



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

Eduardo Moraes Souza

**Desenvolvimento de compósito de matriz ferro-níquel reforçado por carbeto de
nióbio formado *in situ* durante a sinterização**

Florianópolis

2022

Eduardo Moraes Souza

Desenvolvimento de compósito de matriz ferro-níquel reforçado por carbeto de nióbio formado *in situ* durante a sinterização

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Florianópolis

2022

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

Souza, Eduardo Moraes
Desenvolvimento de compósito de matriz ferro-níquel
reforçado por carbeto de nióbio formado in situ durante a
sinterização / Eduardo Moraes Souza ; orientador, Aloisio
Nelmo Klein, 2022.
141 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do
pó. 3. Compósito de matriz metálica. 4. Formação in situ. 5.
Carbeto de nióbio. I. Klein, Aloisio Nelmo. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Eduardo Moraes Souza

Desenvolvimento de compósito de matriz ferro-níquel reforçado por carbeto de nióbio formado in situ durante a sinterização

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 16 de setembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Orientador

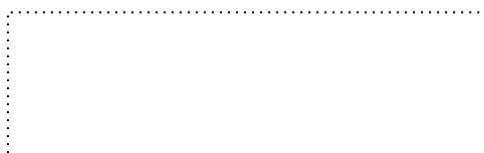
Prof. Robinson Carlos Dudley Cruz, Dr.

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Fernando Irto Zanetti, Dr.

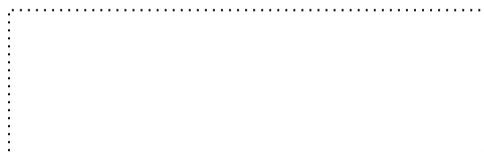
Universidade Federal de Santa Catarina

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



Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Orientador

Florianópolis, 2022

Dedico esse trabalho aos meus pais, Fausto e Rute, e irmã, Letícia, obrigado
por serem meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Aloisio Nelmo Klein, pela oportunidade de participar desse grupo de trabalho tão seletivo, pela confiança no trabalho realizado, e todo o suporte durante esses anos.

Agradeço à Isadora Schramm Deschamps, por todo o apoio durante o trabalho, todos os ensinamentos e todo o conhecimento transmitido. Sem sua ajuda, esse trabalho não seria possível.

Agradeço aos amigos e colegas do Labmat: Daniel Ávila, Daniel Schaefer, Fernando Chon, Fernando Zanetti, Henrique Amaral, Júlia Comunello, Júlia Pires, Maria Helena Zacaron, Maurício Giaretton, Victor Barbosa. Agradeço aos amigos que, mesmo sem sua presença no dia a dia do laboratório, sempre se fizeram presentes na minha vida.

Agradeço ao Labmat e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de Santa Catarina, por cederem seus recursos e sua infraestrutura para que eu desenvolvesse esta pesquisa. À CAPES e ao IHR pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

Por fim, agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Rute e Fausto, e à minha irmã, Letícia. Não consigo transmitir em palavras o quanto sou grato por todo o suporte, todo o amor e carinho despendidos ao longo desses anos. Serei eternamente grato por tê-los em minha vida.

“O trabalho que nunca se começa é aquele que leva mais tempo para ser
terminado.”

J.R.R. Tolkien

RESUMO

Os compósitos de matriz metálica são materiais avançados que oferecem alta dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, devido à combinação de matriz dúctil com reforços cerâmicos de alta dureza. Este trabalho propõe a adição de níquel ao compósito de matriz ferrosa reforçado por partículas de carbeto de nióbio formados *in situ* desenvolvido previamente no Labmat, a fim de alterar a microestrutura da matriz. Através de simulações termodinâmicas, foram propostas duas rotas de fabricação do compósito, a primeira denominada Rota Direta e que consiste na adição de níquel e grafite simultaneamente ao intermetálico Fe_2Nb , e a rota Indireta, que propõe a fabricação de intermetálicos do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$, que posteriormente são misturados ao grafite e sinterizados. Conforme apontado pelos resultados das simulações para a difusão do níquel em matriz ferrosa, as amostras fabricadas pela rota direta não apresentaram homogeneização do níquel, havendo áreas desse metal não dissolvido, o que levou ao descarte dessa rota. Pela Rota Indireta, foram fabricadas amostras com 5%, 10%, 15%, 20% e 30% de níquel na matriz, e com teor total de carbono de 4,5%, 5%, 5,5%, 6% e 6,5%. Após sinterização em uma hora a 1150 °C, houve conversão completa dos intermetálicos em matriz e reforços, resultado obtido através de difratometria de raios-X. As amostras com teores de níquel inferiores à 20% e entre 4,5% e 6,5% de carbono apresentaram matriz ferrítica ou martensítica, assim como as amostras com 20% de níquel e menos de 6% de carbono, enquanto as amostras com 20% de níquel e 6% e 6,5% de carbono e as com 30% de níquel e 4,5% a 6,5% de carbono apresentaram matriz predominantemente austenítica. Devido à dificuldade em se caracterizar as amostras por microscopia, foi feito o ensaio de dilatometria das amostras já sinterizadas a fim de se identificar a possível ocorrência de transformação martensítica, que foi identificada em todas as amostras que não apresentaram austenita. A dureza e microdureza das amostras foram negativamente influenciadas pela alta porosidade das amostras (entre 30% e 40%), que expandiram após a sinterização, embora seja possível destacar a amostra com 20% Ni e 4,5% C, que apresentou $669 \pm 223 \text{ HV}_{0,2\text{kgf}}$ e a amostra com 20% Ni e 6% C, que apresentou $633 \pm 281 \text{ HV}_{0,2\text{kgf}}$. Devido à característica do material em expandir durante a sinterização, foi feita uma tentativa de formar os reforços sem a compactação do pó, em uma composição de 20% Ni 6,5% C (matriz austenítica). Essa tentativa foi bem-sucedida, com resultado de DRX indicando que foi feita a conversão completa do intermetálico em matriz e reforços. Esse pó reagido foi então compactado e sinterizado por uma hora a 1150 °C. Em comparação com as amostras compactadas antes da formação dos carbetos, esse processo promoveu a diminuição da porosidade de 40% para 25% e alteração da dureza de $606 \pm 297 \text{ HV}_{0,2}$ para $508 \pm 100 \text{ HV}_{0,2}$. Embora o material ainda necessite de aprimoramento para ser usado em aplicações de engenharia, os resultados indicam seu potencial em ser um produto de alto valor agregado.

Palavras-chave: Metalurgia do pó; Compósito de matriz metálica; Formação *in situ*; carbeto de nióbio.

ABSTRACT

Metal matrix composites are a class of advanced materials that offers high hardness, wear resistance and toughness, which occurs by combining a ductile matrix with hard ceramic reinforcements. The present work proposes the addition of nickel to the ferrous matrix composite reinforced by *in situ* formed niobium carbide particles previously developed at Labmat, in order to change the matrix microstructure. Through thermodynamic simulations, two manufacturing routes were proposed for the composite, the first being called the Direct Route, which consists of the addition of nickel and graphite powders simultaneously to the Fe₂Nb intermetallic, and the Indirect Route, which proposes the manufacturing of intermetallics of the type (Fe_{1-x}Ni_x)₂Nb, which are later mixed with graphite powder and sintered. As pointed out by the results of the simulations for the diffusion of nickel in ferrous matrix, the samples manufactured by the Direct Route did not present nickel homogenization, with areas of this undissolved metal, which led to the rejection of this route. Through the Indirect Route, samples were manufactured with 5%, 10%, 15%, 20% and 30% of nickel in the matrix, and with a total carbon content of 4.5%, 5%, 5.5%, 6% and 6.5%. After sintering for one hour at 1150 °C, there was complete conversion of the intermetallics into matrix and reinforcements, a result obtained through X-ray diffractometry. The samples with nickel contents lower than 20% and 4.5% to 6.5% of carbon showed ferritic or martensitic matrix, as well as the samples with 20% Ni and less than 6% C, while the samples with 20% nickel and 6% and 6.5% carbon, as well as samples with 30% nickel and 4.5% to 6.5% carbon showed predominantly austenitic matrix. Due to the difficulty in characterizing the samples by microscopy, the dilatometry test was performed on the samples already sintered in order to identify the occurrence of martensitic transformation with slow cooling, which was identified in every non-austenitic sample. The hardness and microhardness of the samples were negatively influenced by the high porosity of the samples (between 30% and 40%), which expanded after sintering, although it is possible to highlight the sample with 20% Ni and 4.5% C, which showed 669 ± 223 HV_{0.2kgf} and the sample with 20% Ni and 6% C, which showed 633 ± 281 HV_{0.2kgf}. Due to the material's characteristic of expanding during sintering, an attempt was made to generate the reinforcements without powder compaction, in a composition of 20% Ni 6.5% C (austenitic matrix). This attempt was successful, with XRD results indicating that a complete conversion of the intermetallic to matrix and reinforcements was achieved. This reacted powder was then compacted and sintered for one hour at 1150 °C. In comparison with samples compacted before the formation of carbides, this process promoted a decrease in porosity from 40% to 25% and a decrease in hardness from 606 ± 297 HV_{0.2kgf} to 508 ± 100 HV_{0.2kgf}. Although the material still needs improvements to be used in engineering applications, the results indicate its potential to be a high valued product.

Keywords: Powder metallurgy; Metal matrix composite; *In situ* formation; Niobium carbide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formatos de reforços utilizados em MMCs, sendo (A) os reforços do tipo fibras contínuas, (B) as fibras curtas ou <i>Whiskers</i> e (C) os reforços no formato de partículas.....	24
Figura 2: Microestrutura de um MMC com partículas de reforço formadas <i>ex situ</i> (a) e <i>in situ</i> (b).....	29
Figura 3: Etapas do processo de fabricação por metalurgia do pó.....	32
Figura 4: Exemplos de moinhos usados para processamento de pós.	34
Figura 5: Esquema de funcionamento de um moinho Spex de alta energia.	34
Figura 6: Processo de compactação uniaxial em matriz.....	36
Figura 7: Etapas de formação dos contatos entre partículas durante a sinterização.	38
Figura 8: Diagrama de fases Fe-Nb.....	42
Figura 9: Diagrama de fases Nb-C.	43
Figura 10: Diagrama ternário níquel-ferro-nióbio a 1000 °C.....	45
Figura 11: Correspondência entre a rede cúbica de face centrada austenítica (índice "A") e estrutura tetragonal de corpo centrado martensítica (índice "M").....	46
Figura 12: Martensita em placas (A) e em ripas (B).	47
Figura 13: Compilado de valores para dureza em função do teor de carbono no aço.	48
Figura 14: Compilado de valores para dureza em função do teor de níquel no aço.	48
Figura 15: Variação de volume com a mudança de fases dos aços.....	49
Figura 16: Representação gráfica das rotas direta e indireta propostas para fabricação do compósito.	53
Figura 17: Modelo proposto para formação dos carbetos (A) e modelo usado para difusão do níquel pela matriz do compósito (B).	56
Figura 18: Resultado para simulação de difusão do níquel após 1h (A) e após 10h (B) à temperatura de 1150 °C.....	57
Figura 19: Resultado para simulação de difusão do níquel após 1h (A) e após 10h (B) à temperatura de 1200 °C.....	58
Figura 20: Diagrama de fases do composto $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb$	59
Figura 21: Diagrama pseudobinário $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb - C$	60

Figura 22: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 5% de Ni, a 1000 °C.....	60
Figura 23: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 15% de Ni, a 1000 °C.....	61
Figura 24: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 20% de Ni, a 1000 °C.....	61
Figura 25: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 30% de Ni, a 1000 °C.....	62
Figura 26: Difratoograma de raios X do ferronióbio fornecido pela CBMM.....	71
Figura 27: Difratoograma de raios X do pó $(Fe_{0,95}Ni_{0,05})_2Nb$	72
Figura 28: Análise por EDS da amostra de composto intermetálico de composição $(Fe_{90}Ni_{10})_2Nb$	73
Figura 29: Formato das partículas do pó $(Fe_{0,80}Ni_{0,2})_2Nb$ após moagem em moinho Spex.	74
Figura 30: Mapa de composição por EDS da amostra com 1,5% Ni e 6,5% C (em massa).	75
Figura 31: Mapa de composição por EDS da amostra com 2,5% Ni e 6,4% C (em massa).	76
Figura 32: Mapa de composição da amostra com 10% Ni e 5% C (em massa).	76
Figura 33: Mapa de composição da amostra com 15% Ni e 4,5% C (em massa).	77
Figura 34: Difratoograma de raios X das amostras com 5% Ni 4,5% C, 20% Ni 6% C e 30% Ni 6,5% C.	79
Figura 35: Quantidade relativa das fases encontradas nos difratogramas de raios-X.....	80
Figura 36: Quantidade relativa das fases encontradas nos difratogramas de raios-X das amostras que apresentaram presença de austenita.	81
Figura 37: Difratoogramas de raios-X da martensita e da ferrita.	81
Figura 38: Micrografia da amostra com 20%Ni e 6,5%C.	82
Figura 39: Relação entre a densidade após sinterização e a densidade a verde.	83
Figura 40: Porosidade em função da composição.....	84

Figura 41: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 5% Ni e 4,5% C, $R_{wp}=3,28\%$ $\sigma=1,81$. Os picos não identificados são possivelmente referentes a um óxido não identificado.	85
Figura 42: Sinterização em dilatômetro da amostra com 5% de Ni e 4,5% C.	86
Figura 43: Dilatometria para amostras com 5% Ni, sendo uma com 4,5% C e outra com 6,5% C.	87
Figura 44: Dilatometria para amostras com 10% Ni, sendo uma com 4,5% C e outra com 6,5% C.	88
Figura 45: Dilatometria para as amostras com 15% de níquel.	90
Figura 46: Dilatometria para as amostras com 20% de níquel.	91
Figura 47: Dilatometria para as amostras com 30% de níquel.	92
Figura 48: Micrografia das amostras com 5% Ni e 4,5% C (A), 5% Ni e 5% C (B), 10% Ni e 5% C (C) e 10% Ni e 5,5% C (D), com destaque para os carbetos. ...	95
Figura 49: Micrografia das amostras com 15% Ni e 4,5% C (A), 15% Ni e 5% C (B), e 30% Ni e 6,5% C (D), com destaque para os carbetos.	96
Figura 50 Microdureza das amostras.	97
Figura 51: Macrodureza das amostras.	98
Figura 52: Difratoograma de raios-X da amostra de composição 20%Ni 6,5%C carbonetada sem compactação.	99
Figura 53: Micrografia da amostra compactada e sinterizada após a formação dos carbetos.	100
Figura 54: Micrografia da amostra compactada e sinterizada após a formação dos carbetos, com foco no tamanho e formato dos carbetos.	101
Figura 55: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(Fe_{0,9}Ni_{0,1})_2Nb$, $R_{wp}=2,57\%$ $\sigma=1,55$	120
Figura 56: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(Fe_{0,85}Ni_{0,15})_2Nb$, $R_{wp}=2,48\%$ $\sigma=1,51$	120
Figura 57: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(Fe_{0,8}Ni_{0,2})_2Nb$, $R_{wp}=2,60\%$ $\sigma=1,56$	121
Figura 58: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(Fe_{0,7}Ni_{0,3})_2Nb$, $R_{wp}=2,50\%$ $\sigma=1,52$	121
Figura 59: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,48\%$ $\sigma=1,87$	122

Figura 60: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,62\%$ $\sigma=1,79$	122
Figura 61: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 6% C. $R_{wp}=3,27\%$ $\sigma=1,82$	123
Figura 62: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=3,76\%$ $\sigma=2,21$	123
Figura 63: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,60\%$ $\sigma=1,99$	124
Figura 64: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 5% C. $R_{wp}=4,14\%$ $\sigma=2,37$	124
Figura 65: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,45\%$ $\sigma=1,88$	125
Figura 66: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,67\%$ $\sigma=2,47$	125
Figura 67: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=5,77\%$ $\sigma=3,17$	126
Figura 68: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,26\%$ $\sigma=1,85$	126
Figura 69: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,38\%$ $\sigma=1,90$	127
Figura 70 Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=4,57\%$ $\sigma=2,54$	127
Figura 71: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 6% C. $R_{wp}=3,71\%$ $\sigma=2,10$	128
Figura 72: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=3,82\%$ $\sigma=2,19$	128
Figura 73: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,88\%$ $\sigma=2,17$	129
Figura 74: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 5% C. $R_{wp}=4,11\%$ $\sigma=2,38$	129
Figura 75: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,81\%$ $\sigma=2,18$	130
Figura 76: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,20\%$ $\sigma=2,57$	130

Figura 77: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 6.5% C. $R_{wp}=2,82\%$ $\sigma=1,70$.	131
Figura 78: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,79\%$ $\sigma=2,34$.	131
Figura 79: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,79\%$ $\sigma=2,34$.	132
Figura 80: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,9\%$ $\sigma=2,32$.	132
Figura 81: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,25\%$ $\sigma=2,62$.	133
Figura 82: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 5% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=6,32\%$ $\sigma=3,89$.	134
Figura 83: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 10% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=7,24\%$ $\sigma=4,29$.	134
Figura 84: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 10% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=6,49\%$ $\sigma=3,55$.	135
Figura 85: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 15% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=4,61\%$ $\sigma=2,52$.	135
Figura 86: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 15% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=2,9\%$ $\sigma=1,59$.	136
Figura 87: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 20% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,92\%$ $\sigma=2,13$.	136
Figura 88: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 5% Ni e 6,5%C.	137
Figura 89: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 10% Ni e 4,5%C.	137
Figura 90: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 10% Ni e 6,5%C.	138
Figura 91: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 15% Ni e 4,5%C.	138
Figura 92: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 15% Ni e 6,5%C.	139
Figura 93: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 20% Ni e 4,5%C.	139

Figura 94:Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 20% Ni e 6,5%C.....	140
Figura 95: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 30% Ni e 4,5%C.....	140
Figura 96: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 30% Ni e 4,5%C.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de difusão para diversos pares de materiais.....	54
Tabela 2: Proporções mássicas utilizadas para mistura dos pós.	64
Tabela 3: Parâmetros de sinterização em reator a plasma.	65
Tabela 4: Composições do compósito fabricado pela Rota Direta.	67
Tabela 5: Composições dos compósitos fabricados pela Rota Indireta.....	68
Tabela 6: Referências para os padrões cristalográficos utilizados.	69
Tabela 7: Tamanho de partícula dos pós de compostos intermetálicos após moagem.	74
Tabela 8: Compilação dos resultados dos ensaios de dilatométrica	93
Tabela 9: Comparação da microdureza e macrodureza para as amostras com 20% Ni e 6,5% C.	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA.....	22
2.1.1	Propriedades Mecânicas	24
2.1.2	Fabricação	27
2.1.3	Compósitos de matriz ferrosa	29
2.1.3.1	<i>Compósitos de matriz ferrosa reforçada por carbeto de nióbio formado in situ.</i>	30
2.2	METALURGIA DO PÓ	32
2.2.1	Produção de pós	33
2.2.2	Mistura e preparação de pós	35
2.2.3	Compactação	35
2.2.4	Sinterização	37
2.3	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	39
2.4	O SISTEMA FE-NB-NI-C	41
2.4.1	O sistema Fe-Ni-C	43
2.4.2	A transformação martensítica	45
2.5	CONCLUSÃO	51
3	DESIGN TEÓRICO	52
3.1	ESTUDO DAS POSSÍVEIS ROTAS DE FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO	52
3.1.1	Estudo da difusão do níquel pela matriz ferrosa	54
3.2	ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO	59
3.3	CONCLUSÃO	63
4	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1	FABRICAÇÃO DOS PÓS DE Fe_2Nb E $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb$	64
4.2	FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA DIRETA	67
4.3	FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA INDIRETA.....	68
4.4	ANÁLISES	69
4.4.1	Análise das fases por difratometria de raios-X	69
4.4.2	Análise da microestrutura e composição química	69

4.4.3	Granulometria.....	70
4.4.4	Densidade.....	70
4.4.5	Sinterização em dilatômetro e ensaio de dilatométrica.....	70
4.4.6	Dureza.....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1	FABRICAÇÃO DOS PÓS DE Fe_2Nb E $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb$	71
5.2	FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA DIRETA.....	75
5.3	FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA INDIRETA.....	78
5.3.1	Evolução da matriz do compósito.....	78
5.3.2	Formação dos carbeto.....	94
5.3.3	Propriedades do compósito.....	97
5.3.4	Fabricação do compósito sem compactação do pó.....	99
6	CONCLUSÕES.....	103
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
8	REFERÊNCIAS.....	106
9	APÊNDICES.....	120
	APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFINADOS DOS PÓS INTERMETÁLICOS.....	120
	APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS EM FORNO TUBULAR.....	122
	APÊNDICE C – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFINADOS DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS EM DILATÔMETRO.....	134
	APÊNDICE D – RESULTADOS PARA SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITO.....	137

1 INTRODUÇÃO

O nióbio é um caso excepcional de metal cuja produção é dominada quase que exclusivamente pelo Brasil, sendo o país responsável por 91% da produção mundial, seguido pelo Canadá, que detêm apenas 8% do mercado. A maior parte do consumo de nióbio está relacionada aos aços de alta resistência e baixa liga (81%) e superligas (19%). Com o período pandêmico vivido em 2020, o consumo de nióbio caiu em muitos países devido às reduções na produção de aços, na China, em especial, houve uma queda de 36% da importação de ferronióbio, enquanto as importações de ferrovanádio, usado em substituição ao primeiro, subiram 700%. Foi constatada ainda a diminuição de 35% das exportações brasileiras de nióbio nos primeiros 9 meses de 2020 quando comparado ao mesmo período de 2019, afetando negativamente um mercado de 280 milhões de dólares apenas nos Estados Unidos (U.S. GEOLOGY SURVEYS, 2021).

Diante desses dados, fica evidente a necessidade de se encontrar outras aplicações para o nióbio, uma potencial fonte de receitas para o país. Uma alternativa para expandir o uso desse elemento seria a propagação do uso do carbeto de nióbio (NbC) como partícula de reforço em materiais compósitos de matriz metálica (MMCs, do inglês *Metal Matrix Composites*), classe de materiais que surgiu para suprir as necessidades de materiais que combinem alta dureza, resistência ao desgaste e tenacidade (MIRACLE,2005).

Os integrantes dessa classe de materiais podem ser fabricados de duas maneiras: a primeira, denominada *ex situ*, é caracterizada pela adição das partículas de reforço já prontas à matriz, seja essa última sólida ou líquida. As técnicas *in situ*, por outro lado, envolvem a formação das partículas de reforço por reações durante a fabricação do material, de forma que os reforços se formam dentro da matriz e nunca existiram fora dela. Normalmente, essa última possibilita precipitados mais finos e menos aglomerados, além de evitar problemas de interface que podem ocorrer por incompatibilidades entre a matriz e os reforços, devido à baixa molhabilidade entre os componentes, por exemplo (CHAWLA; CHAWLA, 2006).

Vários estudos foram desenvolvidos sobre o uso de NbC como reforço em compósitos de matriz de cobre, principalmente para aplicações em equipamentos de contato elétrico que necessitam de maior resistência ao desgaste (BIAN *et al.*, 2021; ZENG *et al.*, 2017). No entanto, de acordo com a consulta à literatura, poucos

grupos de pesquisadores conseguiram a formação de partículas de carbeto de nióbio finas e homoganeamente dispersas pela matriz. Estes estudos conseguiram esses resultados através do uso de partículas de reforço formadas *in situ*, para compósitos de matriz de cobre (ZUHAILAWATI; YONG, 2009), em matriz ferro-alumínio (FRANCO *et al.*, 2015) e ferrosa (AVILA, 2020).

O trabalho desenvolvido por Avila (2020) se destaca pelo desenvolvimento de um compósito de matriz ferrosa reforçado por partículas de NbC formadas *in situ* durante a sinterização. O compósito proposto foi fabricado a partir do processo de carbonetação do pó do composto intermetálico Fe₂Nb, e apresentou alta dureza, superior à 900 HV, com uma matriz que se assemelha à um aço-carbono. Apesar da alta dureza do compósito proposto por Avila (2020), os sinterizados apresentaram alta porosidade (maior que 16% mesmo nas amostras que apresentaram formação de fase líquida durante a sinterização).

O presente trabalho propõe a continuação do estudo realizado por Avila (2020), através da otimização do compósito de matriz ferrosa reforçado por partículas de NbC, pela adição de níquel à matriz, dado a característica conhecida desse elemento em proporcionar o controle sobre a microestrutura. Para obter esses resultados, o sistema ferro-nióbio-carbono-níquel será estudado por meio de simulações termodinâmicas, que irão fornecer os parâmetros para a fabricação de amostras. Em seguida, as amostras serão caracterizadas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é produzir um compósito de matriz ferro-carbono-níquel, com controle sobre a microestrutura da matriz, reforçada por partículas de carbeto de nióbio com distribuição homogênea. Os objetivos específicos são:

- a) Definir as composições necessárias para obtenção de compósitos com três opções de matriz: ferrítica, austenítica e martensítica;
- b) Otimizar os parâmetros de processo para diminuir os efeitos negativos encontrados nos trabalhos anteriores (formação de fase líquida durante a sinterização, crescimento dos carbetos e alta porosidade das amostras);
- c) Caracterizar e estudar a microestrutura e a dureza do material desenvolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo encontra-se uma breve revisão de conceitos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho proposto. A Seção 2.1 e suas subseções irão discutir as principais informações referentes aos compósitos de matriz metálica, enquanto a Seção 2.2 apresenta os principais conceitos relacionados à metalurgia do Pó e a Seção 2.3 versa sobre os métodos de termodinâmica computacional usados nesse trabalho. Na Seção 2.4 serão apresentadas as características dos elementos utilizados nesse trabalho, enquanto a Seção 2.5 contém a conclusão referente à Revisão Bibliográfica realizada nesse trabalho.

2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Os compósitos de matriz metálica são uma classe de materiais avançados, sendo objeto de amplas pesquisas durante as últimas décadas. Embora o conceito pareça amplo, uma definição simplificada os caracteriza como materiais que apresentam uma matriz metálica contínua, reforçada por partículas (comumente cerâmicas ou de materiais refratários) que não possuam solubilidade na matriz. Para ser classificado como um compósito de matriz metálica, deve haver no material uma distinção entre os componentes durante todo o processamento do material, o que exclui ligas eutéticas, com precipitados ou segregações. No caso de formação de um dos componentes *in situ*, o material pode ser considerado compósito caso a fase formada não se dissolva novamente na matriz ao longo de sua fabricação (CHAWLA, CHAWLA, 2006; EVANS; MARCHI; MORTENSEN, 2003).

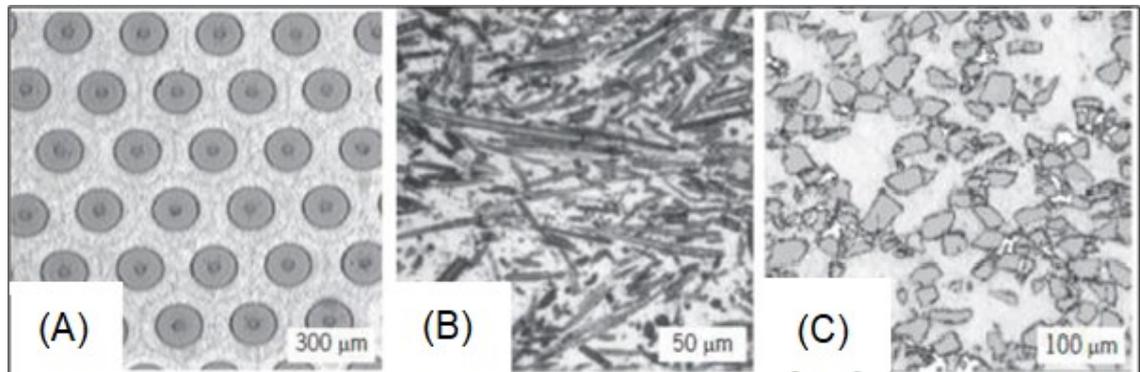
Esses materiais podem ser classificados de acordo com sua matriz, o tipo de reforço e o método de fabricação. Dentre as opções de matriz, destacam-se os compósitos de baixa densidade e alta resistência, utilizados principalmente para aplicações aeroespaciais, que incluem compósitos de matriz de alumínio, magnésio ou titânio (PRATER, 2014; RAWAL, 2001; HAYAT *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2021). Merecem destaque ainda os compósitos de matriz de cobre, utilizados em situações em que se necessita materiais de alta condutividade elétrica ou térmica e com resistência mecânica aprimorada (HERINGHAUS; SCHNEIDER-MUNTAU; GOTTSTEIN, 2003; CHEN *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021).

Os compósitos de matriz ferrosa apresentam custo mais baixo e propriedades mecânicas semelhantes ao cobalto, um elemento tradicionalmente usado como matriz para materiais para ferramentas de usinagem (SHI *et al.*, 2021), além de melhor resistência à corrosão (ARISTIZABAL *et al.*, 2011). Além de seu uso como ferramentas, esses materiais têm sido avaliados como substitutos para aços de ultra alta resistência em aplicações de componentes estruturais nas indústrias automotivas, aeroespacial e outras (GENÉE *et al.*, 2021). Dentre as opções de partículas de reforço usadas, podem ser carbetos de titânio (PERMINOV *et al.*, 2021), diboreto de titânio (GENÉE *et al.*, 2021) e nanotubos de carbono (MEHER; SAHA; CHAIRA, 2021).

Uma característica interessante relacionada aos compósitos de matriz ferrosa é a possibilidade de se obter uma quantidade de partículas de reforços (carbetos e nitretos) superior ao encontrado em aços de alta liga. Através do uso de técnicas de fabricação semelhantes às usadas em outros compósitos, é possível superar as dificuldades relacionadas à baixa solubilidade – mesmo em altas temperaturas – de carbetos e nitretos altamente estáveis, como os de nióbio, titânio e vanádio, que possuem solubilidade inferior a 1% a cerca de 1000 °C (HOUGHTON, 1993).

Em relação ao tipo de reforço utilizado, os MMCs podem ser classificados de acordo com o formato, tamanho e composição dos reforços. Quanto ao formato dos reforços, esses podem ser divididos em três categorias: a Figura 1 (A) apresenta os reforços do tipo fibras longas, a Figura 1 (B) apresenta os reforços do tipo fibras curtas ou *Whiskers* e a Figura 1 (C) apresenta os reforços no formato de partículas (CLYNE, WITHERS, 1995). O tamanho dos reforços também pode ser usado para classificação, sendo os parâmetros o comprimento das fibras e tamanho das partículas. Há uma preferência para o uso de reforços com partículas, pois oferecem isotropia e maior facilidade de fabricação e manipulação do que as fibras (CHAWLA, CHAWLA, 2006; CASATI; VEDANI, 2014).

Figura 1: Formatos de reforços utilizados em MMCs, sendo (A) os reforços do tipo fibras contínuas, (B) as fibras curtas ou *Whiskers* e (C) os reforços no formato de partículas.



Fonte: Adaptado de Nturanabo, Masu e Kirabira (2020).

2.1.1 Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica de um material metálico está relacionada à dificuldade de propagação de discordâncias (CALLISTER, RETHWISCH, 2014). No caso dos MMCs, diversos modelos foram propostos para explicar como a movimentação de discordâncias é barrada. Os três principais mecanismos são o aumento da densidade de discordâncias, o mecanismo de Orowan e o refinamento de grão.

O modelo que se baseia no aumento da densidade de discordâncias foi proposto por Ramakrishnan (1996), e sugere que o endurecimento se dá devido ao aumento da densidade de discordâncias gerado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e dos reforços. Segundo esse modelo, quando o compósito esfria após a etapa de fabricação, a diferença entre a retração do reforço cerâmico e a matriz metálica faz com que o metal se deforme plasticamente e encrue, a fim de manter a continuidade na interface, o que aumenta a densidade de discordâncias na região e gera o endurecimento do compósito. As Equações 1 e 2 apresentam os fatores usados para corrigir os valores para o limite de escoamento do compósito.

$$f_d = \frac{kG_m b}{\sigma_{ym}} \sqrt{\frac{12\Delta a \Delta T V_p}{b d_p (1 - V_p)}} \quad (1)$$

$$f_l = \frac{1}{2} V_p, \quad (2)$$

onde F_d é o fator de aumento do limite de escoamento do compósito devido ao aumento da densidade de discordâncias, k uma constante de valor próximo a 1,25, G_m o módulo de cisalhamento da matriz, b o vetor de burgers da discordância em movimentação da matriz, σ_{Ym} a tensão de escoamento da matriz não reforçada, Δa a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do reforço, ΔT a diferença de temperatura entre o processamento e a ambiente, d_p o tamanho médio de partícula dos reforços, V_p a fração volumétrica dos reforços e F_l o fator relacionado à transferência de carga.

O mecanismo de Orowan, proposto por Zhang e Chen (2006), sugere uma explicação para a movimentação das discordâncias ao encontrar uma partícula cerâmica em seu caminho. Segundo esse mecanismo, ao encontrar uma partícula cerâmica, a discordância não consegue ultrapassá-la e precisa se curvar para continuar seu deslocamento, de forma que essa curvatura exija a aplicação de uma tensão extra. A Equação 3 apresenta o fator de Orowan.

$$f_{Orowan} = \frac{0,13G_m b}{\lambda \sigma_{Ym}} \ln \frac{r}{b} \quad (3)$$

onde f_{Orowan} é o fator de endurecimento, λ o livre caminho médio entre as partículas de reforço e r o raio médio das partículas de reforço. As demais variáveis são as mesmas indicadas na Equação 1.

Por sua vez, o modelo que versa sobre o efeito do refinamento de grão propõe que os reforços cerâmicos servem como barreiras para o crescimento de grão da matriz metálica, mesmo em altas temperaturas. Com a diminuição do tamanho dos grãos, há uma maior área total de contornos de grão, que atuam como barreiras para a movimentação das discordâncias ao exigir uma mudança de direção devido aos diferentes planos cristalográficos, além das descontinuidades entre os planos de escorregamento na região de contorno (SANATY-ZADEH, 2012). O fator associado, denominado fator de Hall-Petcher-Zener, está na Equação 4.

$$f_{Hall-Petch-Zener} = \frac{KG_m}{\sigma_{Ym}} \sqrt{\frac{3bV_p}{4d_p}} \quad (4)$$

onde K é a constante da Equação de Hall-Petch e os demais termos correspondem aos mesmos das Equações 1 a 3.

O modelo proposto por Mirza e Chen (2015) reuniu todos os efeitos citados e adicionaram a influência da porosidade resultante do processo de fabricação do material, sendo apresentado na Equação 5.

$$\sigma_{Yc} = \sigma_{Ym}(1 + f_l)(1 + f_d)(1 + f_{Orowan})(1 + f_{Hall-Petch-Zener})(e^{-np}) \quad (5)$$

onde σ_{Yc} é o limite de escoamento do compósito, P a fração volumétrica de poros e n uma constante correspondente ao formato dos poros.

A análise das equações anteriores justifica os objetivos desse trabalho, de se aumentar a resistência mecânica do compósito através da mudança para uma matriz mais resistente e com redução da porosidade. A opção por uma matriz martensítica tem o potencial de elevar substancialmente a resistência mecânica do compósito, uma vez que há uma relação direta entre os limites de escoamento do compósito e da matriz. Da mesma forma, a redução da porosidade, cujo efeito negativo é demonstrado na Equação 5, também aumenta a resistência mecânica do compósito.

Porém, por mais que a Equação 5 possa induzir a busca por uma matriz com alta resistência, esse efeito pode vir acompanhado de fragilidade devido à baixa tenacidade, o que limita substancialmente o espectro de aplicações do compósito desenvolvido. Dessa forma, justifica-se outro objetivo desse trabalho, de se obter um compósito de matriz austenítica, que deve oferecer elevada tenacidade e dureza aprimorada.

2.1.2 Fabricação

Os métodos para fabricação de compósitos de matriz metálica podem ser divididos em dois grandes grupos: os métodos de processamento em estado líquido e os métodos de processamento em estado sólido. Os métodos de processamento em estado líquido podem ser subdivididos de acordo com a forma em que é feita a mistura entre a matriz metálica e os reforços, podendo ser por infiltração, dispersão, por spray ou *in situ*. Por sua vez, os processos que ocorrem no estado sólido podem ser subdivididos em processos de metalurgia do pó (*ex situ* ou *in situ*) e processos de adesão por difusão, onde são depositadas camadas alternadas do reforço e lâminas da matriz (SURESH; MORTENSEN; NEEDLEMAN, 1993).

A formação dos reforços *in situ* apresenta uma série de vantagens sobre os métodos *ex situ*. Quando os reforços são adicionados já prontos à matriz, há uma tendência de que haja aglomeração das partículas, ou distribuição heterogênea indesejada ao longo do material. Podem ainda ocorrer defeitos relacionados às dificuldades de molhabilidade e adesão na interface com a matriz, que são influenciadas pela capacidade dos reforços de gerar conexões interfaciais entre o reforço e a matriz, seja por interações químicas ou travamento mecânico. Em compósitos *ex situ*, ainda pode ocorrer a presença de contaminantes, trincas, vazios, formação de intermetálicos e outros efeitos que interfiram negativamente na formação de uma interface resistente entre as fases (CHAWLA, CHAWLA, 2006).

Por outro lado, a formação *in situ* promove uma distribuição mais homogênea dos reforços pela matriz, o que gera uma maior isotropia do material e evita o crescimento de grão em regiões com ausência de reforços, o que aumenta a dureza do material. A formação dos reforços durante o processo de fabricação também induz a formação de interfaces coerentes entre a matriz e as partículas, melhorando a resistência mecânica do material. Quando as partículas de reforço atingem uma escala nanométrica, os processos *in situ* são ainda mais recomendados, uma vez que partículas nanométricas tendem a se aglomerar com mais intensidade durante o processamento *ex situ* (AYAR; SUTARIA, 2020; ZUHAILAWATI; YONG, 2009; ZHOU *et al.*, 2014).

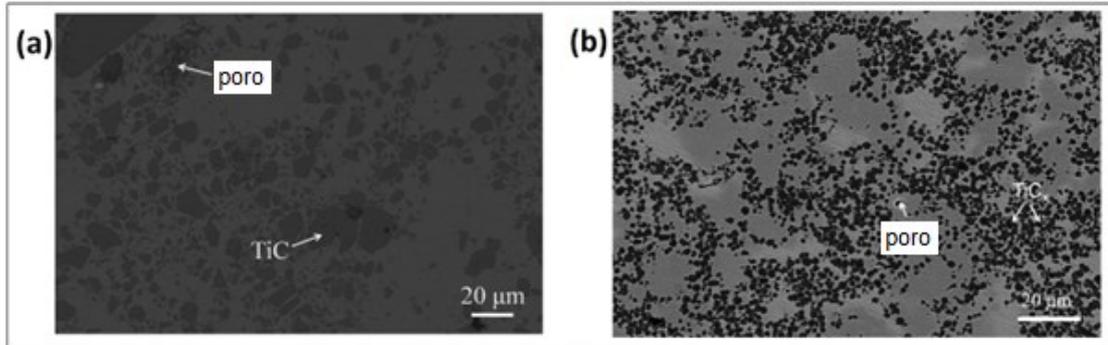
A metalurgia do pó é uma escolha promissora para a manufatura de MMCs com reforços formados *in situ*. Apesar das melhorias obtidas na obtenção de reforços *in situ* (JIANG *et al.*, 2020; MANDAL; DAS; DAS, 2016; XUE *et al.*, 2015),

muitos autores recorrem ao uso de *Mechanical Alloying* e moagem de alta energia (ZUHAILAWATI; MAHANI, 2009; MIKLASZEWSKI *et al.*, 2017; CABALLERO *et al.*, 2018), métodos que usam a energia cinética da moagem para distribuir os reforços duros pela matriz dúctil, promovendo a ligação entre eles através de solda a frio (*cold welding*). O trabalho de Zuhailawati e Mahani (2009), por exemplo, usa a moagem de alta energia para distribuir nióbio e carbono homogeneamente por uma matriz de cobre, com posterior sinterização para formação dos reforços *in situ*. Esse exemplo reflete a capacidade desse método de moagem de promover a distribuição fina de um ou mais componentes precursores pela matriz dúctil, sendo que os reforços de fato se formarão após a sinterização.

Apesar de promover uma distribuição fina de partículas de reforço pela matriz, a moagem de alta energia e *mechanical alloying* necessitam de longos tempos de processamento e equipamentos mais apropriados para uso em escala laboratorial, o que dificulta a replicação em escala industrial. Por outro lado, o processo proposto por Avila (2020) não necessita de nenhum método que fuja dos processos rotineiros dentro da metalurgia do pó.

A Figura 2, adaptada de Jiang *et al.* (2020), apresenta uma comparação entre compósitos de matriz de ferro fundido de alto cromo, reforçados por partículas de TiC adicionadas *ex situ* (a) e *in situ* (b). As amostras com reforços formados *in situ* foram fabricadas através da moagem por 10 h em moinho de bolas do pó de Ti_3AlC_2 com o pó do ferro fundido de alto cromo, enquanto as amostras com reforços formados *ex situ* foram fabricadas pelo mesmo método de moagem, mas com o pó de TiC adicionado ao pó de ferro fundido. A amostra reforçada *in situ* apresentou maior homogeneidade na distribuição dos reforços, assim como a formação de partículas menores, o que é mais desejável para atingir melhores propriedades mecânicas. A amostra com reforços *ex situ* apresentou ainda poros maiores e localizados na interface entre reforços e matriz, o que ocorre devido às falhas na molhabilidade entre reforços e matriz.

Figura 2: Microestrutura de um MMC com partículas de reforço formadas *ex situ* (a) e *in situ* (b).



Fonte: Adaptado de Jiang *et al* (2020).

2.1.3 Compósitos de matriz ferrosa

Além do baixo custo, uma das vantagens de se usar uma matriz ferrosa é a facilidade em se dimensionar as propriedades mecânicas da matriz, sendo as ligas ferrosas amplamente estudadas e conhecidas. Dessa forma, a matriz pode ser escolhida de forma a apresentar características específicas, como o uso de uma matriz de aço inoxidável para se obter um compósito com resistência à corrosão (ZHANG; KOVACEVIC, 2019) ou ainda o uso de uma matriz com alta temperabilidade (WEBER; BERNS, 2007), a fim de se obter um compósito de dureza elevada.

Em relação aos reforços usados nos compósitos de matriz ferrosa, existe na literatura uma gama de estudos que obtiveram êxito em fabricar reforços formados *in situ*. Weber e Berns (2007) utilizaram-se de *hot isostatic pressing* para gerar reforços de TiN e VN formados *in situ* em uma matriz temperável de aço inoxidável ferrítico, a fim de gerar um compósito com alta resistência à corrosão e desgaste. No estudo de Srivastava e Das (2010), foram obtidos reforços formados *in situ* do tipo TiC e (Ti,W)C por métodos convencionais de fundição, em uma matriz de aço inoxidável austenítico. Tanaka e Saito (1999), por sua vez, utilizaram a mistura dos pós de ferrotitânio e ferrobório ao pó de aço inoxidável AISI430 para gerar um compósito de matriz de aço de alta resistência mecânica reforçado com partículas de TiB₂ geradas *in situ*, formadas durante a sinterização em forno a vácuo a 1250 °C. O trabalho de

Zhang *et al.* (2017) utilizou a mistura de pós elementares de tungstênio, ferro, carbono e cobre para gerar uma matriz perlítica reforçada por partículas de WC, após moagem de alta energia e sinterização por *spark plasma sintering* (SPS). Alguns autores se utilizam ainda de uma combinação de reforços, como o trabalho de Farid *et al.* (2007), que obteve uma matriz de aço inoxidável reforçada com partículas formadas *in situ* de TiC e TiB₂, ao misturar pó de aço inoxidável AISI465 com os pós elementares de titânio e carbono e de boreto de ferro.

2.1.3.1 *Compósitos de matriz ferrosa reforçada por carbetos de nióbio formado in situ.*

A principal referência para o presente estudo foi o trabalho desenvolvido por Avila (2020). Nesse trabalho, o autor partiu do ferronióbio comercial, para então obter o composto intermetálico Fe₂Nb e em seguida, após a mistura com carbono grafite, obter o compósito de matriz metálica reforçado por partículas de carbeto de nióbio formadas *in situ*. O autor iniciou seu estudo com um design teórico, em que a análise termodinâmica do sistema proposto indicou que o Fe₂Nb reagiria com o carbono e formaria ferro e carbeto de nióbio.

Em relação aos resultados experimentais obtidos por Avila (2020), merece destaque as temperaturas de processamento, em que foi apontado que a reação completa do Fe₂Nb para a formação de ferro e dos carbetos só ocorre a partir de 1150 °C. A faixa de composições testadas, de 5,5% a 7,5% de carbono (em massa), se refletiu diretamente sobre a microestrutura da matriz, que se apresentou como um aço carbono, variando de microestrutura ferrítica para os menores teores de carbono, passando para perlítica e apresentando a presença de grafita em teores mais elevados. A combinação de alto teor de carbono e temperaturas mais altas de processamento também resultou na formação de fase líquida em algumas amostras, o que contribuiu para aumentar a densificação do compósito.

Quanto aos resultados para as propriedades do compósito, a porosidade das amostras chegou à 40% nas amostras sinterizadas a 1150 °C e com teor de carbono abaixo de 6%, enquanto nas amostras com teor de 6% a 7,5% esse valor ficou próximo a 20%. Para as amostras sinterizadas à 1250 °C, foi encontrada porosidade de 33% na amostra com 5,5% de carbono, reduzindo para menos de 20% com teores mais elevados. A microdureza das amostras também variou de acordo com a

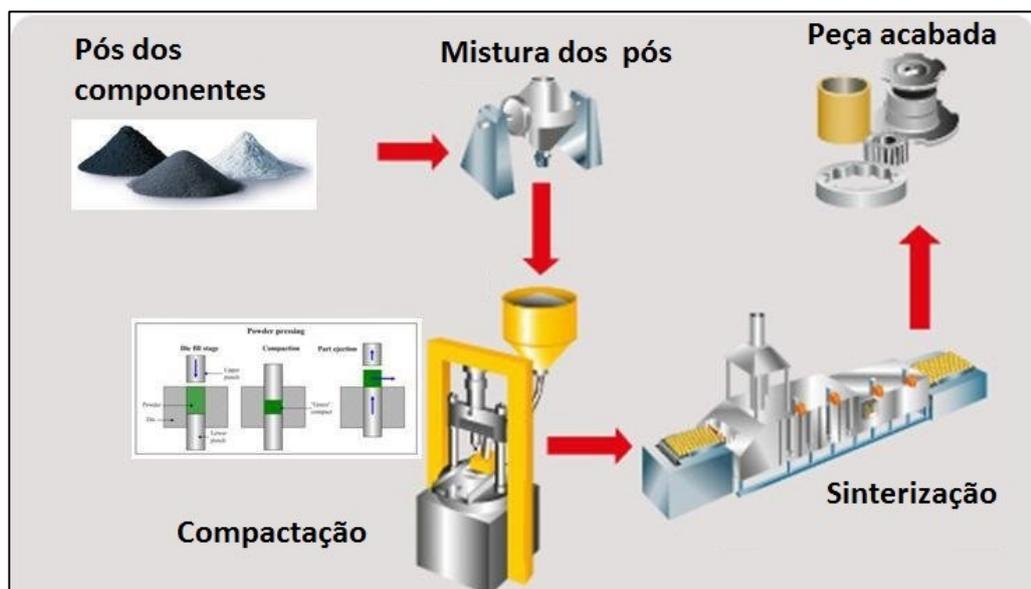
temperatura de processamento e o teor de carbono, apresentando o resultado mais elevado na amostra sinterizada a 1250 °C, ficando na faixa de 950 HV_{0,05} (AVILA, 2020).

2.2 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é definida por Thümmler e Oberacker (1993) como sendo um processo em que um metal, uma liga ou cerâmica, em uma massa de partículas sólidas normalmente menores que 150 μm , são convertidas em um componente de engenharia que possui forma e propriedades que permitam o seu uso para determinada aplicação. Os autores descrevem como sendo as etapas básicas do processo a preparação dos pós, moldagem (compactação) e sinterização, sendo essa última etapa o aquecimento do compactado em uma temperatura abaixo do ponto de fusão do material, que promove interdifusão entre as partículas, com o rearranjo do material até que se forme a estrutura desejada. As etapas do processo podem ser observadas na Figura 3.

Essa técnica de fabricação é especialmente interessante quando se deseja obter materiais complexos, uma vez que através da manipulação e controle dos parâmetros de processo é possível se obter elevado controle sobre sua microestrutura. Essa característica faz com que a metalurgia do pó seja amplamente aplicada nas indústrias automobilística e aeroespacial, em componentes estruturais e em materiais autolubrificantes, de fricção, refratários ou porosos (AKHTAR *et al.*, 2018; SAMAL; NEWKIRK, 2015).

Figura 3: Etapas do processo de fabricação por metalurgia do pó.



Fonte: Adaptado de Jiang *et al.* (2020).

2.2.1 Produção de pós

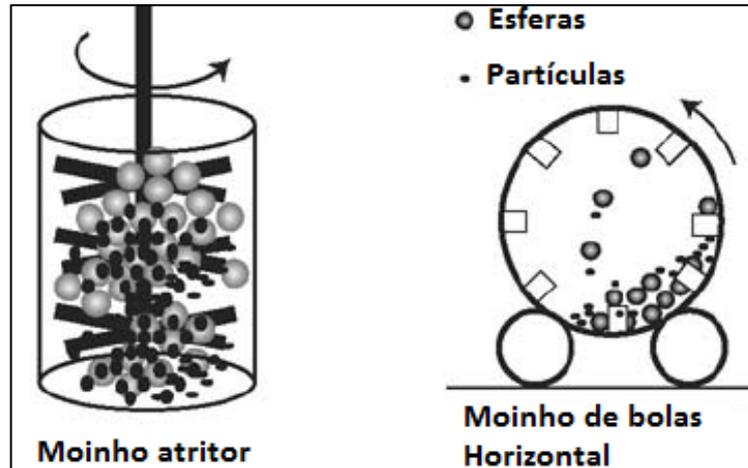
Os pós utilizados podem ser fabricados através de processos mecânicos, químicos e termoquímicos, físicos ou eletrolíticos, sendo comum a combinação de vários desses ao longo da produção industrial de pós. A escolha dos processos a serem utilizados depende tanto do material a ser usado quanto das características físicas que as partículas do pó devem ter (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Os pós de ferro são normalmente fabricados através do processo de atomização, no qual o material fundido é vazado por uma abertura, sendo em seguida atingido por jatos de água ou gás em alta velocidade, que separam o fluxo de material líquido em várias gotas pequenas, que se solidificam e formam o pó. No entanto, esse processo não é adequado para materiais com altos pontos de fusão ou compósitos. No caso dos compósitos, a fusão da matriz pode causar aglomeração e segregação dos reforços, afetando a homogeneidade do material (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; SAMAL; NEWKIRK, 2015).

Após a etapa de obtenção da liga, seja por atomização ou outro processo, muitas vezes é necessária a realização de uma etapa de moagem para que as partículas adquiram o tamanho desejado. Para materiais frágeis, como o caso dos compostos intermetálicos usados nesse trabalho, são indicados processos de moagem como moinho de bolas ou moinho atritor, em que o material é moído pelo contato das esferas com as partículas do material. No caso dos moinhos de bolas, a moagem é realizada diretamente pelo impacto entre as esferas em queda livre e as partículas a serem moídas, enquanto nos moinhos atritores a moagem é realizada pelo atrito entre as partículas a serem moídas e as esferas, que giram em velocidade diferentes no interior do jarro devido à disposição das hastes. A Figura 4 apresenta os dois tipos de moinho mencionados.

Os princípios do funcionamento dos moinhos de bola são aplicados em diversas variações desse modelo. Dependendo do material e do tamanho de partícula a ser atingido, pode ser necessário optar por um processo em que a transferência de energia seja mais intensa, possibilitando uma maior redução de tamanho de partícula.

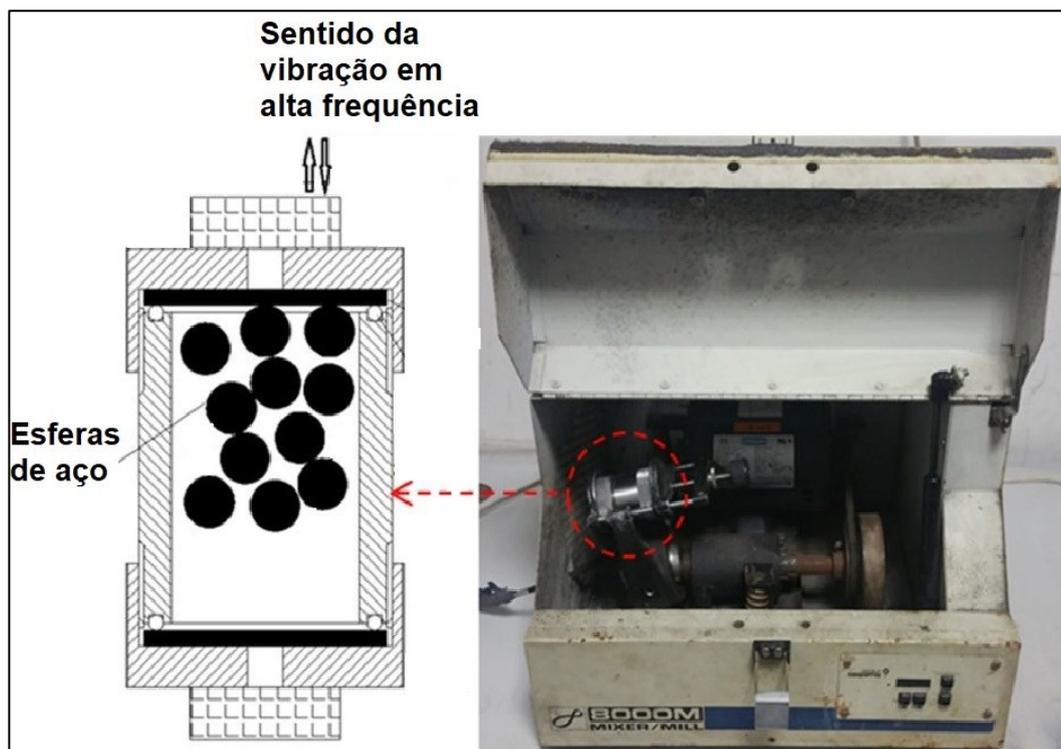
Figura 4: Exemplos de moinhos usados para processamento de pós.



Fonte: Adaptado de Gaffet e Caër (2007).

Uma opção de moagem para pós finos são os moinhos de bolas de alta energia do tipo *Spex*, que funcionam com movimento alternativo. O movimento alternativo em alta frequência permite o processamento de pós até tamanhos de partícula tão finos como $d_{90} = 5 \mu\text{m}$. A Figura 5 ilustra um moinho desse modelo.

Figura 5: Esquema de funcionamento de um moinho Spex de alta energia.



Fonte: Adaptado de Yao *et al.* (2016).

2.2.2 Mistura e preparação de pós

A etapa de mistura dos pós tem como objetivo promover uma distribuição o mais homogênea possível, de forma que a microestrutura do material final não apresente grandes variações devido a concentrações maiores ou menores de determinado componente em determinada região da amostra. Nessa etapa do processo, tempo de mistura, velocidade de rotação e o tipo de misturador utilizados são os principais fatores a serem considerados para obtenção da mistura desejada (KUNG *et al.*, 2009).

2.2.3 Compactação

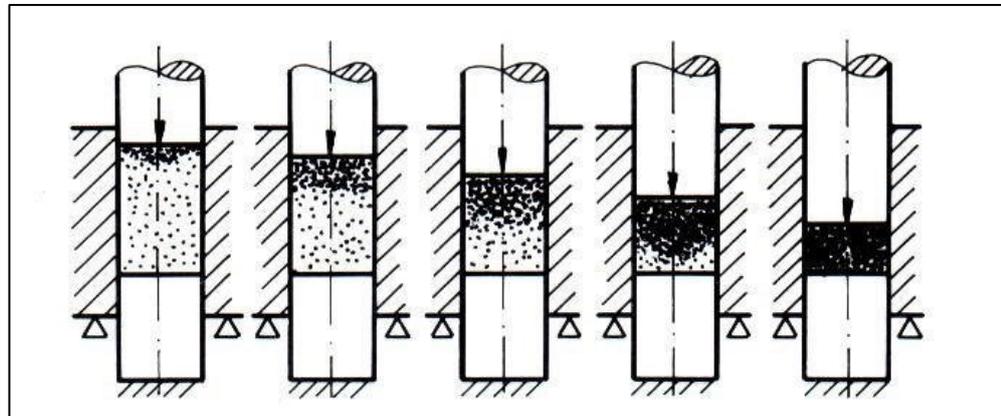
A compactação é a etapa em que a mistura de pós assume o formato da peça a ser fabricada. Os métodos de compactação podem ser com ou sem a aplicação de uma pressão externa, e podem fornecer como resultado uma peça a verde, que ainda irá passar por um processo de sinterização, ou já ter como resultado a peça em seu estado final (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

A densidade do pó compactado, denominada densidade a verde, é um fator importante para a produção de materiais por metalurgia do pó. Quando se trabalha com componentes que necessitam de elevada resistência mecânica, deseja-se sempre obter o mínimo possível de porosidade na peça final, o que se é obtido com altas densidades a verde, uma vez que a porosidade pode não reduzir satisfatoriamente durante a fase de densificação na sinterização.

Pós dúcteis deformam plasticamente, e com isso preenchem os poros, enquanto pós duros e frágeis podem se quebrar e apresentar menor densificação devido à ausência de deformação plástica, assim a maior parte da densificação em pós frágeis ocorre por rearranjo das partículas. Pós com partículas muito finas também levam à menores densidades a verde, efeito que pode ser explicado pela maior área superficial em relação ao volume das partículas, que aumenta a interação entre elas e forma estruturas estáveis por solda a frio durante a compactação, absorvendo a energia de compactação, e ainda ao atrito entre partículas, o que altera a resposta do pó à aplicação de pressão (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; KOVALCHENKO *et al.*, 2016; SAMAL; NEWKIRK, 2015; VALVERDE; CASTELLANOS, 2006).

A forma mais comum de compactação de pós é a compactação uniaxial em matriz a frio. Nessa técnica, o pó preenche uma cavidade na matriz, que contém o formato desejado, sendo em seguida aplicada a pressão de compactação. A Figura 6 ilustra uma das principais limitações desse método, o gradiente de densidade entre a região da peça em contato com a parte móvel, no caso o pulsão superior, e a região próxima à parte fixa. Essa diferença de densidades gera anisotropia no material, o que pode impossibilitar o uso dessa técnica para diversas aplicações (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Figura 6: Processo de compactação uniaxial em matriz.



Fonte: adaptado de Šalák (1997).

Uma alternativa para a moldagem de pós finos e frágeis é o processo de moldagem por injeção (PIM, do inglês Powder Injection Moulding). Nesse processo, uma mistura de pó e ligantes é aquecida a uma temperatura suficientemente alta para que a mistura se comporte como uma suspensão com viscosidade adequada para que seja injetada dentro de um molde com o formato da peça. Após o molde ser preenchido, a peça é resfriada e os ligantes se solidificam, possibilitando a extração da peça do molde. Os ligantes serão responsáveis por manter o formato da peça até que as partículas do pó comecem a formar as primeiras ligações, ou *necks*, durante a sinterização. Esse processo é adequado para pós frágeis e finos por eliminar as dificuldades envolvidas durante a compactação desses pós (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; 2016; SAMAL; NEWKIRK, 2015).

2.2.4 Sinterização

Embora a peça a verde possa apresentar uma certa resistência, responsável por manter o formato desejado durante o transporte da estação de moldagem até o forno, as partículas permanecem ligadas apenas por forças adesivas devido às grandes áreas de contato e ao travamento que ocorre devido à deformação plástica que ocorre durante a compactação, ou pelos ligantes usados durante a injeção dos pós. A sinterização é o processo no qual essas ligações temporárias e fracas são substituídas por ligações metalúrgicas entre os átomos e/ou íons das partículas, que deixam de ser vistas como partículas unitárias interligadas e passam a formar um sólido coeso (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

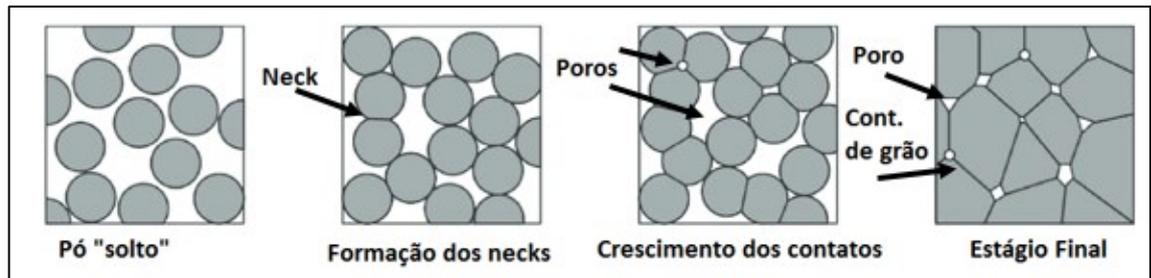
A sinterização consiste num processo de aquecimento das amostras, geralmente em uma atmosfera redutora, em uma temperatura abaixo do ponto de fusão do principal constituinte do material (embora possa ocorrer formação de fase líquida devido à presença de outros constituintes), mas suficientemente alta para que ocorram os processos difusivos necessários para a formação de contatos com matéria contínua entre as partículas. Os contatos se formam e crescem ao passo em que o sistema tende a diminuir sua área de superfície (SAMAL; NEWKIRK, 2015).

O processo se inicia com ligações primárias nos contatos iniciais entre as partículas, denominados *necks*, que então passam a crescer à medida em que os mecanismos de transporte de massa por difusão acontecem. As regiões dos *necks* posteriormente se desenvolvem em contornos de grão, área de fácil difusão e que auxilia no aumento da taxa de difusão. Com o tempo, há uma tendência de que as partículas se aproximem a fim de aumentar a área de contato entre elas, gerando a densificação da amostra. Esse processo tem como resultado a diminuição de tamanho do componente e aumento da densidade do material, porém alguns poros remanescentes dos espaços entre partículas não serão eliminados e ficarão retidos no material, com tendência a assumir formas esféricas para diminuir a energia livre de superfície e o crescimento dos poros maiores acontece à medida em que absorvem os menores (GERMAN, 2014). O processo de formação dos contatos pode ser observado na Figura 7.

No caso dos compósitos com formação de reforços *in situ*, é durante a sinterização em que a difusão permite que ocorram as reações responsáveis pela formação das fases da matriz e dos reforços. No caso dos compósitos com reforços

formados *ex situ*, essa etapa do processo é responsável por promover a adesão na interface entre a fase matriz e os reforços adicionados (ANS; MARCHI; MORTENSEN, 2003).

Figura 7: Etapas de formação dos contatos entre partículas durante a sinterização.



Fonte: Adaptado de Van Nguyen *et al.* (2016).

2.3 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

A termodinâmica computacional deu seus primeiros passos durante os anos 1950, com o objetivo inicial de se integrar diagramas de fases de materiais e a termoquímica. Esse método, conhecido como CALPHAD (do inglês *CAL*culat*ion of PH*ase *Di*agram), evoluiu ao integrar simulações de cinética com cálculos termodinâmicos, transformações de fase controladas por difusão e outros fenômenos. Ao mesmo tempo em que as técnicas computacionais evoluíram, diversos bancos de dados foram sendo desenvolvidos para materiais dos mais simples aos mais complexos, com várias fases e componentes (LU *et al.*, 2014).

Com o advento de ferramentas computacionais cada vez mais avançadas, é possível realizar análises cada vez mais precisas em ambiente virtual, economizando tempo e recursos que seriam gastos na produção e avaliação de amostras. Ao optar por utilizar a termodinâmica computacional, o pesquisador tem a possibilidade de analisar em um ambiente virtual o sistema em estudo, identificando as melhores oportunidades de retorno ao empregar seus recursos (SHI *et al.*, 2007).

O Thermo-Calc® é um software comercial para termodinâmica computacional, cuja primeira versão foi lançada em 1981, e que possui aplicações nos mais diversos campos, como química, metalurgia e geoquímica. Um diferencial interessante desse *software* é o módulo DICTRA®, que permite ao usuário resolver problemas relacionados à difusão e cinética envolvidas na transformação de fases (ANDERSSON *et al.*, 2002).

Entre as diversas possibilidades de cálculo disponíveis no Thermo-Calc®, merecem destaque:

- a) equilíbrio entre fases (estáveis e metaestáveis);
- b) quantidade e composição das fases em função da temperatura e composição química do sistema;
- c) temperatura de transformações de fases;
- d) diagramas de fases binários, ternários, pseudobinários e isopleias;
- e) entalpia de formação, capacidade calorífica e atividade;
- f) força motriz para transformação de fases;

- g) crescimento e solubilização de carbetos, nitretos e intermetálicos;
- h) coalescimento de precipitados;
- i) coeficientes de auto e interdifusão,

dentre outros. As bases de dados e versões do *software* são atualizadas constantemente, assim como ocasionalmente são lançadas novas bases de dados. (THERMO-CALC SOFTWARE, 2021).

Outra funcionalidade oferecida pelo Thermo-Calc® é o seu módulo de difusão (DICTRA®). Esse módulo é baseado na resolução numérica das equações diferenciais que modelam a difusão de múltiplos componentes, e permite que uma série de modelos regidos por difusão sejam resolvidos. Dentre as possibilidades de uso, destacam-se:

- a) Microsegregação durante solidificação;
- b) Homogeneização de ligas;
- c) Crescimento e dissolução de fases secundárias;
- d) Interdifusão de componentes;

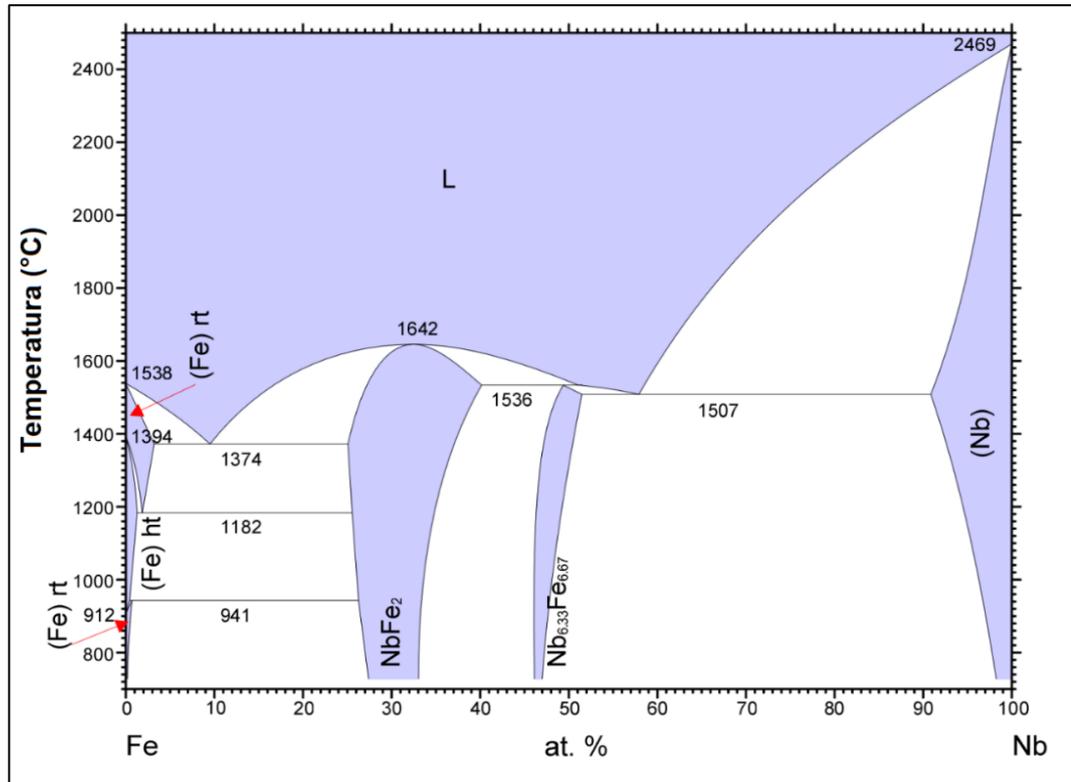
2.4 O SISTEMA Fe-Nb-Ni-C

O nióbio, quando adicionado aos aços, tem uma tendência de estreitar a faixa de austenita estável, circundando a zona austenítica por campos de duas zonas que apresentam compostos intermetálicos (CHIAVERINI, 1996). Os principais tipos de aços-liga contendo nióbio são os aços de baixa liga e alta resistência (HSLA, do inglês *High Strength Low Alloy*), ligas com composição semelhante à de aços-carbono comuns, e que podem apresentar até o dobro de resistência mecânica, mantendo boa resistência à fratura e soldabilidade. Essas características dos aços HSLA se justificam pela diminuição do tamanho de grão e pela precipitação de carbeto, nitreto ou boreto formados pelos elementos de liga adicionados, comumente nióbio, vanádio e titânio (RASHID, 1980).

Além da resistência mecânica, a adição de nióbio aos aços HSLA pode ser associada a melhorias na resistência à corrosão (WU, *et al.*, 2020). Outras aplicações de nióbio em aços incluem o endurecimento pela precipitação de nitreto em aços inoxidáveis super duplex (ORLOV, *et al.*, 2019), melhoria da resistência ao desgaste por microliga em aços para trilhos (RAY, 2017) e como elemento de liga em ligas de alta entropia (HUANG, *et al.*, 2021).

O diagrama de fases Fe-Nb, mostrado na Figura 8, indica a formação de dois compostos intermetálicos entre o ferro e o nióbio, o Fe_2Nb (também chamado de fase ϵ ou fase laves) e Fe_7Nb_6 (também chamado de fase μ ou FeNb), que ocorrem em composições intermediárias. O composto Fe_2Nb é usado como um precipitado endurecedor de aços, principalmente em aços de baixo carbono e que não podem ser endurecidos por carbeto (AVILA, 2020; PAUL; SWARTZENDRUBER, 1986).

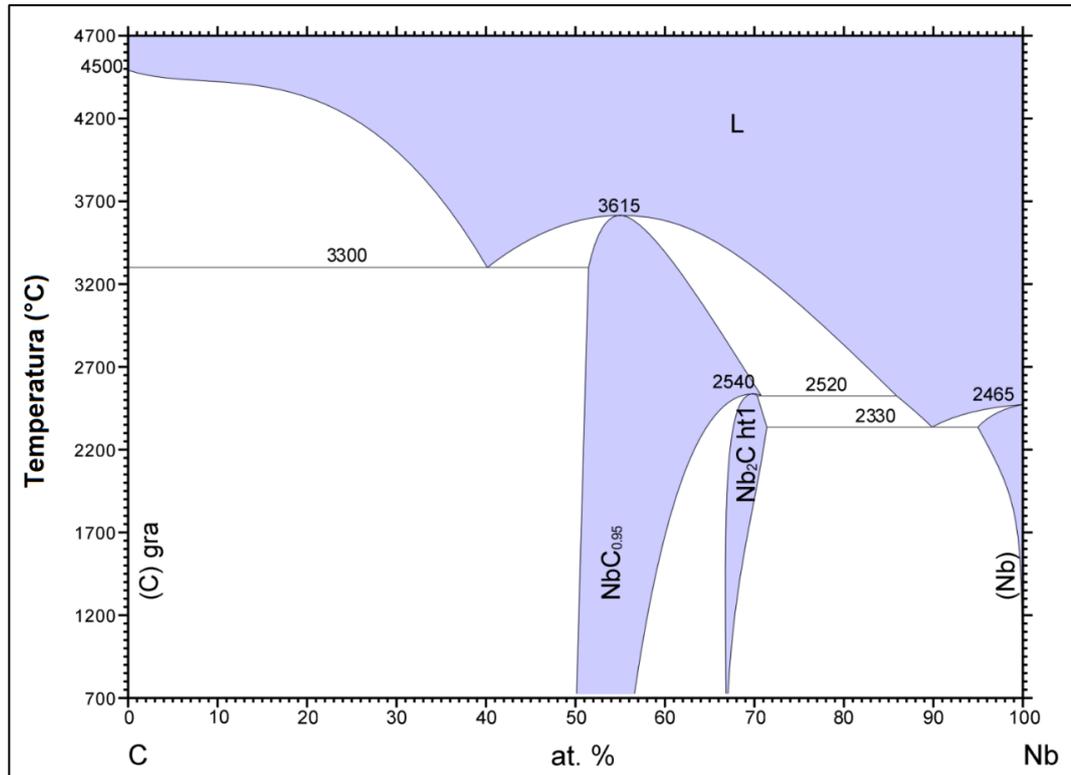
Figura 8: Diagrama de fases Fe-Nb.



Fonte: Adaptado de ASM (2022).

O nióbio e o carbono, por sua vez, apresentam alta afinidade, formando os carbetos NbC e Nb₂C, tendo esse último se destacado pela alta estabilidade termodinâmica (oxidação ao ar apenas acima de 800°C e baixa energia de formação), elevada dureza (19,2 GPa H_v) e alto módulo de elasticidade (338 a 580 GPa) (PIERSON, 1996). As faixas de composição desses carbetos podem ser observados na Figura 9. As excelentes propriedades em ambos carbetos podem ser explicadas pelas complexas ligações químicas que ocorrem entre os elementos, que combina uma predominância de ligações covalentes, mas também exibindo algumas características de ligações iônicas e metálicas (CUPPARI; SANTOS, 2016). Graças a essas características, são usados como revestimento resistente ao desgaste (CHEN, 2021; XIAO; LIU, 2020) e como partícula dura em metais duros e ferramentas de usinagem (WOYDT *et al.*, 2019; HUANG, 2018; MOHRBACHER *et al.*, 2016; WOYDT; MOHRBACHER, 2015).

Figura 9: Diagrama de fases Nb-C.



Fonte: Adaptado de ASM (2022).

Devido à alta estabilidade do carbeto de nióbio, a solubilidade no ferro é baixa quando comparada a outros carbetos, o que se reflete na utilização de nióbio abaixo de 0,1% nos aços, teor acima do qual não é possível dissolver o carbeto na austenita mesmo em altas temperaturas (KHVAN; HALLSTEDT, 2012).

2.4.1 O sistema Fe-Ni-C

O níquel é muito utilizado como elemento de liga em aços, para alargar a faixa de temperaturas em que a austenita é estável, através da redução da temperatura de transformação ferrita-austenita. Esse efeito do níquel é usado para contrabalancear os efeitos de estabilização da ferrita do cromo, principalmente para a produção de aços inoxidáveis austeníticos.

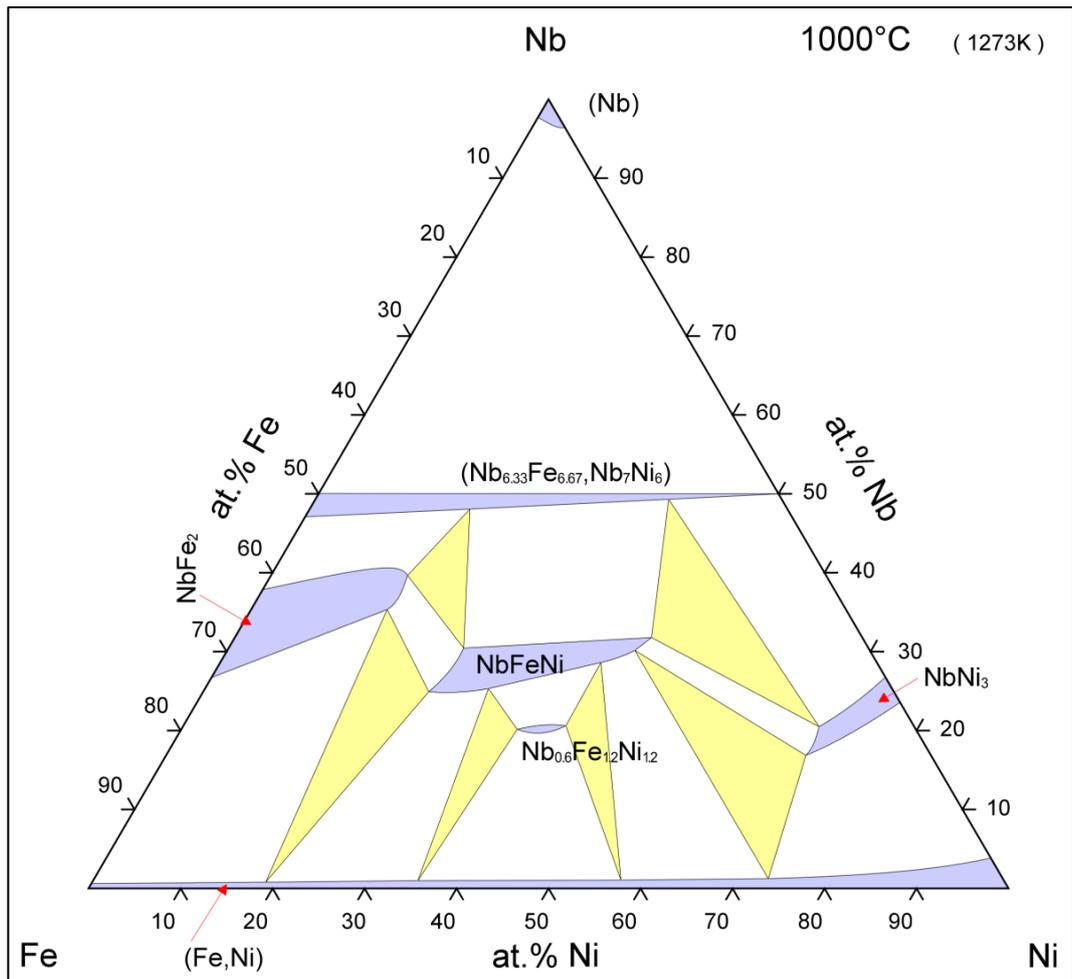
Em relação ao efeito do níquel sobre a temperabilidade dos aços, Doane (1979), aponta que a adição de níquel tem maior efeito sobre a melhora na formação

de martensita em aços de médio carbono. O estudo de Kaufman e Cohen (1956), por sua vez, analisou a influência do percentual de níquel sobre as temperaturas de início e fim da transformação martensítica nos aços, indicando uma forte tendência de redução de ambas quando o teor de níquel é aumentado. Esse efeito sobre os aços permite que a microestrutura da matriz do compósito desenvolvido seja controlada pelo teor de níquel, podendo até ser sujeita a tratamentos térmicos como têmpera e revenimento.

A justificativa para os efeitos da adição do níquel é a dissolução desse elemento na ferrita, com solubilidade de até 10%, o que exige um maior tempo para se iniciar e completar a transformação gama-alfa, o que ocasiona o deslocamento das curvas de início e fim de transformação para a direita em no diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (diagrama TTT), e que gera uma maior facilidade de se obter martensita, melhorando a temperabilidade dos aços. É estimado que, para aços comuns não ligados, cada 1% de níquel adicionado reduza em cerca de 20 °C a temperatura de início de formação da martensita. (CHIAVERINI, 1996; BAIN, 1979)

No sistema nióbio-ferro-níquel-carbono, o níquel pode substituir alguns átomos de ferro do composto Fe_2Nb , chegando a 70% de substituição a 1200°C (TAKEYAMA *et al.*, 2004; MATHON *et al.*, 2009). A Figura 10 apresenta o diagrama de fases ternário, obtido de forma experimental, para o níquel, ferro e nióbio, a 1000 °C. Como não apresenta tendência de formação de carbeto quando adicionado aos aços (CHIAVERINI, 1996), o níquel apresenta-se como um elemento de liga interessante para melhorar a microestrutura da matriz do compósito proposto por Ávila (2020), uma vez que não irá afetar a quantidade de carbono disponível para a formação dos carbeto de reforço NbC.

Figura 10: Diagrama ternário níquel-ferro-nióbio a 1000 °C.



Fonte: adaptado de ASM (2022).

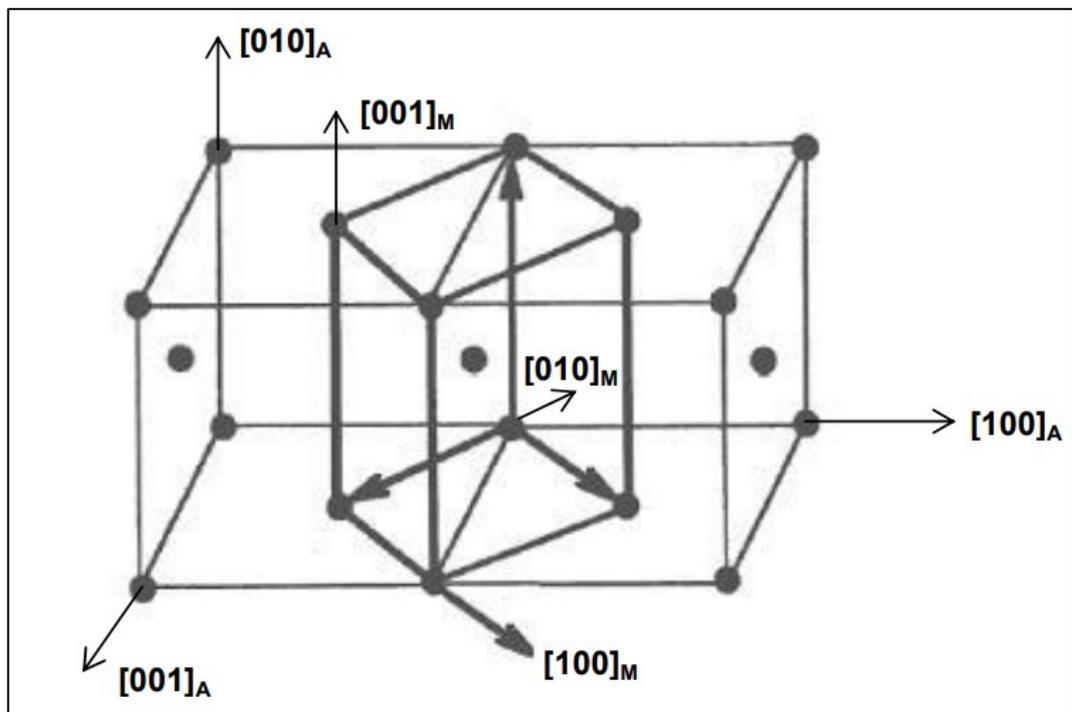
2.4.2 A transformação martensítica

Embora seja comum a associação do termo “martensita” à microestrutura encontrada após a têmpera dos aços, a transformação martensítica já foi identificada em diversos metais puros, ligas ferrosas e não-ferrosas, óxidos e materiais intermetálicos. Embora essa transformação tenha sido inicialmente descrita nos aços, a similaridade com que o mecanismo ocorre em outros metais provocou a adoção do termo transformação martensítica para descrever uma série de transformações cristalográficas não-difusivas (GRIMVALL, 1999).

A transformação martensítica é adifusional, isto é, ela ocorre independente da ocorrência de difusão entre os elementos do material, podendo ser definida como uma deformação plástica espontânea, em que a energia de deformação da rede cristalina distorcida controla a cinética e a morfologia do produto durante a

transformação. Esse movimento coordenado dos átomos gera uma deformação capaz de converter a estrutura cúbica de faces centradas (FCC – grupo espacial $fm-3m$) da austenita em uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC – grupo espacial $Im-3m$) característica da martensita (SANTOS, 2008). A denominação de transformação displaciva é adotada pelo fato do movimento se dar de forma cooperativa, sem que os átomos de soluto dissolvidos passem por uma mudança de posição superior à distância interatômica. A Figura 11 apresenta a correspondência entre as duas redes.

Figura 11: Correspondência entre a rede cúbica de face centrada austenítica (índice "A") e estrutura tetragonal de corpo centrado martensítica (índice "M").

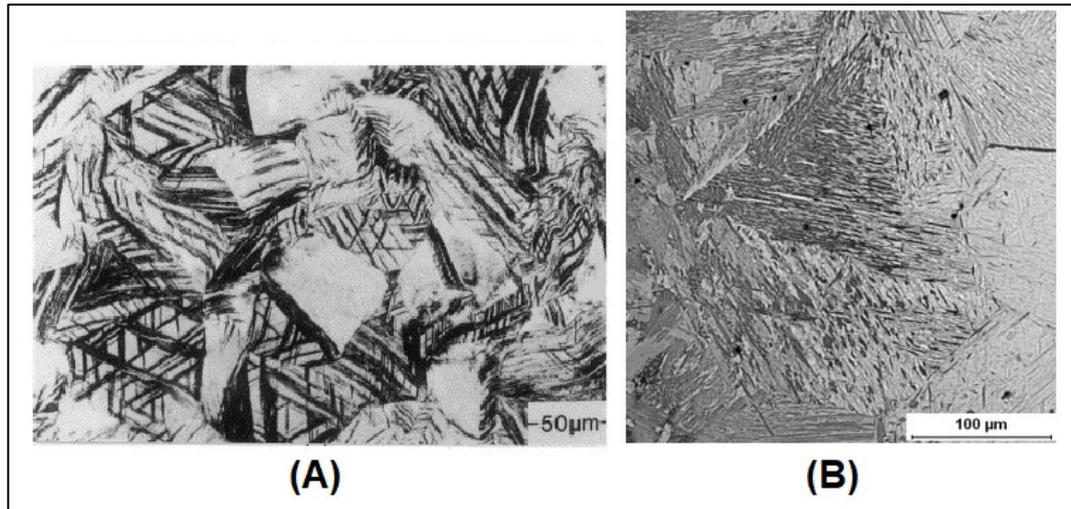


Fonte: Adaptado de Santos (2008).

O crescimento da martensita durante a têmpera dos aços ocorre em velocidade próxima à da propagação do som, por cisalhamento em um plano preferencial, e que pode variar de acordo com os elementos de liga adicionados. A adição de altos teores de carbono ou de níquel faz com que a estrutura da martensita se modifique de um formato de ripas para o formato de placas (EASTERLING; SHERIF, 2009). A Figura 12 (A) apresenta a martensita em placas formada em uma liga de aço com alto teor de níquel, enquanto a Figura 12 (B)

apresenta a estrutura de martensita em ripas formada em uma liga de aço de médio carbono.

Figura 12: Martensita em placas (A) e em ripas (B).



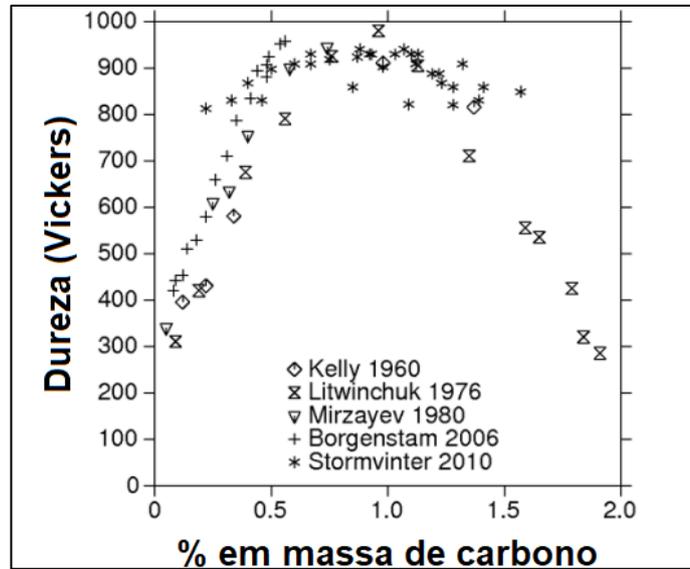
Fonte: Adaptado de Tsakiris e Edmonds (1999) (A) e de Stormvinter, Borgenstam e Hedström (2011) (B).

Em relação às propriedades mecânicas de cada um dos tipos de martensita, no trabalho publicado por Stormvinter, Borgenstam e Hedström (2011), foi feita uma compilação de estudos anteriores, relacionando a dureza de uma liga temperada com o teor de carbono, o que se reflete diretamente na estrutura da martensita encontrada na liga. A estrutura de ripas foi encontrada abaixo do teor de 0,6 % de carbono, enquanto a estrutura de placas foi encontrada em ligas com teor acima de 1% de carbono, havendo uma região de transição entre as duas, apresentando um combinado de ripas e placas. Os resultados para dureza demonstraram um aumento brusco de 300 HV para 900 HV, no intervalo de 0% até 0,6% de carbono, crescendo de forma tímida até 1% e decrescendo a partir desse teor. O compilado feito pelos autores pode ser observado na Figura 13.

A respeito do teor de níquel em que ocorre a transição entre a martensita de ripas para a martensita em formato de placas, Zeng (2022) demonstrou que a primeira é prevalente em teores abaixo de 27,5 % de níquel em massa, sendo a ferrita encontrada em teores abaixo de 1,7% de níquel em aços temperados à baixas temperaturas. Esse efeito da diferença de dureza entre os dois formatos de

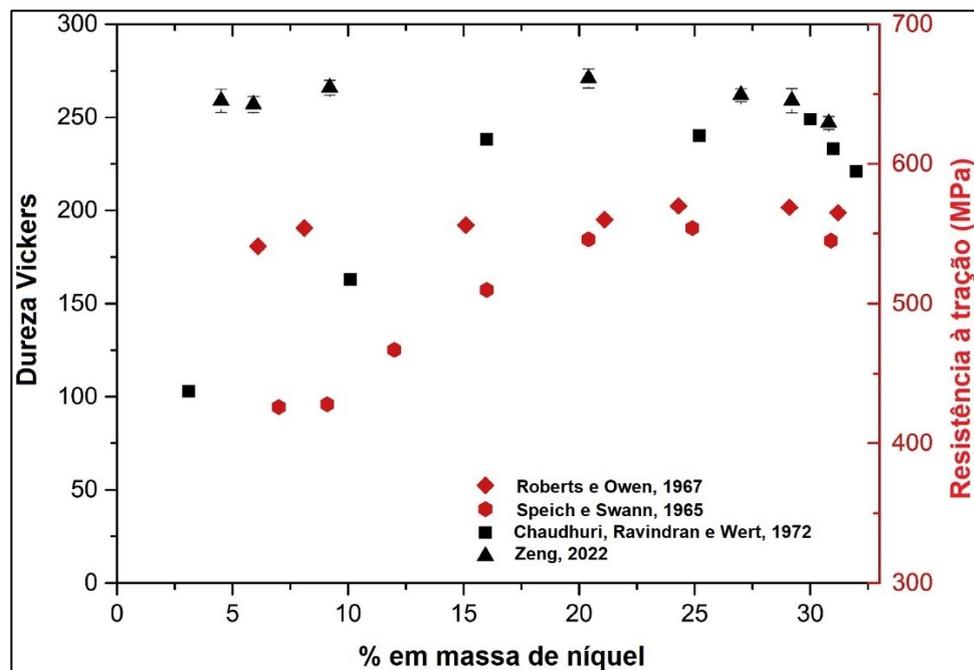
martensita é evidente nos dados apresentados na Figura 14, sendo notável o decréscimo na dureza após o teor de 29% de níquel ser atingido.

Figura 13: Compilado de valores para dureza em função do teor de carbono no aço.



Fonte: Adaptado de Stormvinter, Borgenstam e Hedström (2011).

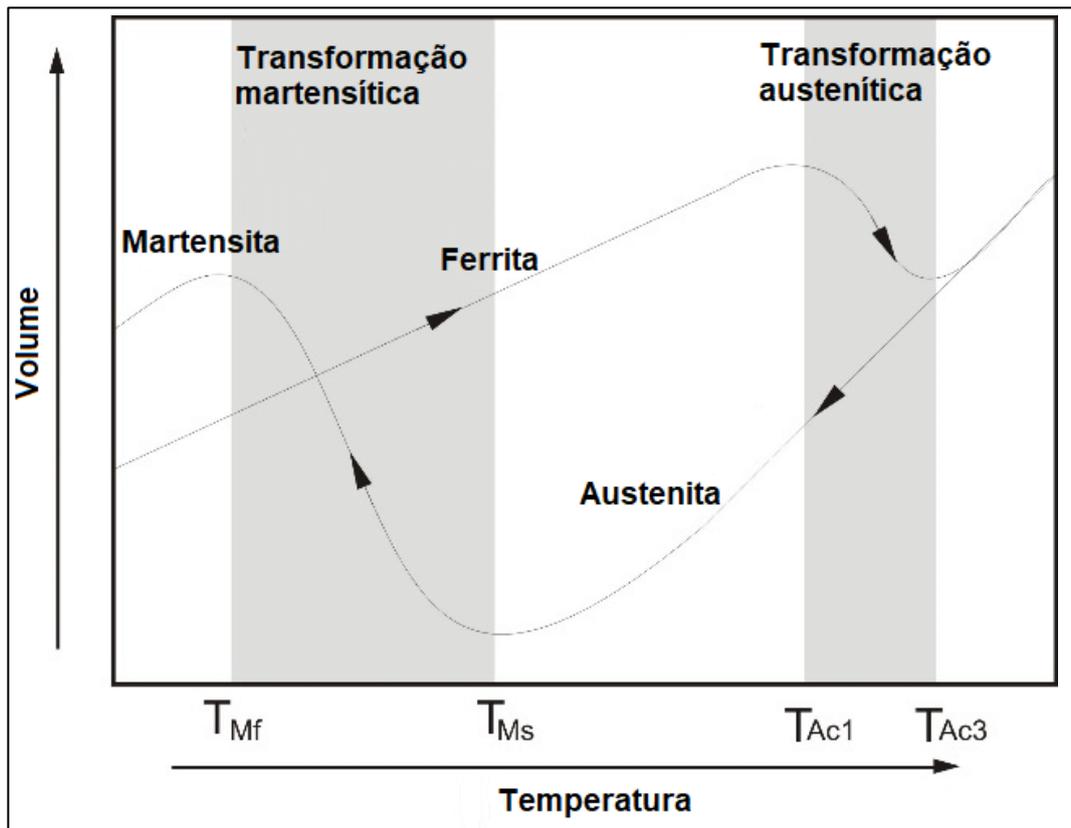
Figura 14: Compilado de valores para dureza em função do teor de níquel no aço.



Fonte: Adaptado de Zeng (2022)

Uma outra característica marcante nas transformações de fase que ocorrem nos aços são as variações dimensionais associadas às transições entre as diferentes fases. Esse aspecto permite a identificação das fases formadas durante o ensaio de dilatometria. A Figura 15 ilustra as variações volumétricas associadas a esse efeito.

Figura 15: Variação de volume com a mudança de fases dos aços.



Fonte: Adaptado de Smolik (2021)

Aços ligados com altos teores de níquel normalmente passam pelo processo de têmpera para assumirem a microestrutura martensítica. O trabalho de Kim, Syn e Morris (1983) usou têmpera em água para induzir a transformação martensítica em um aço de composição 5.86%Ni - 1.21%Mn - 0.69%Cr - 0.20%Mo - 0.2%S - 0.06%C, usado em aplicações criogênicas. O trabalho de Zhao *et al.* (2007), analisou o efeito da temperatura de aquecimento para têmpera de um aço comercial com 9% de níquel, também usado para aplicações criogênicas, obtendo microestrutura martensítica em amostras aquecidas a temperaturas entre 800 °C e 620°C, com posterior têmpera em água.

Alguns aços, no entanto, podem apresentar microestrutura martensítica mesmo com resfriamento lento, no interior do forno. Alguns desses aços, como o aço comercial FB2 (9%Cr - 1.5%Mo - 1%Co), usado por Zhang *et al.* (2021), apresentam microestrutura majoritariamente martensítica ou bainítica. Outros aços, como o aço comercial A517 usado por Lian *et al.* (2021), podem apresentar grãos martensíticos distribuídos por uma matriz ferrítica, microestrutura semelhante à encontrada nos aços inoxidáveis *duplex*.

2.5 CONCLUSÃO

A metalurgia do pó é uma forma indicada para se obter compósitos com reforços formados *in situ*, o que promove distribuições mais homogêneas e menores tamanhos dos reforços, sendo o método mais indicado para obter o material desenvolvido neste trabalho.

O compósito de matriz ferrosa proposto por Avila (2020) provou-se promissor em ser uma alternativa viável de material compósito fabricado com materiais cuja produção nacional pode oferecer uma diminuição de custos e aplicações na indústria. No entanto, conforme apontado pelo próprio autor, o material desenvolvido ainda carece de melhorias para poder ser usado como material de engenharia. Embora o controle da porosidade, principal dificuldade encontrada pelo autor, não seja o objetivo do presente trabalho,

A adição do níquel como elemento de liga em aços já foi extensivamente estudada, e os dados encontrados na literatura indicam que a adição do níquel ao compósito em estudo pode ser uma boa estratégia para incrementar o controle sobre a microestrutura da matriz. As principais características do níquel que permitem essas afirmações são a baixa tendência de formação de carbeto e ausência de compostos intermetálicos formados em conjunto com o nióbio. No entanto, pode ser que a simples adição de níquel não seja suficiente para gerar microestrutura martensítica por resfriamento lento, podendo ser necessária a realização de têmpera para obter essa microestrutura, de forma análoga ao tratamento térmico aplicado nos aços de alto teor de níquel.

A termodinâmica computacional é uma ferramenta interessante a ser empregada no estudo. A crescente evolução das bases de dados e softwares empregados indicam que os resultados obtidos por CALPHAD estão cada vez mais fidedignos aos resultados obtidos por métodos experimentais. O uso das informações obtidas por esse método permite ao pesquisador aumentar a assertividade dos experimentos a serem realizados, diminuindo custos e o tempo de desenvolvimento.

3 DESIGN TEÓRICO

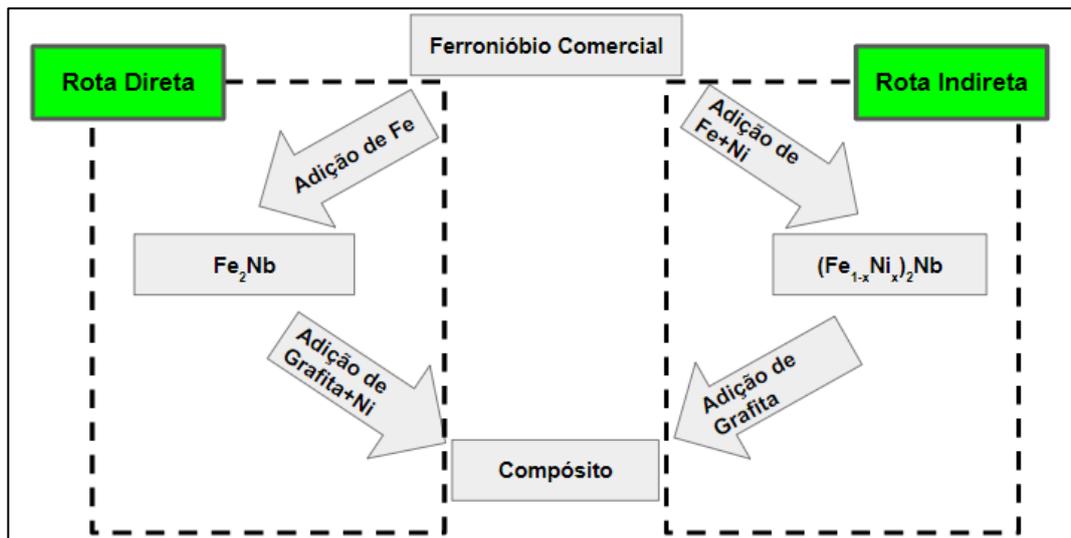
Nesse capítulo, serão apresentados os resultados dos estudos teóricos e computacionais realizados durante o desenvolvimento do compósito. A Seção 3.1 contém uma análise referente às possíveis rotas de manufatura para o material proposto, e os desafios associados à cada uma delas. Por sua vez, a Seção 3.2 apresenta os estudos referentes ao desenvolvimento da microestrutura do compósito, enquanto a Seção 3.3 apresenta a conclusão do design teórico.

3.1 ESTUDO DAS POSSÍVEIS ROTAS DE FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO

A partir do trabalho de Avila (2020), e da análise das matérias primas disponíveis, foram propostas duas possíveis rotas de fabricação para o compósito. A primeira rota, denominada Rota Direta, consiste na adição simultânea dos pós de níquel e de grafita ao pó de Fe_2Nb . A segunda opção, denominada Rota Indireta, parte da obtenção do pó de um composto intermetálico do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$, a partir do pó comercial de ferronióbio, e que é misturado com a grafita para posterior obtenção do compósito. A Figura 16 ilustra as diferenças entre as duas rotas de fabricação.

As duas rotas de fabricação propostas possuem uma sequência de operações semelhante, sendo a diferença entre elas a etapa em que o níquel é adicionado ao material. Ambas as rotas começam com a moagem do ferronióbio comercial, sendo esse então misturado com os pós de níquel e ferro (Rota Indireta) ou apenas pó de ferro (Rota Direta) e sinterizado. Após a obtenção dos intermetálicos Fe_2Nb ou $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$, esse material é novamente moído, sendo então misturado à grafita (Rota Indireta) ou ao pó de níquel e à grafita (Rota Direta), e, após a sinterização, chega-se ao material compósito de matriz ferro-níquel reforçada por carbeto de nióbio formados *in situ*.

Figura 16: Representação gráfica das rotas direta e indireta propostas para fabricação do compósito.



Fonte: Autor

A princípio, a vantagem da utilização da Rota Direta sobre a Indireta seria uma maior flexibilidade em relação a preparação de diferentes composições, uma vez que, a partir de apenas um composto intermetálico (o pó de Fe_2Nb), pode-se obter diferentes opções de matriz ao se alterar as quantidades de pós de níquel e grafita a serem adicionados ao Fe_2Nb . Por outro lado, na Rota Indireta, o teor de níquel permanece fixo para cada composição de composto intermetálico fabricado, sendo necessária a fabricação de um composto intermetálico do tipo $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb$ para cada teor de níquel a ser estudado, variando-se apenas o teor de carbono a ser adicionado ao composto intermetálico para produção do compósito.

Do ponto de vista industrial, não há muita diferença entre uma rota de fabricação e a outra, uma vez que o processamento do ferronióbio para fabricação do composto intermetálico Fe_2Nb ou dos intermetálicos do tipo $(Fe_{1-x}Ni_x)_2Nb$ passaria pelas mesmas etapas, diferenciando-se uma rota da outra apenas pela adição de níquel durante o processo de fusão.

3.1.1 Estudo da difusão do níquel pela matriz ferrosa

Não são encontrados na literatura dados a respeito da difusão do níquel em compostos intermetálicos, sendo a única alternativa possível a aproximação por uma matriz ferrosa. Essa informação é importante para avaliar a possibilidade de homogeneização do níquel pela Rota Direta. A Tabela 1 apresenta os coeficientes de difusão encontrados na literatura para os diferentes pares de elementos analisados.

Tabela 1: Coeficientes de difusão para diversos pares de materiais.

Fonte	Par de Difusão	Faixa de Temperaturas (K)	D0 1100 °C (m ² /s)	D0 1200 °C (m ² /s)
Samsonov (1968)	C em Fe	1173 - 1323	6,86E-11	-
		Não definido	5,87E-11	1,19E-10
		Não definido	5,56E-11	1,23E-10
		1273 - 1473	4,03E-11	8,81E-11
Hancock e Leak (1967)	Ni em Fe 0,1%Ni	1223 - 1523	9,91E-16	5,57E-15
	Ni em Fe 0,55%Ni	1224 - 1523	9,91E-16	5,57E-15
	Ni em Fe 29%Ni	1225 - 1523	1,13E-15	6,06E-15
	Ni em Fe 9,21%Ni	1226 - 1523	1,32E-15	6,91E-15
	Ni em Fe 19,3%Ni	1227 - 1523	1,57E-15	7,98E-15
Askill (1970)	Ni em Fe	1425 - 1673	-	2,09E-15
	Fe em Ni puro	1223 - 1423	6,34E-15	-
	C em Ni puro	873 - 1673	4,62E-11	1,08E-10
Kurokawa, Ruzzante, Hey e Dymont (1983)	Nb em Fe	1221-1474	6,70E-15	3,22E-14
Karunaratne e Reed (2005)	Nb em Ni	1173-1573	1,45E-14	6,70E-14
Patil e Kale (1996)	Nb em Ni	1200-1500	1,60E-14	7,10E-14

Fonte: Autor.

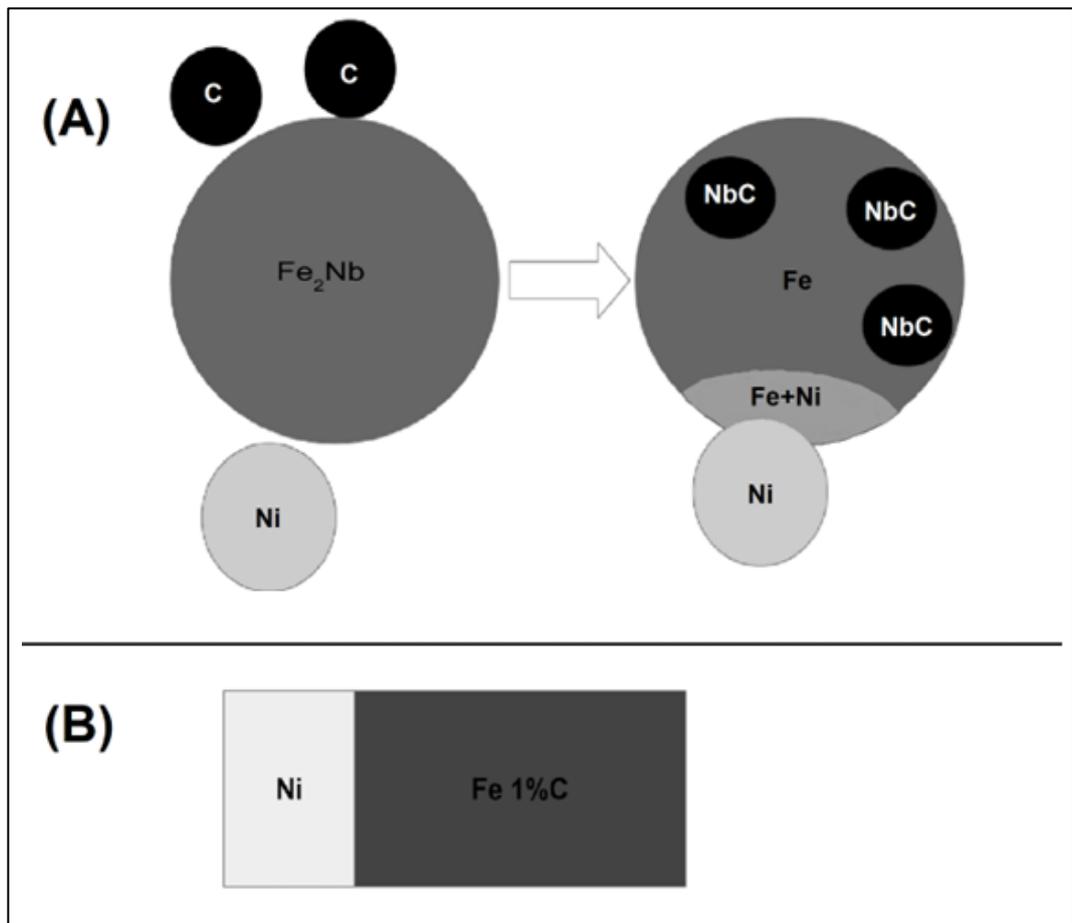
Os coeficientes de difusão para o níquel no ferro e vice-versa são relativamente próximos aos coeficientes de difusão do nióbio no ferro e no níquel. Todos esses coeficientes são muito inferiores aos encontrados para a difusão do carbono no níquel ou ferro. Esses valores indicam que podem ser encontradas dificuldades para homogeneização do níquel durante a sinterização na Rota Direta.

Uma consequência direta da não-homogeneização do níquel pela matriz é a heterogeneidade das propriedades do material. Além da existência de diferentes teores de níquel pela matriz, as “ilhas” de níquel não dissolvido podem se tornar regiões sem a presença dos reforços de carbetos, afetando negativamente as propriedades mecânicas do material.

Quando se fala da Rota Direta, a dificuldade da homogeneização do níquel pode ser ainda mais relevante, pois uma vez que o carbono possui alta mobilidade, e os carbetos de nióbio possuem uma energia livre de formação baixa (AVILA, 2020), é intuitivo pensar que os carbetos se formarão com mais rapidez do que a difusão do níquel promoverá sua homogeneização, de forma que o níquel irá se difundir com maior intensidade pela matriz ferrosa restante após a formação dos carbetos. A Figura 17 (A) ilustra o modelo proposto para formação dos carbetos e difusão do níquel.

Para avaliar como seria a homogeneização do níquel pela matriz, foi feito um estudo de difusão, por meio do módulo DICTRA®, que consiste na simulação da dissolução de uma partícula de níquel em matriz ferrosa. Para esse estudo, foi considerada a dissolução de uma partícula de níquel com diâmetro de 21,27 μm , correspondente ao d_{90} do pó de níquel para moldagem por injeção fabricado pela Sandvik®, em um material com 15% de níquel e 1% de carbono em massa, com o ferro em balanço. Para a simulação, a geometria do problema foi simplificada para uma situação de difusão linear, o modelo usado pode ser observado na Figura 17 (B).

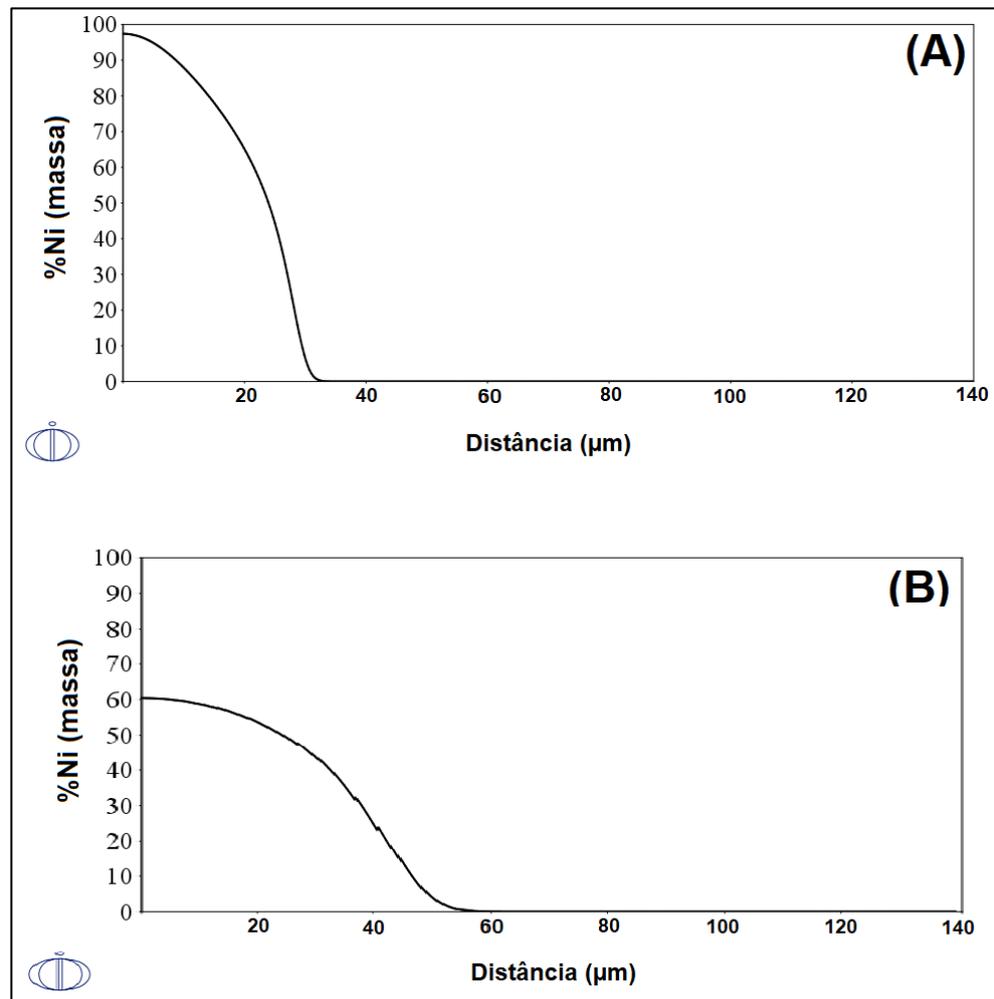
Figura 17: Modelo proposto para formação dos carbetos (A) e modelo usado para difusão do níquel pela matriz do compósito (B).



Fonte: Autor.

A primeira simulação realizada foi com a temperatura de 1150 °C por um período de uma hora. O resultado, indicado na Figura 18 (A), indica que não haverá homogeneização de níquel sob essas condições. Essa temperatura foi escolhida de acordo com o trabalho de Avila (2020), que apontou ser uma temperatura suficientemente alta para formação dos carbetos, mas não para seu coalescimento. A simulação foi refeita extrapolando para um intervalo de tempo maior, de 10h, o qual ainda não foi suficiente homogeneização do níquel, conforme Figura 18 (B).

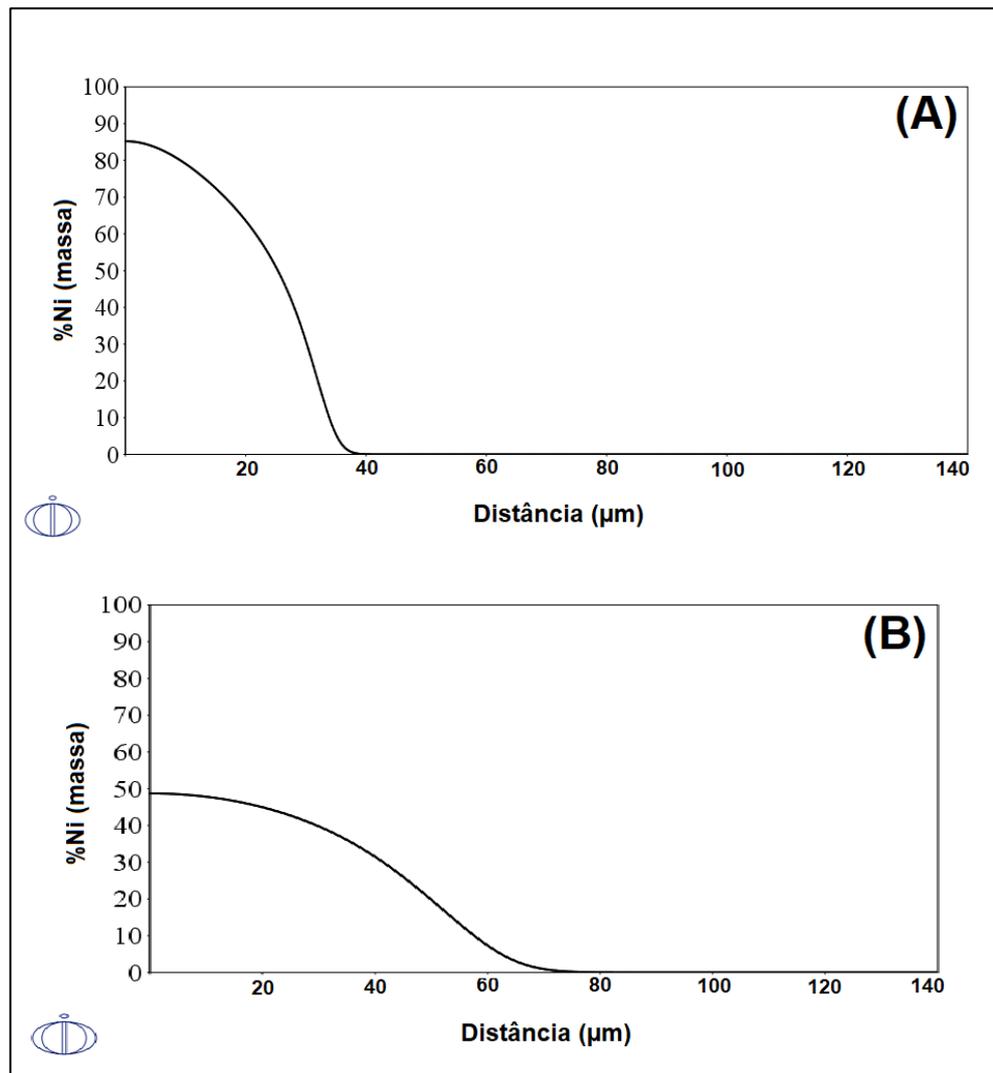
Figura 18: Resultado para simulação de difusão do níquel após 1h (A) e após 10h (B) à temperatura de 1150 °C.



Fonte: Autor.

Mesmo aumentado a temperatura para 1200 °C, pelos mesmos períodos de uma hora, apresentado na Figura 19 (A), ou dez horas, apresentado na Figura 19 (B), os resultados das simulações não apontaram que houve a homogeneização do níquel pela matriz.

Figura 19: Resultado para simulação de difusão do níquel após 1h (A) e após 10h (B) à temperatura de 1200 °C.



Fonte: autor.

Esses resultados indicam que não ocorrerá homogeneização do níquel em tempos e temperaturas factíveis para a fabricação do compósito, o que indica que a Rota Direta não é viável para obtenção de um compósito que apresente homogeneidade tanto na matriz quanto em relação à distribuição dos carbetos.

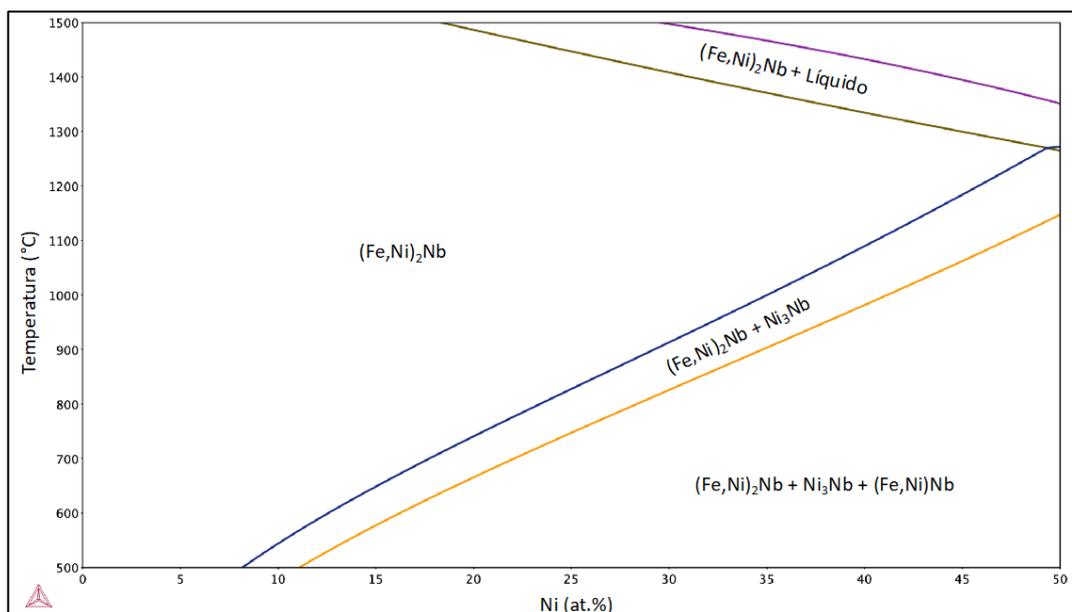
3.2 ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO

Uma das vantagens de se utilizar da termodinâmica computacional é a possibilidade de se prever a formação das fases do material, de acordo com a composição e a temperatura desejadas.

Nesse sentido, foram feitas simulações para se definir os intervalos de composição em que os elementos utilizados irão formar os materiais desejados. O primeiro passo nesse sentido é a análise do diagrama de fases para o material.

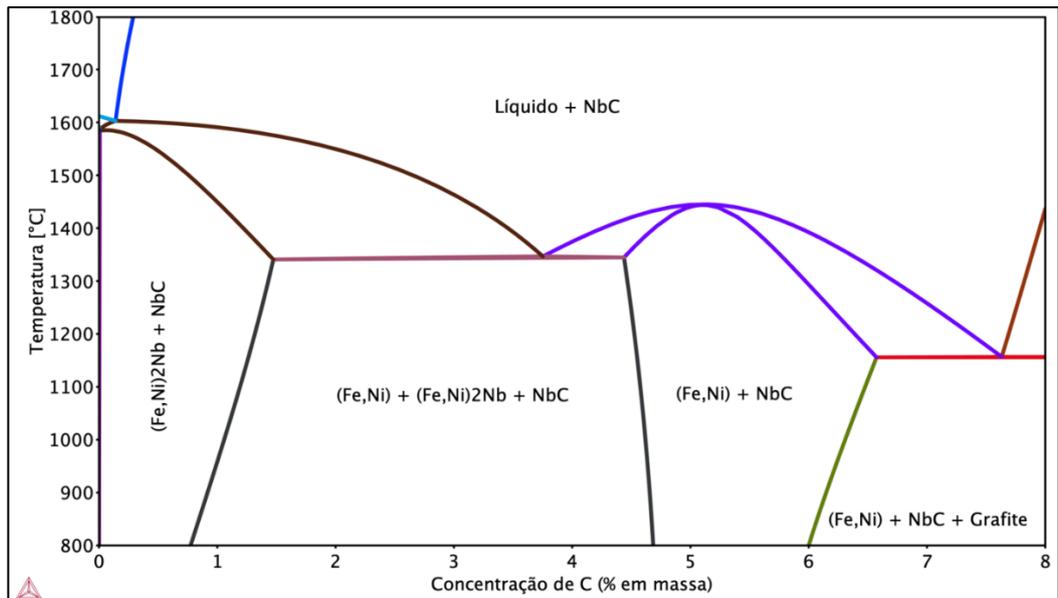
O primeiro diagrama de fases elaborado foi o diagrama $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$, indicado na Figura 20. A análise desse diagrama indica que o composto intermetálico dissolve até aproximadamente 40% (atômico) de Ni a 1300 °C.

Figura 20: Diagrama de fases do composto $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$.



Fonte: autor.

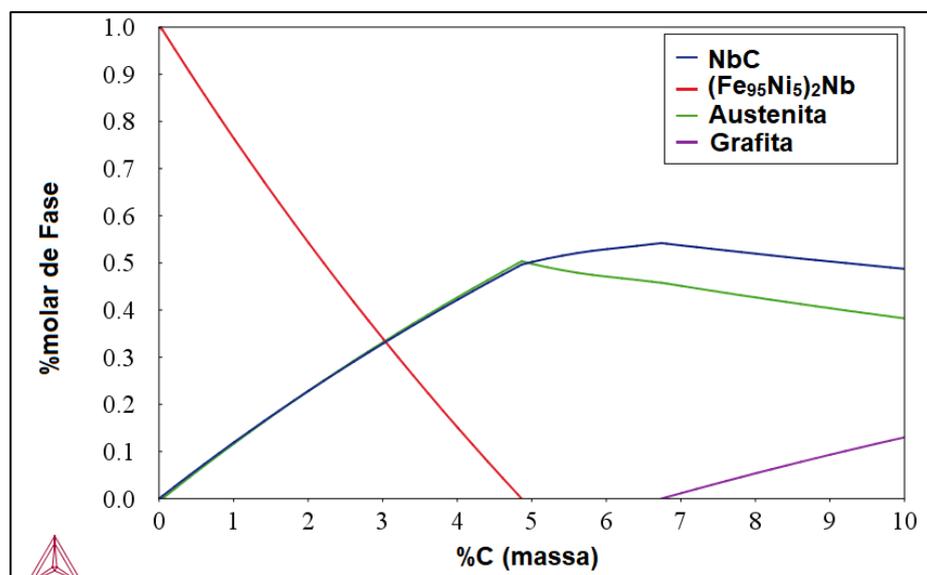
O próximo diagrama a ser analisado é o diagrama pseudobinário $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}-\text{C}$. Esse diagrama, apresentado na Figura 21, permite a determinação do intervalo de composições em que haverá a completa transformação do composto intermetálico em uma matriz ferrosa reforçada por carbetos, sem outras fases, nem grafita residual. De acordo com os resultados da Figura 20, esse intervalo vai de aproximadamente 4,5% C até 6% C.

Figura 21: Diagrama pseudobinário $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb} - \text{C}$ 

Fonte: autor.

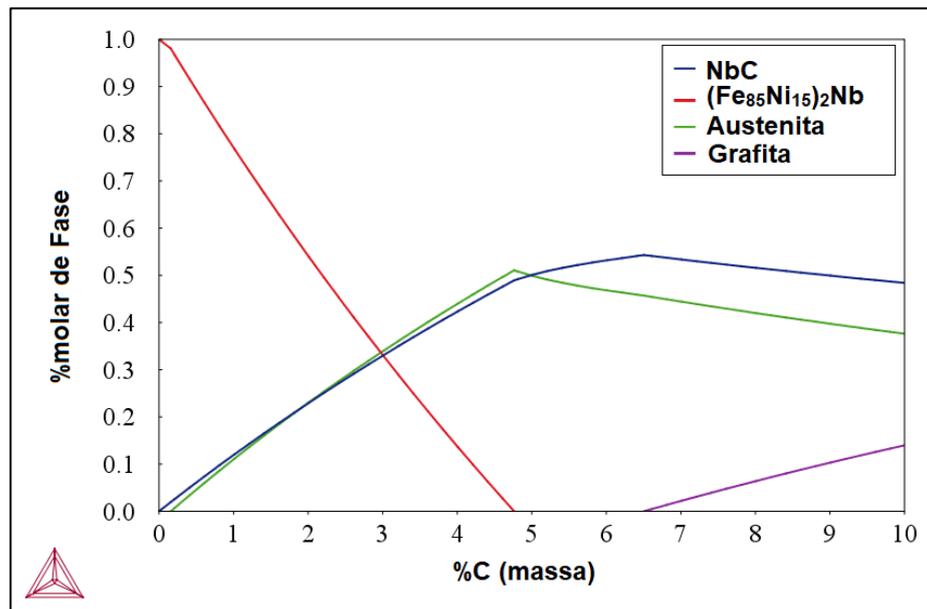
Analisando de forma mais pontual, é possível avaliar para cada teor de níquel como se dará a evolução das fases formadas de acordo com o teor de carbono utilizado. Para o compósito com 5% de níquel, são observadas as fases presentes na Figura 22. Com o aumento do teor de níquel, o teor de carbono necessário para formação de grafita residual diminui ligeiramente, conforme Figura 23.

Figura 22: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 5% de Ni, a 1000 °C.



Fonte: autor.

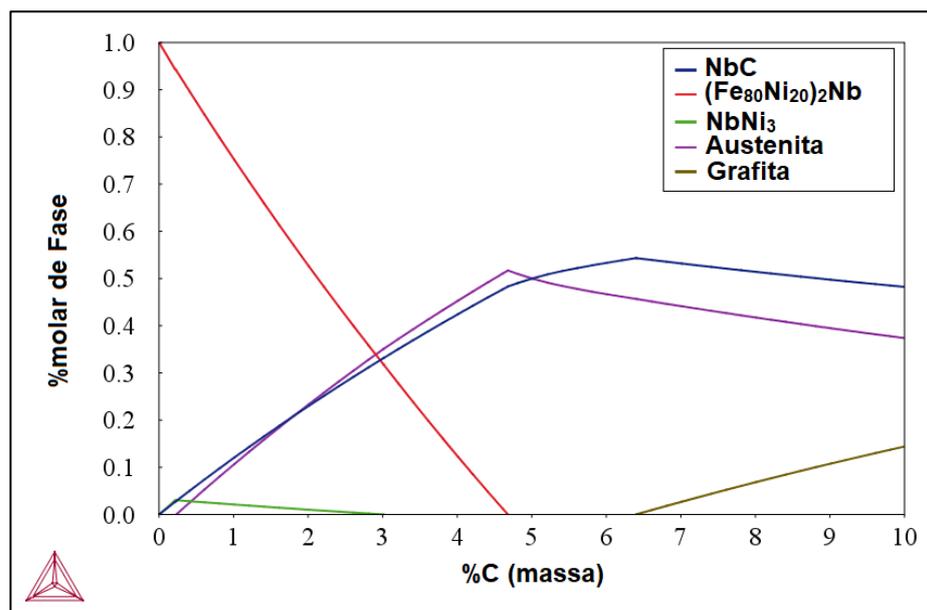
Figura 23: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 15% de Ni, a 1000 °C.



Fonte: autor.

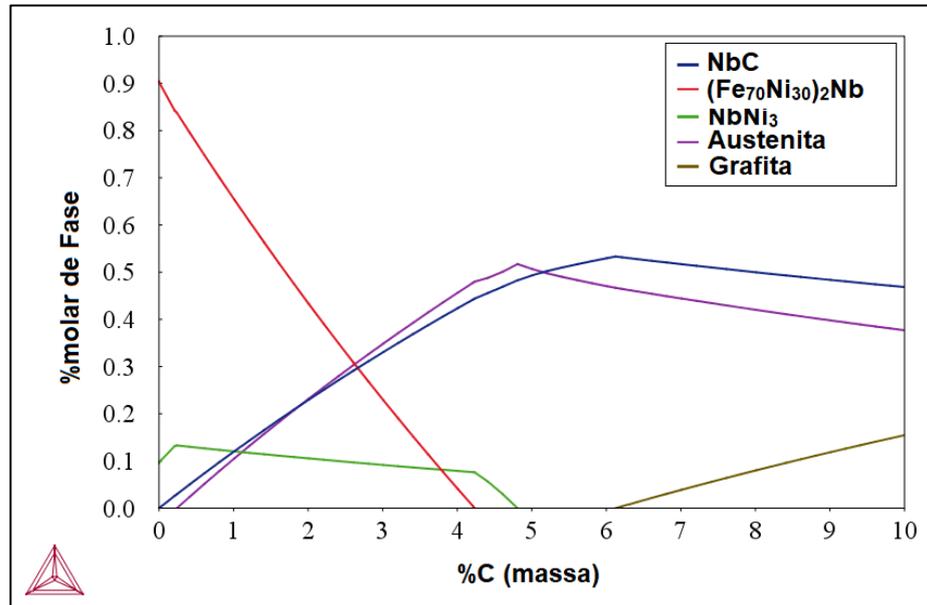
Para o teor de 20% de níquel, começa a se formar a fase NbNi₃, conforme a Figura 24, sendo esse efeito intensificado quando se adota 30% de níquel, conforme demonstrado no diagrama da Figura 25.

Figura 24: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 20% de Ni, a 1000 °C.



Fonte: autor.

Figura 25: Evolução das fases de acordo com o teor de carbono para o compósito com 30% de Ni, a 1000 °C.



Fonte: autor

O intermetálico NbNi_3 não é uma fase de interesse no atual estudo, mas é interessante avaliar experimentalmente as faixas de composição em que ele aparece nas simulações. A presença dessa fase nas amostras é um bom indicativo de conformidade com o estudo feito no Thermo-Calc®.

3.3 CONCLUSÃO

O estudo teórico do compósito proposto, realizado pelas simulações no Thermo-Calc®, demonstrou que a Rota Direta de fabricação possui baixas chances de sucesso para a obtenção de uma matriz homogênea, dificuldade relacionada à dificuldade de difusão do níquel. No entanto, é válida a realização de uma tentativa de produzir amostras por esse meio, a fim de se validar os resultados computacionais.

Em relação à simulação para a evolução da microestrutura do compósito, os resultados indicaram que o níquel é solúvel no Fe_2Nb em teores de até cerca de 30% a temperatura de 1300 °C, sendo esse o teor máximo adotado para esse trabalho. Em relação ao teor de carbono, foi identificado que o intervalo de 4,5% até 6,5% permite uma correta comparação dos resultados, cobrindo desde o teor em que não haverá carbono suficiente para completa conversão do intermetálico, até o teor em que haverá grafita residual.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para a fabricação do compósito proposto. A Seção 4.1 detalha os métodos usados para fabricação dos pós dos compostos intermetálicos. Na Seção 4.2 encontram-se as informações sobre a fabricação do compósito pela Rota Direta, e na Seção 4.3 sobre o compósito fabricado pela Rota Indireta. Por fim, a Seção 4.4 apresenta os equipamentos e parâmetros utilizados no estudo.

4.1 FABRICAÇÃO DOS PÓS DE Fe_2Nb E $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$

A matéria-prima disponível para fabricação do compósito é o ferronióbio fabricado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o mesmo material usado por Avila (2020). Em nova análise do material por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram constatados teores mássicos de 73% de nióbio e 24% de ferro. Apesar de não ser o método mais indicado para avaliar a composição de um material, a semelhança com os resultados obtidos nesse estudo com os 69% de nióbio obtidos por Avila (2020) indicam uma boa aproximação.

A partir do ferronióbio, deseja-se obter dois pós de intermetálicos diferentes: o Fe_2Nb para ser usado na Rota Direta e o $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$ para a Rota Indireta. Para chegar nas composições desejadas, é necessário adicionar ferro e níquel ao ferronióbio comercial, até se atingir as proporções adequadas. Para ambos os intermetálicos, o processo de produção é semelhante, e se dá através da mistura dos pós, compactação, sinterização e depois moagem. A Tabela 2 apresenta as composições usadas para a mistura dos pós.

Tabela 2: Proporções mássicas utilizadas para mistura dos pós.

Composição	Ferronióbio	Fe	Ni
Fe_2Nb	63%	37%	0%
$(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2\text{Nb}$	63%	34%	3%
$(\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Nb}$	63%	32%	5%
$(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_2\text{Nb}$	63%	29%	8%
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{Nb}$	63%	26%	11%
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_2\text{Nb}$	63%	21%	16%

Fonte: autor

Ao pó de ferronióbio, foi adicionado pó de ferro carbonila de alta pureza produzido pela Sintez®, com $d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$, e, nas composições com níquel, pó de níquel para moldagem por injeção, com $d_{50} = 18,32 \mu\text{m}$, mesmo pó usado como referência nas simulações de difusão. O pó de níquel utilizado foi aquele com menor tamanho de partícula disponível no laboratório, não havendo pó mais fino ou equipamento que possibilitasse a redução do tamanho de partícula do pó disponível.

Após a mistura dos pós, em misturador 3D modelo Alphie-3 por 40 minutos, foi feita a compactação uniaxial em prensa hidráulica manual, com pressão de 400 MPa, formando peças com 25 mm de diâmetro e 15 mm de altura. Essas peças compactadas foram então sinterizadas em reator a plasma com os parâmetros descritos na Tabela 3:

Tabela 3: Parâmetros de sinterização em reator a plasma.

Parâmetro	Valor
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Temperatura de patamar	1300 °C
Tempo de patamar	1h
Atmosfera	95% Ar - 5% H
Pressão	1 Torr
Tensão	500 V
t_{on}	50 μs
Frequência	40 kHz
Fluxo de gás	200 sccm

Fonte: autor

A temperatura de processamento foi determinada de acordo com a disponibilidade dos equipamentos do Labmat, não sendo possível atingir temperaturas mais altas ou fundir os materiais. Dessa forma, a homogeneização foi feita em estado sólido.

As peças sinterizadas foram então quebradas com auxílio de uma morsa e um martelo, até pedaços com tamanho de cerca de 2 mm. Para as amostras de composições $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$, esses pequenos fragmentos foram moídos em um moinho de alta energia Spex® modelo 8000M por 30 minutos, moagem realizada à seco e com a proporção entre as esferas de aço (50% com diâmetro de 10 mm e 50% com diâmetro de 4 mm) e o pó de 6:1. Para as amostras de Fe_2Nb , a moagem

foi feita em um moinho atritor atritor NETZSCH, por 12h, com esferas de zircônia (diâmetro de 1 mm) na proporção de 1:1 em etanol.

4.2 FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA DIRETA

Finalizada a etapa de obtenção do pó intermetálico Fe_2Nb , segue-se para a etapa de fabricação do material compósito. Nessa etapa, o pó de Fe_2Nb foi misturado com pó de grafite e pó de níquel em misturador 3D modelo Alphie-3 por 40 minutos. O pó de grafite escolhido foi o Micrograf 99501 UJ ($d_{50} = 0,83 \mu\text{m}$, 99,95% de pureza), da Nacional de Grafite, enquanto o pó de níquel foi o mesmo usado para as composições $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$. As composições escolhidas para os testes com a Rota Direta podem ser observadas na Tabela 4. As colunas que apresentam os teores de níquel e carbono totais se referem aos teores desses elementos quando considerado todo o compósito, enquanto as demais colunas apresentam o teor desses elementos quando considerados apenas os componentes da matriz do compósito.

Tabela 4: Composições do compósito fabricado pela Rota Direta.

%Ni total	%C total	%C na matriz	%Ni matriz
1,25	6,4	1,562	2,442
2,5	6	1,071	4,8
10	5	0,254	17,777
15	4,5	0,067	25,419

Fonte: autor

Os pós com as quatro composições mencionadas, após a mistura nas mesmas condições citadas anteriormente, foram compactados em prensa uniaxial com pressão de 400 MPa, utilizando uma matriz com 10 mm de diâmetro e para formar amostras com cerca de 2 mm de altura. As amostras foram então sinterizadas em forno tubular, com atmosfera levemente redutora (95% Ar, 5% H), por uma hora a 1200 °C.

4.3 FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA INDIRETA

Para obtenção dos compósitos pela Rota Indireta, os pós de composição $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$ foram misturados ao mesmo pó de grafite usado anteriormente. As composições utilizadas encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Composições dos compósitos fabricados pela Rota Indireta.

%Ni total	%C total	%C na matriz	%Ni matriz	%Ni total	%C total	%C na matriz	%Ni matriz
5	4,5	0,00	5,60	15	6	0,43	17,60
5	5	0,01	5,68	15	6,5	1,02	17,94
5	5,5	0,07	5,80	20	4,5	0,00	21,36
5	6	0,49	5,89	20	5	0,01	22,31
5	6,5	1,12	5,98	20	5,5	0,05	22,98
10	4,5	0,00	11,10	20	6	0,40	23,43
10	5	0,01	11,30	20	6,5	0,97	23,91
10	5,5	0,06	11,56	30	4,5	0,00	31,17
10	6	0,46	11,75	30	5	0,01	32,96
10	6,5	1,07	11,96	30	5,5	0,04	34,23
15	4,5	0,00	16,39	30	6	0,35	35,01
15	5	0,01	16,84	30	6,5	0,73	35,71
15	5,5	0,05	17,29				

Fonte: autor.

Após a mistura dos pós, as amostras foram compactadas a 400 MPa, usando a mesma matriz de 10 mm de diâmetro, cada uma com cerca de 2 mm de altura.

A sinterização das amostras fabricadas pela Rota Indireta foi realizada em uma temperatura mais baixa, de 1150 °C, pelo mesmo tempo de patamar que aquelas fabricadas pela Rota Direta (1 hora). A sinterização foi realizada em forno tubular, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera 95% Ar e 5% H, com fluxo de gás de 0,4 l/min. Essa menor temperatura em relação às amostras fabricadas pela rota direta foi escolhida porque nesse caso não há a necessidade de se facilitar o processo de difusão do níquel pela matriz, sendo indicada a utilização de temperaturas menores para evitar o possível crescimento excessivo dos carbeto.

4.4 ANÁLISES

Nas subseções seguintes, serão detalhados os equipamentos e técnicas utilizados para caracterização e análise dos materiais desenvolvidos nessa dissertação.

4.4.1 Análise das fases por difratometria de raios-X

As análises de fases por difração de raios-X foram realizadas utilizando o equipamento Rigaku MiniFlex600 com radiação Cu K α , calibrado com padrão de silício policristalino em pó. Todas as aquisições foram realizadas com intervalo angular (2θ) de 20° a 100°, com *step size* de 0,05° e velocidade de varredura de 10°/min. O *software* utilizado para análise dos dados foi o *Material Analysis Using Diffraction* (MAUD), que se baseia no método de refinamento de Rietveld. O modelo usado pelo *software* é descrito no artigo de Lutterotti *et al.* (2004).

Os padrões cristalográficos foram retirados da base de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), e as referências para cada um podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6: Referências para os padrões cristalográficos utilizados.

	Código ICSD	Referência
Fe ₂ Nb	197487	Kraan e Buschow (1986)
Ferro alfa (ferrita)	53451	Braun e Kohlhaas (1965)
Ferro gama (austenita)	185720	Nishihara <i>et al.</i> (2012)
NbC	94449	Will e Platzbecker (2001)
Níquel	260169	Rouquette <i>et al.</i> (2008)

Fonte: Autor

4.4.2 Análise da microestrutura e composição química

A microestrutura da amostra foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega3 com microsonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

modelo OXFORD acoplada, o que permitiu avaliar a composição química das amostras.

4.4.3 Granulometria

Para avaliar a distribuição do tamanho de partícula dos pós utilizados foi empregado um analisador de tamanho de partículas a laser Cilas 1190, com capacidade de medir partículas entre 0,04 e 2000 μm .

4.4.4 Densidade

Para avaliar a densidade geométrica das amostras foram usados um micrômetro e uma balança de precisão. O micrômetro usado foi um Mitutoyo IP65 com resolução de 0,001 mm, enquanto a balança foi uma Mettler Toledo XS205 DualRange, com resolução de 0,0001 g

4.4.5 Sinterização em dilatômetro e ensaio de dilatométrica

Os ensaios de sinterização em dilatômetro e dilatométrica foram realizados em um equipamento do tipo DIL 402 C, da Netzsch, em atmosfera de mistura de 95% argônio e 5% hidrogênio, com fluxo de gás de 0,1 l/min. Por uma limitação do equipamento disponível no laboratório não foi possível a utilização de temperaturas superiores a 1000 °C, que restringiu os resultados obtidos à essa faixa de trabalho.

4.4.6 Dureza

Para aferição da dureza, foi utilizado o equipamento M4C 250 G3 da marca EMCO-TEST pelo método Vickers e carga de 10 kgf.

No caso da microdureza, foi utilizado um microdurômetro LM 100AT da marca LECO, pelo método Vickers e carga de 200 gf.

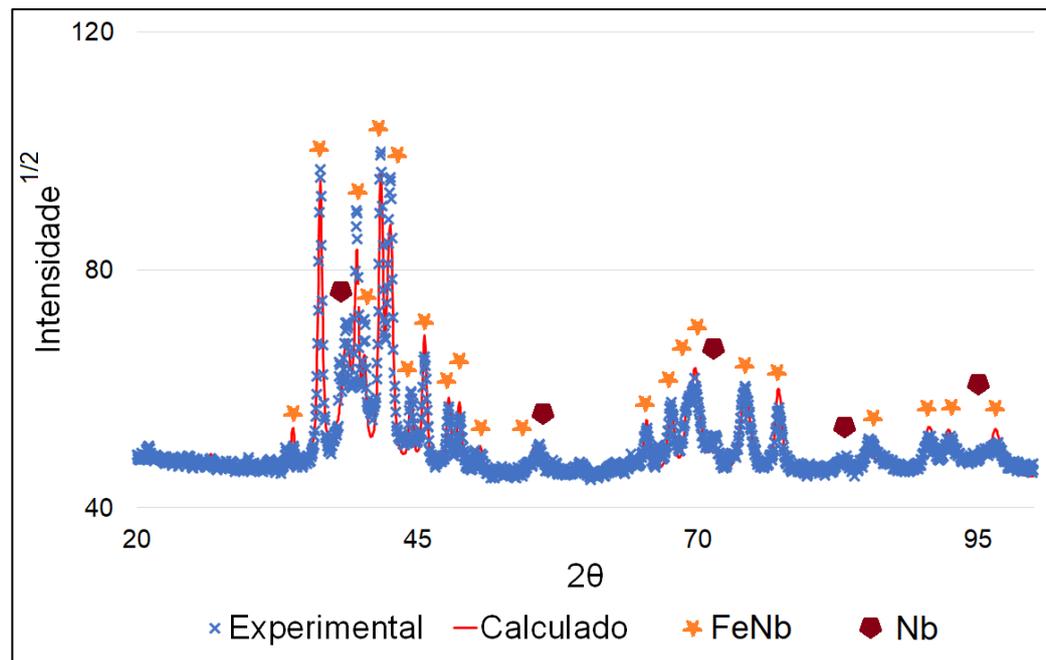
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados para a produção dos pós dos compostos intermetálicos com e sem níquel (Seção 5.1) e para a produção dos compósitos pela Rota Direta (Seção 5.2) e Rota Indireta (Seção 5.3).

5.1 FABRICAÇÃO DOS PÓS DE Fe_2Nb E $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$

Os pós de intermetálicos foram produzidos a partir do pó de ferronióbio, sendo este último processado de maneira semelhante àquela adotada por Avila (2020). O difratograma de raios X da matéria prima, contendo tanto as fases FeNb como Nb , é apresentado na Figura 26. Os picos não destacados pertencem à óxidos não identificados.

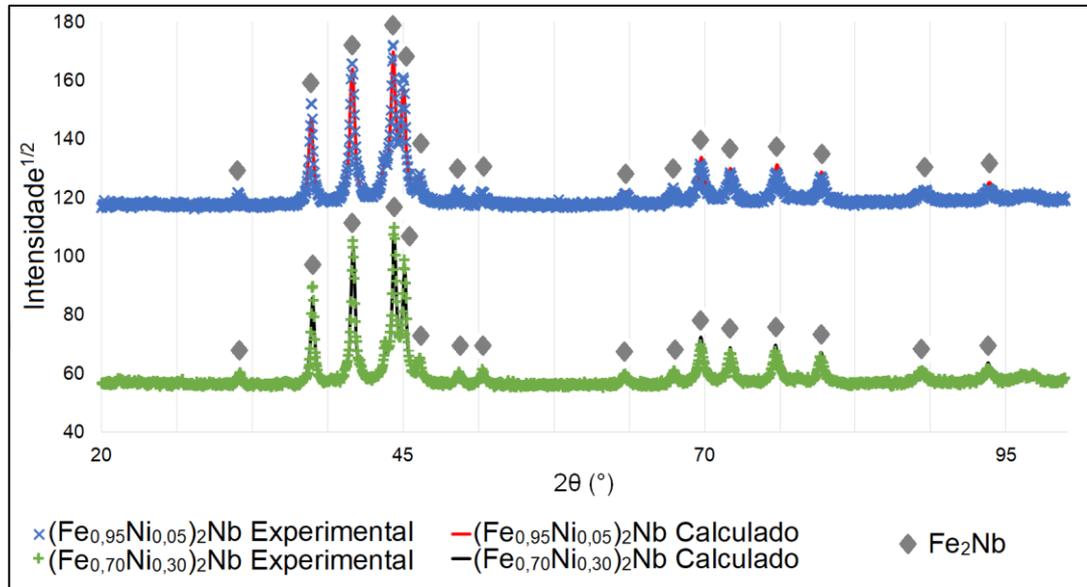
Figura 26: Difratograma de raios X do ferronióbio fornecido pela CBMM.



Após a sinterização e moagem dos pós, detalhada na Seção 4.1, foi feita a análise do ensaio de difração de raios X de cada um dos pós utilizados neste estudo. Os difratogramas de raios X indicaram a transformação completa das misturas em Fe_2Nb e $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$. A figura 27 apresenta o resultado da difração de

raios-x para as composições $(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe}_{0,70}\text{Ni}_{0,30})_2\text{Nb}$, os demais difratogramas podem ser encontrados no Apêndice A.

Figura 27: Difratograma de raios X dos pós $(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe}_{0,70}\text{Ni}_{0,30})_2\text{Nb}$.

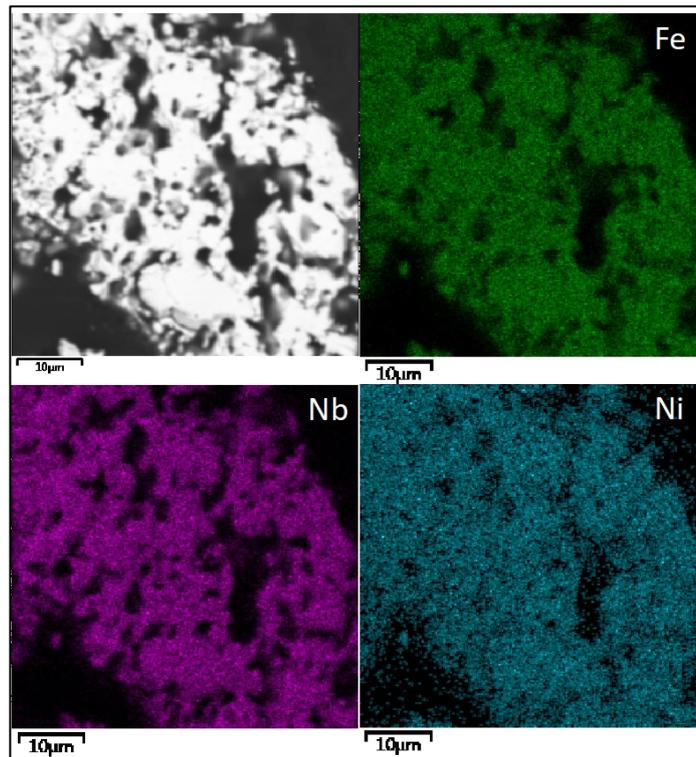


Fonte: Autor

O difratograma de raios X demonstra que o níquel substitui os átomos do ferro na estrutura do intermetálico Fe_2Nb , devido à ausência dos picos característicos do níquel, o que corrobora os resultados obtidos nas simulações realizadas na Seção 3.2.

Em adição à análise por difração de raios-X, foram feitas medidas por EDS das amostras após a sinterização em reator a plasma. O mapa de composições da amostra $(\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10})_2\text{Nb}$, apresentado na Figura 28, demonstra que os elementos Fe, Nb e Ni estão dispersos de forma homogênea pelo intermetálico. A ausência de locais com maiores concentrações de um ou outro elemento indica que há uma distribuição homogênea dos componentes pela amostra.

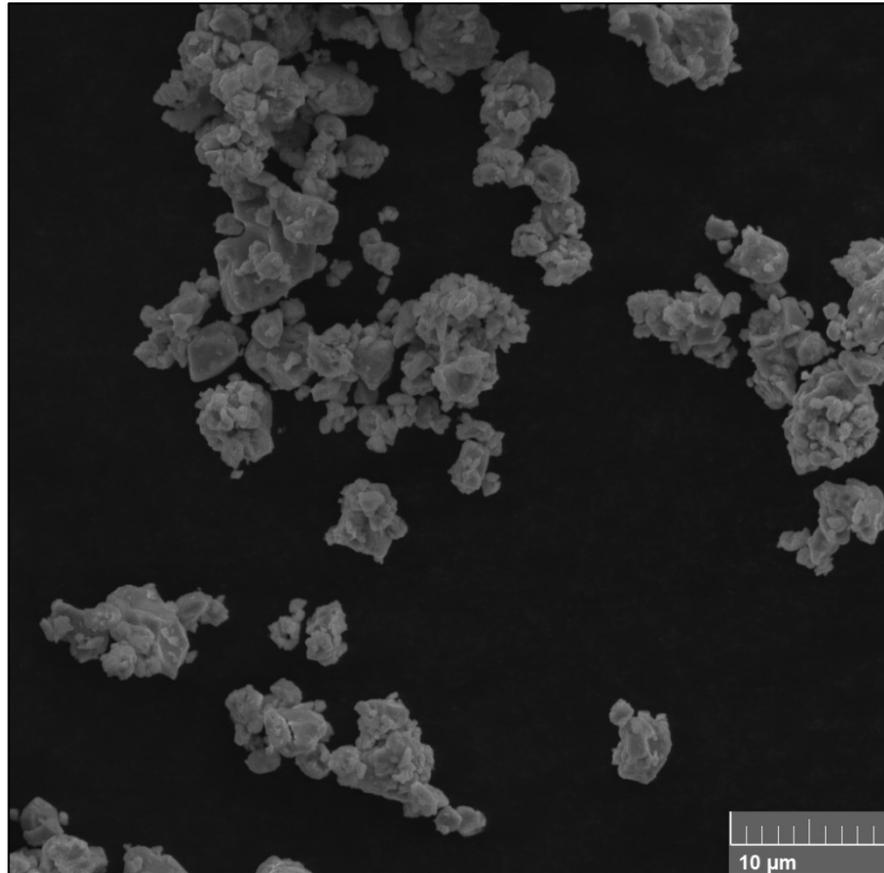
Figura 28: Análise por EDS da amostra de composto intermetálico de composição $(\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10})_2\text{Nb}$.



Fonte: Autor

Após a moagem no moinho *Spex*, as partículas apresentam formato irregular, conforme Figura 29. Quanto ao tamanho das partículas, a Tabela 7 apresenta o tamanho do d_{50} para cada uma das composições fabricadas. O pó de Fe_2Nb apresenta tamanho menor pois foi moído em moinho atritor, e não no *Spex*, o que foi feito devido ao volume de material dos compostos com níquel não ser suficiente para uso no moinho atritor do Labmat.

Figura 29: Formato das partículas do pó $(\text{Fe}_{0,80}\text{Ni}_{0,2})_2\text{Nb}$ após moagem em moinho Spex.



Fonte: autor.

Tabela 7: Tamanho de partícula dos pós de compostos intermetálicos após moagem.

Composição	d₅₀ (μm)	d₉₀ (μm)
Fe ₂ Nb	3,25	5,43
(Fe ₉₅ Ni ₅) ₂ Nb	16,30	22,08
(Fe ₉₀ Ni ₁₀) ₂ Nb	16,36	22,24
(Fe ₈₅ Ni ₁₅) ₂ Nb	16,24	21,97
(Fe ₈₀ Ni ₂₀) ₂ Nb	16,15	22,00
(Fe ₇₀ Ni ₃₀) ₂ Nb	16,12	21,93

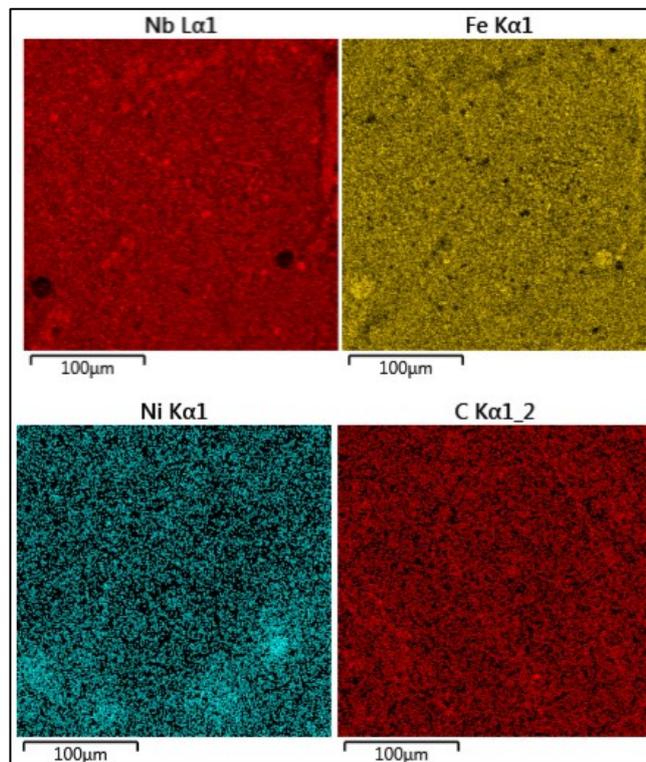
Fonte: autor.

5.2 FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA DIRETA

Conforme adiantado pelas simulações realizadas no Thermo-Calc®, as amostras fabricadas pela Rota Direta apresentam uma distribuição heterogênea de níquel, devido às dificuldades relacionadas com a difusão desse elemento no ferro.

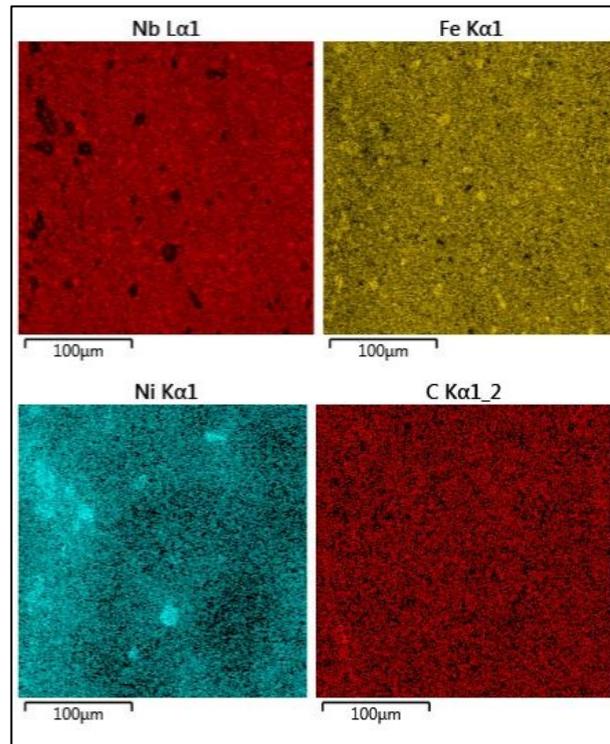
A análise das amostras por EDS confirmou a presença de ilhas de níquel não dissolvidas pela matriz. As Figuras 30 a 33 ilustram o mapa de composição por EDS dessas amostras.

Figura 30: Mapa de composição por EDS da amostra com 1,5% Ni e 6,5% C (em massa).



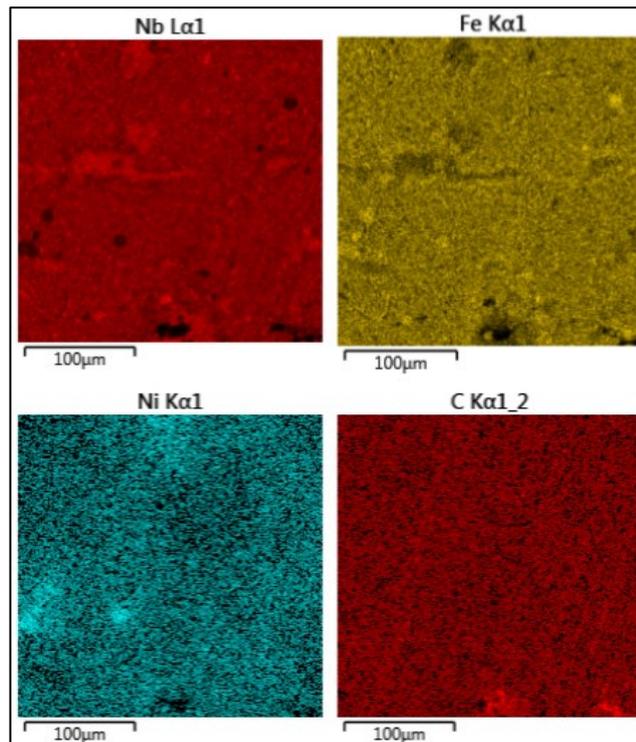
Fonte: Autor

Figura 31: Mapa de composição por EDS da amostra com 2,5% Ni e 6,4% C (em massa).



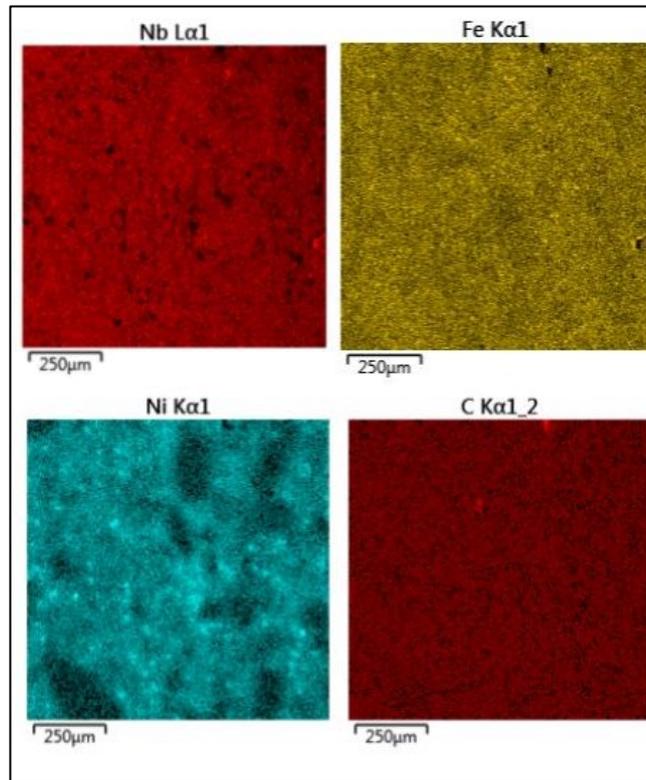
Fonte: Autor.

Figura 32: Mapa de composição da amostra com 10% Ni e 5% C (em massa).



Fonte: Autor.

Figura 33: Mapa de composição da amostra com 15% Ni e 4,5% C (em massa).



Fonte: Autor.

No presente estudo, cujo objetivo é obter uma matriz com composição homogênea, as ilhas de níquel encontradas são indesejadas para o desenvolvimento proposto. Por isso, após esses resultados iniciais, realizados com o objetivo de se confirmar os resultados das simulações numéricas, a Rota Direta foi abandonada em detrimento da Rota Indireta.

5.3 FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO PELA ROTA INDIRETA

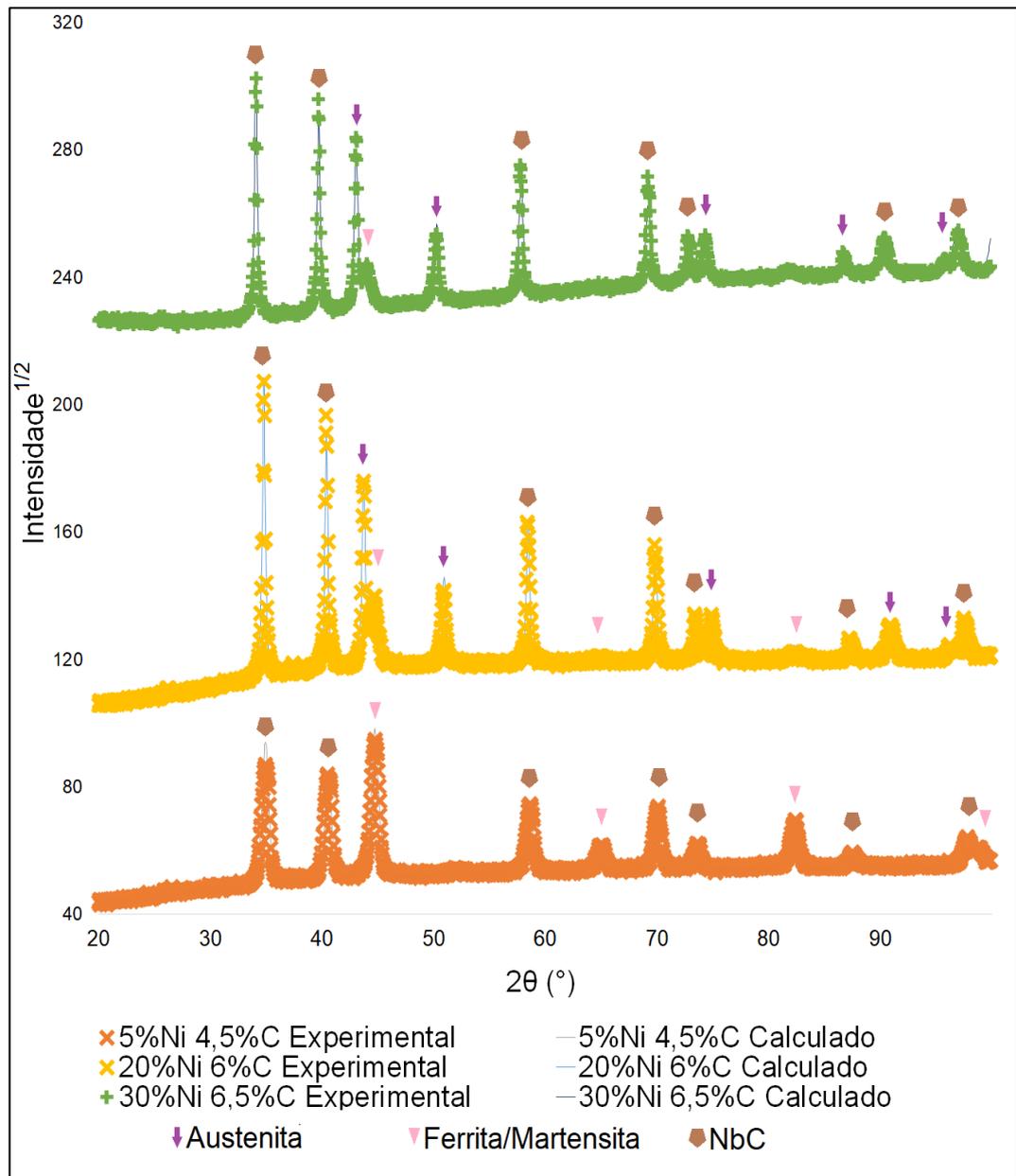
Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões acerca das amostras produzidas pela Rota Indireta de Fabricação. Na subseção 5.3.1 serão apresentados os resultados encontrados para a microestrutura da matriz do compósito e na subseção 5.3.2 serão discutidos os efeitos dos elementos de liga sobre os carbeto da fase de reforço. Na subseção 5.3.3 serão analisadas as propriedades mecânicas do material, e, por fim, a subseção 5.3.4 apresentará o resultado obtido para a produção do material compósito na forma de pó, isto é, quando a sinterização é feita sem a compactação.

5.3.1 Evolução da matriz do compósito

A primeira análise realizada para caracterização da matriz do compósito foi a difração de raios-X. A análise dos difratogramas indica que em todas as amostras ocorreu a conversão completa do composto intermetálico para uma matriz de ferro e níquel reforçada pelos carbeto, sem a presença de composto intermetálico residual/não reagido.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X de três amostras, sendo a primeira com 5% de níquel e 4,5% de carbono, a segunda com 20% de Níquel e 6% de carbono e a terceira com 30% de níquel e 6,5% de carbono. A amostra com menor teor de níquel apresenta os picos típicos da martensita ou da ferrita, em conjunto com os picos do NbC. A amostra com 20% de níquel e 6% de carbono foi aquela com menores teores de níquel e carbono a apresentar microestrutura predominantemente austenítica, sendo possível observar os picos desse componente em conjunto aos picos da martensita/ferrita e do carbeto de nióbio. Por último, a amostra com maiores teores de níquel e carbono foi aquela que apresentou menor quantidade de martensita/ferrita retidas na microestrutura austenítica, o que está de acordo com o esperado pela adição dos dois elementos estabilizadores da austenita. Os difratogramas para as demais amostras podem ser encontrados no Apêndice B.

Figura 34: Difratoograma de raios X das amostras com 5% Ni 4,5% C, 20% Ni 6% C e 30% Ni 6,5% C.



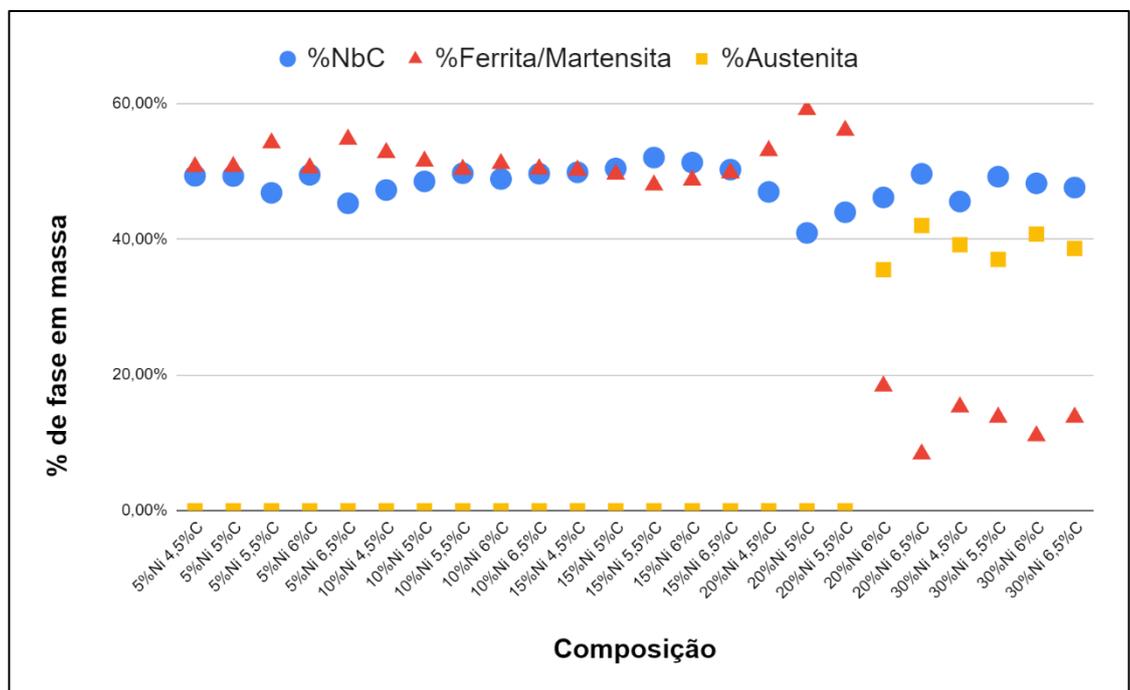
Fonte: autor

Em nenhuma das amostras foram identificadas as fases Fe_2Nb , NbNi_3 ou grafita, presentes nas simulações realizadas na Seção 3.2. Uma possível explicação para a ausência de grafita nas amostras com alto teor de carbono poderia ser um possível excesso de nióbio nas amostras, o que contradiz a ausência de Fe_2Nb nas amostras com menor teor de carbono. Pode ser que essas fases estejam presentes em quantidade abaixo do detectável pela difração, o que leva à necessidade de outras análises para confirmar essa informação.

A Figura 35 apresenta os resultados do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, com a quantidade relativa em massa de cada fase identificada nas amostras. Nas amostras em que não foi identificada austenita, o teor de níquel e carbono parece não ter muito efeito sobre a quantidade das fases presentes, com exceção das amostras com 20% de níquel, cujo aumento do teor de carbono, entre 4,5% e 5%, refletiu em um aumento na quantidade de ferrita/martensita presentes, quantidade que decaiu após atingir-se os 5,5% de carbono.

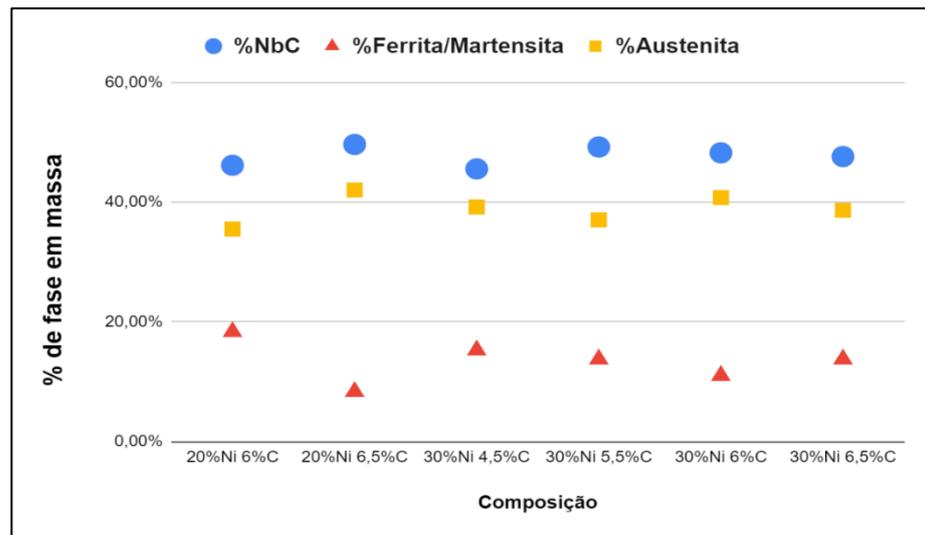
A Figura 36, que destaca as fases presentes nas amostras em que foi identificada austenita, permite uma análise mais contundente dos efeitos do carbono e do níquel sobre o compósito. Para as amostras com 20% de níquel, o aumento do teor de carbono é mais eficaz na estabilização da austenita que nas amostras com 30% de níquel, que mostraram ser menos sensíveis ao teor de carbono em relação à quantidade de austenita.

Figura 35: Quantidade relativa das fases encontradas nos difratogramas de raios-X.



Fonte: autor.

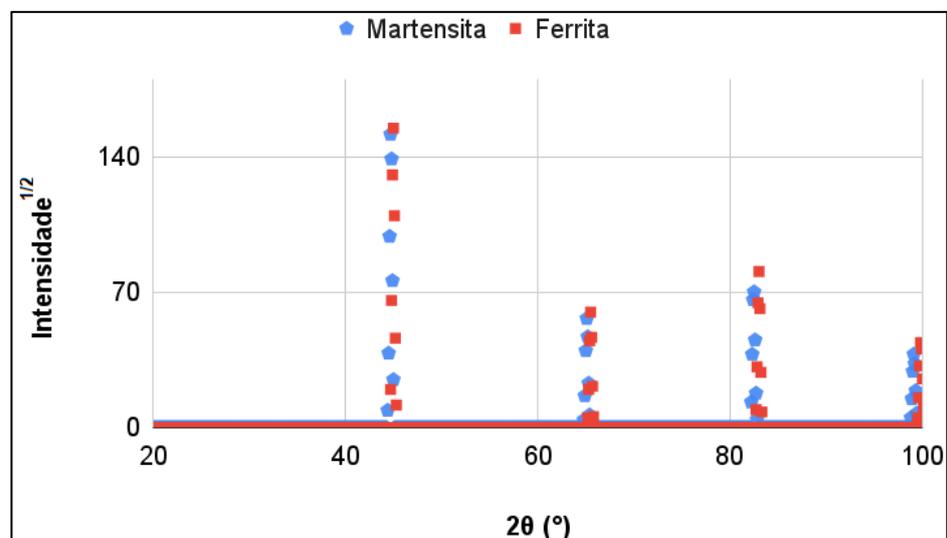
Figura 36: Quantidade relativa das fases encontradas nos difratogramas de raios-X das amostras que apresentaram presença de austenita.



Fonte: autor.

Uma dificuldade da caracterização por difração de raios-X é a diferenciação entre martensita e ferrita. Isso acontece devido à estrutura cristalográfica das duas fases serem muito semelhantes ($Im\bar{3}m$), de forma que os seus planos cristalográficos gerem picos de difração praticamente coincidentes. A Figura 37 apresenta os difratogramas para a ferrita publicado por Saitoh *et al.* (2020) e para uma martensita com teores mássicos de 70% Fe e 30% Ni, publicado por Chaudhuri, Ravindran e Wert (1972), sendo ambos retirados da base de dados da ICSD.

Figura 37: Difratogramas de raios-X da martensita e da ferrita.



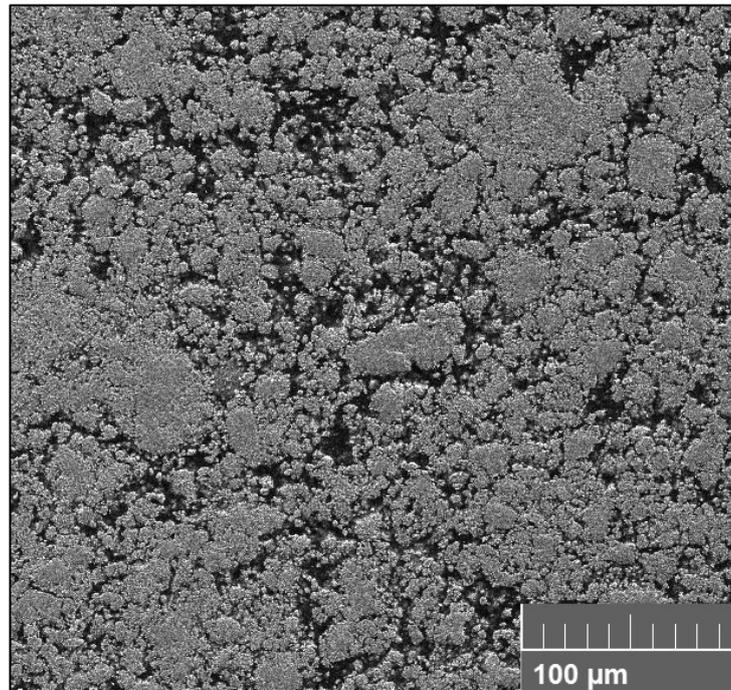
Fonte: adaptado de Saitoh *et al.* (2020) e de Chaudhuri, Ravindran e Wert (1972)

Como observado na Figura 37, a diferenciação da martensita da ferrita apenas pelo difratograma de difração de raios-X não é possível, sendo necessárias análises complementares de microscopia, dilatométrica ou outras para identificar a fase de forma adequada.

Nesse ponto, o caminho mais comum para identificar a microestrutura da matriz do compósito seria uma micrografia após ataque químico. No entanto, a alta porosidade das amostras, aliada com a presença dos carbeto (que apresentam uma grande área de interface entre fases, mais suscetível aos ataques), impossibilitou essa via de aquisição dos dados. A Figura 38 apresenta a micrografia da amostra com 20% de níquel e 6,5% de carbono, sendo visível a alta porosidade.

Essa alta porosidade deve-se a dois motivos. Primeiramente, à dificuldade de se compactar pós com tamanho de partícula tão pequeno. Em segundo lugar, as amostras apresentam expansão durante a sinterização, o que reflete em diminuição de densidade e aumento da porosidade do material. Esse fenômeno pode ser explicado pela diferença entre as densidades do Fe_2Nb ($8,78 \text{ g/cm}^3$) e do aço e NbC ($7,85 \text{ g/cm}^3$ e $7,82 \text{ g/cm}^3$, respectivamente). A Figura 39 apresenta a variação da densidade das amostras antes e depois da sinterização.

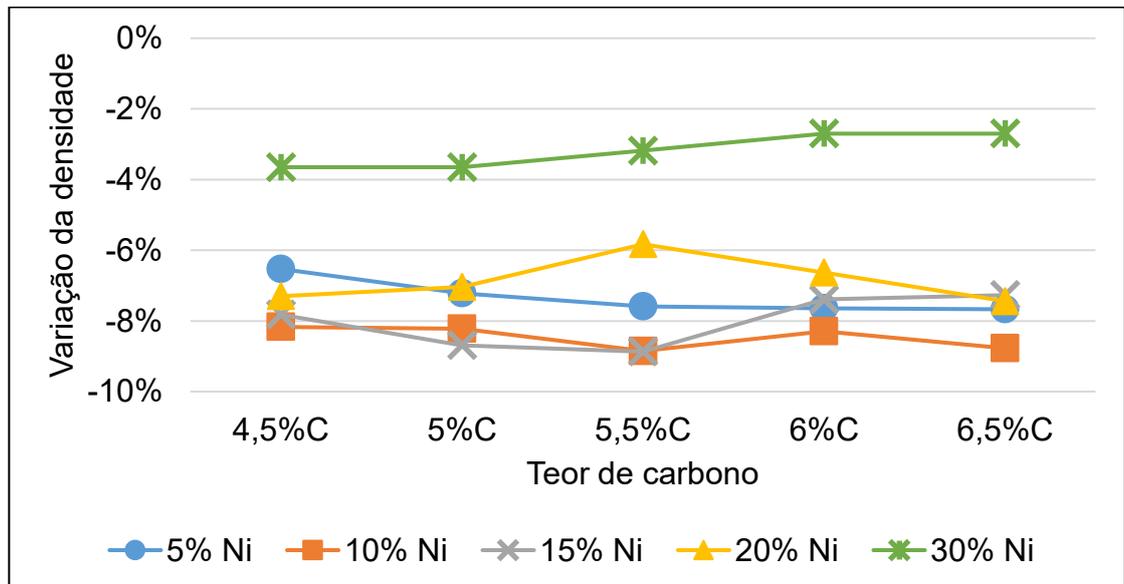
Figura 38: Micrografia da amostra com 20%Ni e 6,5%C.



Fonte: autor

A análise da Figura 39 permite concluir que o efeito de dilatação durante a sinterização ocorreu com maior intensidade nas amostras com teor de 10% e 15% de níquel, o que pode indicar a presença de martensita, uma vez que a transformação martensítica leva a um aumento volumétrico de 1,25% (ZHANG *et al.*, 2021). Nas amostras com 20% de níquel, a densidade aumenta à medida em que se aumenta o teor de carbono, o que condiz com o efeito de estabilização da austenita do carbono nessas amostras. Nas amostras com 30% de níquel são encontradas as maiores densidades, o que pode ser explicado pela maior densidade da austenita em relação às fases presentes nas outras amostras.

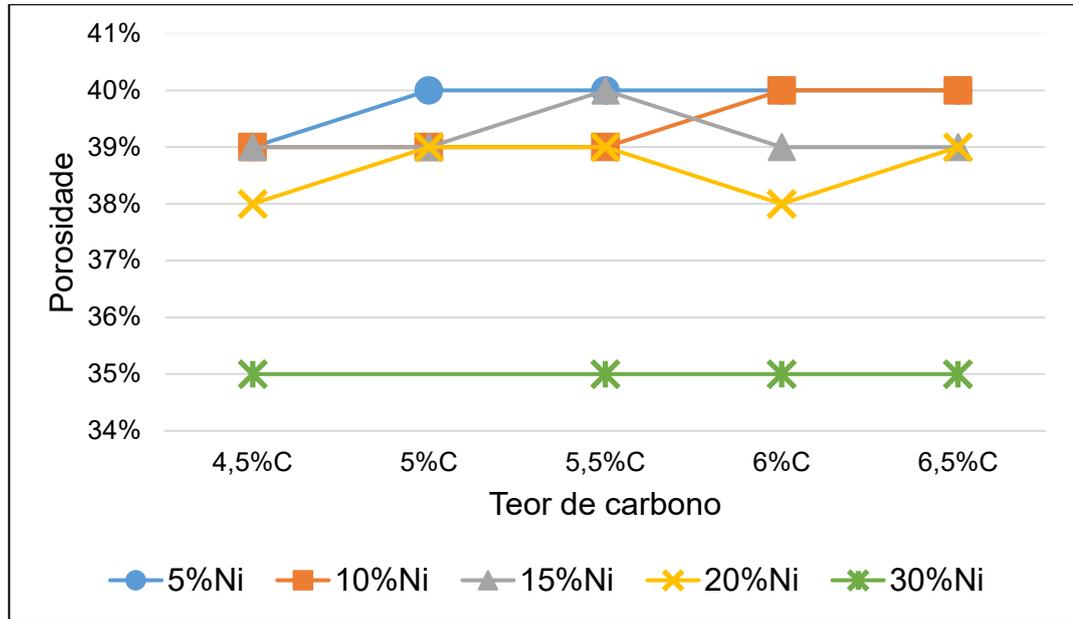
Figura 39: Relação entre a densidade após sinterização e a densidade a verde.



Fonte: autor.

A Figura 40 apresenta o resultado encontrado para a porosidade das amostras. A média desses valores, na faixa entre 30% e 40%, é ligeiramente maior que os 30% obtidos por Avila (2020), nas amostras que não apresentaram formação de fase líquida durante a sinterização.

Figura 40: Porosidade em função da composição.

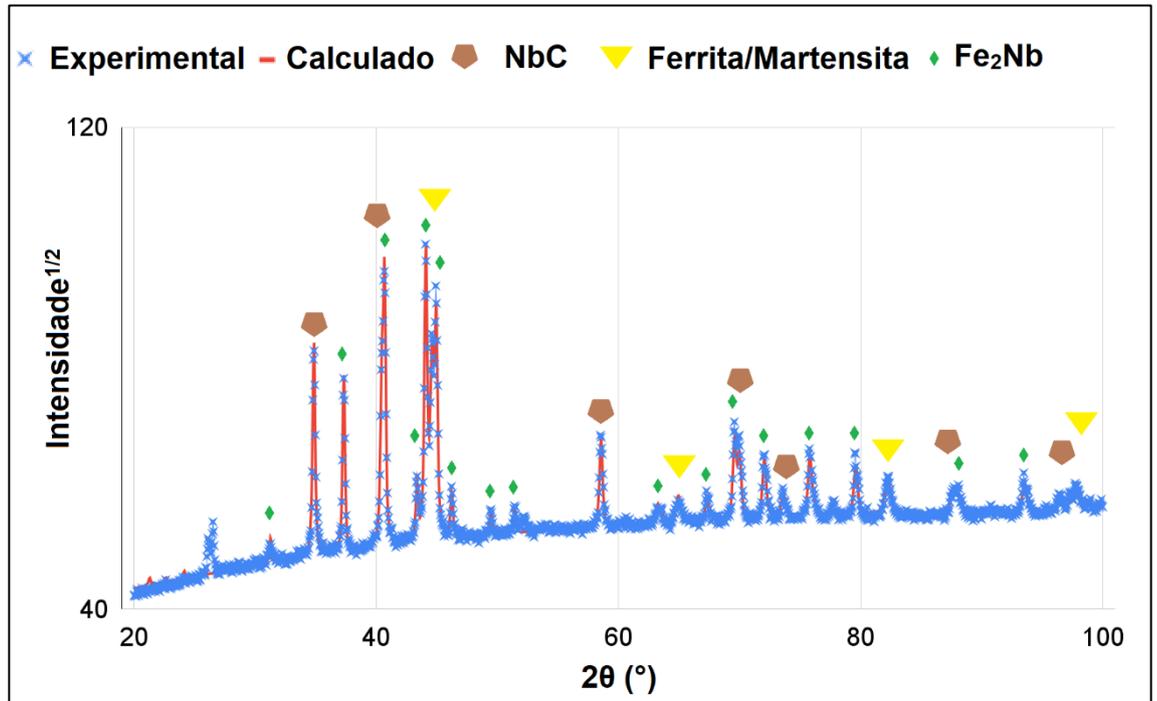


Fonte: autor.

Mesmo pelo uso de microscopia eletrônica de varredura, não foi possível fazer a identificação das fases presentes nas matrizes dos compósitos nas amostras com matriz ferrítica ou martensítica. Como alternativa para complementar a caracterização por difração de raios-X, a dilatométria é uma alternativa apropriada, uma vez que pela variação dimensional do material é possível caracterizar a mudança de fase como ferrítica ou martensítica.

A primeira tentativa realizada foi a sinterização das amostras em dilatômetro. No entanto, por limitações do equipamento disponível, a temperatura máxima alcançada foi de 1000 °C, inferior ao patamar utilizado nos fornos tubulares. As amostras sinterizadas com um patamar de 1000 °C por uma hora apresentaram difratograma que indicou que a reação não foi completa, sendo detectadas as fases $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Nb}$. A Figura 41 apresenta o difratograma de uma dessas amostras, de composição com 5% de Ni e 4,5% de C, sendo possível identificar nesse difratograma os picos característicos do composto intermetálico, além dos picos da ferrita/martensita e dos carbeto. Os difratogramas para as demais amostras sinterizadas em dilatômetro podem ser visualizados no Apêndice C.

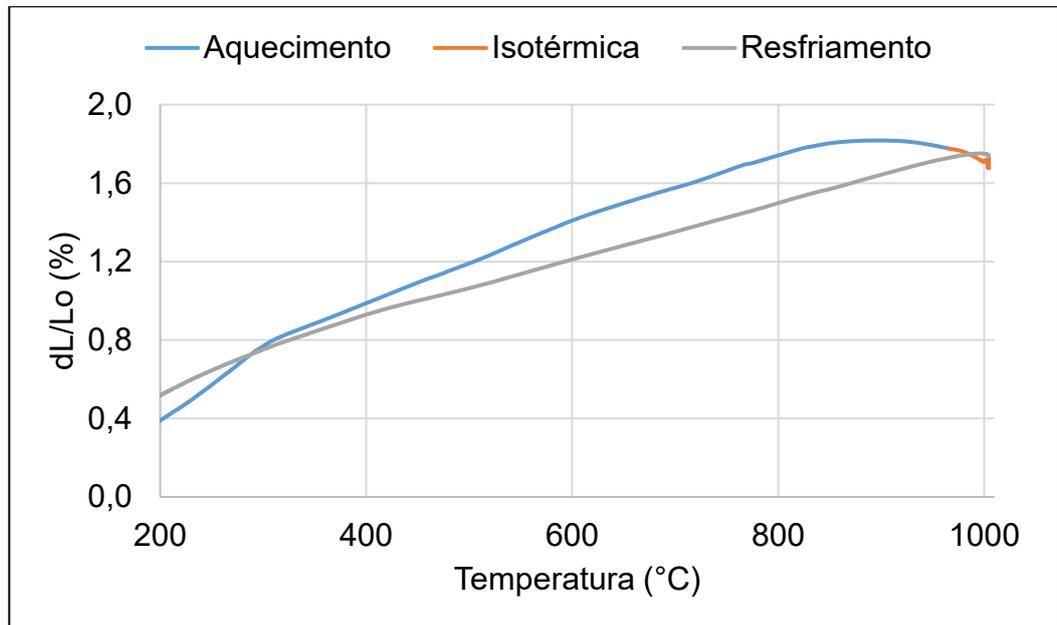
Figura 41: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 5% Ni e 4,5% C, $R_{wp}=3,28\%$ $\sigma=1,81$. Os picos não identificados são possivelmente referentes a um óxido não identificado.



Fonte: autor.

O ensaio de sinterização em dilatômetro, mesmo não promovendo a completa reação do composto intermetálico, possibilitou a confirmação dos resultados para a densidade geométrica do compósito. As amostras sinterizadas apresentaram expansão, mesmo sem a reação do composto intermetálico ser completa. A Figura 42 apresenta os resultados para a amostra com 5% de níquel e 4,5% de carbono, sendo notável a expansão da amostra durante a sinterização. Os resultados para as demais amostras estão no Apêndice D.

Figura 42: Sinterização em dilatômetro da amostra com 5% de Ni e 4,5% C.



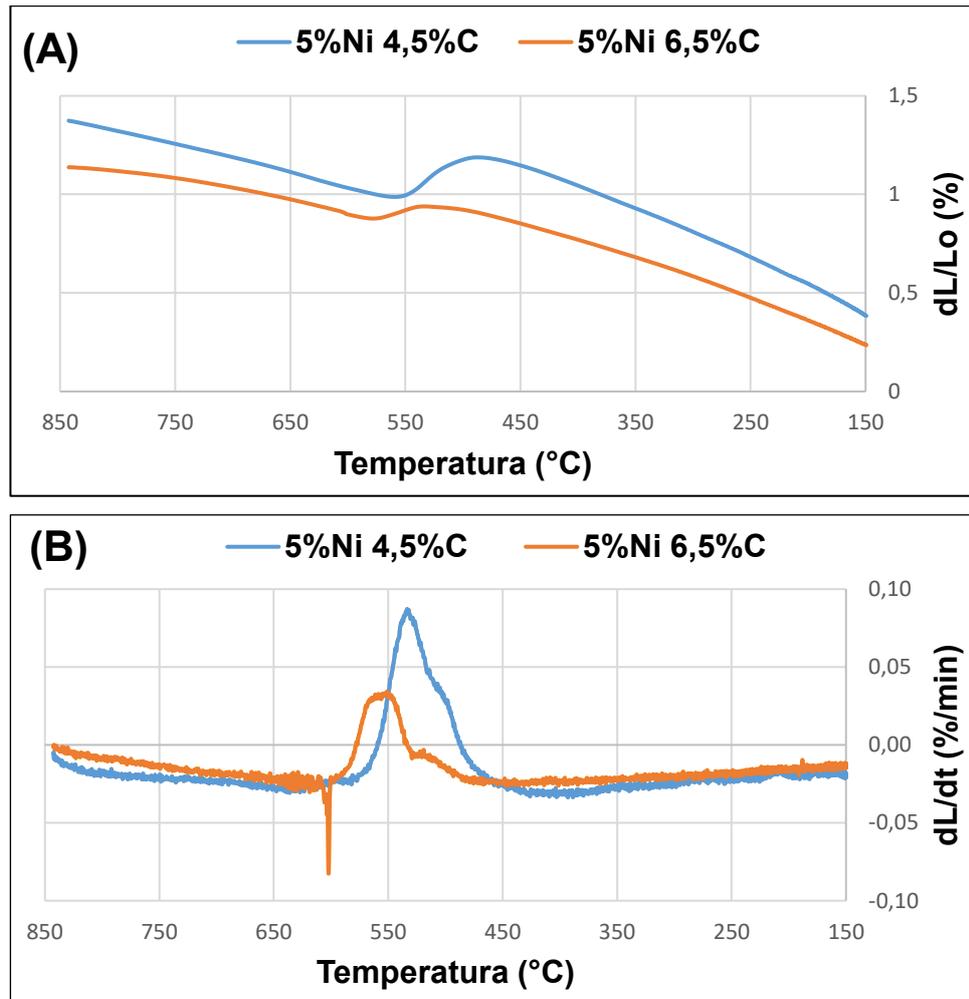
Fonte: autor.

Diante desse resultado, decidiu-se por realizar o ensaio de dilatométrica nas amostras previamente sinterizadas no forno tubular. Dessa forma, ao passar pelo aquecimento, as amostras atingem a temperatura de austenitização da matriz, e durante o resfriamento, é possível verificar a ocorrência de transformação martensítica ou ferrítica. Como os carbetos não apresentam mudança de fase nessa faixa de temperaturas, toda deformação se deve à matriz. Foram escolhidas duas amostras para cada um dos teores de níquel utilizados, sendo uma com o menor teor de carbono (4,5%) e outra com o maior teor de carbono (6,5%). Após a análise desses dados, foram escolhidas amostras adicionais cujos resultados pudessem indicar uma transição entre as fases presentes com as mudanças de composição. Como a intenção desse estudo é avaliar as transformações volumétricas durante o resfriamento, apenas essa parte da curva do ensaio de dilatométrica será apresentada.

As duas amostras com teor de 5% de níquel, sendo uma com 4,5% e outra com 6,5% de carbono, apresentam uma variação volumétrica típica da transformação martensítica, por ocorrerem em baixas temperaturas, em que a baixa difusão do carbono não possibilita a transformação ferrítica. A Figura 43 (A) apresenta o resultado para a variação de comprimento das amostras, enquanto (B) apresenta a derivada da dilatação em relação ao tempo. A ocorrência dessas

transformações em temperatura semelhante contraria o efeito de estabilização da austenita que o carbono possui nos aços, porém não foi possível repetir o ensaio para confirmar o resultado.

Figura 43: Dilatometria para amostras com 5% Ni, sendo uma com 4,5%C e outra com 6,5% C.

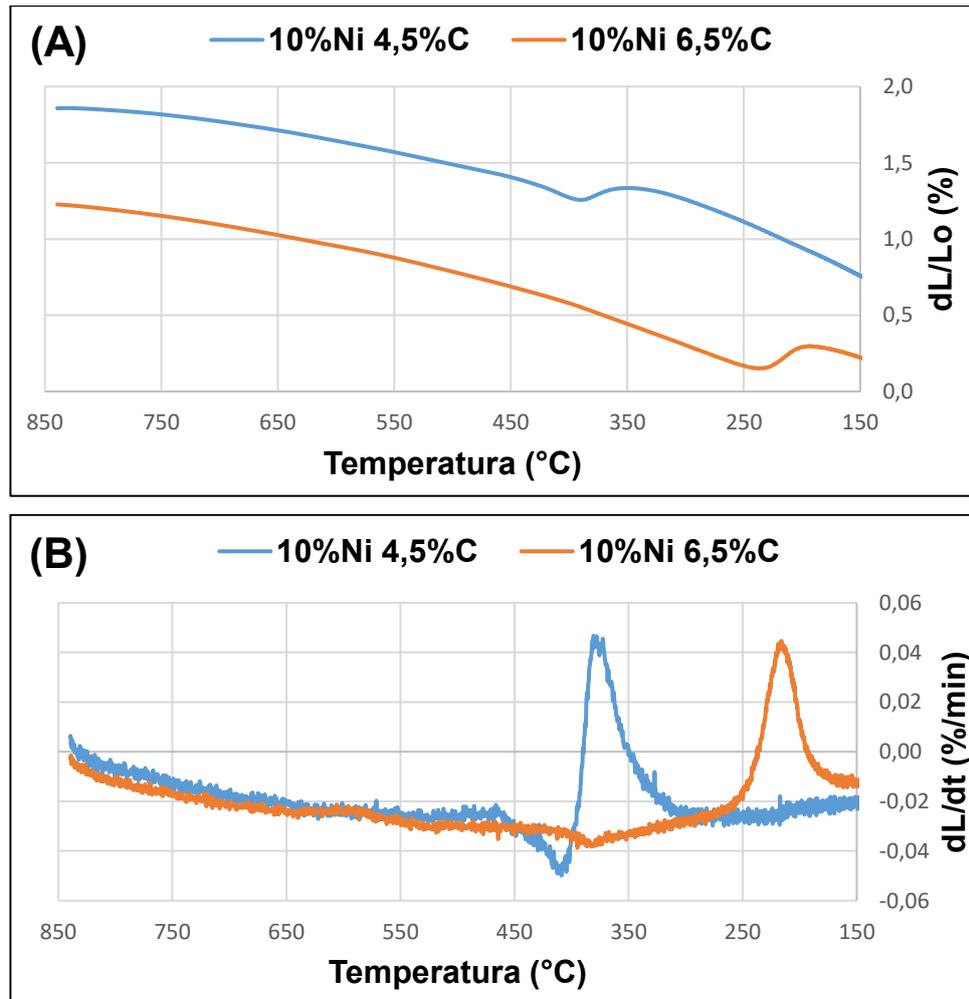


Fonte: autor.

As duas amostras com 10% de níquel, sendo uma com 4,5% e outra com 6,5% de carbono também apresentaram variação volumétrica típica da transformação martensítica. A Figura 44 (A) demonstra o resultado para a dilatação em função do tempo, enquanto (B) apresenta a derivada da dilatação em função do tempo de ensaio. O efeito de estabilização da austenita gerado pelo carbono é ainda mais intenso para a queda da temperatura de transformação, quando comparado com as amostras com 5% de níquel. Como ambas as amostras apresentam

variações volumétricas em relação ao tempo semelhantes, é possível assumir que ambas as amostras apresentam a mesma velocidade de transformação austenita-martensita.

Figura 44: Dilatometria para amostras com 10% Ni, sendo uma com 4,5%C e outra com 6,5% C.



Fonte: autor.

Conforme resultado apresentado na Figura 45 (A), a amostra com 15% de níquel e 4,5% de carbono também apresentou a expansão típica da transformação austenita-martensita. Essa transformação foi identificada ainda na amostra com 5,5% de carbono, ainda que com menor intensidade, como pode ser inferido a partir da análise da derivada da dilatação em relação ao tempo, na Figura 45 (B). A comparação entre essas duas composições comprova mais uma vez o efeito de

estabilização austenítica do carbono, uma vez que a temperatura em que a transformação volumétrica ocorreu é menor.

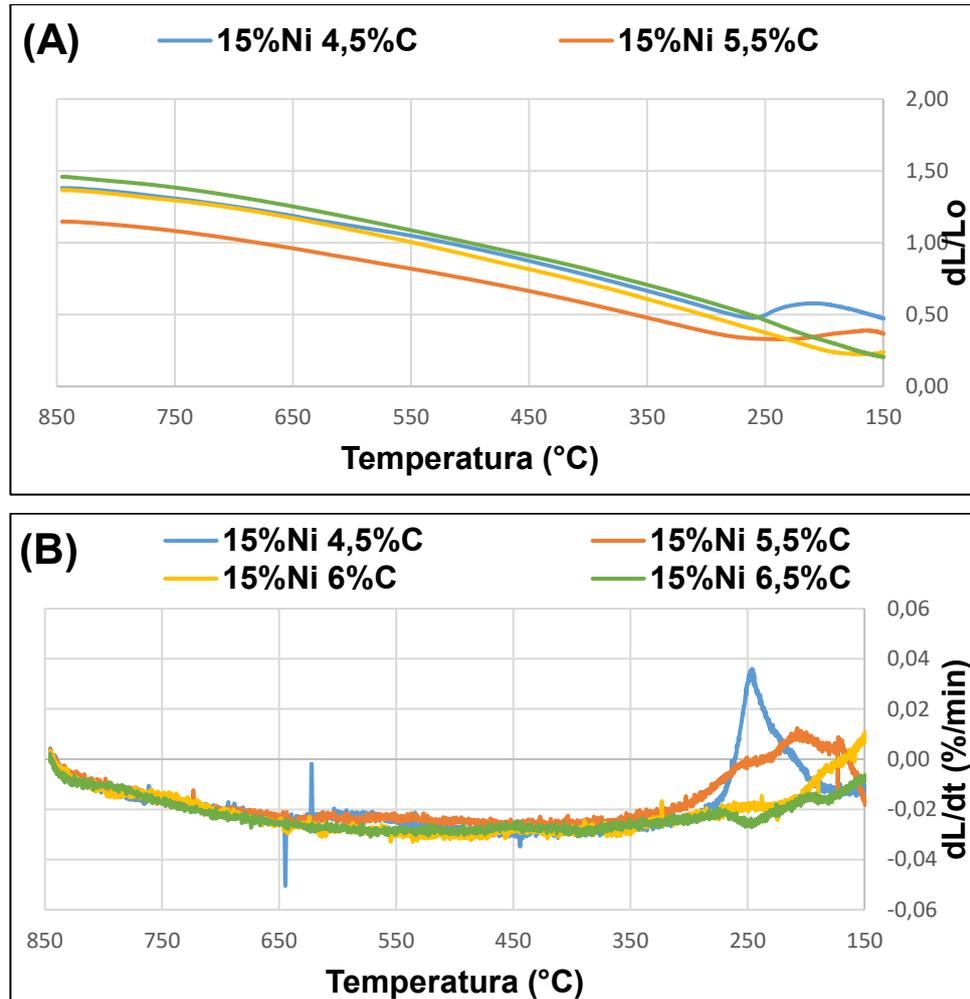
Por sua vez, a amostra com 6% de carbono indicou o início de ocorrência de uma transformação volumétrica ao fim do ensaio. A análise tanto do gráfico da dilatação em função da temperatura, na Figura 45 (A), quanto da derivada da dilatação, na Figura 45 (B) indicam que essa transformação começou a ocorrer abaixo de 200 °C, próximo ao limiar de medição do equipamento. A amostra com 6,5% de carbono não apresentou transformação volumétrica característica de mudança de fases durante o resfriamento.

A análise da Figura 45 (B), que apresenta a derivada da dilatação das amostras em relação ao tempo, sugere que a amostra com 5,5% de níquel apresentou uma transformação volumétrica menos intensa que a amostra com 4,5% de carbono.

A ausência da variação volumétrica característica da transformação martensítica nessas amostras pode indicar que ela ocorreu fora do intervalo de medição do equipamento. Esse comportamento de redução da temperatura da transformação austenita-ferrita também foi observada nas amostras com 10% de níquel (Figura 44), onde o aumento do teor de carbono reduziu a temperatura de transformação, o que está de acordo com o efeito de estabilização da austenita pelo carbono.

No entanto, como o difratograma dessas amostras indicou a presença de martensita ou ferrita, e não de austenita, é seguro afirmar que a transformação martensítica ocorreu em temperatura abaixo do limiar de medição do equipamento.

Figura 45: Dilatometria para as amostras com 15% de níquel.



Fonte: autor.

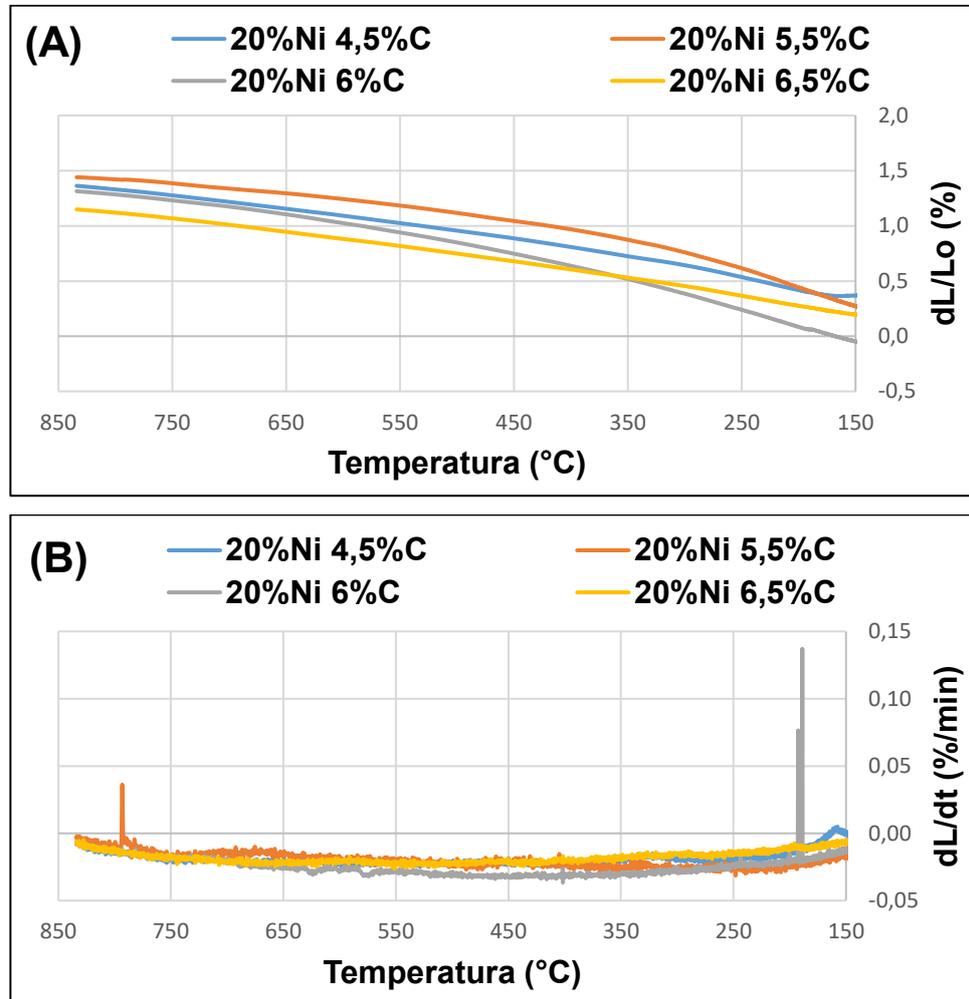
Para as amostras com 20% de níquel, cujo resultado para a dilatação em função da temperatura pode ser visto na Figura 46 (A), apenas foi detectada a ocorrência de transformação volumétrica dentro do intervalo passível de medição na amostra com 4,5% de carbono. O teor de níquel de 20% é especialmente interessante para esse estudo por ser aquele em que foi notada, pelos resultados de difratometria de raios-X, a presença de austenita.

A amostra com 20% de níquel e 5,5% de carbono, limiar para o teor de carbono em que não foi detectada austenita, não apresentou variação volumétrica no intervalo em análise.

As amostras com 20% de níquel e 6% e 6,5% de carbono não apresentaram nenhuma transformação volumétrica característica de mudança de fases, o que está

de acordo com o resultado de difratometria de raios-X dessas amostras, que apresentam a maior parte da sua microestrutura sendo austenítica.

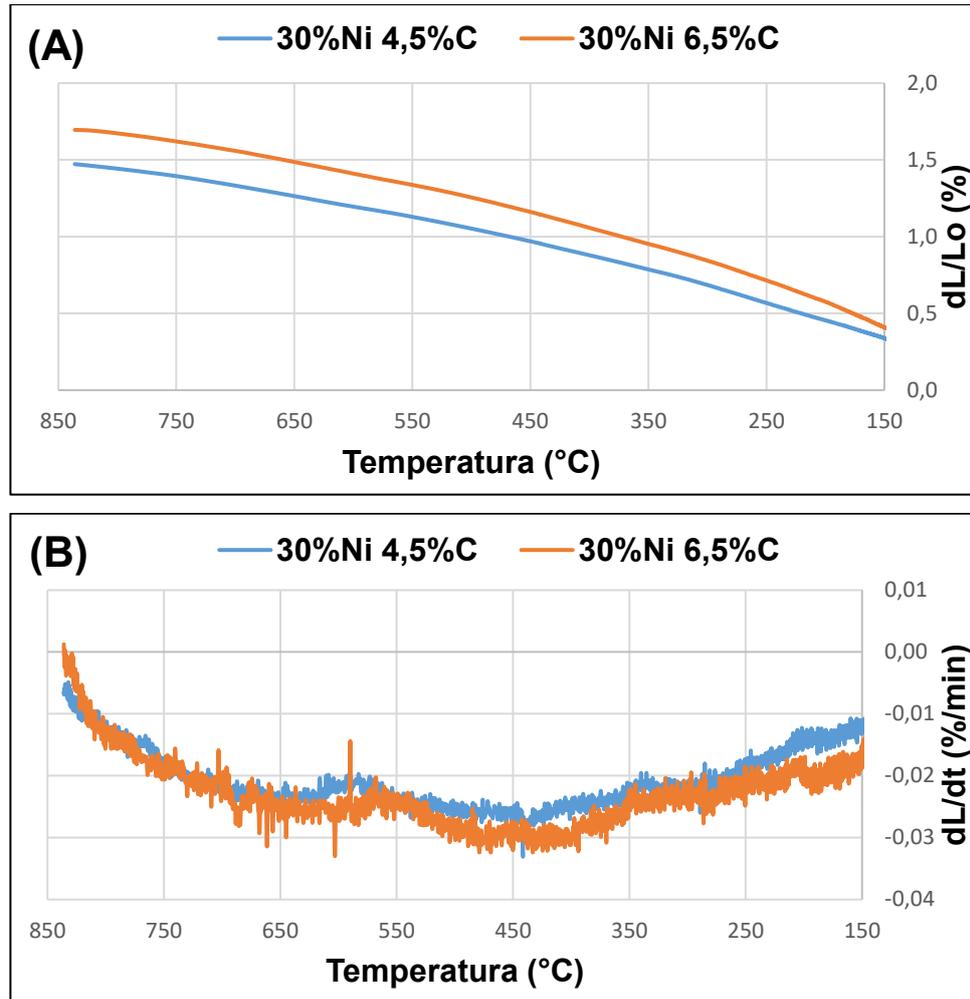
Figura 46: Dilatometria para as amostras com 20% de níquel.



Fonte: autor

Para as amostras com 30% de níquel, conforme esperado, não foram detectadas variações volumétricas substanciais, uma vez que a matriz nessa amostra é praticamente toda austenítica, e a fase residual não aparenta ter influência suficiente para gerar grandes alterações volumétricas durante o aquecimento ou resfriamento. A Figura 47 apresenta o resultado para essas amostras.

Figura 47: Dilatometria para as amostras com 30% de níquel.



Fonte: autor

Um compilado dos resultados para os ensaios de dilatometria pode ser visualizado na Tabela 8. Os resultados indicam que todas as composições utilizadas geraram nas amostras microestrutura martensítica ou austenítica da matriz.

Tabela 8: Compilação dos resultados dos ensaios de dilatométrica

Dilatometria				Difração de raios-X	
%Ni	%C	Temperatura de transformação (°C)	Identificação da transformação	% Ferrita / martensita	% Austenita
5	4,5	550	Martensítica	100	0
5	6,5	675	Martensítica	100	0
10	4,5	300	Martensítica	100	0
10	6,5	275	Martensítica	100	0
15	4,5	200	Martensítica	100	0
15	5,5	225	Martensítica	100	0
15	6	175	Martensítica	100	0
15	6,5	--	Martensítica	100	0
20	4,5	150	Martensítica	100	0
20	5,5	--	Martensítica	100	0
20	6	--	--	34	66
20	6,5	--	--	17	83
30	4,5	--	--	28	72
30	6,5	--	--	26	74

Fonte: autor.

5.3.2 Formação dos carbetos

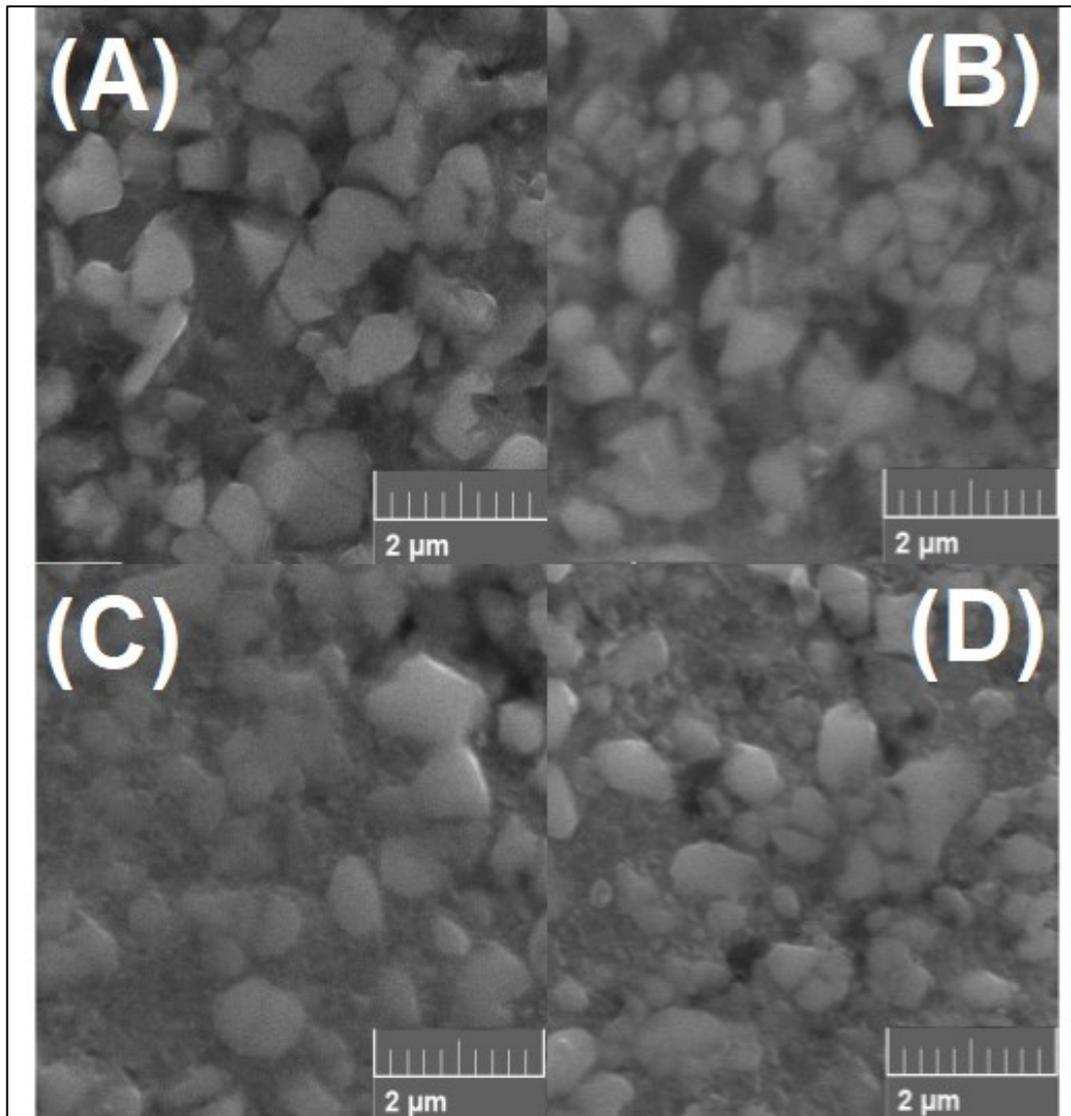
Os carbetos das diferentes composições foram analisados no MEV, a fim de se comparar o tamanho e formato dos mesmos em função dos diferentes teores de níquel e carbono. Para isso, foram feitas imagens das amostras com mais alto e mais baixo teor de carbono, para cada um dos teores de níquel adotados.

A Figura 48 apresenta o resultado para a micrografia de amostras com diversas composições, após ataque químico com Nital. Na Figura 48 (A) está a amostra com 5% de níquel e 4,5% de carbono, enquanto a Figura 48 (B) ilustra a amostra com 5% de níquel e 5% de carbono. Por sua vez, a Figura 48 (C) corresponde à amostra com 10% de níquel e 5% de carbono, enquanto a Figura 48 (D) representa a amostra com 10% de níquel e 5,5% de carbono.

Pela análise das imagens é possível observar que os teores de carbono e de níquel utilizados não influenciam no formato, tamanho ou distribuição dos carbetos. Nas quatro amostras analisadas, os carbetos apresentaram uma distribuição homogênea, com tamanho próximo ou inferior a 1 μm e formato irregular.

Outra observação possível de se fazer é a dificuldade em se visualizar com clareza a microestrutura da matriz, mesmo após o ataque químico. Foram testados diferentes tempos de ataque, mas mesmo com tempos longos, quando começam a se formar *pits* de corrosão, não foi possível analisar com clareza a microestrutura da matriz.

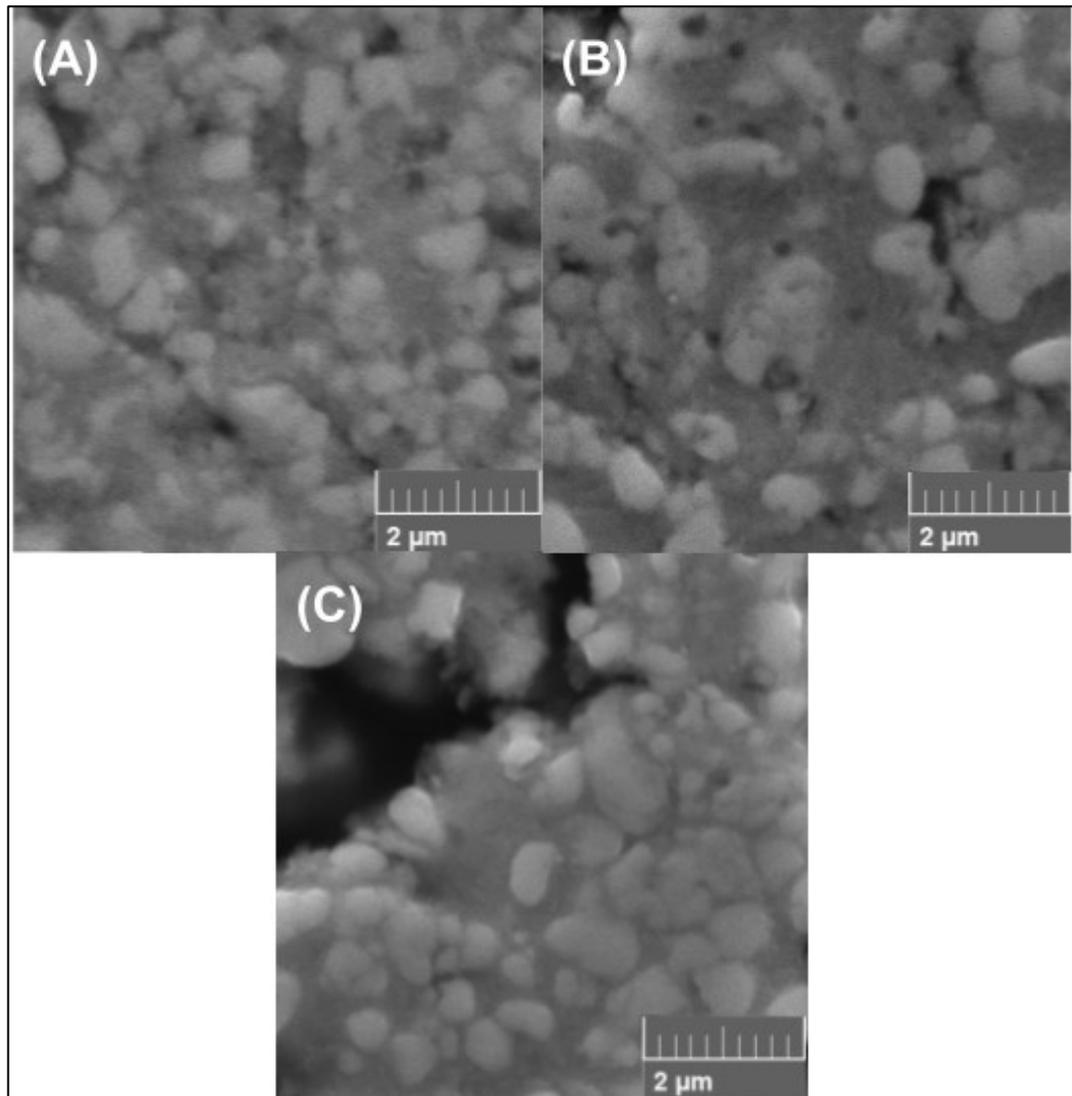
Figura 48: Micrografia das amostras com 5% Ni e 4,5% C (A), 5% Ni e 5% C (B), 10% Ni e 5% C (C) e 10% Ni e 5,5% C (D), com destaque para os carbeto.



Fonte: autor.

A Figura 49 apresenta a micrografia de três amostras, sendo uma com 15% de níquel e 4,5% de carbono (A), uma com 15% de níquel e 6,5% de carbono (B) e uma com 30% de níquel e 6,5% de carbono. Não foi possível identificar mudanças expressivas tanto do tamanho quanto no formato e distribuição dos reforços de NbC devido à variação do teor de níquel ou de carbono.

Figura 49: Micrografia das amostras com 15% Ni e 4,5% C (A), 15% Ni e 5% C (B), e 30% Ni e 6,5% C (D), com destaque para os carbeto.



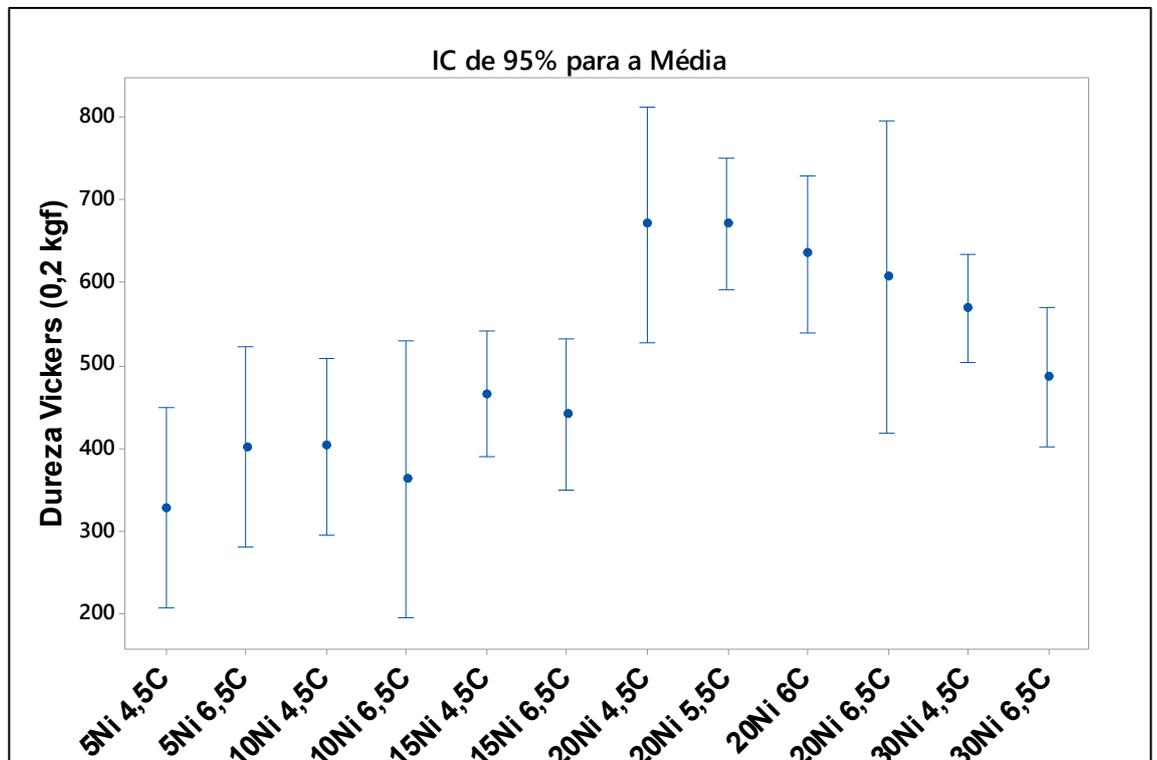
Fonte: autor.

A análise das Figuras 48 e 49 permite concluir que a composição das amostras não teve influência perceptível sobre o tamanho, formato e distribuição dos carbeto. Esse resultado está de acordo com o apresentado por Avila (2020), que apontou que o principal fator de influência sobre os carbeto foi a formação de fase líquida durante o processamento do compósito, o que não foi identificado nesse estudo.

5.3.3 Propriedades do compósito

A alta porosidade das amostras impediu a aferição das propriedades mecânicas do compósito com grande precisão, sendo apenas possível fazer uma análise qualitativa entre as amostras, não sendo possível a comparação com valores encontrados na literatura para compósitos ou ligas semelhantes. A Figura 50 apresenta a microdureza em função da composição, com a média e o intervalo com 95% de confiança para a média.

Figura 50 Microdureza das amostras.



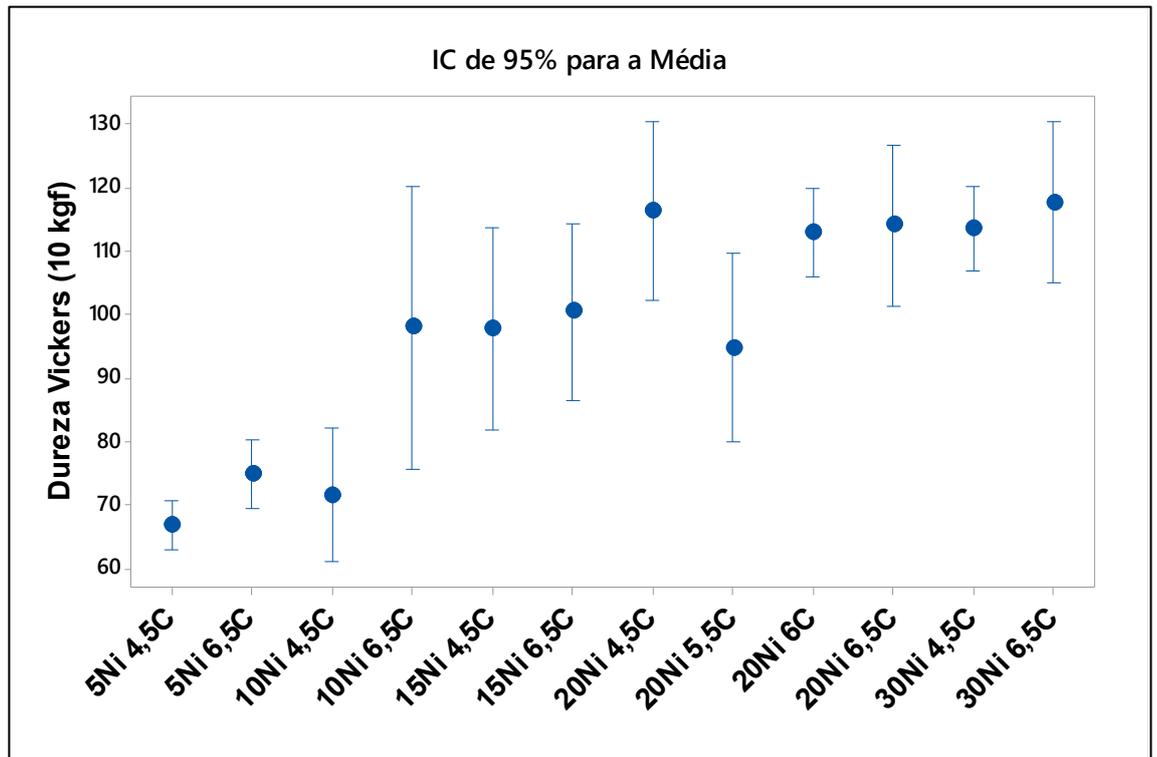
Fonte: autor.

Destaca-se a alta dureza das amostras de matriz austenítica, à partir de 20%Ni 6%C, que apresentaram valores entre 500 HV e 650HV, resultado cerca de 150% a 200% mais alto do que os encontrados na literatura para o aço inoxidável austenítico AISI304, que apresenta dureza na faixa de 200 HV (ASTUDILLO *et al.*, 2015; SZALA *et al.*, 2019), cerca de 25% superior ao valor de dureza para o aço inoxidável austenítico endurecido por precipitação AISI660, que apresenta dureza de 410 HV_{0,05Kgf} (ESFANDIARI; DONG, 2007) e semelhante aos 500 HV reportados por Srivastava e Das (2010) para seu compósito de matriz de aço austenítico Fe-17Mn

reforçada por carbeto de titânio e tungstênio formados *in situ* e fabricado por fundição.

A macrodureza é fortemente afetada pela porosidade, sendo ligeiramente maior nas amostras que apresentaram menor redução da densidade após a sinterização. A Figura 51 apresenta esse resultado com a média e o intervalo com 95% de confiança para a média.

Figura 51: Macrodureza das amostras.



Fonte: autor.

Retornando à Figura 39, que apresenta a porosidade das amostras, é possível concluir que os resultados encontrados tanto para a microdureza quanto a macrodureza possuem correlação com a densidade das amostras, sendo que aquelas com menor porosidade são as que apresentaram maiores valores para a dureza.

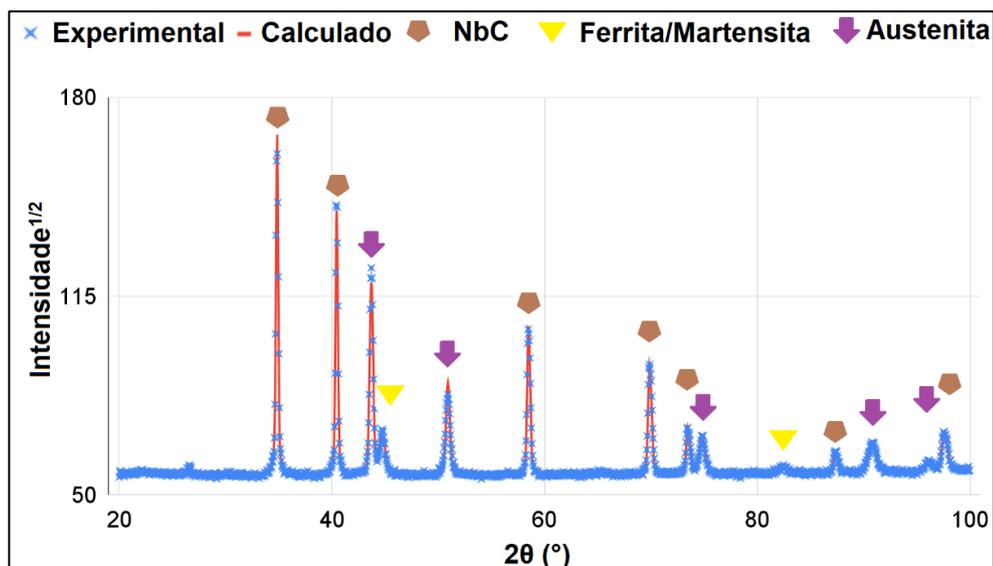
5.3.4 Fabricação do compósito sem compactação do pó

Devido à característica do compósito de expandir durante a sinterização, torna-se inviável utilizar esse processo para fabricar componentes de engenharia devido à porosidade que o material irá apresentar. Diante dessa, foi feita a opção de se utilizar do processo desenvolvido nesse trabalho para a fabricação do compósito na forma de pó, de forma que será conformado posteriormente à formação dos carbetos.

Segundo essa abordagem, o pó do composto intermetálico é misturado ao grafite e carbonetado, isto é, sofre um tratamento térmico anterior às etapas de compactação e sinterização. Dessa forma, serão formados os carbetos em uma matriz ferro-níquel e o pó pode ser usado como matéria prima para outros processos, como para moldagem por injeção.

O primeiro passo nesse desenvolvimento foi a carbonetação do pó do composto intermetálico contendo 20% de níquel e 6,5% de carbono, composição que produz uma matriz austenítica. Após a mistura, o pó foi tratado em forno tubular com tempo de patamar de uma hora a 1150 °C. A difratometria de raios-X dessa amostra, apresentado na Figura 52, confirma que a reação foi completada sem a identificação de composto intermetálico residual/não reagido.

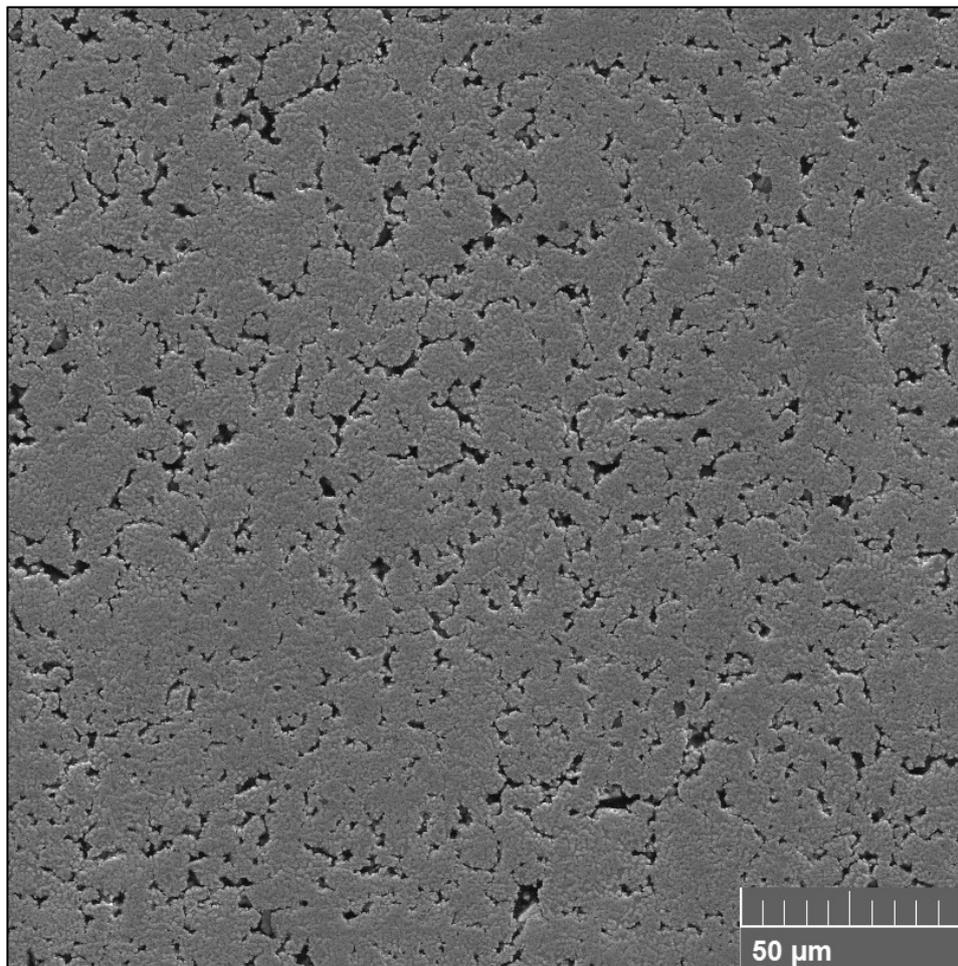
Figura 52: Difratograma de raios-X da amostra de composição 20%Ni 6,5%C carbonetada sem compactação.



Fonte: autor.

Esse pó foi compactado nas mesmas condições das amostras anteriores, porém com uma pressão de compactação de 700 MPa, sendo em seguida sinterizado em forno tubular por uma hora a 1150 °C. Após a sinterização, essa amostra apresentou retração, e uma porosidade de 25%, portanto inferior aos 40% das amostras obtidas pela rota anterior. A Figura 53 apresenta a micrografia dessa amostra, com destaque para a distribuição e tamanho reduzido dos poros, em comparação com a amostra de mesma composição representada na Figura 39. É importante destacar que parte dos poros pode ter sido fechada durante a preparação da amostra, devido à ductilidade da matriz, mas ainda assim é visível a mudança na porosidade.

Figura 53: Micrografia da amostra compactada e sinterizada após a formação dos carbetos.

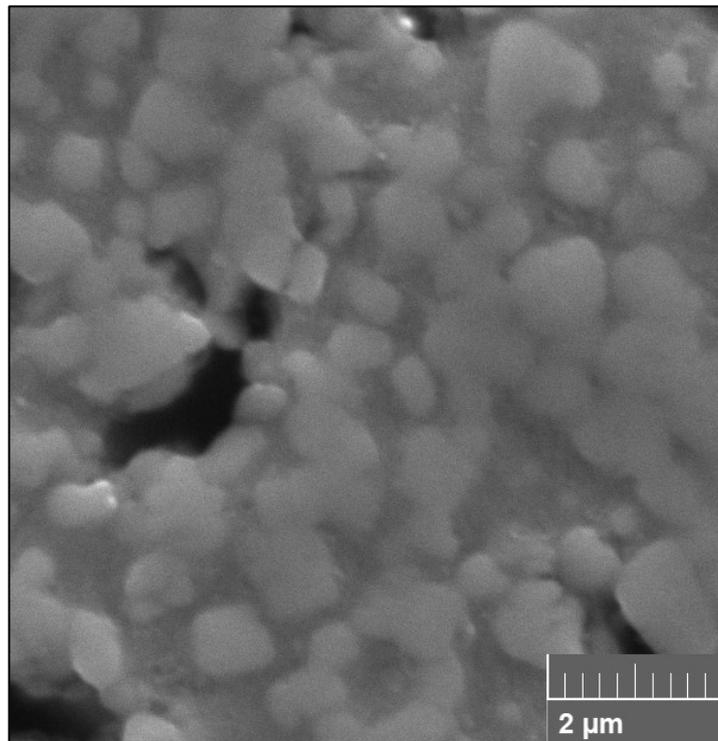


Fonte: autor.

Essa redução para a porosidade se justifica tanto pela maior pressão de compactação quanto pela maior ductilidade do material. O composto intermetálico, que foi compactado para produzir as demais amostras, apresenta alta rigidez e baixa deformação plástica, o que inibe parte dos mecanismos que atuam para diminuir a porosidade resultante após a compactação, de forma que o único mecanismo atuante passe a ser a quebra e o rearranjo das partículas. Por outro lado, após a formação dos carbeto e da matriz austenítica, o pó apresenta uma certa ductilidade que favorece a ocorrência dos mecanismos de deformação plástica durante a compactação, mesmo possuindo o mesmo tamanho de partícula.

Em relação ao tamanho dos carbeto após essa nova rota, não foram observadas mudanças significativas no seu tamanho e formato, o que indica que essa etapa de sinterização não promoveu coalescimento dos carbeto, conforme pode ser observado na Figura 54.

Figura 54: Micrografia da amostra compactada e sinterizada após a formação dos carbeto, com foco no tamanho e formato dos carbeto.



Fonte: autor.

Em relação às propriedades mecânicas dessa amostra, a dureza apresentou melhora em relação à amostra em que os carbeto foram formados após a compactação. A Tabela 9 compara as duas amostras com 20% de níquel e 6,5% de carbono. É possível concluir que a redução da porosidade, de 39% para 25%, teve um forte efeito sobre a dureza da amostra, tanto sobre a dureza média quanto para a redução do desvio padrão em torno da média.

Tabela 9: Comparação da microdureza e macrodureza para as amostras com 20% Ni e 6,5% C.

	Amostra compactada após carbonetação		Amostras compactadas antes da carbonetação	
	Média	Desv. Padrão	Média	Desv. Padrão
Macro dureza Vickers 10 kgf	284,57	16,02	118,00	23,00
Micro dureza Vickers 0,2 kgf	508,60	100,79	606,42	297,36

Fonte: autor.

Apesar de apenas uma amostra ter sido produzida por esse método de carbonetação sem compactação, esses resultados indicam que esse método é uma alternativa promissora para contornar o problema da porosidade e melhorar as propriedades mecânicas do material.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para o compósito proposto ainda não permitem classificá-lo como um material de engenharia, mas indicam o caminho a ser seguido para tal.

Inicialmente, é possível concluir que as simulações realizadas no ThermoCalc® para a evolução das fases do compósito não apresentaram a acurácia esperada, uma vez que as fases Fe_2Nb e NbNi_3 previstas não foram identificadas nas amostras, o que pode também ter ocorrido devido às limitações dos métodos disponíveis para análise. Mesmo que os resultados apresentem discrepâncias, os diagramas de fase foram uma ferramenta importante para o estudo do sistema proposto. Por mais que tenham sido encontradas essas discordâncias entre os resultados das simulações e os resultados obtidos nas amostras, a termodinâmica computacional foi uma ferramenta importante no estudo. Merece ressalva o fato de que a base de dados utilizada é antiga, com oito anos desde seu lançamento e cinco versões mais atualizadas então já disponíveis.

Em relação ao módulo de difusão, Dictra®, os resultados experimentais coincidiram com os resultados obtidos nas simulações. Embora não fosse o objetivo desse trabalho um estudo aprofundado da difusão do níquel, se confirmou a dificuldade de homogeneização do níquel nas amostras fabricadas pela Rota Direta.

Mesmo que as amostras fabricadas pela Rota Direta tenham apresentado heterogeneidade em relação à distribuição de níquel, pode ser que para algumas aplicações essas “ilhas” de níquel não dissolvido sejam de interesse tecnológico. Porém, como o objetivo inicial desse trabalho é a obtenção de um compósito com matriz homogênea, não foram feitas investigações sobre as potenciais aplicações desse material.

Em relação às amostras fabricadas pela Rota Indireta, foi possível identificar as composições de interesse para as duas microestruturas de matriz desejadas: a martensítica e a austenítica. Para os teores de 5%, 10% e 15% de níquel e de 4,5% a 6,5% de carbono, a microestrutura da matriz é martensítica, enquanto para o teor de 20% de níquel a matriz é martensítica de 4,5% a 5,5% de carbono e majoritariamente austenítica de 6% a 6,5% de níquel e para o teor de 30% de níquel a matriz é em sua maior parte austenítica no intervalo entre 4,5% e 6,5% de carbono.

Em relação à porosidade das amostras, a expansão do material durante a sinterização inviabiliza a produção de peças densas pelo método inicialmente proposto.

A porosidade teve ainda forte influência sobre os resultados de dureza para as amostras, mas pela técnica de microdureza, que permite a medição localizada em áreas mais densas, apresentou resultados promissores, principalmente para as amostras de matriz predominantemente austeníticas, com valores entre 500 HV_{0,2Kgf} e 650 HV_{0,2Kgf}, resultado superior aos aços inoxidáveis austeníticos, mesmo aos endurecíveis por precipitação. Esse resultado demonstra que o compósito desenvolvido apresenta alta dureza mesmo com uma matriz dúctil, o que deve lhe garantir alta tenacidade.

O teor de 20% de níquel é mais versátil dentre os estudados, uma vez que as amostras com maior microdureza (20%Ni 4,5%C e 20%Ni 5,5%C) possuem esse teor de níquel, assim como a amostra de matriz austenítica com menor teor de níquel e carbono (20%Ni 6%C).

Por fim, a realização da carbonetação sem a compactação do pó demonstrou ser uma alternativa viável para se contornar os problemas gerados pela expansão do material durante a sinterização. A ausência de compostos intermetálicos no difratograma de raios-X provou que a reação se completou mesmo sem a compactação do pó. Foram ainda obtidas vantagens em relação à diminuição da porosidade, efeito justificado pela maior eficiência em se compactar um pó dúctil, de matriz ferrítica ou austenítica, e pela contração durante a sinterização da amostra.

A amostra compactada e sinterizada após a carbonetação continuou apresentando altas durezas (508 ± 100 HV_{0,2Kgf}) e macrodureza (284 ± 16 HV_{10Kgf}), mesmo com o ainda elevado valor de 25% para porosidade (contra 40% das amostras compactadas antes da carbonetação). Esse resultado, quando analisado com a informação de que não houve crescimento substancial dos carbeto durante a sinterização, aponta que efetuar a carbonetação antes da compactação é o melhor método de fabricação para o material proposto.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para a continuidade desse estudo:

- a) Realizar tratamento térmico de têmpera e revenimento para as composições com potencial de apresentar microestrutura de matriz martensítica;
- b) Realizar carbonetação sem compactação para outras composições;
- c) Adotar estratégias para diminuir a porosidade das amostras, como granulação, ou adotar a moldagem de pós por injeção.

8 REFERÊNCIAS

AKHTAR, Shagil; SAAD, Mohammad; MISBAH, Mohd Rasikh; SATI, Manish Chandra. Recent Advancements in Powder Metallurgy: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 9, p. 18649-18655, 2018. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.210>.

ANDERSSON, J-O; HELANDER, Thomas; HÖGLUND, Lars; SHI, Pingfang; SUNDMAN, Bo. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 273-312, jun. 2002. Elsevier BV.

[http://dx.doi.org/10.1016/s0364-5916\(02\)00037-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0364-5916(02)00037-8).

EVANS, Alexander; MARCHI, Christopher San; MORTENSEN, Andreas. **METAL MATRIX COMPOSITES IN INDUSTRY**: an Introduction and a survey. [S.L.]: Springer Science+Business Media, Llc, 2003.

ARISTIZABAL, M.; SANCHEZ, J.M.; RODRIGUEZ, N.; IBARRETA, F.; MARTINEZ, R.. Comparison of the oxidation behaviour of WC–Co and WC–Ni–Co–Cr cemented carbides. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 53, n. 9, p. 2754-2760, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.006>.

ASM. **ASM Alloy Phase Diagram Database**. Disponível em: [://matdata-asminternational-org_proxy.dotlib.com.br/apd/index.aspx](http://matdata-asminternational-org_proxy.dotlib.com.br/apd/index.aspx). Acesso em: 23 maio 2022.

ASTUDILLO, Miriam Rocío Neyra; NICOLÁS, Marcelo Núñez; RUZZANTE, José; GÓMEZ, Martín Pedro; FERRARI, Guido Claudio; PADOVESE, Linilson Rodrigues; PUMAREGA, María Isabel López. Correlation between Martensitic Phase Transformation and Magnetic Barkhausen Noise of AISI 304 Steel. **Procedia Materials Science**, [S.L.], v. 9, p. 435-443, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.014>.

AVILA, Daniel dos Santos. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbetto de nióbio formado in situ durante a sinterização**. 2020. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/219246>. Acesso em: 24 mar. 2020.

AYAR, V. S.; SUTARIA, M. P.. Comparative Evaluation of Ex Situ and In Situ Method of Fabricating Aluminum/TiB₂ Composites. **International Journal Of Metalcasting**, [S.L.], v. 00, n. 00, p. 00-00, 15 nov. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40962-020-00539-7>.

HAYAT, Muhammad D.; SINGH, Harshpreet; HE, Zhen; CAO, Peng. Titanium metal matrix composites: an overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 121, p. 418-438, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>.

BAIN, Edgar Collins. Factors affecting the inherent hardenability of steel. **Journal Of Heat Treating**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 57-100, dez. 1979. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02833240>.

BIAN, Yu; NI, Junjie; WANG, Chao; ZHEN, Jinming; HAO, Hongguo; KONG, Xiangjin; CHEN, Hui; LI, Jian; LI, Xiaoqiang; JIA, Zhengfeng. Microstructure and wear characteristics of in-situ micro/nanoscale niobium carbide reinforced copper composites fabricated through powder metallurgy. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 172, p. 110847, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110847>.

BRAUN, M.; KOHLHAAS, R.. Die spezifische Wärme von Eisen, Kobalt und Nickel im Bereich hoher Temperaturen. **Physica Status Solidi (B)**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 429-444, 1965. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19650120142>.

CABALLERO, E.; CUEVAS, F.; TERNERO, F.; ASTACIO, R.; MONTES, J.; CINTAS, J.. In Situ Synthesis of Al-Based MMCs Reinforced with AlN by Mechanical Alloying under NH₃ Gas. **Materials**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 823, 17 maio 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11050823>.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 9. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014.

CASATI, Riccardo; VEDANI, Maurizio. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. **Metals**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 65-83, 10 mar. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met4010065>.

CHAUDHURI, D. K.; RAVINDRAN, P. A.; WERT, J. J.. Comparative X-Ray Diffraction and Electron Microscopic Study of the Transformation-Induced Substructures in the Iron-Nickel Martensites and Their Influence on the Martensite Properties. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 43, n. 3, p. 778-788, mar. 1972. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1661280>.

CHAWLA, Nikhilesh; CHAWLA, Krishan. **Metal Matrix Composites**. New York: Springer Science+business Media, Inc., 2006

CHEN, F.; MEI, Q.s.; LI, J.y.; LI, C.L.; WAN, L.; ZHANG, G.D.; MEI, X.M.; CHEN, Z.H.; XU, T.; WANG, Y.C.. Fabrication of graphene/copper nanocomposites via in-situ delamination of graphite in copper by accumulative roll-compositing. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 216, p. 108850, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108850>.

CHEN, Liaoyuan; YU, Tianbiao; XU, Pengfei; ZHANG, Bo. In-situ NbC reinforced Fe-based coating by laser cladding: simulation and experiment. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 412, p. 127027, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127027>.

CHIAVERINI, Vicente, **Aços e Ferros fundidos** 7° Edição – 1996, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM.

CUPPARI, Marcio; SANTOS, Sydney. Physical Properties of the NbC Carbide. **Metals**, [S.L.], v. 6, n. 10, p. 250, 21 out. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met6100250>.

DOANE, Douglas V.. Application of hardenability concepts in heat treatment of steel. **Journal Of Heat Treating**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 5-30, jun. 1979. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02833206>.

ESFANDIARI, M.; DONG, H.. Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 201, n. 14, p. 6189-6196, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.013>.

EVANS, Alexander; MARCHI, Christopher San; MORTENSEN, Andreas. **Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey**. [S. L.]: Springer Us, 2003. 423 p.

FARID, Akhtar; GUO, Shiju; CUI, Feng-E; FENG, Peizhong; LIN, Tao. TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites. **Materials Letters**, [S.L.], v. 61, n. 1, p. 189-191, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.028>.

FRANCO, Eliana; COSTA, César Edil da; TSIPAS, Sophia Alexandra; GORDO, Elena. Cermets based on FeAl–NbC from composite powders: design of composition and processing. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [S.L.], v. 48, p. 324-332, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.030>.

GAFFET, E.; CAËR, G. Le. Mechanical Milling. **Nanomaterials And Nanochemistry**, [S.L.], p. 455-471, 2007. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_19.

GENÉE, J.; GEY, N.; BONNET, F.; LEBENSOHN, R. A.; BERBENNI, S.. Experimental and numerical investigation of key microstructural features influencing the localization of plastic deformation in Fe-TiB₂ metal matrix composite. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 56, n. 19, p. 11278-11297, 2 abr. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-021-06017-7>.

GERMAN, Randall M.. **Sintering: from empirical observations to scientific principles**. [s.l]: Butterworth-Heinemann, 2014.

GRIMVALL, Göran. WHAT VALUES DO THE ELASTIC CONSTANTS TAKE? **Thermophysical Properties Of Materials**, [S.L.], p. 46-69, 1999. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-044482794-4/50005-x>.

HERINGHAUS, Frank; SCHNEIDER-MUNTAU, Hans-Jörg; GOTTSTEIN, Günter. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag₃Cu and Cu₃Nb. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 347, n. 1-2, p. 9-20, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(02\)00590-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00590-7).

HOUGHTON, D.C.. Equilibrium solubility and composition of mixed carbonitrides in microalloyed austenite. **Acta Metallurgica Et Materialia**, [S.L.], v. 41, n. 10, p. 2993-3006, out. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90114-8](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(93)90114-8).

HUANG, Shuigen; BAETS, Patrick; SUKUMARAN, Jacob; MOHRBACHER, Hardy; WOYDT, Mathias; VLEUGELS, Jozef. Effect of Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Properties of NbC-Ni Based Cermets. **Metals**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 178, 12 mar. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met8030178>.

HUANG, Sirui; WU, Hao; ZHU, Heguo; XIE, Zonghan. Effect of niobium addition upon microstructure and tensile properties of CrMnFeCoNi_x high entropy alloys. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 809, p. 140959, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2021.140959>.

JIANG, Jipeng; LI, Shibo; HU, Shujun; ZHANG, Jing; YU, Wenbo; ZHOU, Yang. Comparison of high Cr white iron composites reinforced with directly added TiC and in situ formed TiC_x. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 3140-3148, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.059>.

KAUFMAN, Larry; COHEN, Morris. The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System. **Jom**, [S.L.], v. 8, n. 10, p. 1393-1401, out. 1956. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03377892>.

KHVAN, A.V.; HALLSTEDT, B.. Thermodynamic description of the Fe-Mn-Nb-C system. **Calphad**, [S.L.], v. 39, p. 62-69, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2012.09.001>.

KIM, J. I.; SYN, C. K.; MORRIS, J. W.. Microstructural sources of toughness in QLT-Treated 5.5Ni cryogenic steel. **Metallurgical Transactions A**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 93-103, jan. 1983. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02643742>.

KOVALCHENKO, M. S.; HREBENOK, T. P.; BRODNIKOVSKII, N. P.; ROGOZINSKAYA, A. A.. Features of Brittle Material Powder Compaction During Pressing. Powder **Metallurgy And Metal Ceramics**, [S.L.], v. 55, n. 5-6, p. 259-269,

set. 2016. Springer Science and Business Media LLC.

<http://dx.doi.org/10.1007/s11106-016-9801-4>.

KRAAN, A.M. van Der; BUSCHOW, K.H.J.. The ^{57}Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron. **Physica B+C**, [S.L.], v. 138, n. 1-2, p. 55-62, mar. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90492-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(86)90492-4).

KUNG, Chieh; LIAO, Te-Tan; TSENG, Kuo-Hwa; CHEN, Kuo-Ying; CHUANG, Ming-Shuing. THE INFLUENCES OF POWDER MIXING PROCESS ON THE QUALITY OF W-CU COMPOSITES. **Transactions Of The Canadian Society For Mechanical Engineering**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 361-375, set. 2009. Canadian Science Publishing. <http://dx.doi.org/10.1139/tcsme-2009-0026>.

LI, Xiaofang; TAN, Chunlei; JIANG, Juantao; WANG, Shaoyi; ZHENG, Fenghua; ZHANG, Xiaohui; WANG, Hongqiang; HUANG, Youguo; LI, Qingyu. New construction of electron thermal conductive route for high-efficient heat dissipation of graphene/Cu composite. **Carbon**, [S.L.], v. 177, p. 107-114, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.157>.

LU, Xiao-Gang; WANG, Zhuo; CUI, Yuwen; JIN, Zhanpeng. Computational thermodynamics, computational kinetics, and materials design. **Chinese Science Bulletin**, [S.L.], v. 59, n. 15, p. 1662-1671, 15 mar. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/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. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 450, n. 1, p. 34-41, fev. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.150>.

MANDAL, Anup; DAS, Karabi; DAS, Siddhartha. Characterization of microstructure and properties of Al–Al₃Zr–Al₂O₃ composite. **Bulletin Of Materials Science**, [S.L.], v. 39, n. 4, p. 913-924, 19 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-016-1236-5>.

MATHON, Muriel; CONNÉTABLE, Damien; SUNDMAN, Bo; LACAZE, Jacques. Calphad-type assessment of the Fe–Nb–Ni ternary system. **Calphad**, [s.l.], v. 33, n.

1, p. 136-161, mar. 2009. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.10.005>.

MEHER, B.s.; SAHA, R.; CHAIRA, D.. Fabrication of MWCNTs reinforced iron metal matrix composite by powder metallurgy: effects of wet and dry milling. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 872, p. 159688, ago. 2021. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159688>.

MIKLASZEWSKI, Andrzej; JURCZYK, Mieczysława U.; KACZMAREK, Mariusz; PASZEL-JAWORSKA, Anna; ROMANIUK, Aleksandra; LIPIŃSKA, Natalia; ŚURAWSKI, Jakub; URBANIAK, Paulina; JURCZYK, Mieczyslaw. Nanoscale size effect in in situ titanium based composites with cell viability and cytocompatibility studies. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 73, p. 525-536, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.100>.

MIRACLE, D. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science And Technology*, [S.L.], v. 65, n. 15-16, p. 2526-2540, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027>

MOHRBACHER, Hardy; WOYDT, Mathias; VLEUGELS, Jef; HUANG, Shuigen. Niobium Carbide - An Innovative and Sustainable High-Performance Material for Tooling, Friction and Wear Applications. **Advances In Materials Science For Environmental And Energy Technologies V: Ceramic Transactions**, [S.L.], p. 67-80, 26 set. 2016. John Wiley & Sons, Inc..

<http://dx.doi.org/10.1002/9781119323624.ch7>.

NISHIHARA, Y.; NAKAJIMA, Y.; AKASHI, A.; TSUJINO, N.; TAKAHASHI, E.; FUNAKOSHI, K.-I.; HIGO, Y.. Isothermal compression of face-centered cubic iron. **American Mineralogist**, [S.L.], v. 97, n. 8-9, p. 1417-1420, 1 ago. 2012. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3958>.

NTURANABO, Francis; MASU, Leonard; KIRABIRA, John Baptist. Novel Applications of Aluminium Metal Matrix Composites. **Aluminium Alloys And Composites**, [S.L.], 4 mar. 2020. IntechOpen.

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86225>.

ORLOV, Victor; LEVKOV, Leonid; DUB, Vladimir; BALIKOEV, Alan; SHURYGIN, Dmitry. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel. **E3S Web Of Conferences**, [S.L.], v. 121, p. 04010, 2019. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>.

PAUL, E.; SWARTZENDRUBER, L. J.. The Fe–Nb (Iron-Niobium) system. **Bulletin Of Alloy Phase Diagrams**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 248-254, jun. 1986. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02869000>.

PERMINOV, Anton; JURISCH, Marie; BARTZSCH, Gert; BIERMANN, Horst; WEIßGÄRBER, Thomas; VOLKOVA, Olena. Manufacturing Fe–TiC metal matrix composite by Electron Beam Powder Bed Fusion from pre-alloyed gas atomized powder. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 813, p. 141130, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2021.141130>.

PIERSON, Hugh O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: properties, characteristics, processing and applications**. Westwood: Noyes Publications, 1996

PRATER, Tracie. Friction Stir Welding of Metal Matrix Composites for use in aerospace structures. **Acta Astronautica**, [S.L.], v. 93, p. 366-373, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actaastro.2013.07.023>.

RAMAKRISHNAN, N.. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.69-77, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454(95)00150-9).

RASHID, M. S.. High-Strength, Low-Alloy Steels. **Science**, [S.L.], v. 208, n. 4446, p. 862-869, 23 maio 1980. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.208.4446.862>.

RAWAL, Suraj P.. Metal-matrix composites for space applications. **Jom**, [S.L.], v. 53, n. 4, p. 14-17, abr. 2001. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-001-0139-z>.

RAY, Arunim. Niobium microalloying in rail steels. **Materials Science And Technology**, [S.L.], v. 33, n. 14, p. 1584-1600, 10 abr. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02670836.2017.1309111>.

ROUQUETTE, J.; HAINES, J.; FRAYSSE, G.; AL-ZEIN, A.; BORNAND, V.; PINTARD, M.; PAPET, Ph.; HULL, S.; GORELLI, F. A.. High-Pressure Structural and Vibrational Study of PbZr_{0.40}Ti_{0.60}O₃. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 47, n. 21, p. 9898-9904, 9 out. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic8008688>.

SAITOH, Hiroyuki; MACHIDA, Akihiko; IIZUKA-OKU, Riko; HATTORI, Takanori; SANO-FURUKAWA, Asami; FUNAKOSHI, Ken-Ichi; SATO, Toyoto; ORIMO, Shin-Ichi; AOKI, Katsutoshi. Crystal and Magnetic Structures of Double Hexagonal Close-Packed Iron Deuteride. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, 18 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-66669-4>.

ŠALAK, Andrej. **Ferrous Powder Metallurgy**. [S. L.]: Cambridge International Science Publishing, 1997.

SAMAL, Prasan K.; NEWKIRK, Joseph W.. **ASM Handbook, Volume 7: Powder Metallurgy**. [S. L.]: Asm International, 2015.

SANATY-ZADEH, A.. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 531, p.112-118, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.043>.

SANTOS, Cláudia Nazaré dos. **Aspectos cristalográficos da transformação martensítica de uma liga Fe-27%Ni**. 2008. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

SHI, Hengchao; DUAN, Longchen; TAN, Songcheng; FANG, Xiaohong. Influence of pre-alloying on Fe-Cu based metal matrix composite. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 868, p. 159134, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159134>.

SHI, Ping-Fang; ENGSTRÖM, Anders; HÖGLUND, Lars; CHEN, Qing; SUNDMAN, Bo; ÅGREN, John; HILLERT, Mats. Computational Thermodynamics and Kinetics in Materials Modelling and Simulations. **Journal Of Iron And Steel Research, International**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 210-215, set. 2007. Springer Science and Business Media LLC. [http://dx.doi.org/10.1016/s1006-706x\(08\)60081-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1006-706x(08)60081-3).

SMOLIK, Jerzy. Hard Protective Layers on Forging Dies—Development and Applications. **Coatings**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 376, 24 mar. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings11040376>.

SRIVASTAVA, Ashok Kumar; DAS, Karabi. The abrasive wear resistance of TiC and (Ti,W)C-reinforced Fe–17Mn austenitic steel matrix composites. **Tribology International**, [S.L.], v. 43, n. 5-6, p. 944-950, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.057>.

STORMVINTER, Albin; BORGSTAM, Annika; HEDSTRÖM, Peter. Investigation of Lath and Plate Martensite in a Carbon Steel. **Solid State Phenomena**, [S.L.], v. 172-174, p. 61-66, jun. 2011. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.172-174.61>.

SURESH, Subra; MORTENSEN, Andreas; NEEDLEMAN, Alan. **Fundamentals of Metal-Matrix Composites**. Stoneham, Ma: Butterworth-Heinemann, 1993.

SZALA, Mirosław; SZAFRAN, Michał; MACEK, Wojciech; MARCHENKO, Stanislav; HEJWOWSKI, Tadeusz. Abrasion Resistance of S235, S355, C45, AISI 304 and Hardox 500 Steels with Usage of Garnet, Corundum and Carborundum Abrasives. **Advances In Science And Technology Research Journal**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 151-161, 1 dez. 2019. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski (WNGB). <http://dx.doi.org/10.12913/22998624/113244>.

TAKEYAMA, Masao; GOMI, Nobuyuki; MORITA, Sumio; MATSUO, Takashi. Phase Equilibria and Lattice Parameters of Fe₂Nb Laves Phase in Fe-Ni-Nb Ternary System at Elevated Temperatures. **Mrs Proceedings**, [s.l.], v. 842, p. 1-6, 2004. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/proc-842-s5.37>.

TANAKA, K.; SAITO, T.. Phase equilibria in TiB₂-reinforced high modulus steel. **Journal Of Phase Equilibria**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 207-214, maio 1999. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1361/105497199770335730>.

THERMO-CALC SOFTWARE. **Thermo-Calc Software - Computational Materials Engineering**. Disponível em: <https://www.thermocalc.com>. Acesso em: 08 maio 2021.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R.. **An Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute Of Materials, 1993.

TIAN, N.; DONG, L.L.; WANG, H.L.; FU, Y.Q.; HUO, W.T.; LIU, Y.; YU, J.s.; ZHANG, Y.s.. Microstructure and tribological properties of titanium matrix nanocomposites through powder metallurgy using graphene oxide nanosheets enhanced copper powders and spark plasma sintering. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 867, p. 159093, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159093>.

TSAKIRIS, V.; EDMONDS, D.V.. Martensite and deformation twinning in austenitic steels. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 273-275, p. 430-436, dez. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00322-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00322-6).

U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2021. **Mineral Commodity Summaries**, [S.L.], 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3133/mcs2021>. Acesso em: 19 abr. 2021.

VALVERDE, Jose Manuel; CASTELLANOS, Antonio. Compaction of fine powders: from fluidized agglomerates to primary particles. **Granular Matter**, [S.L.], v. 9, n. 1-2, p. 19-24, 5 ago. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10035-006-0022-2>.

VAN NGUYEN, Chung; SISTLA, Sree Koundinya; VAN KEMPEN, Stanley; GIANG, Ngoc Anh; BEZOLD, Alexander; BROECKMANN, Christoph; LANGE, Friederike. A comparative study of different sintering models for Al₂O₃. **Journal Of The Ceramic Society Of Japan**, [S.L.], v. 124, n. 4, p. 301-312, 2016. Ceramic Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15257>.

WEBER, S.; BERNIS, H.. Development of Wear and Corrosion Resistant Metal Matrix Composites with hard Particles formed in Situ. **Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik**, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 205-211, mar. 2007. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.1002/mawe.200600096>.

WILL, Georg; PLATZBECKER, Rolf. Crystal Structure and Electron Density Distribution in Niobium Carbide. **Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie**, [S.L.], v. 627, n. 9, p. 2207, set. 2001. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:93.0.co;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:93.0.co;2-5).

WOYDT, M.; HUANG, S.; CANNIZZA, E.; VLEUGELS, J.; MOHRBACHER, H.. Niobium carbide for machining and wear protection – Evolution of properties. **Metal Powder Report**, [S.L.], v. 74, n. 2, p. 82-89, mar. 2019. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2019.02.002>.

WOYDT, Mathias; MOHRBACHER, Hardy. Hardmetals Based on Niobium Carbide (NBC) Versus Casted NBC Bearing MMCS. **Mechanical Properties And Performance Of Engineering Ceramics And Composites X**, [S.L.], p. 87-92, 25 dez. 2015. John Wiley & Sons, Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/9781119211310.ch10>.

WU, Wei; LIU, Zhiyong; WANG, Qiuyu; LI, Xiaogang. Improving the resistance of high-strength steel to SCC in a SO₂-polluted marine atmosphere through Nb and Sb microalloying. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 170, p. 108693, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108693>.

XIAO, Yi; LIU, Zongde. Characteristics Study on in-situ NbC Particles Reinforced Ni-based Alloy Composite Coating by Laser Cladding. **Journal Of Physics: Conference Series**, [S.L.], v. 1635, p. 012076, nov. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1635/1/012076>.

XUE, Yang; SHEN, Rujuan; NI, Song; SONG, Min; XIAO, Daihong. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al–Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 618, p. 537-544, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.009>.

YAO, Quantong; SUN, Jian; FU, Yuzhu; TONG, Weiping; ZHANG, Hui. An Evaluation of a Borided Layer Formed on Ti-6Al-4V Alloy by Means of SMAT and

Low-Temperature Boriding. **Materials**, [S.L.], v. 9, n. 12, p. 993, 8 dez. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9120993>.

ZENG, Wei; XIE, Jingwen; ZHOU, Dengshan; FU, Zhiqiang; ZHANG, Deliang; LAVERNIA, Enrique J.. In-situ formation of NbC in nanocrystalline Cu. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 725, p. 334-341, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.179>.

ZHANG, Yongqiang; ZHANG, Xing; SHENG, Gang; LI, Chuanwei; HAN, Lizhan; GU, Jianfeng. Effect of ultra-fine martensite and retained austenite induced by slow quenching on the mechanical properties of 9Cr 1.5Mo1Co(FB2) steel. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 181, p. 111452, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111452>.

ZHANG, Z; CHEN, D. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 54, n. 7, p.1321-1326, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.017>.

ZHANG, Zhazhan; CHEN, Yunbo; ZUO, Lingli; ZHANG, Yang; QI, Yesi; GAO, Kewei. The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [S.L.], v. 69, p. 196-208, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.08.009>.

ZHANG, Zhe; KOVACEVIC, Radovan. Laser cladding of iron-based erosion resistant metal matrix composites. **Journal Of Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 38, p. 63-75, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.01.001>.

ZHAO, X.Q.; PAN, T.; WANG, Q.F.; SU, H.; YANG, C.F.; YANG, Q.X.; ZHANG, Y.Q.. Effect of Intercritical Quenching on Reversed Austenite Formation and Cryogenic Toughness in QLT-Processed 9% Ni Steel. **Journal Of Iron And Steel Research, International**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 240-244, set. 2007. Springer Science and Business Media LLC. [http://dx.doi.org/10.1016/s1006-706x\(08\)60086-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1006-706x(08)60086-2).

ZHOU, Dongshuai; QIU, Feng; WANG, Huiyuan; JIANG, Qichuan. Manufacture of Nano-Sized Particle-Reinforced Metal Matrix Composites: a review. **Acta**

Metallurgica Sinica (English Letters), [S.L.], v. 27, n. 5, p. 798-805, out. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40195-014-0154-z>.

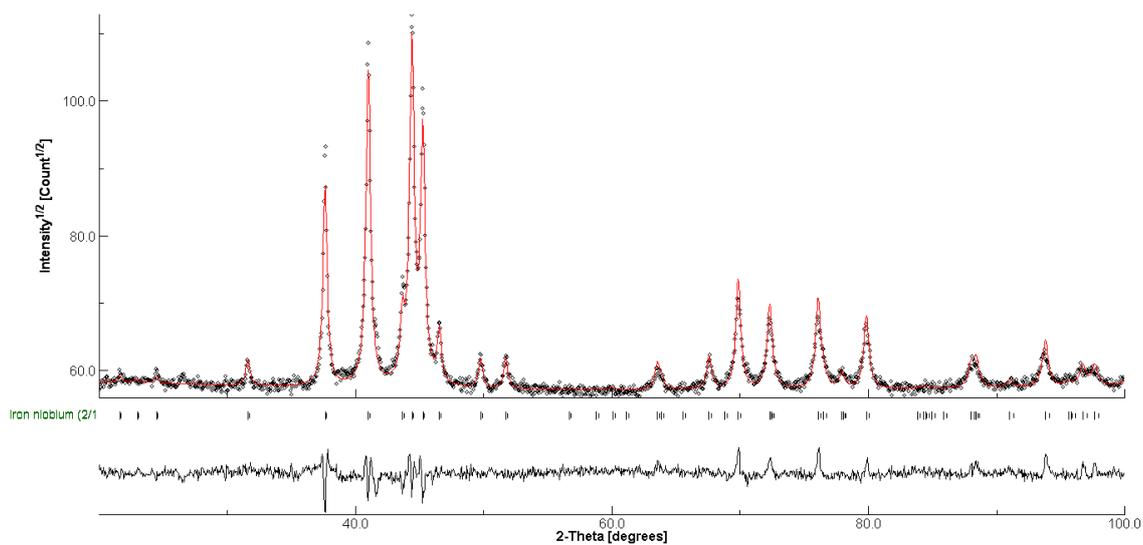
ZUHAILAWATI, H.; MAHANI, Y.. Effects of milling time on hardness and electrical conductivity of in situ Cu–NbC composite produced by mechanical alloying. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 476, n. 1-2, p. 142-146, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.018>

ZUHAILAWATI, H.; YONG, T.L.. Consolidation of dispersion strengthened copper–niobium carbide composite prepared by in situ and ex situ methods. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 505, n. 1-2, p. 27-30, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.038>.

9 APÊNDICES

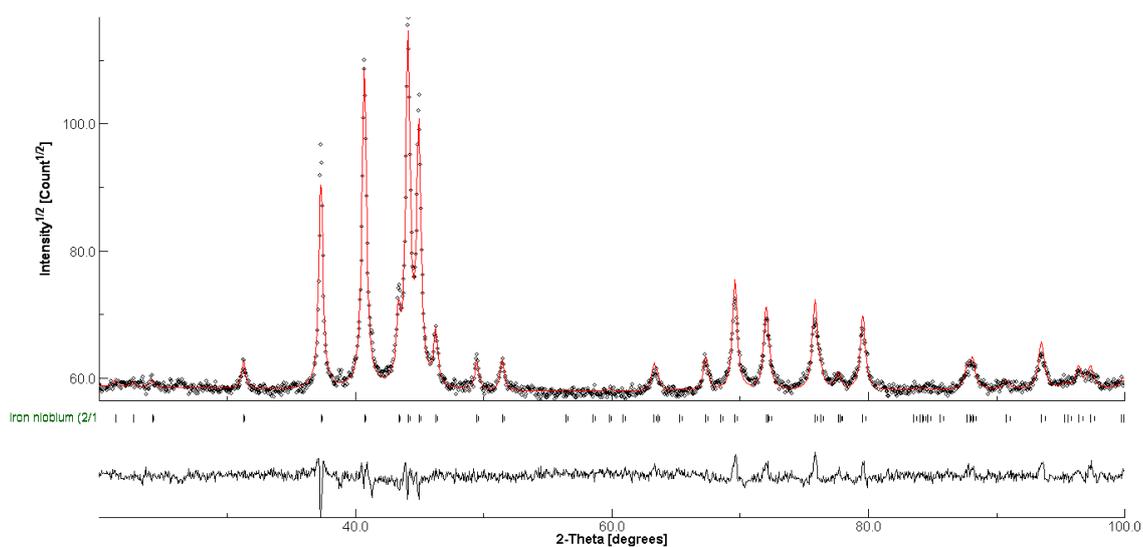
APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFINADOS DOS PÓS INTERMETÁLICOS

Figura 55: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_2\text{Nb}$,
 $R_{wp}=2,57\%$ $\sigma=1,55$.



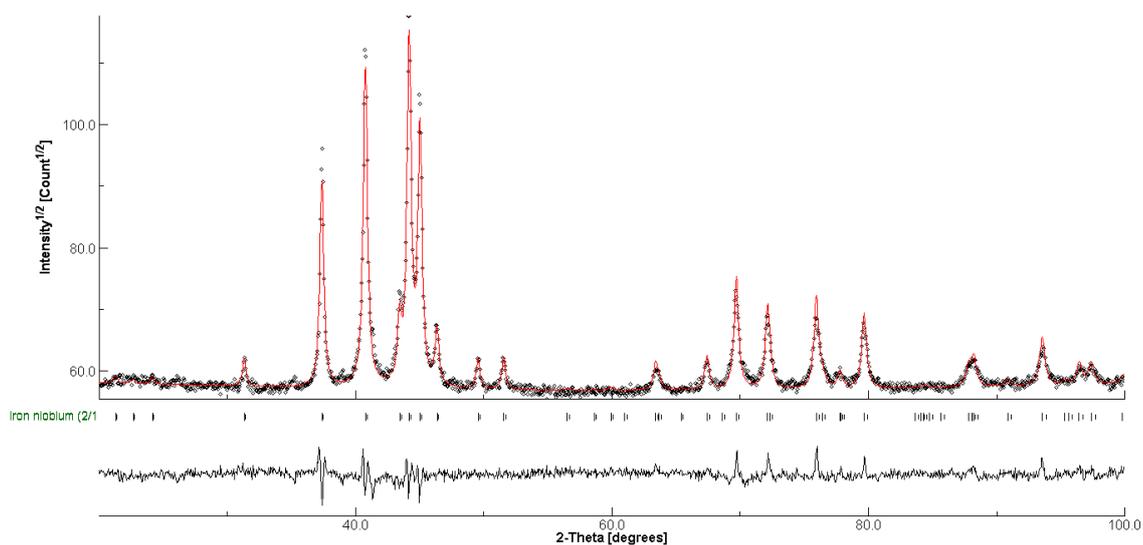
Fonte: autor.

Figura 56: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_2\text{Nb}$,
 $R_{wp}=2,48\%$ $\sigma=1,51$.



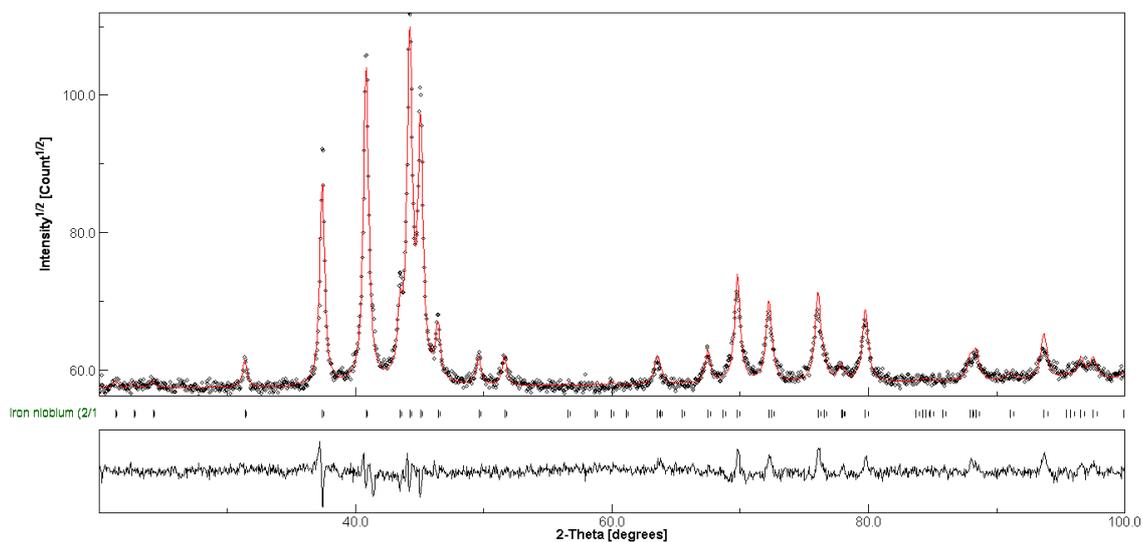
Fonte: autor.

Figura 57: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_2\text{Nb}$,
 $R_{wp}=2,60\%$ $\sigma=1,56$.



Fonte: autor

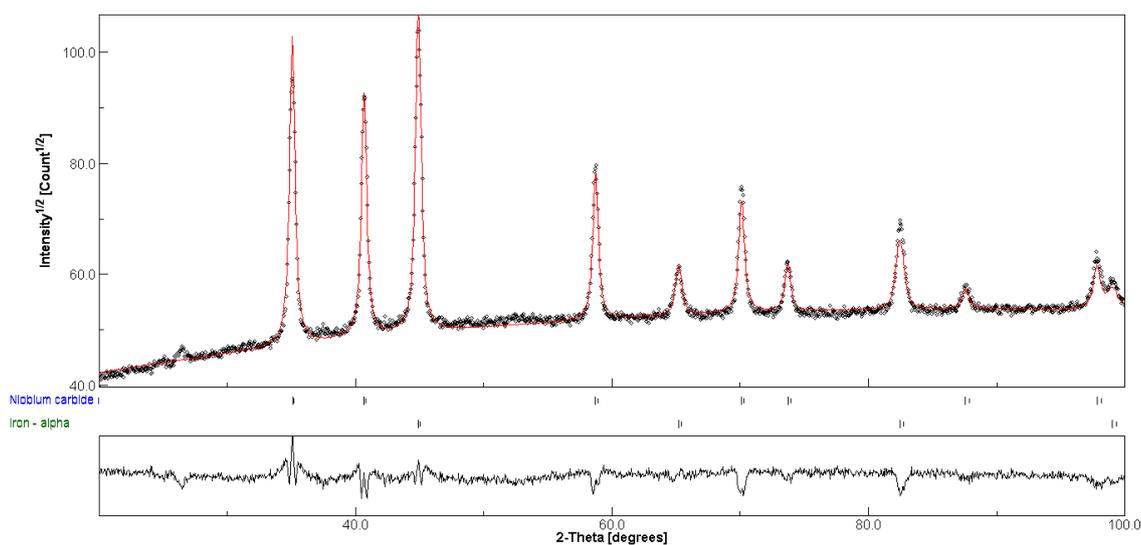
Figura 58: Difratoograma de raios-X do pó de composição $(\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_2\text{Nb}$, $R_{wp}=2,50\%$
 $\sigma=1,52$.



Fonte: autor

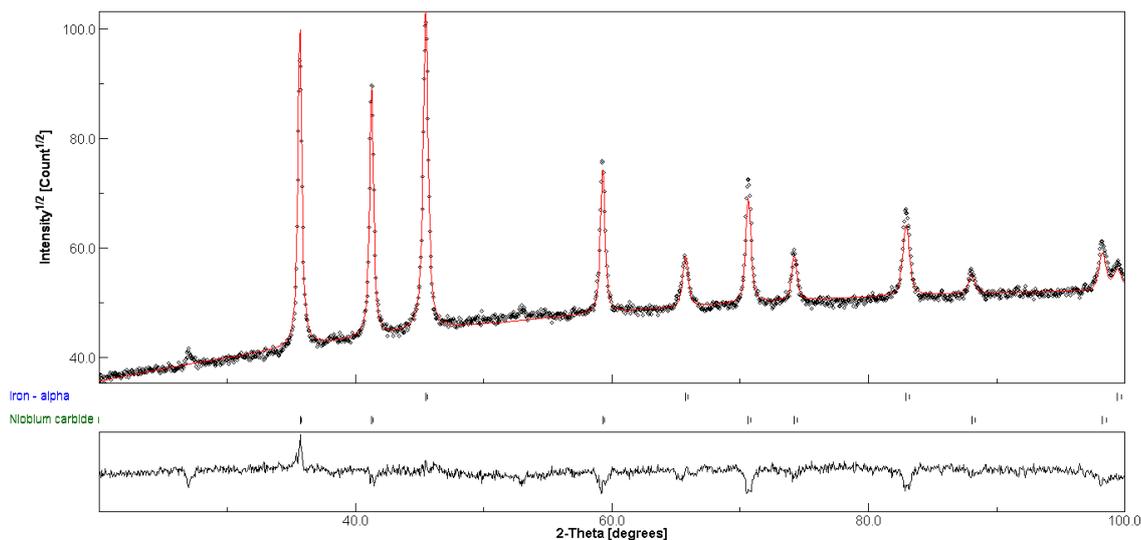
APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS EM FORNO TUBULAR

Figura 59: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,48\%$ $\sigma=1,87$.



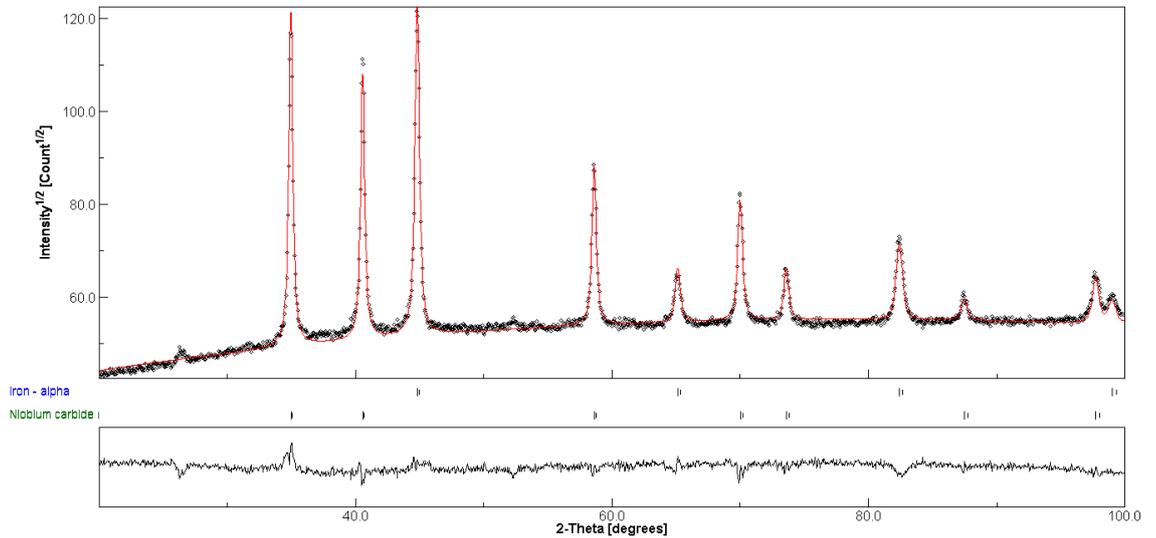
Fonte: autor.

Figura 60: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 5.5% C. $R_{wp}=3,62\%$ $\sigma=1,79$.



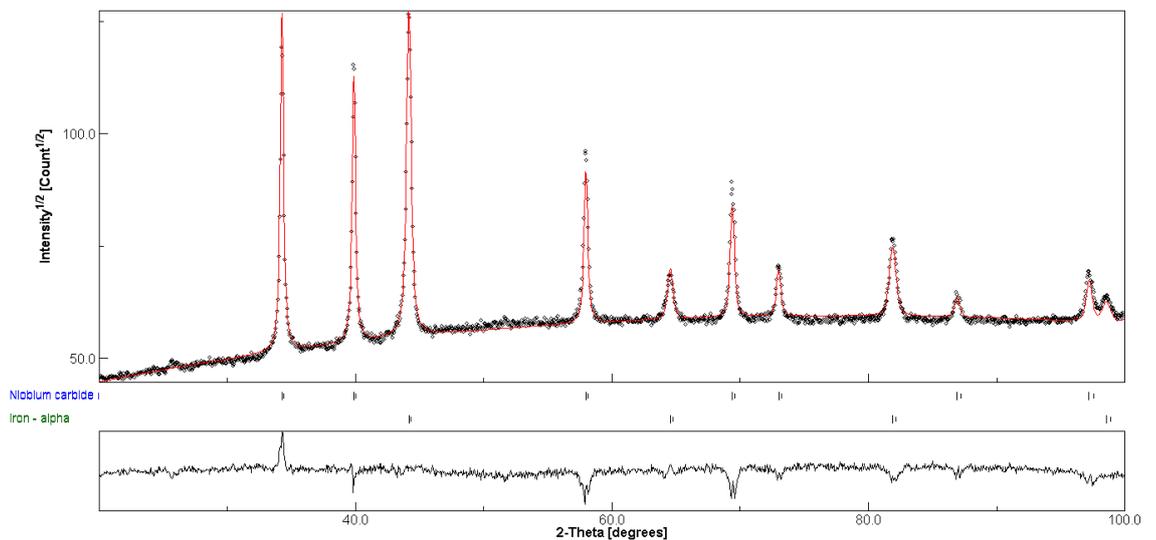
Fonte: autor.

Figura 61: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 6% C. $R_{wp}=3,27\%$ $\sigma=1,82$.



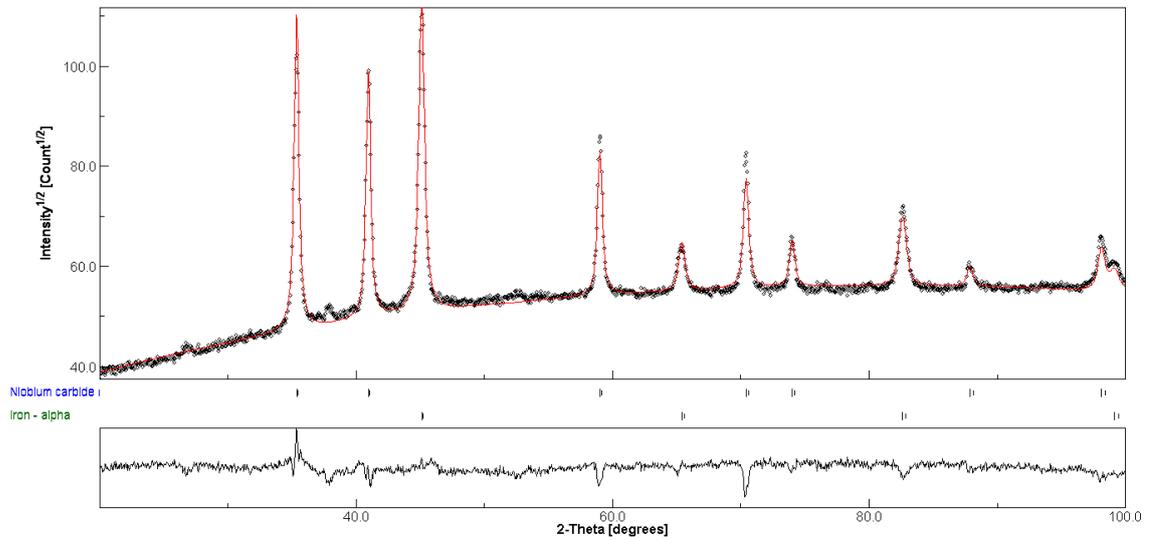
Fonte: autor

Figura 62: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 5% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=3,76\%$ $\sigma=2,21$.



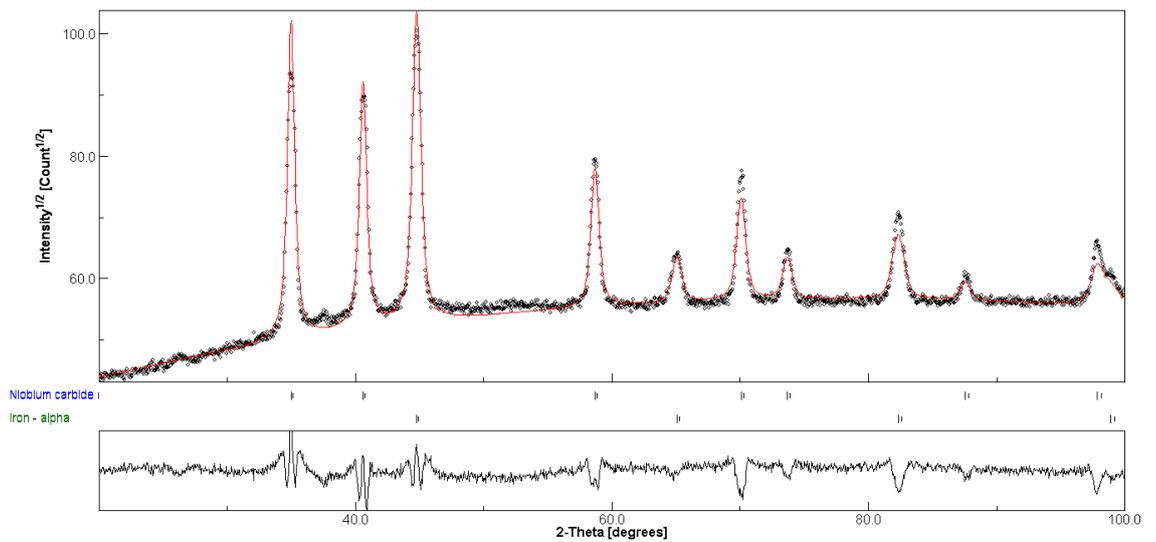
Fonte: autor.

Figura 63: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,60\%$ $\sigma=1,99$.



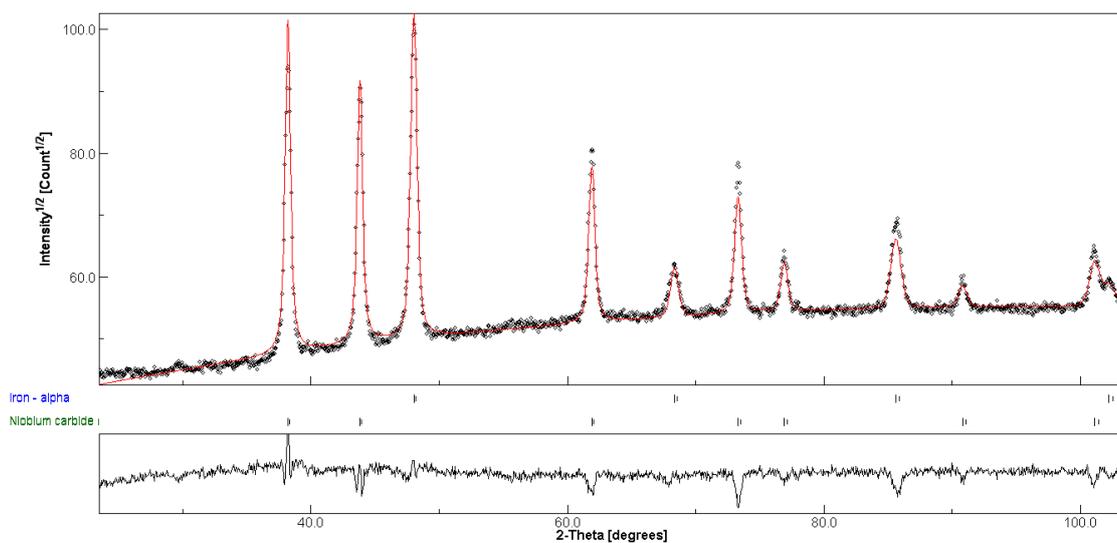
Fonte: autor

Figura 64: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 5% C. $R_{wp}=4,14\%$ $\sigma=2,37$.



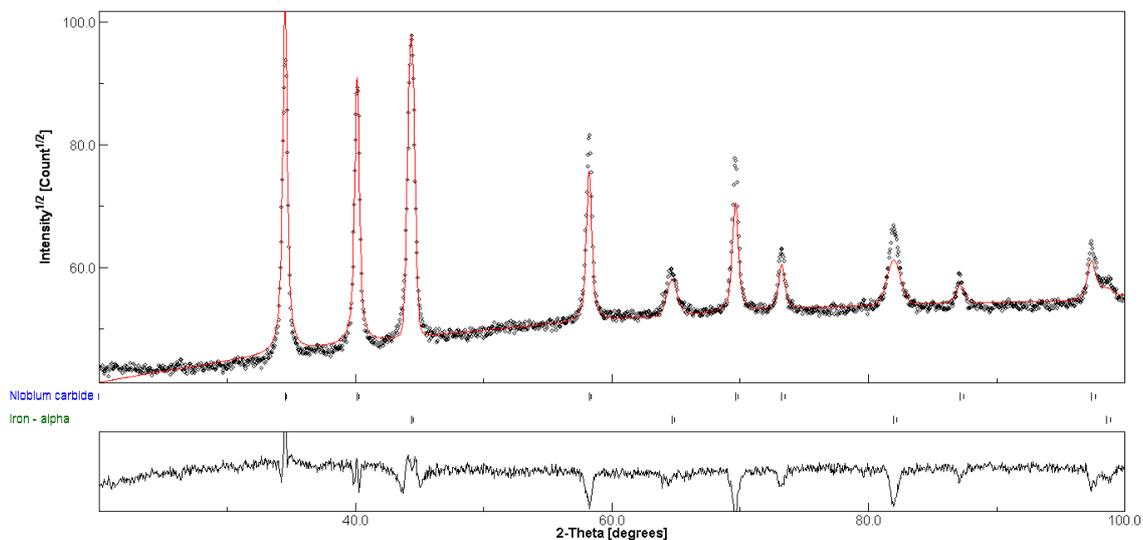
Fonte: autor

Figura 65: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,45\%$ $\sigma=1,88$.



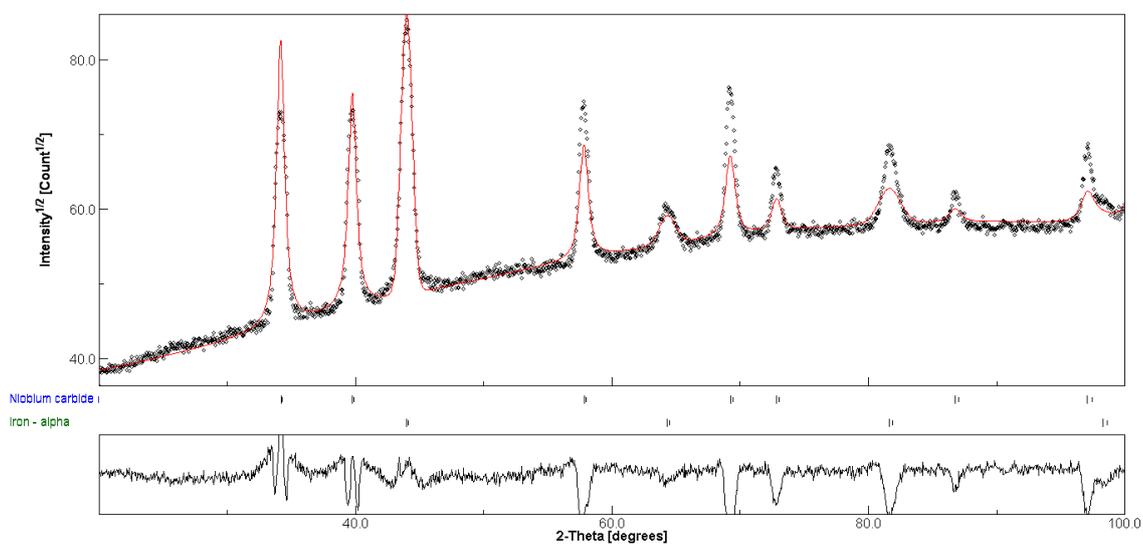
Fonte: autor.

Figura 66: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,67\%$ $\sigma=2,47$.



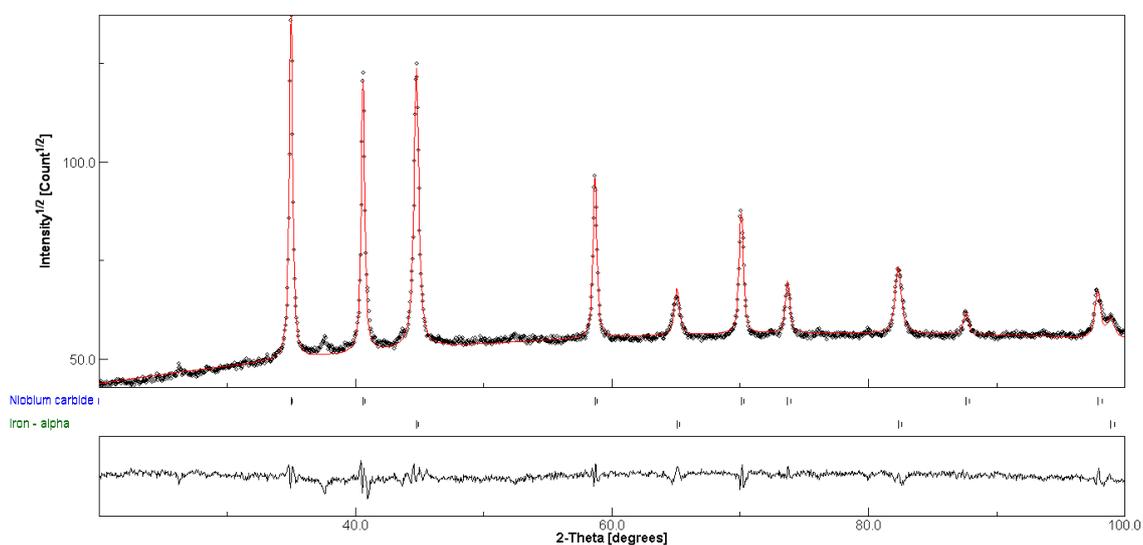
Fonte: autor.

Figura 67: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 10% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=5,77\%$ $\sigma=3,17$.



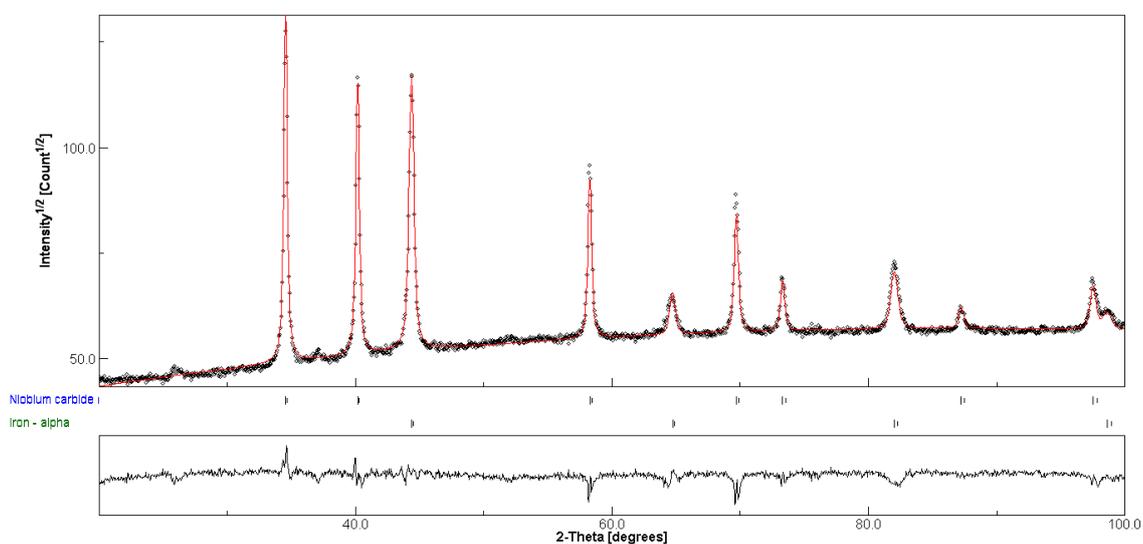
Fonte: autor.

Figura 68: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,26\%$ $\sigma=1,85$.



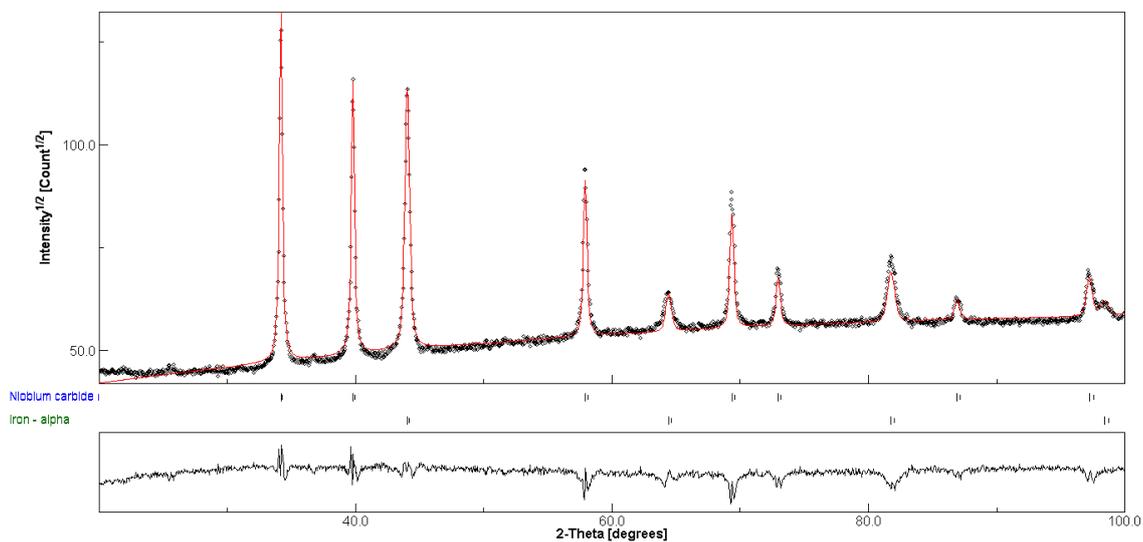
Fonte: autor.

Figura 69: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,38\%$ $\sigma=1,90$.



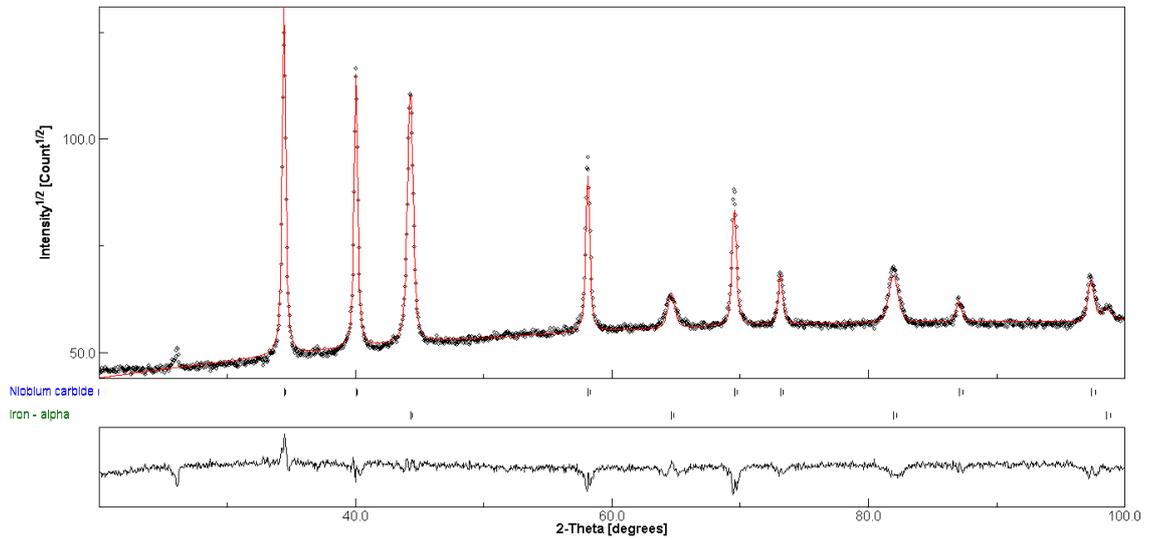
Fonte: autor.

Figura 70 Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=4,57\%$ $\sigma=2,54$.



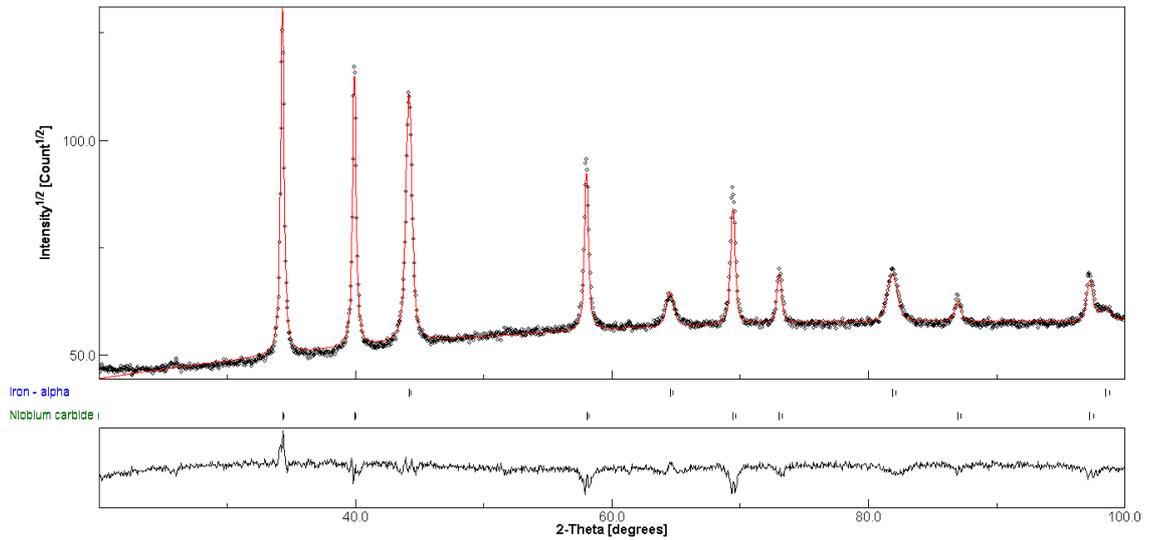
Fonte: autor.

Figura 71: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 6% C. $R_{wp}=3,71\%$ $\sigma=2,10$.



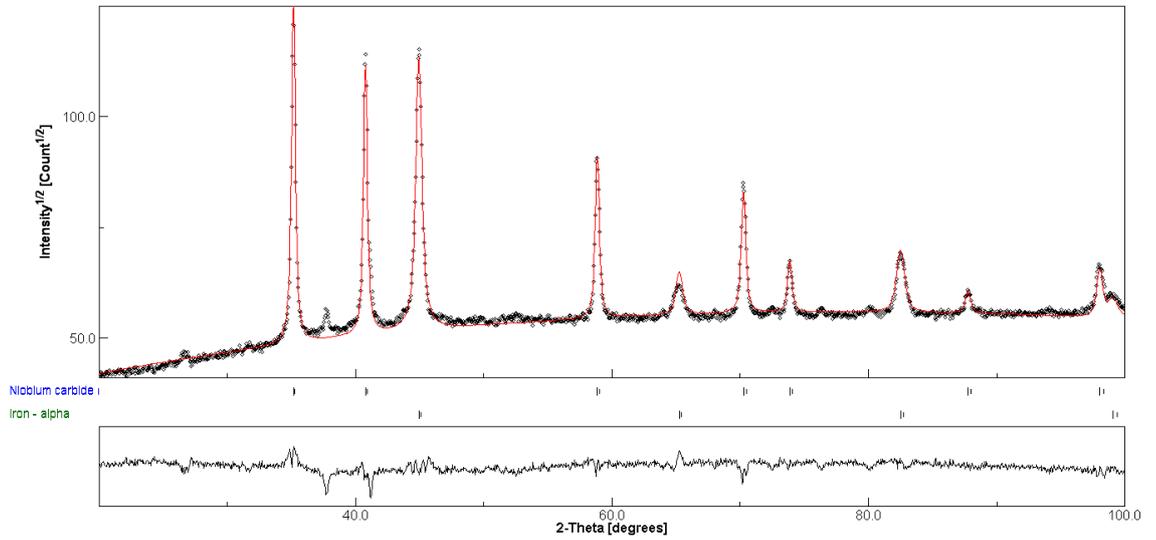
Fonte: autor.

Figura 72: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 15% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=3,82\%$ $\sigma=2,19$.



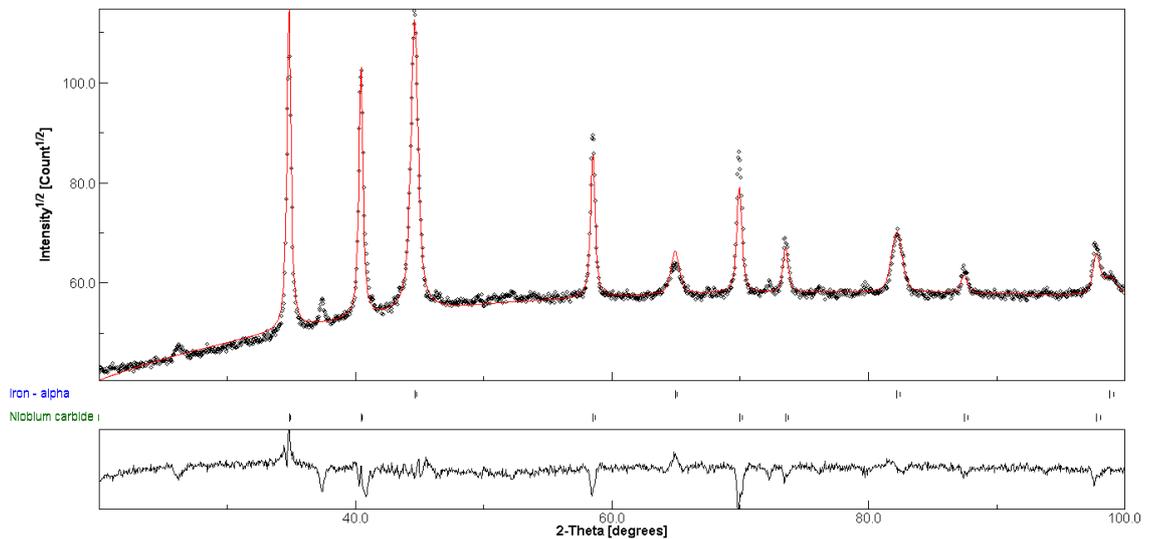
Fonte: autor.

Figura 73: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,88\%$ $\sigma=2,17$.



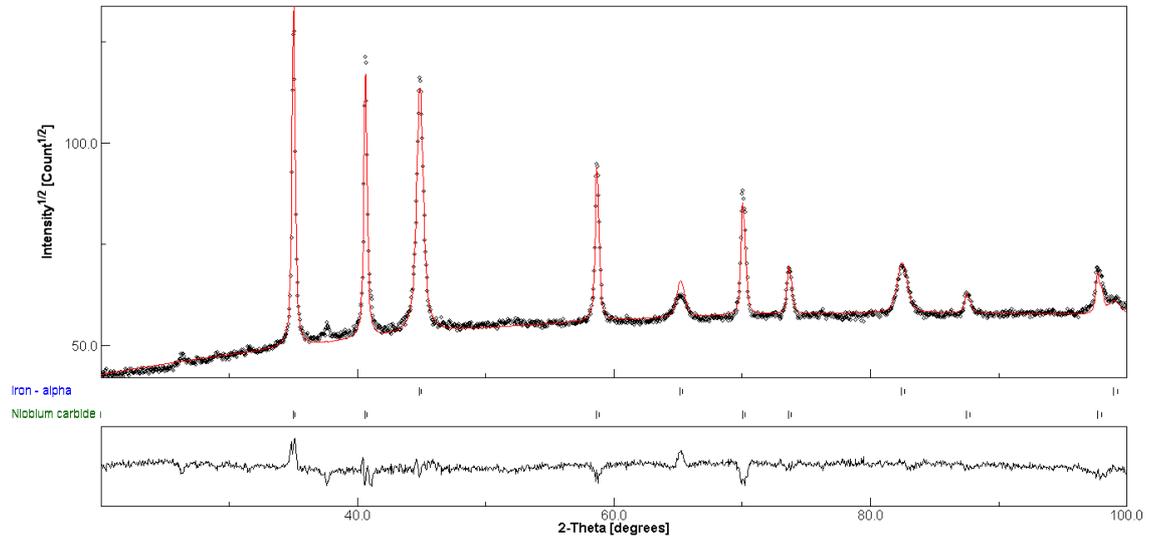
Fonte: autor.

Figura 74: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 5% C. $R_{wp}=4,11\%$ $\sigma=2,38$.



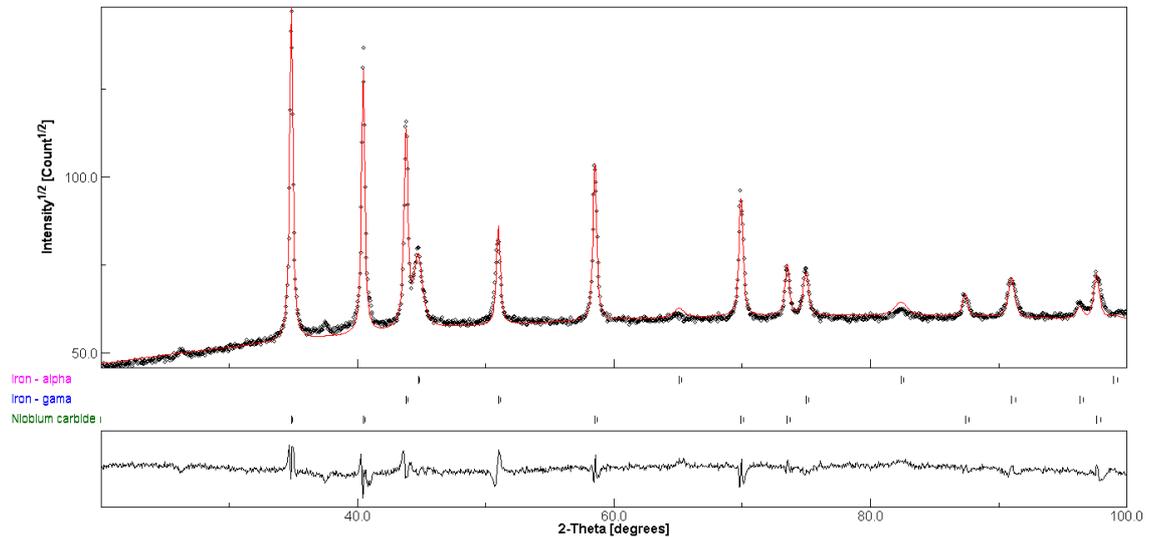
Fonte: autor.

Figura 75: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,81\%$ $\sigma=2,18$.



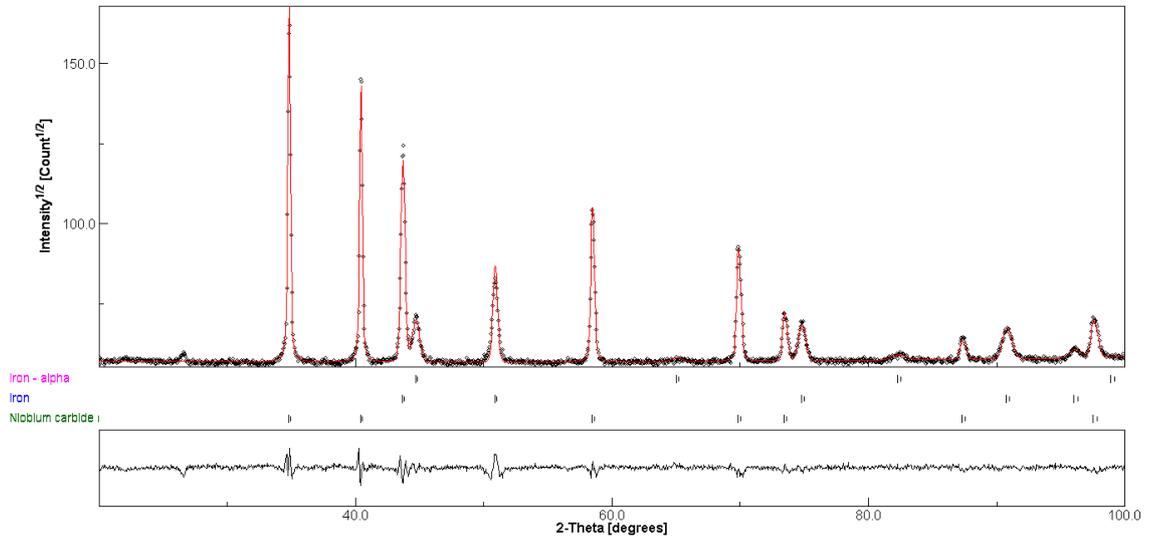
Fonte: autor.

Figura 76: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,20\%$ $\sigma=2,57$.



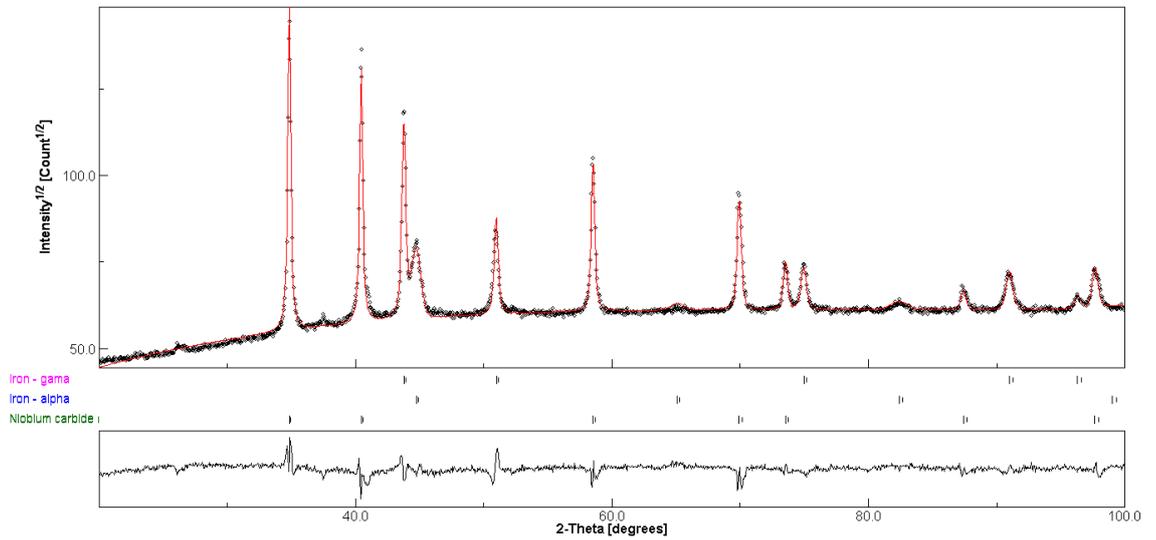
Fonte: autor.

Figura 77: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 20% Ni e 6.5% C. $R_{wp}=2,82\%$ $\sigma=1,70$.



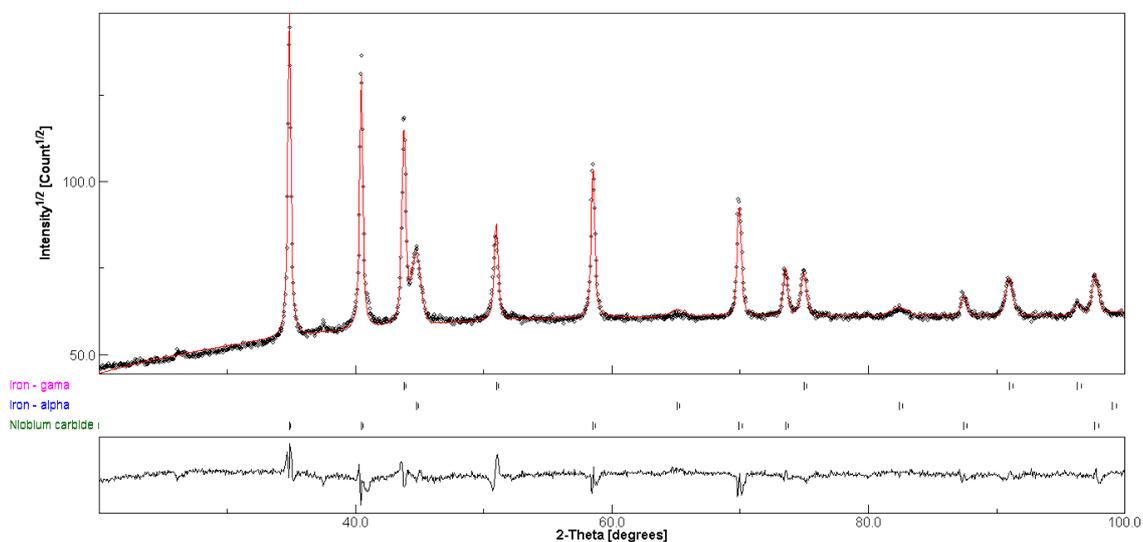
Fonte: autor.

Figura 78: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,79\%$ $\sigma=2,34$



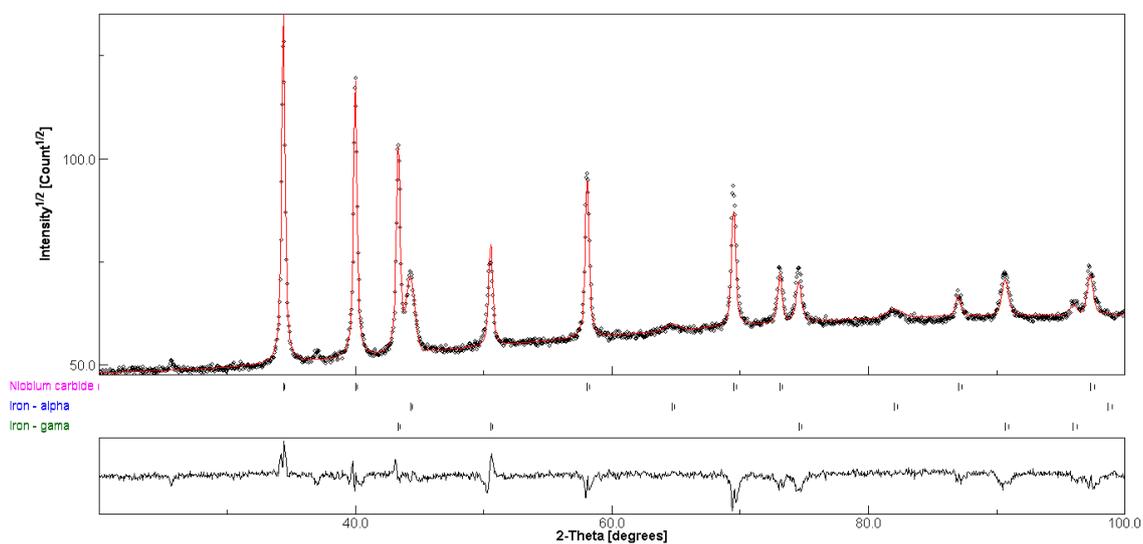
Fonte: autor.

Figura 79: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 5% C. $R_{wp}=3,79\%$ $\sigma=2,34$



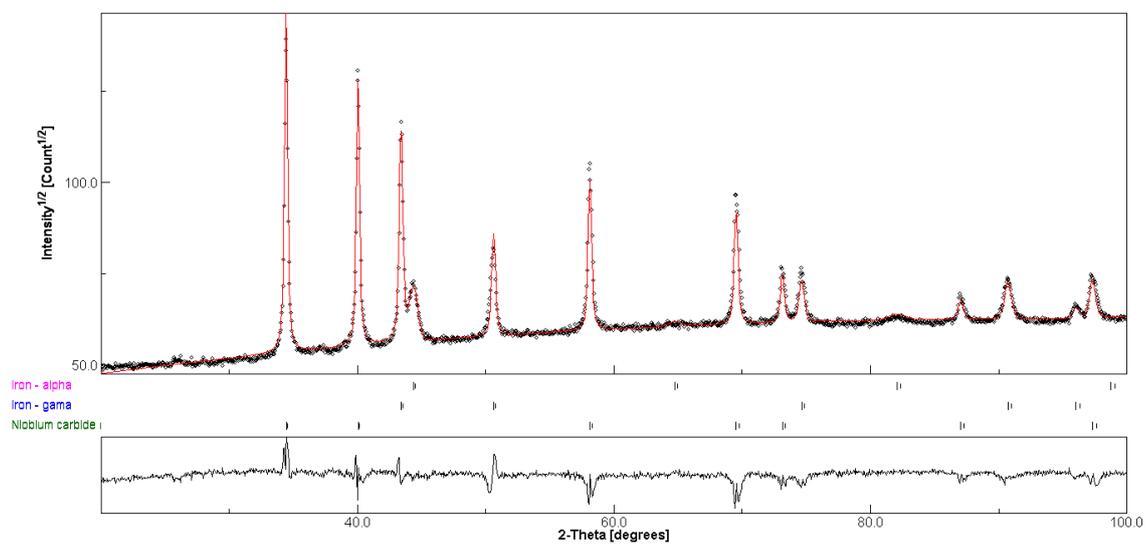
Fonte: autor.

Figura 80: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 5,5% C. $R_{wp}=3,9\%$ $\sigma=2,32$.



Fonte: autor.

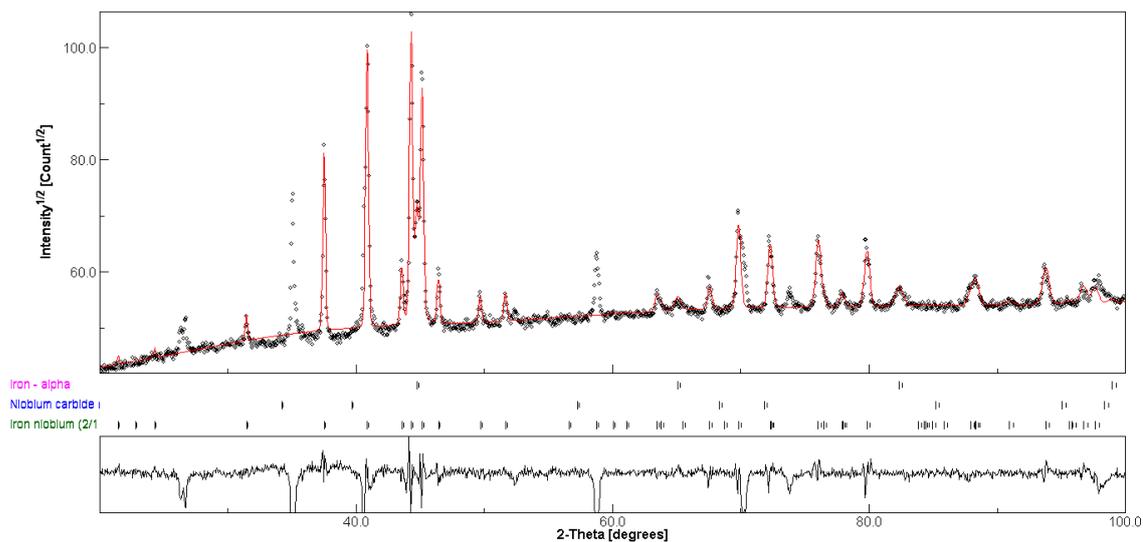
Figura 81: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em forno tubular, de composição 30% Ni e 6% C. $R_{wp}=4,25\%$ $\sigma=2,62$.



Fonte: autor.

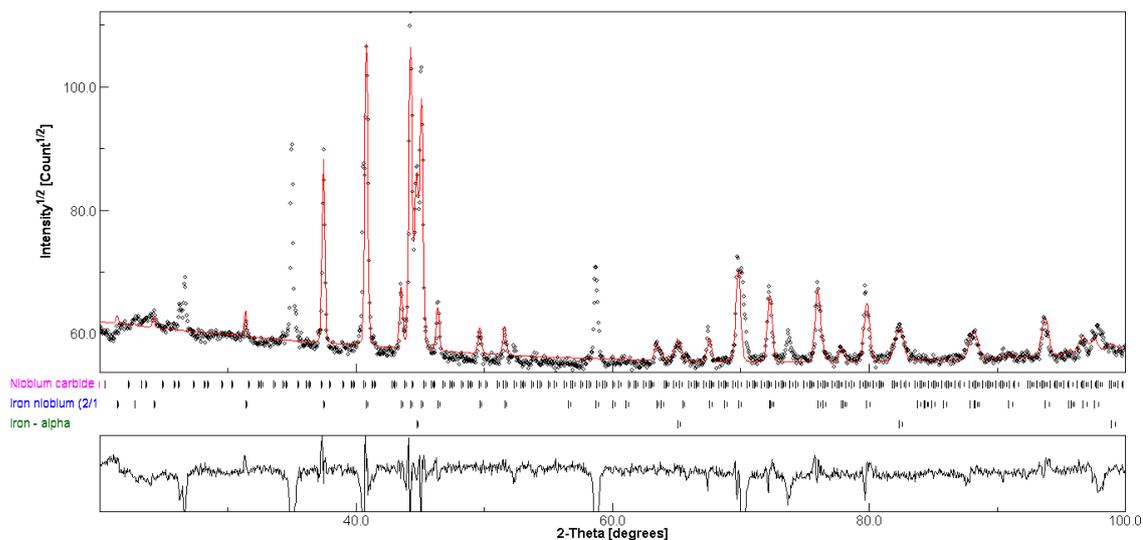
APÊNDICE C – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFINADOS DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS EM DILATÔMETRO

Figura 82: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 5% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=6,32\%$ $\sigma=3,89$.



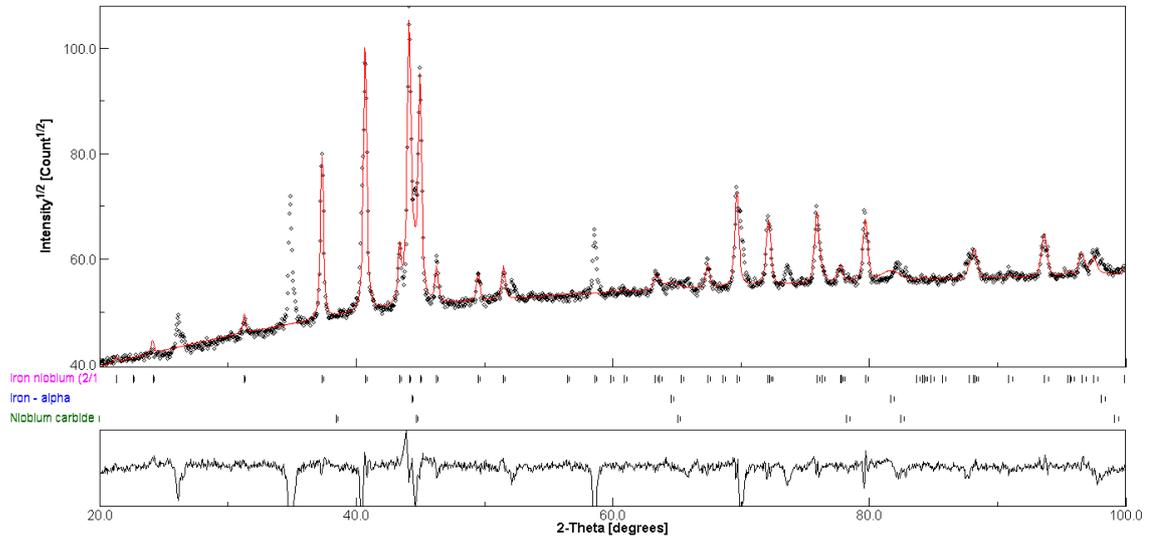
Fonte: autor.

Figura 83: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 10% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=7,24\%$ $\sigma=4,29$.



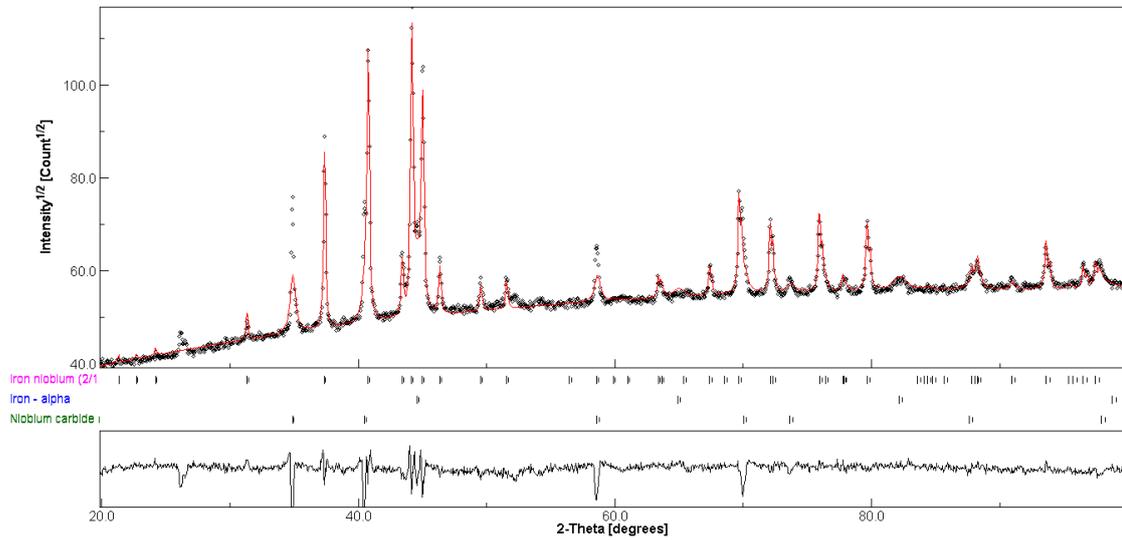
Fonte: autor.

Figura 84: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 10% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=6,49\%$ $\sigma=3,55$.



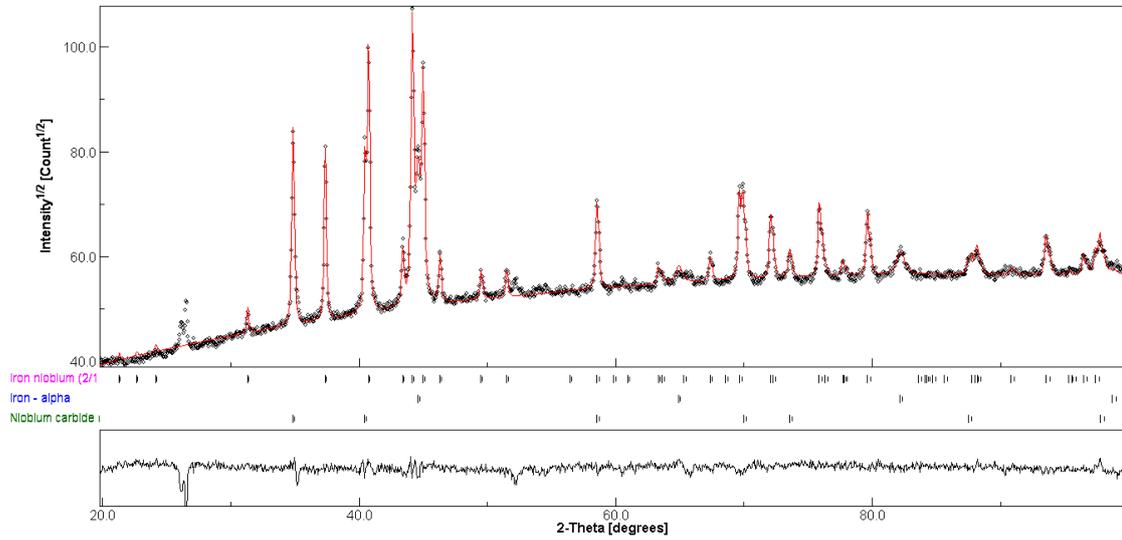
Fonte: autor.

Figura 85: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 15% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=4,61\%$ $\sigma=2,52$.



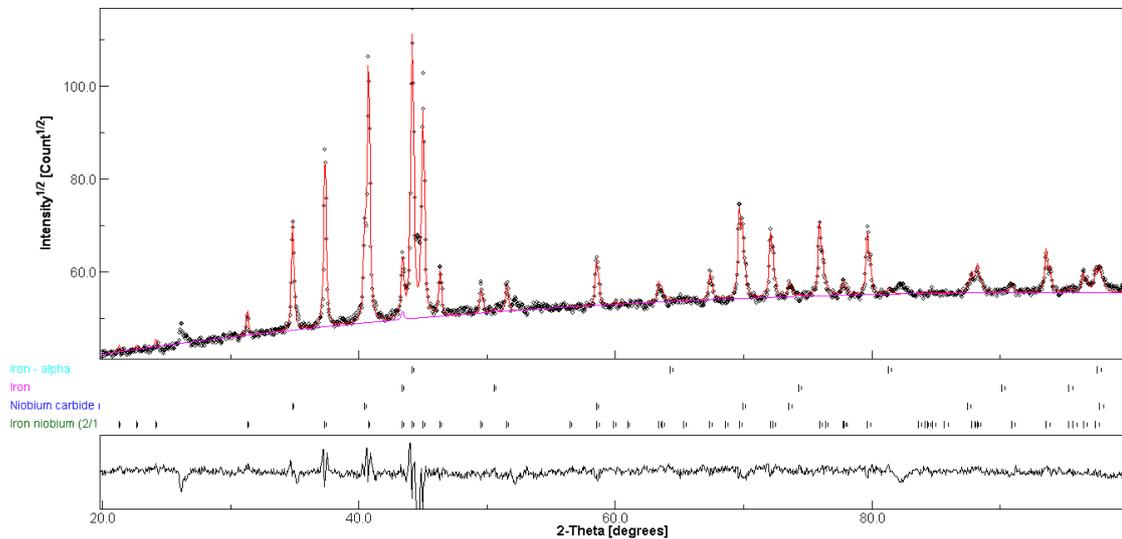
Fonte: autor.

Figura 86: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 15% Ni e 6,5% C. $R_{wp}=2,9\%$ $\sigma=1,59$.



Fonte: autor

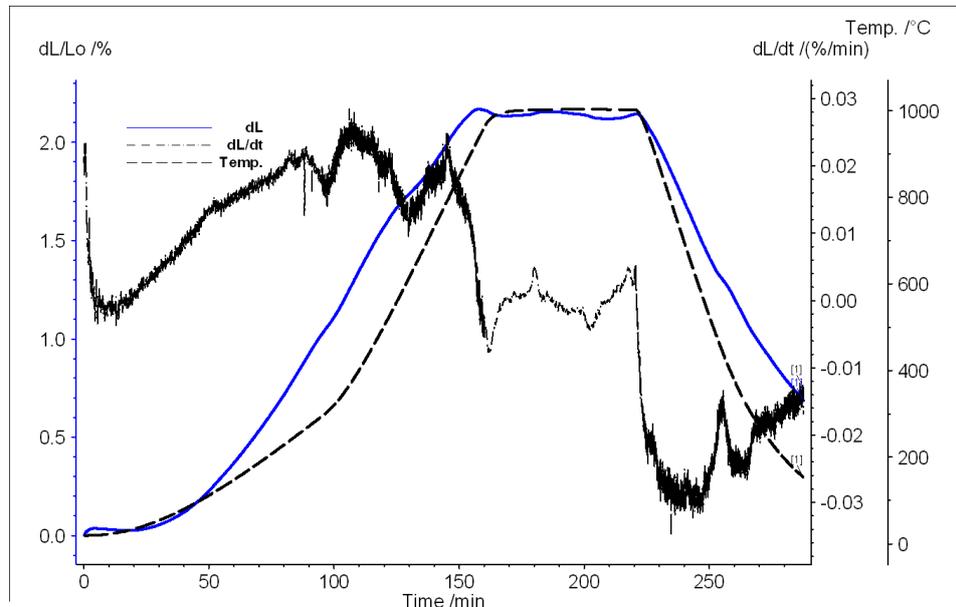
Figura 87: Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada em dilatômetro, de composição 20% Ni e 4,5% C. $R_{wp}=3,92\%$ $\sigma=2,13$.



Fonte: autor.

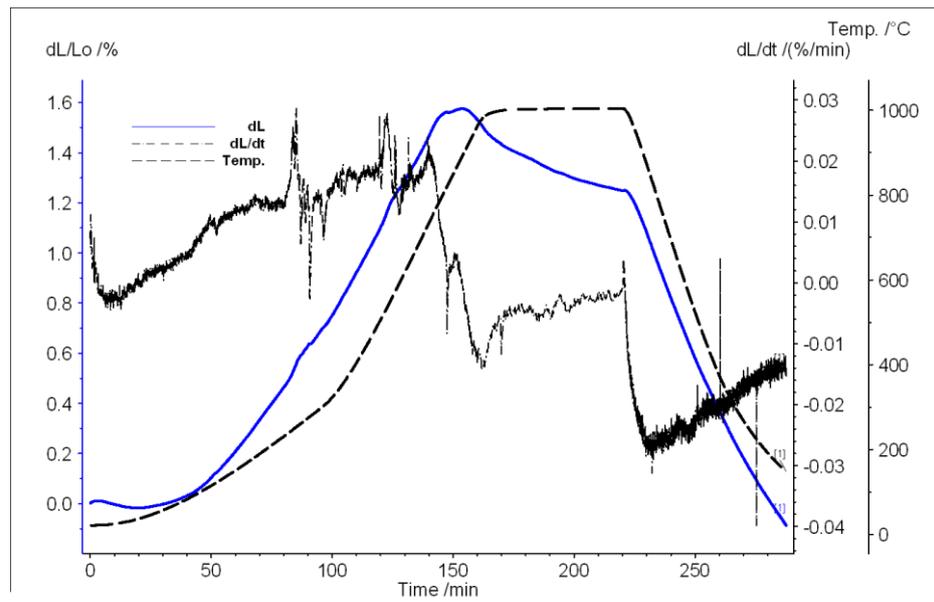
APÊNDICE D – RESULTADOS PARA SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITO

Figura 88: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 5% Ni e 6,5%C.



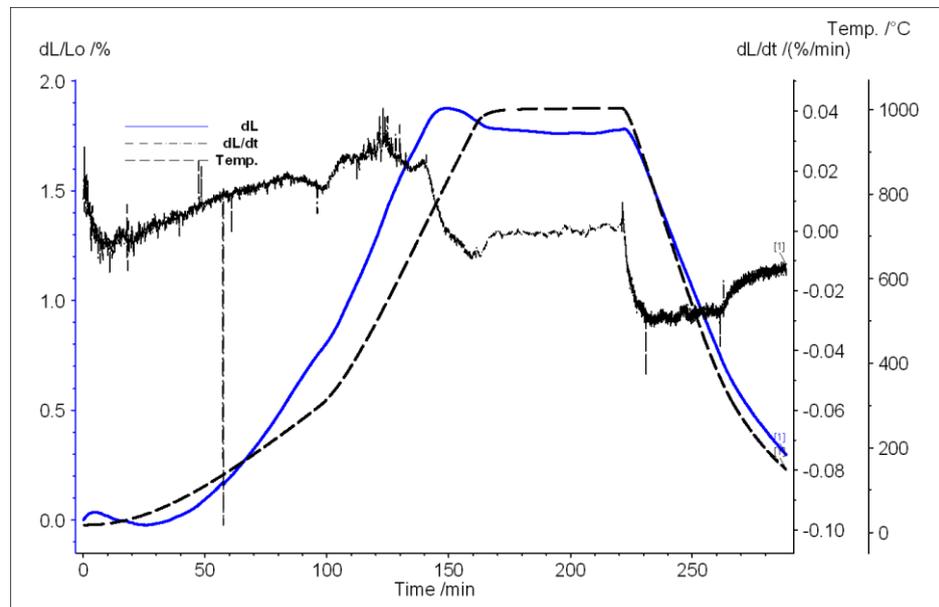
Fonte: autor.

Figura 89: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 10% Ni e 4,5%C.



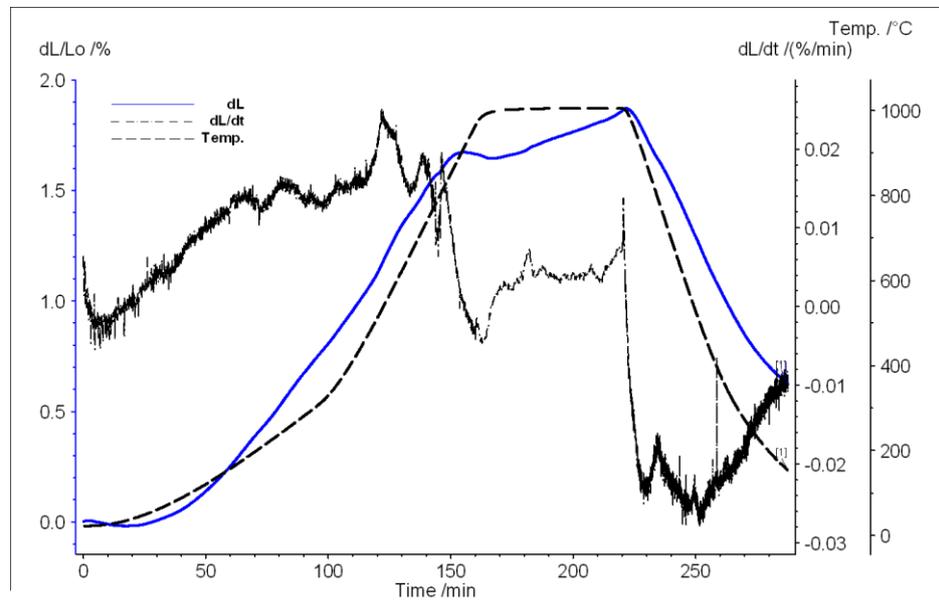
Fonte: autor.

Figura 90: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 10% Ni e 6,5%C.



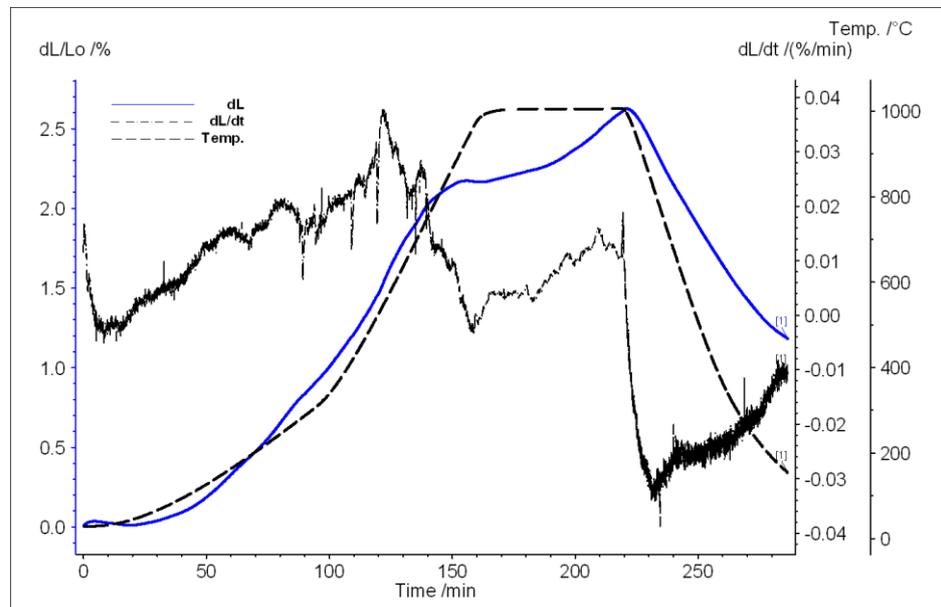
Fonte: autor.

Figura 91: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 15% Ni e 4,5%C.



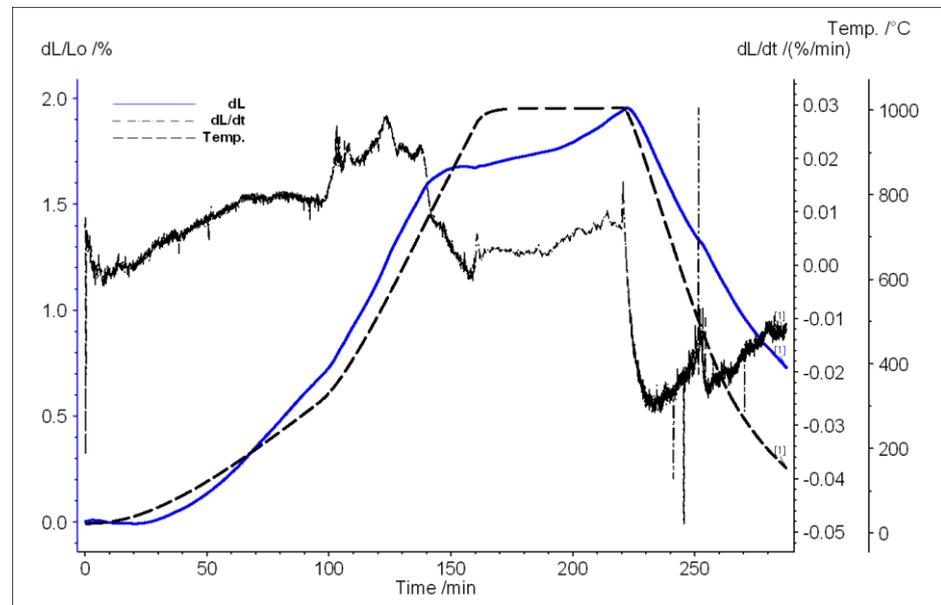
Fonte: autor.

Figura 92: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 15% Ni e 6,5%C.



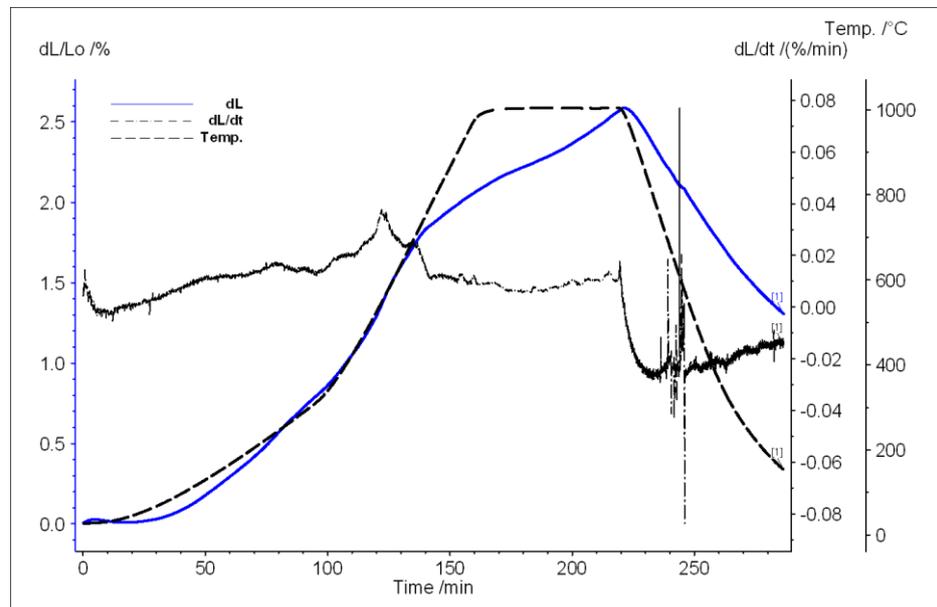
Fonte: autor.

Figura 93: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 20% Ni e 4,5%C.



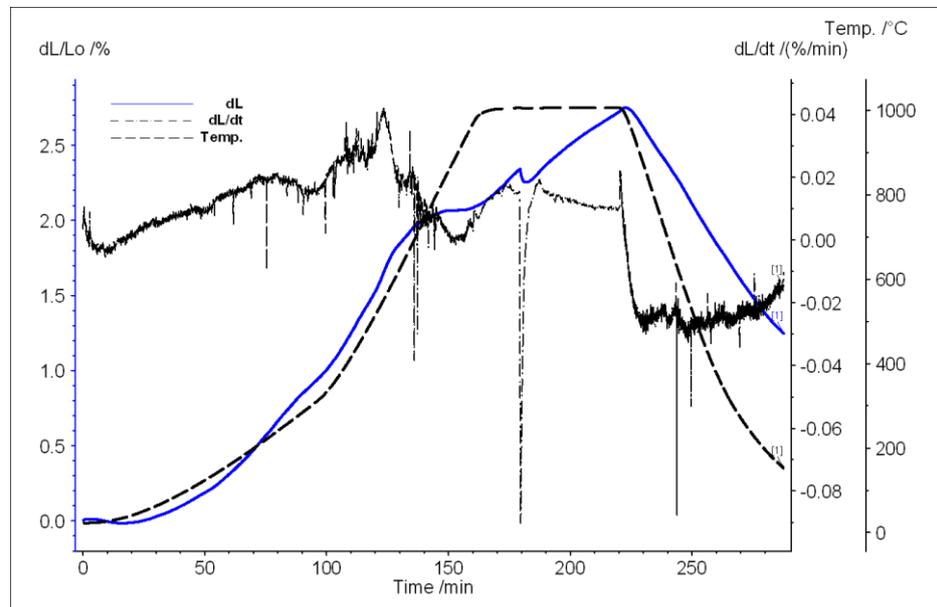
Fonte: autor.

Figura 94: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 20% Ni e 6,5%C.



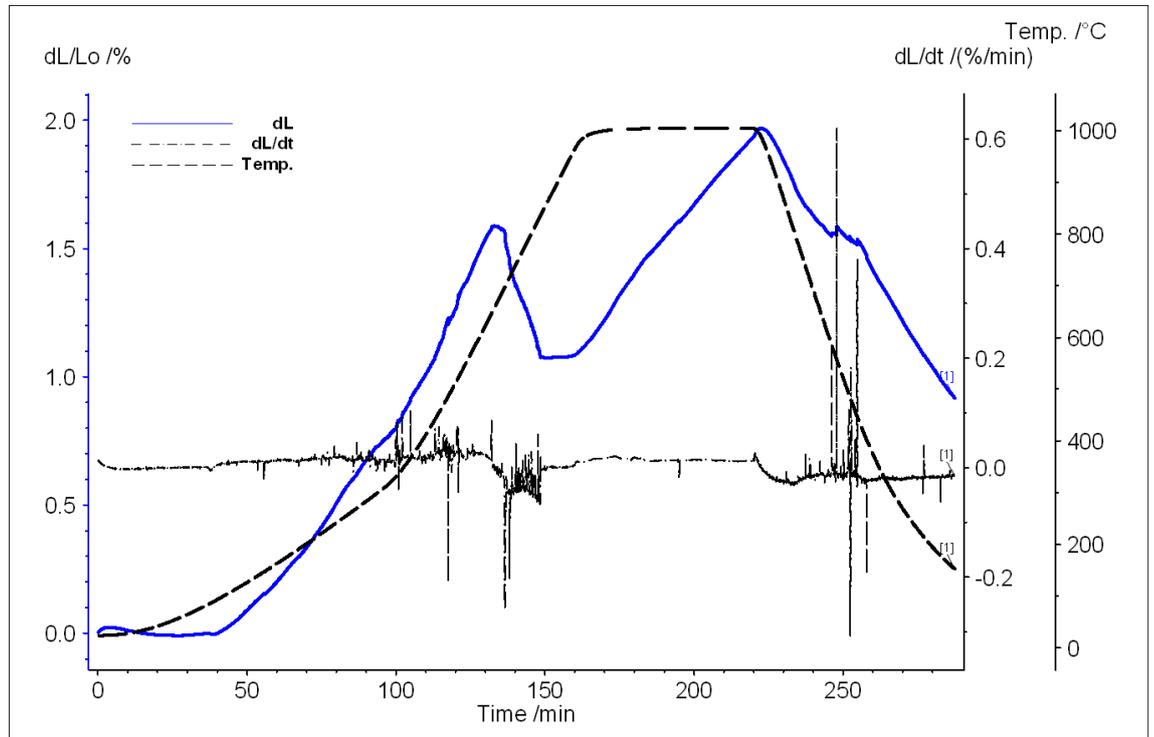
Fonte: autor.

Figura 95: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 30% Ni e 4,5%C.



Fonte: autor.

Figura 96: Resultado da sinterização em dilatômetro para a amostra com 30% Ni e 4,5%C.



Fonte: autor.