários para as amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN, é muito similar tanto na região subsuperficial quanto no interior das amostras.

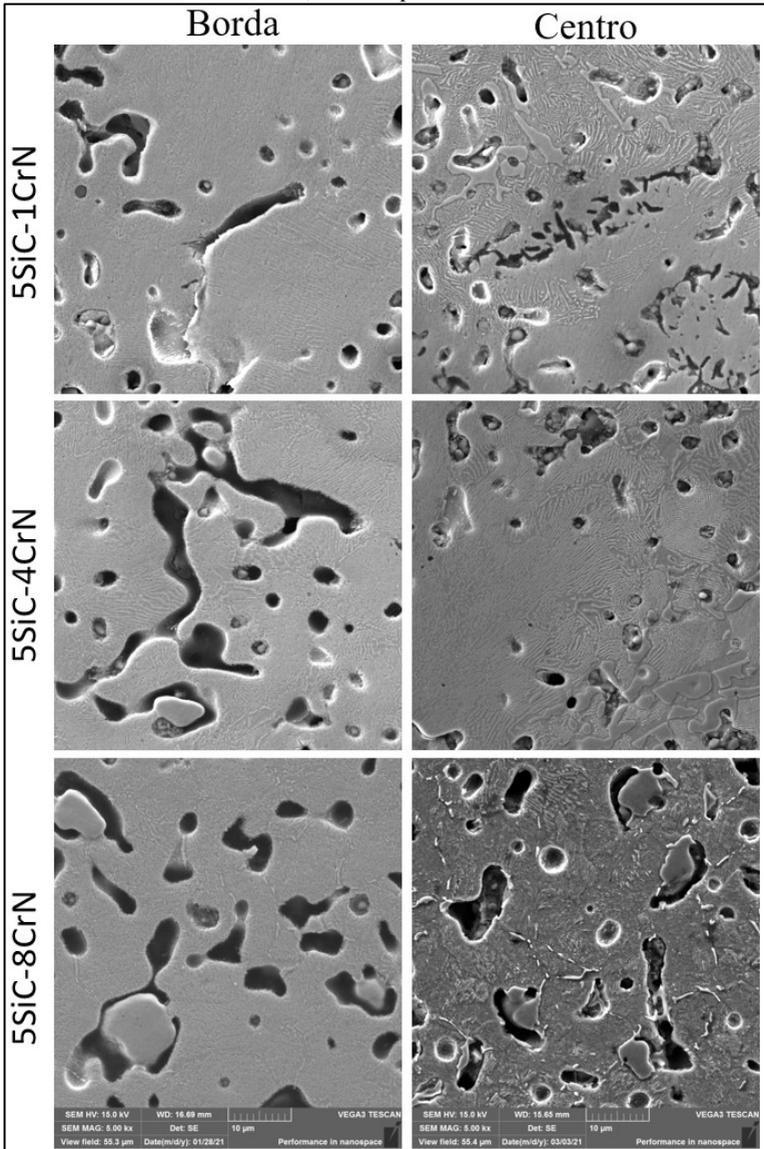
Por outro lado, nas amostras produzidas em reator a plasma há grande diferença entre a borda e o centro dos corpos de prova. A Figura 60 apresenta as micrografias obtidas em MEV com 5000 X de aumento da borda e do centro dos corpos de prova contendo SiC e CrN produzidos no reator a plasma, após o ciclo de 1 hora a 1100 °C.

Figura 59: Diferença entre borda e centro das amostras processadas em forno tubular por 1 hora a 1100 °C. Micrografias obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X, com ataque de nital 2%.



Fonte: Autoria própria

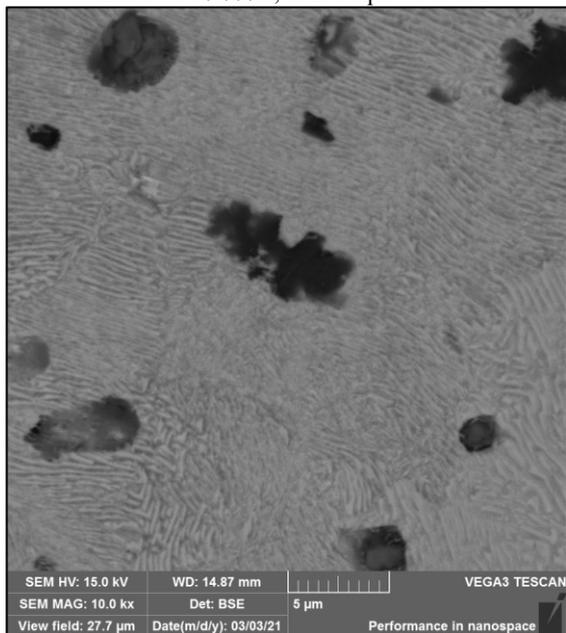
Figura 60: Diferença entre borda e centro das amostras processadas em reator a plasma por 1 hora a 1100 °C. Micrografias obtidas em MEV (SE) e aumento de 5000X, com ataque de nital 2%.



Fonte: Autoria própria

Primeiramente, nota-se a diferença geral entre as amostras processadas no forno e as processadas no reator a plasma. Ao se comparar o centro dos dois grupos de amostras percebe-se que aquelas processadas em reator tem uma microestrutura predominantemente mais refinada. Estima-se que parte desta diferença é atribuída à maior taxa de resfriamento presente no reator. Apesar de não ter havido controle ativo da taxa de resfriamento em nenhum ciclo, ambos sendo resfriados “ao forno”, a configuração do reator a plasma que contém um fluxo de água na parede do vaso de pressão faz com que o volume se esfrie mais rapidamente que o tubo de alumina usada no forno. Assim todos os precipitados se formam em mais pontos de nucleação e tem menor tempo durante o resfriamento para coalescer. No entanto, é possível apontar outro mecanismo por trás do refinamento da microestrutura, evidenciado pelo menor tamanho médio dos nódulos de grafite formados na amostra 5SiC-1CrN, como destacado na Figura 61.

Figura 61: Nódulos de grafita menores formados durante a sinterização por 1 hora a 1100°C em reator para a amostra 5SiC-1CrN. Micrografias obtidas em MEV (BSE) e aumento de 10.000X, com ataque de nital 2%.



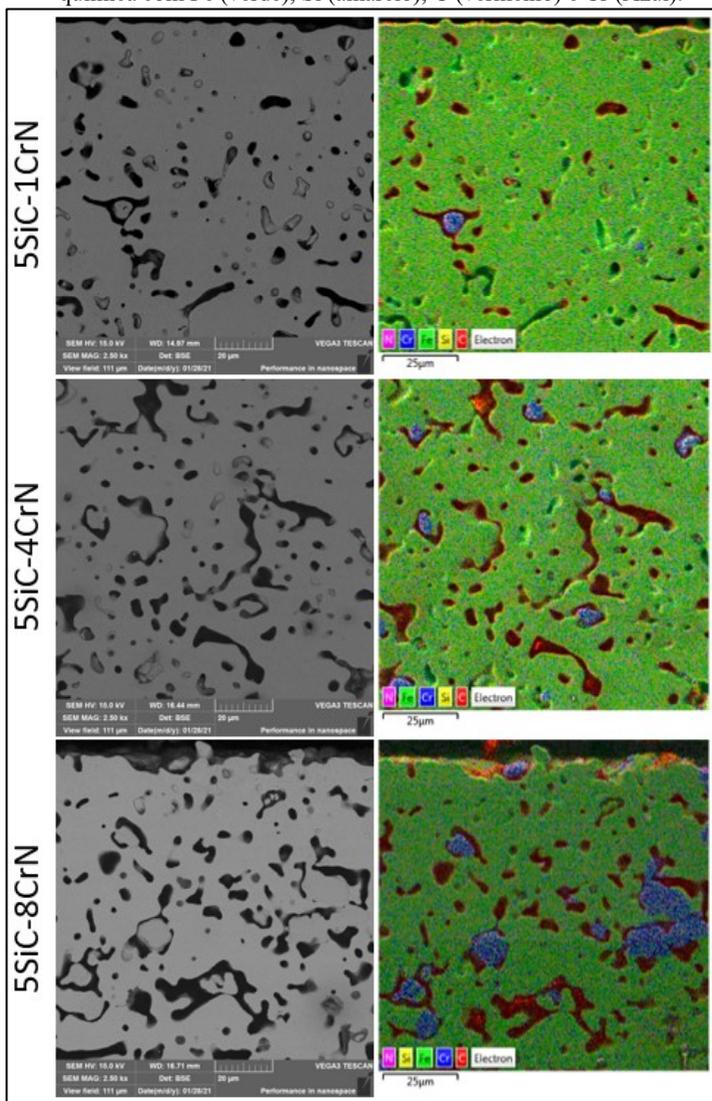
Fonte: Autoria própria

Quando processada em reator, a amostra perde nitrogênio de maneira mais rápida e há menor teor de nitrogênio em solução sólida no equilíbrio. Assim a difusão do carbono é menos prejudicada pela difusão concorrente do N. Conjuntamente, com menor influência do N a influência do Cr na difusão do C é mais predominante durante a evolução microestrutural. Nesse caso, as regiões ricas em Cr imprimem uma maior força motriz para a difusão do C, uma vez que o equilíbrio prevê a formação do carbetto M_7C_3 . Assim, mais carbono se difunde a partir da partícula de SiC, antes de um restante ficar retido atrás da frente de difusão de Si que estabilizaria a fase alfa. Isto explicaria por que uma fase formada e coalescida durante o patamar, como é o caso do nódulo de grafita, também tem um menor tamanho médio, e não apenas as fases precipitadas durante o resfriamento, como é o caso da matriz perlítica.

A maior diferença microestrutural, no entanto, é notada na superfície das amostras processadas no reator a plasma. Nas micrografias apresentadas na Figura 58 não é possível notar a formação de nódulos de grafita na região próxima a superfície da amostra 5SiC-1CrN, nem M_7C_3 precipitado ao longo de contornos de grão ou em grandes ilhas na superfície das amostras 5SiC-4CrN e 5SiC-8CrN. Entretanto, o que é comum à superfície de todas as três composições é o surgimento de poros secundários maiores e de formato mais irregular do que os poros primários arredondados. A Figura 62 mostra de maneira mais clara essa característica da superfície das amostras ao apresentar uma micrografia com menor magnificação. Adicionalmente, apresenta-se também o mapa de cores representando a composição química medida por EDS.

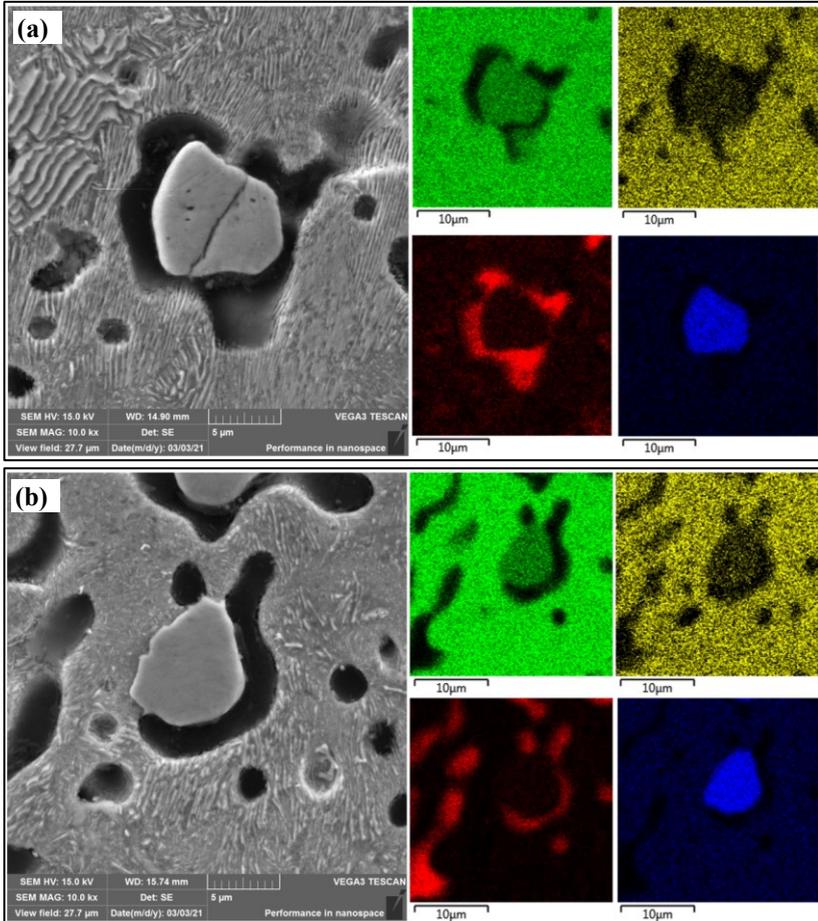
A quantidade e tamanho médio da região negra, que até esse momento foi denominada “poro”, aumenta com o maior teor de CrN adicionado e que na verdade essa fase contém carbono (coloração vermelha no mapa de cores). Muito embora haja esses depósitos de carbono em regiões que não contém Cr (apontado na cor azul), toda região rica em Cr é cercada por um depósito de carbono. A Figura 63 mostra uma ampliação dessas regiões ricas em Cr cercadas por região rica em C para a amostras 5SiC-1CrN e 5SiC-8CrN, juntamente com mapa de cores da análise química. As características apontadas nessa análise com maior detalhe representam todas as 3 composições, porém aqui mostra-se apenas as composições com os dois extremos de CrN adicionados.

Figura 62: Microestrutura da região próxima a superfície das amostras processadas em reator com ciclo de 1 hora a 1100 °C. Micrografia obtida em MEV (BSE) com 2500X de aumento e ataque com nital 2%. Mapa de cores representando composição química com Fe (verde), Si (amarelo), C (vermelho) e Cr (Azul).



Fonte: Autoria própria

Figura 63: Regiões previamente ocupadas pelas partículas de CrN, região próxima a borda após 1 hora a 1100°C em reator a plasma, amostra 5SiC-1CrN (a) e 5SiC-8CrN (b). Micrografia obtida em MEV (SE) com 10.000X de aumento, ataque com nital 2% e mapa de cores representando composição química com Fe (verde), Si (amarelo), C (vermelho) e Cr (Azul).



Fonte: Autoria própria

Ao se analisar com maior detalhe as regiões destacadas na Figura 63 é possível inferir o efeito da atmosfera durante o tratamento térmico realizado em reator a plasma que acaba por gerar essas microestruturas particulares às regiões próximas à superfície dos corpos de prova. A

região rica em cromo é uma ilha de M_7C_3 que se formou na região antes ocupada pelo CrN. A perda de nitrogênio é tão acelerada por conta da pressão três ordens de grandeza inferior que se forma um poro secundário quando a partícula de CrN reduz seu volume ao se tornar uma partícula de Cr. A menor pressão parcial de oxigênio presente no reator a plasma impede a formação da camada de óxido de cromo que se forma no perímetro da partícula de CrN, conforme discutido e apresentado anteriormente. Como não há a formação da camada óxida, não há a formação de precipitados de M_7C_3 na matriz, na parte exterior do poro secundário, pois não há óxido de Cr que carbono possa reduzir. A partícula de Cr fica então “solta” dentro do poro secundário, sem interface com a matriz ferrosa a não ser pelos poucos pontos de contato onde a partícula de Cr se apoia por ação da gravidade. Nesse ponto forma-se uma pequena ponte onde o C e o Fe, e em menor teor o Si, podem se difundir para dentro da partícula de Cr, assim como Cr pode se difundir lentamente em sentido contrário. O carbono, átomo com maior mobilidade dentro da matriz ferrosa quase isenta de nitrogênio, se difunde rapidamente e retém grande parte do Cr para formar o carbetos. Assim há menor difusão do Cr para a matriz e uma menor quantidade de carbetos são formados como precipitados menores ou em contornos de grão. Essa sequência de mecanismos ocorre igualmente para todas as composições analisadas, independente do total de CrN adicionado e do livre caminho médio entre as partículas de CrN e de SiC.

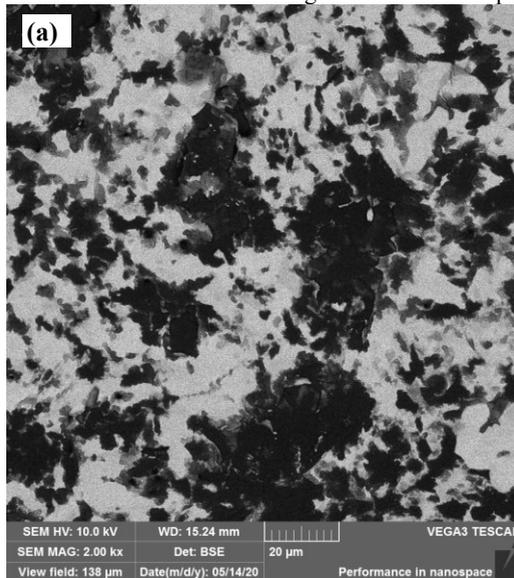
Entretanto, esse processo descrito acima explica apenas o surgimento dos poros secundários ao redor das regiões ricas em Cr, não como elas ficam preenchidas de C. Além disso, é possível identificar que outros poros que não estes que se formam a partir da dissociação do CrN também estão preenchidos com grafite, como os arredondados e pequenos poros primários mostrado na Figura 63 (b). Ou seja, parece haver uma segregação e acúmulo de carbono na maioria dos poros próximos à superfície do corpo de prova, independentemente de como o poro foi gerado.

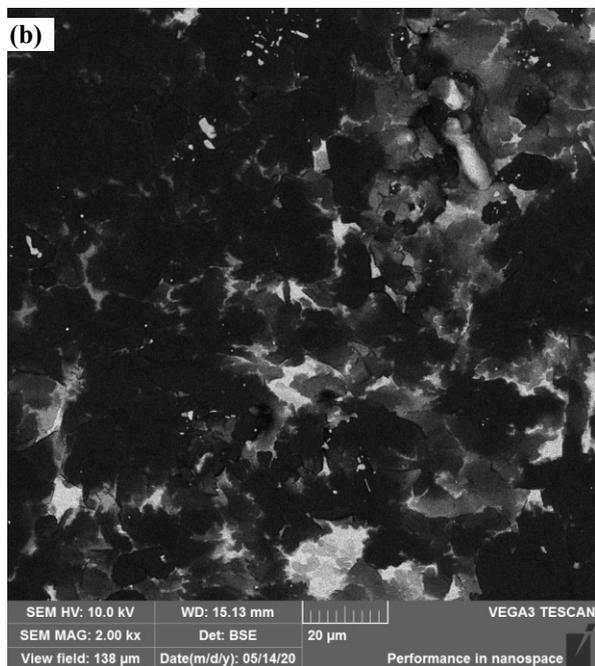
Essa difusão e acúmulo de carbono na superfície de metais é um fenômeno conhecido como segregação superficial. Além do carbono elementos como Si, Sn, N, P, O e S podem ser segregados a partir da solução sólida em ferro e acumular em superfícies e contornos de grão. Esse fenômeno é observado tanto para Fe- α quanto para Fe- γ e é dependente da concentração do elemento soluto, presença de outros elementos de liga e da temperatura e da atmosfera a qual o material está

exposto (GRABKE, 1986; INOKUTI, 1975). Em temperaturas na ordem de 400 a 800 °C essas camadas superficiais possuem apenas algumas camadas atômicas de espessura, mas em temperaturas superiores, em especial quando o substrato já é composto de Fe- γ , é possível formar estruturas tridimensionais de compostos metaestáveis na superfície livre (GRABKE, 1989). Mais recentemente, percebeu-se que esse fenômeno de segregação poderia ser utilizado como método de síntese de grafeno, especialmente em SiC recoberto com elementos como Ni e Co (JUANG et al., 2009).

A formação de grafite na superfície de corpos de prova também foi observada para ligas Fe-C-SiC e estão sendo exploradas em maior detalhe em estudo ainda não publicado pela equipe do LabMat UFSC. Após ciclo de sinterização de ligas Fe-0,6%C-3,0%SiC por 1 hora em 1100 e 1150 °C em reator a plasma, com os mesmos parâmetros utilizados nesta tese, foi verificada a formação de camadas de grafite na superfície dos corpos de prova. A Figura 64 mostra imagens obtidas em MEV da superfície dessas amostras Fe-C-SiC após diferentes temperaturas de sinterização.

Figura 64: Superfície de amostras Fe-0,6%C-3%SiC sinterizadas em reator a plasma por 1 hora em 1100 °C (a) e 1150 °C (b). Imagens obtida em MEV (BSE) com aumento de 2000X mostrando o grafite formado em preto.





Fonte: NEVES, G. O. (2021), estudo ainda não publicado.

Não há ainda uma descrição detalhada deste fenômeno de segregação superficial de carbono que leva à formação de grafite nas superfícies livres durante o ciclo térmico em reator a plasma. Mesmo que ela ocorra em amostras contendo apenas C e SiC, espera-se que a presença de CrN altere significativamente a dinâmica do processo. Por ser formador de carbetos estáveis, infere-se que o Cr deve reduzir o total de carbono segregado. Estima-se também que a baixa pressão parcial de oxigênio no reator a plasma seja vital para a formação da grafita, pois de outra maneira CO_2 seria formado como resultado da descarbonetação. De qualquer forma, a presença do Si em solução sólida do Fe parece ser um fator determinante para que esse fenômeno ocorra. Desde os famosos experimentos de “*uphill diffusion*” de Darkem em 1949 sabe-se que a atividade do C é maior para Fe contendo Si, fazendo com que o carbono se difunda de regiões ricas em Si para regiões de Fe puro, mesmo que ambas regiões tenham originalmente o mesmo teor de C. Não obstante, esse fenômeno ainda necessitará ser estudado com maior profundidade para entendimento completo dos mecanismos e interdependências das variáveis.

5.3 Síntese dos resultados

Neste trabalho foi possível caracterizar o processo de dissociação conjunta de CrN e SiC em matriz ferrosa durante o tratamento térmico de sinterização e comparar o efeito de um composto na dissociação do outro ao se comparar com o sistema onde cada um foi inserido isoladamente.

O CrN tem sua dissociação governada pela formação de gás N_2 . Sob pressão de 1 atm as simulações termodinâmicas apontam que, no equilíbrio, o CrN começa a se dissociar em matriz ferrosa a 800°C e se decompõe por completo a 980°C . No entanto, os resultados experimentais mostram que o CrN começa a alcançar um nível significativo de dissociação apenas a partir de 950°C e ainda tem um nível representativo de nitreto retido no núcleo da partícula após ciclo a 1000°C , considerando uma hora de patamar isotérmico. Isto aponta para o efeito da cinética deste processo termicamente ativado, levando à manutenção de uma parcela de nitreto estável em temperaturas superiores a 800°C mesmo quando utilizada uma atmosfera isenta de nitrogênio.

O nitrogênio originário da dissociação do CrN se difunde rapidamente pela matriz ferrosa estabilizando a fase Fe- γ e ocupando os interstícios dessa fase. Porém, a perda de nitrogênio para a atmosfera na forma de N_2 é mais acelerada que a difusão pelo sólido. Portanto, o elevado percentual de porosidade aberta que se mantém na compactação via prensagem mecânica quando utilizados pós típicos de moldagem por injeção, alcançando porosidade a verde entre 20 e 25%, tem um forte efeito de acelerar a perda de N_2 para a atmosfera e assim acelerar a dissociação do CrN nas temperaturas e pressões analisadas.

O Cr se difunde muito mais lentamente que o N e faz com que a dissociação do CrN resulta em uma região rica em Cr. Por sua vez, essa região é altamente suscetível a oxidação e as pressões parciais de oxigênio típicas dos fornos tubulares utilizados já são suficientemente altas para formar uma espessa camada de óxido de cromo na interface entre a partícula de CrN e a matriz ferrosa. Essa camada de óxido age como barreira difusiva fazendo com que certas partículas de CrN possam ter N retido em seu núcleo, mesmo em temperaturas e tempos de patamar nas quais o nitreto já deveria ter se decomposto por completo. Essas incrustações de óxido tem um formato alongado e podem crescer para dimensões na ordem de $100\ \mu\text{m}$.

O SiC, em contrapartida, tem sua dissociação governada pela difusão do Si e C na matriz ferrosa. A adição de CrN altera significativamente a

dinâmica de dissociação do SiC. A presença do N em solução sólida na matriz ferrosa retarda a dissolução do C, já que ambos competem pelos mesmos interstícios. Por conta disso o SiC se dissocia mais lentamente. Após 1 hora a 1050 °C ainda há partículas semidissociadas de SiC nas amostras contendo CrN, ao passo que quando adicionado sozinho em matriz de Fe puro o SiC já se encontra em estado mais avançado de dissociação após 1 hora a 950°C e se dissocia por completo após 1 hora a 1000 °C.

Este efeito do N é similar para todos os percentuais de CrN adicionados, uma vez que o N se difunde rapidamente e o teor que permanece em solução sólida é influenciado de maneira mais significativa pela pressão de N₂ na atmosfera do que pelo percentual de CrN adicionado a mistura de pós. Em contrapartida, o efeito do Cr é diretamente proporcional ao total de CrN adicionado, principalmente por sua difusão mais lenta que aumenta a importância do livre caminho médio entre as partículas de SiC e CrN. Ou seja, o SiC na amostra com 8,23 %wt. de CrN sofre maior influência do Cr do que a amostra com 1,65 %wt de CrN por conta do maior percentual de Cr na matriz ao seu redor, proveniente de um maior número de partículas de CrN que na média estão mais próximas ao carbetos. Por sua vez, a influência do Cr na dissociação do SiC é contrária ao do N. A presença do Cr acelera a dissociação do SiC por demandar carbono para a formação de carbetos e, desta forma, acelerando a difusão do C, que migra para as regiões ricas em Cr para formar carbetos misto de Fe e Cr. Por conta disso o SiC também altera a dinâmica de dissociação do CrN, uma vez que o C além de formar carbetos com o Cr, reduz os óxidos que se encontra quando da mistura contendo apenas Fe-CrN. Assim, o carbono evita a formação de barreiras difusivas (a base de óxidos de cromo) as quais dificultavam a dissociação completa do CrN.

Após 1 hora a 1100°C ou 4 horas a 1050 °C há a dissociação completa do CrN e do SiC nas composições analisadas para dissociação conjunta. Com a adição de apenas 1,65 %wt de CrN ainda há um excedente de carbono capaz de formar nódulos de grafite, porém em menor quantidade e com formato mais irregular do que os nódulos formados nas amostras de Fe-SiC. Além disso o anel ferrítico rico em Si está presente em menor grau nesta amostra com o menor percentual de CrN, estando os nódulos de grafita majoritariamente cercados por uma matriz perlítica. Ao se adicionar 4,11 %wt. ou mais de CrN já não há grafita formada e todo C presente no SiC fica em solução sólida ou forma carbetos mistos de Fe e

Cr.

Tal qual previsto nos cálculos termodinâmicos, o carbeta mais estável nas condições analisadas é o carbeta M_7C_3 que se precipita preferencialmente em contornos de grão ou ao redor das partículas originais de CrN a partir da redução do óxido de Cr, gerando inclusive poros secundários nesse processo. No entanto, tendo em vista a maior mobilidade do C, há a formação majoritária de grandes ilhas de M_7C_3 resultantes da difusão do C para as regiões ricas em Cr correspondente às partículas originais de CrN. Além disso, a fase perlítica também sofre alterações com a inserção de maior teor de Cr, pois há a formação de $(Fe, Cr)_3C$, levando a uma fase com maior dureza e com as lamelas mais refinadas.

Há o aparecimento de eutéticos complexos no sistema Fe-SiC-CrN, que levam a formação de fase líquida transiente na sinterização. Essas fases líquidas são formadas em menor temperatura, e potencialmente em maior quantidade, à medida que maiores teores de CrN são adicionados às misturas Fe-SiC-CrN. Para a amostra com 1,65 %wt. de CrN a fase líquida se forma a 1135 °C e para a amostra com 8,23 %wt. de CrN a 1100°C. Além de uma retração acelerada por conta do fluxo viscoso ser um mecanismo de transporte de massa mais eficiente que a difusão em estado sólido, a fase líquida favorece a formação de grandes poros secundários. Na amostra com maior teor de CrN esses poros podem ter dimensões na ordem de 100 μm .

Ao se realizar os ciclos térmicos no reator a plasma, com pressão atmosférica três ordens de grandeza inferior ao do forno tubular, a microestrutura da superfície dos corpos de prova muda drasticamente. Além do refinamento da microestrutura resultante de um resfriamento mais rápido, há a formação de grafite nas superfícies livres. Essa segregação superficial do carbono ocorre em amostras Fe-SiC com ou sem CrN adicionado. Este é um fenômeno que ainda carece de estudos mais aprofundados, mas indícios apontam que resulta do aumento da atividade do C no Fe causado pelo Si. Além disso, no reator a plasma, pelo fato de a atmosfera ser mais pura, perde-se menos carbono consumido na redução de óxidos, formando CO e CO₂. A menor pressão do ciclo realizado em reator, também causa uma perda mais acelerada de N₂, o que tem como resultado que a partícula de CrN, em função da perda de massa, reduza seu volume mais significativamente, gerando poros secundários ao redor da região rica em Cr que se forma. A redução da área de contato entre essa partícula de Cr e a matriz faz com que um teor

ínfimo de Cr se difunda antes que o C e Fe se difundam até ela para formar carbetos mistos.

As simulações realizadas preveem com boa precisão os produtos formados, bem como, o processo de dissociação. As fases previstas no Thermo-Calc[®] de fato estavam presentes no material final e a influência da pressão atmosférica sobre a estabilidade dos nitretos foi verificada experimentalmente. No entanto algumas fases previstas que sejam formadas no equilíbrio acabam por não se formar na realidade, não apenas por questões cinéticas, mas por outras barreiras energéticas não consideradas da simulação. Como é o caso do Si₃N₄, que mesmo sendo mais estável acaba por não precipitar na matriz ferrosa por conta da expansão do reticulado, energia de interface ou até mesmo por conta da energia de ativação da difusão. A evolução microestrutural decorrente da dissociação dos compostos e difusão dos elementos também foi simulada com sucesso utilizando o DICTRA[®]. No entanto, há claras limitações na simulação difusiva, em especial sua configuração unidimensional e por não levar em conta aspectos como a competição por interstícios na difusão de átomos como C e N.

6 CONCLUSÕES

1. Foi possível caracterizar a evolução microestrutural da mistura de Fe, SiC e CrN durante o tratamento térmico de sinterização, descrevendo os mecanismos e etapas da dissociação conjunta, comparando-as com a dissociação isolada de cada composto.
2. O CrN sofre dissociação expressiva a partir de aproximadamente 950°C.
3. A pressão e a atividade de N na atmosfera influenciam diretamente a dissociação do CrN. Em nenhuma condição estudada foi possível manter teores representativos de N nas temperaturas em que o SiC se dissocia.
4. A dissociação do CrN, nas condições atmosféricas do forno utilizado, leva à formação de óxido de cromo na interface entre a matriz ferrosa e a partícula do nitreto. Essa camada óxida atua como barreira difusa levando à retenção de nitreto em temperaturas superiores às de dissociação.
5. O N se difunde rapidamente pela matriz e, mesmo com pequenos teores de CrN adicionado, sua presença retarda a dissociação do SiC por dificultar a difusão do C.
6. O Cr acelera a dissociação do SiC, uma vez que o C se difunde para formar carbeto misto de Cr e Fe.
7. O carbeto do tipo M7C3 se forma preferencialmente em contornos de grão ou na interface entre as partículas de CrN e matriz ferrosa, onde se formam poros secundários, reduzindo os óxidos e facilitando a dissociação do nitreto.
8. Por ter menor difusividade que o N, a influência do Cr no SiC é mais diretamente ligada ao livre caminho médio entre partículas de SiC e CrN.
9. Eutéticos complexos formados no sistema Fe-SiC-CrN levam à formação de fase líquida a partir de 1100 °C para os maiores teores avaliados.
10. O processamento em reator a plasma gera diferenças entre núcleo e borda da amostra por conta da perda acelerada de N, levando ao aparecimento de poros secundários e segregação superficial de C.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Realizar ciclos térmicos nas amostras Fe-SiC-CrN em reator a plasma com parâmetros otimizados para a nitretação e identificar se é possível obter um potencial nitretante que supere a perda de N por efeito do vácuo. Assim seria possível realizar um ciclo térmico em temperaturas mais elevadas e sem perda expressiva de N, análogo ao que seria obtido por efeito de aplicação de elevadas pressões de gás N₂.
- II. Produzir amostras pelo processo de *hot isostatic pressing* a fim de identificar se é possível formar Si₃N₄ como produto da dissociação conjunta de SiC e CrN.
- III. Avaliar o efeito de elementos de liga diretamente na composição do pó metálico da matriz, isto é, substituindo Fe puro por ligas ferrosas. Pode-se primeiramente comparar a inserção de Cr, C ou Si (sem aumentar a complexidade da liga) para comparar o efeito de sua presença homogênea ao longo da matriz com a presença a partir da dissociação dos compostos.
- IV. Caracterizar as fases formadas durante a dissociação conjunta de SiC e CrN em matriz ferrosa com técnicas de maior resolução, tal qual microscopia eletrônica de transmissão, a fim de identificar a presença de precipitados nanométricos.
- V. Refazer a estratégia deste trabalho com outros compostos que gerem uma recombinação dos elementos. Por exemplo inserindo um carbeto cujo metal gere uma fase mais estável ao se combinar com nitrogênio e um nitreto cujo metal seja mais estável quando combinado com carbono. Assim a dupla dissociação e dupla precipitação pode gerar uma microestrutura complexa e reforçada por precipitados refinados.

8 REFERÊNCIAS

ANDERSSON, Jan Olof; ÅGREN, John. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 4, p. 1350–1355, 1992. DOI: 10.1063/1.351745.

ANDERSSON, JO; HELANDER, T.; HÖGLUND, L. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002.

ARAYA, Nicolás; NEVES, Guilherme Oliveira; RAMOS FILHO, Antônio Itamar; AGUILAR, Claudio; BIASOLI DE MELLO, José Daniel; BINDER, Cristiano; KLEIN, Aloisio Nelmo; HAMMES, Gisele. Study of silicon carbide dissociation into Fe and Fe C matrixes produced by die pressing and sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, n. June, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123442.

ÁVILA, Daniel dos Santos. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbeto de nióbio formado in situ durante a sinterização**. 2020. UFSC, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/219246>.

BENEDET DUTRA, G.; MULSER, M.; PETZOLDT, F. Interface formation and diffusion of alloying elements during cosintering of MIM 316L/17-4PH stainless steel parts: Experiments and simulation. **Powder Metallurgy**, v. 54, n. 5, p. 614–619, 2011. DOI: 10.1179/1743290110Y.0000000008.

BINDER, C.; BENDO, T.; HAMMES, G.; NEVES, G. O.; BINDER, R.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, v. 124, p. 685–692, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.036.

BINDER, C.; BENDO, T.; PEREIRA, R. V.; HAMMES, G.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N. Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites. **Powder Metallurgy**, v. 59, n. 5, p. 384–393, 2016. DOI: 10.1080/00325899.2016.1250036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00325899.2016.1250036>.

BINDER, Cristiano. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes**. 2009. PhD Thesis - Federal University of Santa Catarina (UFSC), 2009.

BINDER, R.; KLEIN, A. N.; C., Binder; HAMMES, G.; RISTOW JR, W.; PARUCKER, M. L. **Composition of particulate materials for forming self-lubricating products in sintered steel, product in self-lubricating**

sintered steel and process for obtaining self-lubricating products in sintered steel, WO2009BR00411 20091209 ; BR2008PI05606 20081215 ; US20110286873A1, 2008.

BINDER, R.; KLEIN, A. N.; LENZI, A.; BINDER, C.; MOCELLIN, I. C. M.; BECKER, R. P.; MAREZE, P. H. **Process for manufacturing a porous body by powder metallurgy and metallurgic composition of particulate materials**, US 9,969,003, 2012.

BOOKER, G. R.; NORBURY, J. A new nitride precipitate in iron-silicon alloys. **Nature**, v. 184, n. 4695, p. 1311–1312, 1959. DOI: 10.1038/1841311b0.

BORGENSTAM, Annika; ENGSTRO, Anders; HO LUND, Lars; REN, John A. Basic and Applied Research: Section I DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys. **Journal of phase equilibria**, v. 21, n. 3, p. 269–280, 2000.

BOWEN, A. W.; LEAK, G. M. Solute Diffusion in Alpha- and Gamma-Iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 2, n. 1, p. 1695–1700, 1970. DOI: 10.1007/bf03398989. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02642019>.

BUYTOZ, Soner. Microstructural properties of M7C3 eutectic carbides in a Fe-Cr-C alloy. **Materials Letters**, v. 60, n. 5, p. 605–608, 2006. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.09.046.

CONSONI, D. R. **Morfologia e Estrutura dos Nódulos de Grafite Gerados pela Dissociação de SiC na Sinterização**. 2014. UFSC, 2014.

CORNEY, N. S.; TURKDOGAN, E. T. The effect of alloying elements on the solubility of nitrogen in iron. **J. Iron Steel Inst**, 1955.

CRUZ-CRESPO, Amado; FERNÁNDEZ-FUENTES, Rafael; FERRARESSI, Antonio Valtair; GONÇALVES, Rafael Ariza; SCOTTI, Américo. Microstructure and abrasion resistance of Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Nb hardfacing alloys deposited by S-FCAW and cold solid wires. **Soldagem e Inspecao**, v. 21, n. 3, p. 342–353, 2016. DOI: 10.1590/0104-9224/SI2103.09.

DANNINGER, H. Secondary porosity in sintered steels and its effects on product quality and consistency. **Powder Metallurgy**, v. 30, n. 2, p. 103–109, 1987. DOI: 10.1179/pom.1987.30.2.103.

DARKEN, LS. Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. **Trans. AIME**, v. 180, p. 430–438, 1949.

DE ORO CALDERON, Raquel; GIERL-MAYER, Christian; DANNINGER, Herbert. Master alloys in powder metallurgy: the challenge of exploring new alloying compositions. **Powder Metallurgy**, v. 60, n. 2, p.

86–96, 2017. DOI: 10.1080/00325899.2016.1269430.

DEHOFF, Robert. **Thermodynamics in Materials Science**. [s.l.] : CRC Press - Taylor & Francis Group, 2006. DOI: 10.1201/9781420005851.

FURLAN, Kaline P.; CONSONI, Deise R.; LEITE, Breno; DIAS, Matheus V. G.; KLEIN, Aloisio N. Microstructural Characterization of Solid State Reaction Phase Formed During Sintering of Hexagonal Boron Nitride with Iron. *[S. l.]*, n. May, p. 1061–1066, 2020. DOI: 10.1017/S1431927617012478.

FURLAN, Kaline Pagnan; DE ASSUNÇÃO, Julia Zimmermann; PAZ, Gustavo; BINDER, Cristiano; KLEIN, Aloisio Nelmo. Sintering studies and microstructural evolution of Fe-MoS₂ mixtures. **Materials Science Forum**, v. 802, n. October 2017, p. 415–420, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.802.415.

GALE, William F.; TOTEMEIER, Terry C. **Smithells Metals Reference Book**. [s.l.] : Butterworth-Heinemann, 2003. DOI: 10.5860/choice.42-1588.

GAVRILIUK, V. G.; BERNS, H. **High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications**. [s.l.: s.n.]. v. 24 DOI: 10.1016/j.msec.2004.08.030. Disponível em: <http://books.google.com.co/books?id=6eF4AfEwF4YC>.

GAZULLA, M. F.; RODRIGO, M.; BLASCO, E.; ORDUÑA, M. Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 42, n. 5, p. 394–401, 2013. DOI: 10.1002/xrs.2490.

GERMAN, R. M. Powder metallurgy of iron and steel. **Choice Reviews Online**, v. 36, n. 02, p. 36- 0981-36-0981, 1998. DOI: 10.5860/choice.36-0981.

GERMAN, Randall M. **Sintering theory and practice**. [s.l.] : Solar-Terrestrial Physics, 1996.

GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. **Transactions of the Connecticut Academy**, p. 108–248, 1875.

GRABKE, H. J. Surface and grain boundary segregation on and in iron and steels. **ISIJ International**, v. 29, n. 7, p. 529–538, 1989. DOI: 10.2355/isijinternational.29.529.

GRABKE, Hans Jürgen. Surface and grain boundary segregation on and in iron. **Steel Research**, v. 57, n. 4, p. 178–185, 1986. DOI: 10.1002/srin.198600750.

HERTZMAN, Staffan; JARL, Magnus. A Thermodynamic analysis of the

Fe-Cr-N system. **Metallurgical Transactions A**, v. 18, n. 10, p. 1745–1752, 1987. DOI: 10.1007/BF02646206.

HWANG, K. S.; HSUEH, Y. W. Post-sintering thermal treatment of nitrogen containing pressed and sintered and PIM stainless steels. **Powder Metallurgy**, v. 50, n. 2, p. 165–171, 2007. DOI: 10.1179/174329007X164853.

INOKUTI, Yukio. Effect of the Third Elements on the Graphite Formation on the Surface of Iron. **Trans Iron Steel Inst Jap**, v. 15, n. 6, p. 324–333, 1975. DOI: 10.2355/isijinternational1966.15.324.

JUANG, Zhen Yu; WU, Chih Yu; LO, Chien Wei; CHEN, Wei Yu; HUANG, Chih Fang; HWANG, Jenn Chang; CHEN, Fu Rong; LEOU, Keh Chyang; TSAI, Chuen Horng. Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. **Carbon**, v. 47, n. 8, p. 2026–2031, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.051. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.051>.

KATTNER, UR. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14–19, 1997.

KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. **Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals**. [s.l.] : Academic Press Inc., 1970.

KAUFMAN, Larry; COHEN, Morris. The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System. **Jom**, v. 8, n. 10, p. 1393–1401, 1956. DOI: 10.1007/bf03377892.

KLEIN, A. N.; BINDER, C.; HAMMES, G.; DE MELLO, J. D. B.; RISTOW JR., W.; BINDER, R. Self lubricating sintered steels with high mechanical resistance obtained via in situ formation of solid lubricant particles during sintering. In: EURO PM2009 PROCEEDINGS 2009, Copnehaen. **Anais [...]**. Copnehaen p. 191–196.

KLEIN, Aloisio N.; FURLAN, Kaline P.; SCHROEDER, Renan M.; HAMMES, Gisele; BINDER, Cristiano; RODRIGUES NETO, Joao B.; PROBST, Sonia H.; DE MELLO, José Daniel B. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. **Powder Technology**, v. 271, p. 193–203, 2015. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.11.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.022>.

KLEIN, Aloisio Nelmo. Material da disciplina de materiais sinterizados PPGMAT-UFSC. [S. l.], 2008.

KLEIN, Aloisio Nelmo; MUZART, JOEL LOUIZ R.; SOUZA, Antonio

Rogério; FREDEL, Marcio Celso; WENDHAUSEN, Paulo Antonio Pereira; NASCIMENTO, RUBENS MARIBONDO DO. **Process extraction by plasma of junction in obtained pieces by molding powders by injection**, WO200073002, 2000.

KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, A. L.; ALCOC, C. B. **O Kubaschewski, AL Evans, CB Alcoc**. Oxford: Pergamon Press, 1967.

LARSSON, Henrik; ENGSTRÖM, Anders. A homogenization approach to diffusion simulations applied to $\alpha + \gamma$ Fe-Cr-Ni diffusion couples. **Acta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 2431–2439, 2006. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.01.020.

LEAK, D. A.; THOMAS, W. R.; LEAK, G. M. Diffusion and solubility of nitrogen in silicon-iron. **Acta Metallurgica**, v. 3, p. 501–507, 1955.

LIU, Peitao; XING, Weiwei; CHENG, Xiyue; LI, Dianzhong; LI, Yiyi; CHEN, Xing Qiu. Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in α -Fe: Interactions and associated carbon diffusion from first-principles calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 90, n. 2, p. 1–14, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.024103.

LU, Xiao Gang; WANG, Zhuo; CUI, Yuwen; JIN, Zhanpeng. Computational thermodynamics, computational kinetics, and materials design. **Chinese Science Bulletin**, v. 59, n. 15, p. 1662–1671, 2014. DOI: 10.1007/s11434-014-0219-4.

LUTTEROTTI, L.; CHATEIGNER, D.; FERRARI, S.; RICOTE, J. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *In*: THIN SOLID FILMS 2004, **Anais [...]**. [s.l: s.n.] p. 34–41. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.10.150.

MACHADO, Ricardo; RISTOW, Waldyr; ALBA, P. R.; KLEIN, Aloísio Nelmo; WENDHAUSEN, Paulo A. P.; FUSÃO, D. Plasma Assisted Debinding and Sintering (PADS) – Metal Injection Molding Application. **Materials Science Forum**, v. 530–531, n. November 2006, p. 224–229, 2006. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.530-531.224.

MADAN, D. S.; GERMAN, R. M. Quantitative assessment of enhanced sintering concepts. **Powder Metallurgy**, v. 33, n. 1, p. 45–52, 1990. DOI: 10.1179/pom.1990.33.1.45.

MASLYUK, V. A.; SOSNOVSKII, L. A.; L'VOVA, G. G.; PRILUTSKII, É. V.; KUROVSKII, V. Ya; MAMONOVA, A. A. Internal nitration in iron-chromium (manganese) nitride powder systems. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 48, n. 1–2, p. 38–41, 2009. DOI: 10.1007/s11106-009-9097-8.

MITTEMEIJER, E. J.; BIGLARI, M. H.; BÖTTGER, A. J.; VAN DER PERS, N. M.; SLOOF, W. G.; TICHELAAR, F. D. Amorphous precipitates in a crystalline matrix; Precipitation of amorphous Si₃N₄ in α -Fe. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 6, p. 625–630, 1999. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00143-8.

NEVES, G. O.; PAZ, Gustavo; ARAYA, N.; C., Binder; KLEIN, Aloisio Nelmo. Reinforced Pores in Porous Steels Obtained with Matrix Soluble Space Holders. **MRS Advances**, v. 4, n. 54, p. 2959–2967, 2019. DOI: doi:10.1557/adv.2019.388.

NEVES, G. O.; PIO, E.; MARTIN, P.; AGUILAR, C.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Semi-empirical computational thermodynamic calculations used to predict carbide dissociation in Fe matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, n. October 2019, p. 122313, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122313. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122313>.

OLIVEIRA, F. J.; SILVA, R. F.; VIEIRA, J. M. Interfacial Reaction Kinetics of Silicon Nitride/Iron Alloys Diffusion Couples in the Range 1050°C/1250°C. *In: Interfacial Science in Ceramic Joining*. [s.l: s.n.]. p. 203–209. DOI: 10.1007/978-94-017-1917-9.

ORTNER, Hugo M.; ETTMAYER, Peter; KOLASKA, Hans. The history of the technological progress of hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 44, p. 148–159, 2014. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014>.

RIVERA, NICOLÁS IGNACIO ARAYA. **INFLUENCE OF HEAT TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF SELF-LUBRICATING SINTERED STEEL**. 2016. UFSC, 2016. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.

RIVERA, Nicolás Ignacio Araya; BINDER, Cristiano; KLEIN, Aloisio N.; HAMMES, Gisele; DE MELLO, José Daniel Biassoli; AGUILAR, Claudio. Effect of heat treatments and SiC content in the mechanical properties and microstructure of self-lubricating steels. **Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0664.

RYABCHIKOV, I. V.; MIZIN, V. G.; YAROVOI, K. I. Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. **Steel in Translation**, v. 43, n. 6, p. 379–382, 2013. DOI: 10.3103/S096709121306017X.

SCHWARZ, B.; ROSSI, P. J.; STRASSBERGER, L.; JÖRG, F.; MEKA, S.

R.; BISCHOFF, E.; SCHACHERL, R. E.; MITTEMEIJER, E. J. Coherency strain and precipitation kinetics: Crystalline and amorphous nitride formation in ternary Fe-Ti/Cr/V-Si alloys. **Philosophical Magazine**, v. 94, n. 27, p. 3098–3119, 2014. DOI: 10.1080/14786435.2014.952258. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2014.952258>.

SCHWARZKOPF, Paul. **Powder Metallurgy: Its Physics and Production**. [s.l.] : Macmillan Company, 1947.

SIENEL, D.; THÜMMLER, F.; ZAPF, G. **Sintered iron-base alloys with high strength using selected nitrides and silicides** *Powder Metallurgy*, 1974. DOI: 10.1179/pom.1974.17.33.014.

SIMMONS, J. W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 207, n. 2, p. 159–169, 1996. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09991-3.

SINGH, Shweta; BHATNAGAR, Naresh. A survey of fabrication and application of metallic foams (1925–2017). **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 2, p. 537–554, 2018. DOI: 10.1007/s10934-017-0467-1.

STEINER, T.; MITTEMEIJER, E. J. **Alloying Element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Materials Upon Nitriding: A Review** *Journal of Materials Engineering and Performance* Springer US, , 2016. DOI: 10.1007/s11665-016-2048-x.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Flyer**. 2017.

THUMMLER, Francis; OBERACKER, R. **Introduction to powder Metallurgy**. [s.l.] : Cambridge: The Institute of Materials, 1993.

TORO, A.; ALONSO-FALLEIROS, N.; RODRIGUEZ, D.; AMBROZIO FILHO, F.; LIBERATI, J. F.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **P/M processing routes for high nitrogen martensitic stainless steels** *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2002.

TSUJIKAWA, Masato; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 309–313, 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.179.

TURKDOGAN, E. T.; BILLS, Patricia M.; TIPPETT, Valerie A. Silicon nitrides: Some physico-chemical properties. **Journal of Applied Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 296–302, 1958. DOI: 10.1002/jctb.5010080504.

USTINOVSHIKOV, Y.; RUTS, A.; BANNYKH, O.; V, Blinov. THE MICROSTRUCTURE OF Fe-18 % Cr HIGH N CONTENTS ALLOYS WITH. **Acta Mater.**, v. 44, n. 3, p. 1119–1125, 1996.

USTINOVSHIKOV, Yu I.; BANNYKH, O. A.; BLINOV, V. M. Ordering and phase separation in the Fe-Cr-N system. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2009, n. 3, p. 220–224, 2009. DOI: 10.1134/S0036029509030057.

VAN WIGGEN, P. C.; ROZENDAAL, H. C. F.; MITTEMEIJER, E. J. The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4561–4582, 1985. DOI: 10.1007/BF00559347.

VASILYEV, Alexander A. Carbon Diffusion Coefficient in Complexly Alloyed Austenite. **MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY-ASSOCIATION FOR IRON AND STEEL TECHNOLOGY**, v. 3, p. 1809, 2007. DOI: 10.18720/MPM.3912018_17.

VASILYEV, Alexander A.; GOLIKOV, Pavel A. Carbon diffusion coefficient in alloyed ferrite. **Materials Physics and Mechanics**, v. 39, n. 1, p. 111–119, 2018. DOI: 10.18720/MPM.3912018_17.

VLEUGELS, J.; VANDEPERRE, L.; VAN DER BIEST, O. Influence of alloying elements on the chemical reactivity between Si-Al-O-N ceramics and iron-based alloys. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 5, p. 1265–1275, 1996. DOI: 10.1557/jmr.1996.0161.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. **X-Ray Diffraction Crystallography**. [s.l.] : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. Disponível em: 10.1007/978-3-642-16635-8.

WEWERS, B.; BERNS, H. Wear Resistent MMC with in situ Carbides. **Mat.-wiss. u. Werkstofftech.**, v. 34, p. 453–463, 2003.