

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

JÚLIA CHISTÉ COMUNELLO

**METODOLOGIAS DE MEDIÇÃO DOS REFORÇOS DE COMPÓSITOS  
DE MATRIZ FERROSA REFORÇADOS POR CARBETOS E  
NITRETOS DE NIÓBIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Florianópolis

2023

Júlia Chisté Comunello

METODOLOGIAS DE MEDIÇÃO DOS REFORÇOS DE COMPÓSITOS  
DE MATRIZ FERROSA REFORÇADOS POR CARBETOS E NITRETOS  
DE NIÓBIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao  
Curso de Engenharia de Materiais do Centro  
Tecnológico da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito parcial para a obtenção do  
título de Engenheira de Materiais.

Orientador(a): Isadora Schramm Deschamps

Florianópolis

2023

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

Comunello, Júlia

Metodologias de medição dos reforços de compósitos de matriz ferrosa reforçados por carbetos e nitretos de nióbio em função da temperatura / Júlia Comunello ; orientadora, Isadora Schramm Deschamps, 2023.

80 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Compósito MMC. 3. Metalurgia do pó. 4. Coalescimento. 5. Simulações Thermo Calc®. I. Schramm Deschamps, Isadora . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Júlia Chisté Comunello

**METODOLOGIAS DE MEDIÇÃO DOS REFORÇOS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ  
FERROSA REFORÇADOS POR CARBETOS E NITRETOS DE NIÓBIO EM  
FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheira de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de Fevereiro de 2023.

---

Coordenação do Curso

**Banca examinadora**

---

Isadora Schramm Deschamps, B. Eng.  
Orientadora

---

Me. Eduardo Moraes Souza, M. Eng.  
Instituição UFSC

---

Me. Maurício Vitor Kozerski Giaretton, M. Eng.  
Instituição UFSC

Florianópolis, 2023.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de ter uma educação gratuita de qualidade, com estruturas e corpo docente excepcionais fundamentais não só ao desenvolvimento do meu trabalho de conclusão de curso, mas também à minha graduação como engenheira de materiais.

De forma mais específica, aos profissionais que me apoiaram diretamente e indiretamente na universidade e no âmbito profissional; prof. Aloisio Klein, prof. Celso Fernandes, prof. Cristiano Binder, prof. Rodrigo Perito, Marcus Barnetche, Tatiane Nunes, João Mendes, Thierry Belmonte; sem eles, minha experiência teria sido certamente menos enriquecedora. Obrigada Isadora Deschamps e Daniel Avila por terem me orientado de forma tão leve e hábil, sendo exemplos como pessoas e profissionais.

Aos meus colegas de laboratório e colegas, Fernando Miyata, Enzo Vanzuita Piazero e Isadora Machado pela parceria e momentos de descontração, necessários a seriedade do trabalho.

Aos meus amigos Marcos, Chon, Pedro, Luisa, Carol, Daniel, Iara, Chico, André, Júlia, Ana, Gabi, Byron, Ferreira, Guga, Maria, Bia, Lari, Daniela, gostaria de expressar minha sorte por ter compartilhado minhas felicidades cotidianas e dificuldades acadêmicas, sem vocês a experiência universitária teria sido certamente menos colorida.

À minha família, inclusos avós, tias e tios, primos e primos, obrigada pelo apoio incondicional. Aos meus pais, os maiores torcedores pelas minhas conquistas, minha eterna gratidão pelo contínuo suporte físico, financeiro e emocional nos momentos mais cruciais. Vocês foram fonte ilimitada de energia, nos momentos em que minha motivação individual não foi suficiente em me convencer a seguir adiante.

## RESUMO

O presente trabalho compreende os estudos relativos ao coalescimento em altas temperaturas dos precipitados cerâmicos de carbeto de nióbio (NbC) ou nitreto de nióbio (NbN) em compósitos de matriz ferrosa. A produção foi realizada a partir da pesquisa sendo realizada no Laboratório de Materiais (Labmat) da UFSC, cujos princípios inovadores visam um material de engenharia com potencial custo-benefício e repetibilidade industrial. A formação e homogeneização dos reforços foram feitas *in situ*, com a intenção de diminuir defeitos na interface e reduzir o tamanho dos reforços, assim aperfeiçoando as propriedades mecânicas finais do material. Foram definidas 3 condições de tratamentos térmicos a partir de simulações termodinâmicas realizadas no *software* Thermo-Calc®; C1 com patamar de 1150°C por 10h, C2 com patamar de 1500°C por 1h, e C3, com patamar de 1150°C por 5h, além da C0, condição de controle sem tratamentos térmicos posteriores. Com a obtenção das amostras de nitretos e carbetos de nióbio para cada condição, 2 metodologias foram utilizadas para comparar os resultados dos tamanhos de partícula: a análise de imagem através do *software* ImageJ® e a medida direta das partículas de reforço através da digestão ácida da matriz ferrítica. Os valores absolutos do tamanho médio das partículas entre as simulações e a digestão ácida indicaram dados similares para C0 e C1, com 0,88 µm para 0,91 µm em NbC/C0, 0,68 para 0,94 em NbN/C0, 1,29 µm para 1 µm em NbC/C1 e 1,34 µm para 1,25 µm em NbN/C1, respectivamente. Para valores percentuais indicativos da taxa de coalescimento, porém, o cenário foi de maior compatibilidade para a análise de imagem, com as amostras de NbC/C1 indicando 9,9% no tamanho médio derivado do ImageJ® e média de 9,8% nas simulações, NbC/C2 741% e 754%, e NbC/C3 2% e 9,8% de aumento em comparação a seus reforços em C0. O maior crescimento, porém, não ultrapassou 4 µm em nenhum dos reforços nem medições experimentais dos quase 10 µm previstos pelas simulações na C2. A partir desses resultados, foram discutidos os motivos para a maior e menor confiabilidade de acordo com as particularidades das técnicas elaboradas. Assim, conclui-se que o coalescimento esperado foi maior do que os resultados obtidos, e indica o potencial dos compósitos desenvolvidos em questão.

**Palavras-Chave:** MMC, coalescimento, *in situ*, carbetos, nitretos, nióbio, metalurgia do pó, análise de imagem, digestão ácida, simulações Thermo-Calc®.

## ABSTRACT

The present work includes studies on the coarsening at high temperatures of precipitates in MMC composites from the Laves phase ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ), with the formation of ceramic precipitates of niobium carbide ( $\text{NbC}$ ) or niobium nitride ( $\text{NbN}$ ). Production was carried out based on research at the Materials Laboratory (Labmat) at UFSC, whose innovative principles aim at a material with potential cost-effectiveness and industrial repeatability. The formation and homogenization of the reinforcements were formed *in situ*, for the reduction of interface defects and particle's size, thus improving the final mechanical properties of the material. Three heat treatment conditions were defined based on thermodynamic simulations from the Thermo-Calc® software: C1 applying  $1150^\circ\text{C}$  for 10h, C2 applying  $1500^\circ\text{C}$  for 1h, and C3, applying  $1150^\circ\text{C}$  for 5h. After obtaining samples of niobium nitrides and carbides for each condition, 2 methodologies were used to compare the results of particle sizes ( $\mu\text{m}$ ): image analysis using ImageJ® software, and measurement of precipitates where the ferritic matrix was completely digested acidically. The absolute values of mean particle size between simulations and acid digestion indicated more similar data for C0 and C1, with  $0.88 \mu\text{m}$  to  $0.91 \mu\text{m}$  in  $\text{NbC}/\text{C0}$ ,  $0.68$  to  $0.94$  in  $\text{NbN}/\text{C0}$ ,  $1.29 \mu\text{m}$  for  $1 \mu\text{m}$  in  $\text{NbC}/\text{C1}$  and  $1.34 \mu\text{m}$  for  $1.25 \mu\text{m}$  in  $\text{NbN}/\text{C1}$ , respectively. For percentage values indicative of the coarsening rate, however, the scenario was of greater compatibility within the image analysis, with the  $\text{NbC}/\text{C1}$  samples indicating 9.9% in the average size derived from ImageJ® and an average of 9.8% in the simulations,  $\text{NbC}/\text{C2}$  741% and 754%, and  $\text{NbC}/\text{C3}$  2% and 9.8% increase compared to C0. The major growth, however, did not exceed  $4 \mu\text{m}$  in any of the reinforcements nor experimental measurements of the almost  $10 \mu\text{m}$  predicted by the simulations in C2. From these results, the reasons for greater and lesser reliability were discussed from the particularities of each technique. Thus, it's established that the expected coarsening was greater than the results obtained and indicates the potential of the composites developed in question.

**Keywords:** MMC, coalescence, *in situ*, carbides, nitrides, niobium, powder metallurgy, image analysis, acid digestion, Thermo-Calc® simulations

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de reforços em MMCs. ....	15
Figura 2 - Gráfico da dureza de Vickers (HV) para compósitos Cu-20vol%NbC utilizando diferentes pressões de compactação (MPa), indicando uma melhoria de até 106% para o processo in situ. ....	19
Figura 3 - Microestrutura em MEV do compósito Cu–20vol%NbC a) ex situ; b) in situ.....	19
Figura 4 - Transferência de massa no processo de coalescimento (Oswald Ripering).....	20
Figura 5 - Esquema de particulados ( $\beta$ ) de diferentes tamanhos e sua relação entre energia de Gibbs(G) x concentração de soluto ( $X_B$ ), evidenciando o efeito Gibbs-Thomson.....	21
Figura 6 - Tamanho médio dos carbeto após coalescimento em 1300 °. Os carbeto estão com fração volumétrica de 10% em uma matriz de ferro e o tamanho médio inicial foi considerado como 100 nm. A energia de interface ( $\sigma$ ) utilizada foi 1) calculada pelo Thermo-C; 2) 0,25 J/m <sup>2</sup> para todos.....	25
Figura 7 - Compostos formados pelas fases FeNb e Fe <sub>2</sub> Nb, respectivamente, no caso da formação de NbC.....	26
Figura 8 - Fluxograma da formação de matéria prima .....	29
Figura 9 - Reator 4 disponível no Labmat. ....	31
Figura 10 - Forno Fortelab modelo FT 1200/H-3z disponível no Labmat. ....	32
Figura 11 - Forno tubular disponível no LINDEN/CERMAT. ....	33
Figura 12 - Composições das fases de interesse de acordo com o resultado do Diagrama de Fases do FeNbN.....	38
Figura 13 - Inputs necessários para o Precipitation Calculator, exemplo do cálculo de 1500°C para NbN.....	39
Figura 14 - Resultados dos picos característicos da amostra <i>Fe<sub>2</sub>Nb</i> obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para <i>Fe<sub>2</sub>Nb</i> . ....	41
Figura 15 – a) Resultados dos picos característicos da amostra <i>Fe<sub>2</sub>NbN</i> obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para ferro $\alpha$ e NbN; b) Resultados dos picos característicos da amostra <i>Fe<sub>2</sub>NbC</i> obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para ferro $\alpha$ e NbC .....	42

Figura 16 - Diagrama realizado para comportamento em altas temperaturas do compósito com reforço de carbetos, no Thermo-Calc ®.....	43
Figura 17 - Diagrama realizado para comportamento em altas temperaturas do compósito com reforço de nitreto, no Thermo-Calc ®.....	44
Figura 18 - Simulação do coalescimento dos reforços (NbN e NbC) em 1500°C durante 1h. ....	45
Figura 19 - Simulação do coalescimento dos reforços (NbN e NbC) em 1150°C durante 5h e 10h. ....	46
Figura 20 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 0 após digestão ácida .....	48
Figura 21 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 1 após digestão ácida. ....	48
Figura 22 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 2 após digestão ácida. ....	49
Figura 23 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 3 após digestão ácida. ....	49
Figura 24 - a) Imagem tirada por MEV dos reforços de carbetos em mag. 20kx, na condição 0; b) Imagem tratada no ImageJ® até o filtro “Watershed”; c) Imagem tratada no ImageJ® após limpeza, erosão e remoção das bordas; d) Imagem final no ImageJ® após o filtro “Morphological Segmentation”. ....	51
Figura 25 - Esquematização da diferença entre $R_i$ e $R_p$ .....	53
Figura 26 – Gráfico com todas as metodologias empregues para os reforços de NbN e NbC nas condições C0,1,2 e 3.....	56
Figura 27 – a) Imagem tirada por MEV dos reforços de carbetos em mag. 20kx, na condição 0; b) Imagem binarizada e corrigida no ImageJ®. ....	60
Figura 28 - Composição química medida por EDS da liga ferronióbio da CBMM®. (Avila, 2020) .....	70
Figura 29 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,86 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de nitreto (NbN). ....	71
Figura 30 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1150° C durante 10h com 0,5 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de carbetos (NbC.).....	72
Figura 31 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1150° C durante 10h com 0,86 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de nitreto (NbN). ....	72

Figura 32 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,5 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de carbeto (NbC).....	73
Figura 33 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,1 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de carbeto (NbC).....	74
Figura 34 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,86 J/m <sup>2</sup> , para compósito com reforço de nitreto (NbN) .....	74
Figura 35 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbC Condição 0 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	75
Figura 36 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbC Condição 1 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	76
Figura 37 - - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbN Condição 1 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	76
Figura 38 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbC Condição 2 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	77
Figura 39 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbN Condição 2 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	77
Figura 40 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbN Condição 3 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	78
Figura 41 - Distribuição dos tamanhos de raio (µm) das partículas de NbC Condição 3 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <0,1 µm. ....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores absolutos e em comparativos às condições iniciais dos aumentos de Tm de raio dos reforços após simulações em diferentes TT. ....	47
Tabela 2 – Valores absolutos do Tm do raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN e NbC nas Condições 0,1,2 e 3 para a análise de imagem.....	52
Tabela 3 - Ajuste do tamanho das partículas de acordo com cada amostra e reforço. ....	53
Tabela 4 - Valores do Tm de raio de todos os métodos elaborados apresentados anteriormente pelas tabelas 1, 2 e 3 .....	55

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA .....	15
3.1 Compósitos de matriz metálica.....	15
3.2 Processos produtivos para MMCs .....	16
3.3 Coalescimento da fase de reforço .....	20
3.4 Compósitos de Fe reforçados por compostos a base de nióbio .....	22
3.5 Software Thermo-Calc ® .....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1 Formação dos compostos intermetálicos.....	28
4.2 Métodos de análise de tamanho de partícula .....	33
4.3 Equipamentos.....	36
4.4 Simulações .....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	41
5.1 Produção e análise do Fe <sub>2</sub> Nb e compósitos Fe + NbN e Fe + NbC .....	41
5.2 Estudo do coalescimento das partículas de reforço .....	43
5.2.1. Resultados dos métodos medidores de tamanho de partículas .....	43
5.2.2. Comparações entre Simulações e Metodologias.....	55
5.2.3. Confiabilidade das metodologias empregadas .....	57
6. CONCLUSÃO .....	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
REFERÊNCIAS.....	66
ANEXO A – Composição da liga ferronióbio da CBMM®.....	70
ANEXO B - Simulações em Thermo-Calc® .....	71

ANEXO C - Distribuição de tamanho médio das partículas calculadas no  
ImageJ®..... 75

# 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o domínio no desenvolvimento de compósitos de matriz metálica tornou-se um grande tema de interesse para a tecnologia e ciência dos materiais. Compósitos de engenharia são usualmente denominados de acordo com sua fase contínua (matriz), podendo ser polimérica (*PMC - Polymer Matrix Composites*), cerâmica (*CMC – Ceramic Matrix Composites*) ou metálica (*MMC - Metal Matrix Composites*) e, com o intuito de se obter um produto com características excepcionais, esses materiais usualmente apresentam reforços que irão garantir melhoria em suas propriedades mecânicas, térmicas e/ou químicas.

A importância dos compósitos de matriz metálica reside principalmente no fato da possibilidade de unirem alta dureza, alta resistência ao desgaste e alta tenacidade com uma aplicabilidade competitiva e até superior às ligas metálicas. A soma desses fatores à alta eficiência estrutural, excelente resistência ao desgaste e características térmicas e elétricas atraentes foram vantagens que expandiram e perpetuaram sua aplicação para as indústrias automotiva, aeroespacial, transporte terrestre e de infraestrutura, entre outras (MIRACLE, 2005).

Segundo relatórios gerados por agentes de inteligência mercadológica (MARKETS & MARKETS, 2021) no ano de 2021 o mercado de MMCs pôde ser avaliado em aproximadamente USD 331,59 milhões, com uma previsão de aumento para USD 787 milhões em 2025. Apesar de ter sido afetado negativamente pela pandemia causada pelo COVID-19 principalmente devido ao congelamento dos mercados automotivo, transporte e de aviação, sua retomada e novas oportunidades em outros mercados com finalidades elétricas, eletrônicas e de automação garantem essa estimativa favorável, indicando crescimento e consolidação na indústria. A melhoria contínua em processos de fabricação mais confiáveis e menos custosos, considerado um dos maiores desafios do meio, também foi responsável por viabilizar tal realidade.

Com intuito de evoluir essa realidade, a pesquisa e desenvolvimento de compósitos MMC com baixos custos de fabricação e processos consistentes que

resultem em materiais com excelentes propriedades mecânicas vem sendo realizada no Labmat/UFSC. Particularmente em relação a este projeto, o objeto de interesse são compósitos particulados de matriz ferrosa com geração *in situ* de nitretos e carbetos de nióbio, conformados via metalurgia do pó.

Conseqüentemente, a necessidade de estudos que verifiquem a qualidade e compreensão dos compósitos em formação é fundamental para movimentar a discussão adiante, delimitando limites e potenciais na aplicabilidade desses materiais. Essa é, portanto, a finalidade desse trabalho.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo central desse projeto foi desenvolver estudos relativos ao crescimento gerado por coalescimento das partículas de reforços em compósitos de Fe + NbC ou NbN formados *in situ*.

Outros objetivos mais específicos definidos no decorrer do projeto foram estabelecidos com o intuito de:

- Produzir a matéria prima de Fe<sub>2</sub>Nb, através de diversas etapas que partiram do ajuste da composição do intermetálico comercialmente disponível;
- Desenvolver compósitos de matriz ferrosa reforçado com partículas de nitreto de nióbio e outro com carbetos de nióbio, ambas geradas *in situ a partir do Fe<sub>2</sub>Nb*;
- Simular e comparar o crescimento dos nitretos e carbetos nas mesmas condições térmicas;
- Selecionar e realizar os tratamentos térmicos para carbetos e nitretos nesse compósito;
- Fazer a separação das partículas de reforço através de digestão ácida das amostras resultantes e analisar o tamanho das partículas obtidos usando um zetasizer;
- Analisar tamanho das partículas também através das imagens geradas por MEV;
- Comparar resultados obtidos sobre o tamanho de partícula e influência nos compósitos final;
- Comparar vantagens e limitações de cada metodologia.

### 3. REVISÃO BILIOGRÁFICA

#### 3.1 Compósitos de matriz metálica

Um composto pode ser definido por suas diferentes fases, uma sendo a matriz contínua e a outra, uma fase dispersa nesta matriz. A fase dispersa, denominada em aplicações estruturais de reforço, pode consistir em fibras curtas ou contínuas, lâminas ou partículas (Figura 1). A variedade de reforço será responsável por afetar diretamente a estrutura final e as propriedades desse material.

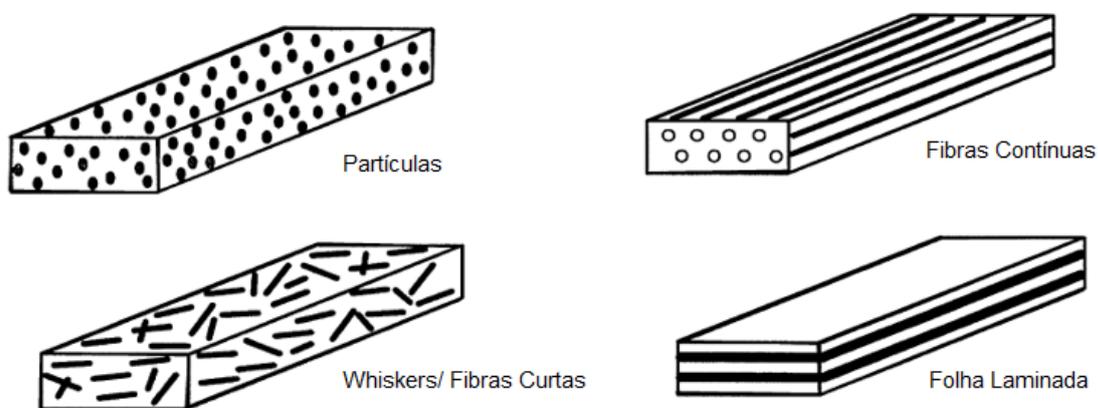


Figura 1 - Tipos de reforços em MMCs.

(CHAWLA; CHAWLA, 2013)

A categoria de reforços não-contínuos, correspondente aos reforços particulados e de fibras curtas (*whiskers*), é especialmente atrativa graças a sua disponibilidade comercial e reprodutibilidade, custos mais competitivos e propriedades isotrópicas. Em fibras contínuas, propriedades relativas à resistência, rigidez e características térmicas variam conforme a direção, especialmente se comparada a extensão do eixo da fibra e transversalmente à mesma — condição que pode ser agravada em reforços de carbono ou materiais formados por cristais únicos e não cúbicos (CHAWLA; CHAWLA, 2013; TJONG; MA, 2000).

Dentre os reforços não-contínuos, as partículas apresentam ótimo custo benéfico em larga escala. As mecânicas favoráveis das cerâmicas, associadas ao seu alto módulo específico e resistência mecânica refletem em um uso muito

expressivo de reforços particulados de carbonetos, nitretos e óxidos, entre outros (ZHONG et al., 2016). Quando particulados de cerâmica finos e termicamente estáveis são homogeneamente dispersos no material, suas propriedades mecânicas referentes à resistência ao desgaste e tenacidade são promissoras, suas propriedades térmicas são estáveis e suas propriedades isotrópicas apresentam vantagem sobre compósitos reforçados por fibras (CHAWLA; CHAWLA, 2013; TJONG; MA, 2000).

Precisamente em termos de resistência do material, vários mecanismos são responsáveis pelo aumento dessa propriedade em compósitos particulados; o aumento da resistência ao escoamento devido a adição de um elemento mais rígido (transferência de carga) e pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica causando maior densidade de discordâncias ente matriz e partícula (mecanismo de Taylor), a necessidade de maior tensão aplicada em virtude dos novos obstáculos para a movimentação de discordâncias (mecanismo de Orowan) e por fim, a obstrução do crescimento dos cristais da matriz em temperaturas de processamento (mecanismo de Zener) (MIRZA; CHEN, 2015). Esses mecanismos refletem em um aumento geral na tensão de escoamento, que se traduz em melhorias na resistência mecânica e torna o reforço por partículas uma alternativa extremamente interessante.

### **3.2 Processos produtivos para MMCs**

Atualmente o processo de fabricação de MMCS mais amplamente aplicado é, em termos gerais, a metalurgia do pó (LU; LU; SURESH, 2009). Essa tendência destina-se a permanecer em evidência pelos próximos anos, como resultado de uma matéria-prima relativamente barata e desenvolvimento de várias rotas de processamento que resultam em microestrutura e propriedades reproduzíveis para diversos setores do mercado (LU; LU; SURESH, 2009; TJONG; MA, 2000). Esse recurso é interessante também pela dificuldade em evitar o coalescimento dos precipitados em rotas que envolvem fase líquida, garantindo a esse processamento no estado sólido mais uma vantagem no quesito mercadológico (MAITY; CHAKRABORTY, 1997). Para projetos que

visam criar e auxiliar a produção industrial especialmente em casos de produção em larga escala, geometria complexa e/ou boa precisão dimensional, a metalurgia do pó é um dos melhores recursos de processamento.

Além disso, o método de fabricação dos próprios reforços particulados em um MMC tem forte influência na microestrutura e propriedades finais desse compósito. No caso mais comum e tradicional, *ex situ*, a inserção da fase de reforço na matriz ocorre mediante mistura de elementos de reforço diretamente à matriz metálica. Esse método marca o prelúdio dos estudos pertinentes aos materiais compósitos particulados e mantém até hoje, através de resultados satisfatórios nos atributos mencionados, seu espaço na indústria. Tradicionalmente, MMCs não-contínuos são fabricados de maneira *ex situ*, com a adição dos reforços separadamente através da metalurgia do pó, deposição por Spray, ligas mecânicas e diversas técnicas de fundição.

Todavia, essa técnica possui limitações em termos de materiais e processos que podem acarretar defeitos consideráveis, possivelmente restando o potencial do compósito em questão. Aglomerações, poros, distribuição heterogênea de reforços (MARTINELLI *et al.*, 2007; SLIPENYUK *et al.*, 2006; VEERAVALLI; NALLU; MOHAMMED MOULANA MOHIUDDIN, 2016), segregação das partículas devido à diferença de densidade entre reforço e matriz (RAHIMIPOUR; SOBHANI, 2013), e resultados adversos na interface entre fases devido à baixa adesão do reforço à matriz pela presença de contaminações, como óxidos, na superfície das partículas (SRIVATSAN; SUDARSHANT; LAVERNIAJ, 1995), são alguns exemplos de possíveis defeitos possíveis em um processo *ex situ* sobretudo em nanocompósitos.

Partindo dessas limitações, os processos *in situ* se originaram da necessidade em mitigar tais defeitos microestruturais. A premissa desse método é a formação de reforços através de reações químicas durante o processo de fabricação do compósito de forma a favorecer uma distribuição com menos defeitos, mais fina e homogênea (ZUHAILAWATI; YONG, 2009a), apresentando interfaces mais limpas e possível coerência entre as partículas e matriz (MAITY; CHAKRABORTY, 1997), que podem auxiliar no aumento de resistência. Além da produção por metalurgia do pó; essa classe de compósitos também pode ser produzida por revestimento a laser (“laser cladding”), sinterização por plasma de

faísca (“Spark Plasma Sintering”, ou SPS), mistura em fundição (“Stir Casting”), entre outros (AVILA, 2020; ZHONG; XU; YE, 2012).

Considerando a natureza dos métodos, é possível ilustrar essa distinção através de estudos comparativos entre técnicas *in situ* e *ex situ* que exemplificam variações expressivas em suas propriedades mecânicas. Temos como exemplo estudos realizados com reforços TiC desenvolvidos por prensagem a quente, onde o processo *in situ* indicou melhoria na resistência a oxidação em altas temperaturas e propriedades tribológicas (WANG; WANG; JIA, 2016), enquanto nanocompósitos Cu-TiC formados *in situ* por metalurgia do pó resultaram em valores superiores ao processo *ex situ* em termos de dureza e condutividade elétrica (VIET; OANH, 2020).

No trabalho de Young, 2009, o efeito das duas técnicas em compósitos de matriz de cobre reforçados por 20% de carbeto de nióbio foram comparados. Ambos foram moídos mecanicamente, compactados e sinterizados em 900°C por 1h – indicando que a única diferença, a geração dos reforços, foi responsável pelos valores distintos para as propriedades mecânicas de dureza e condutividade elétrica. Em termos quantitativos, o processo *ex situ* produziu uma média de 70HV e 65%IACS para uma pressão de compactação de 400Mpa, respectivamente, enquanto o *in situ* indicou 150HV e 85%IACS considerando os mesmos parâmetros. Os valores de dureza obtida para os MMCs podem ser observados no gráfico da Figura 2.

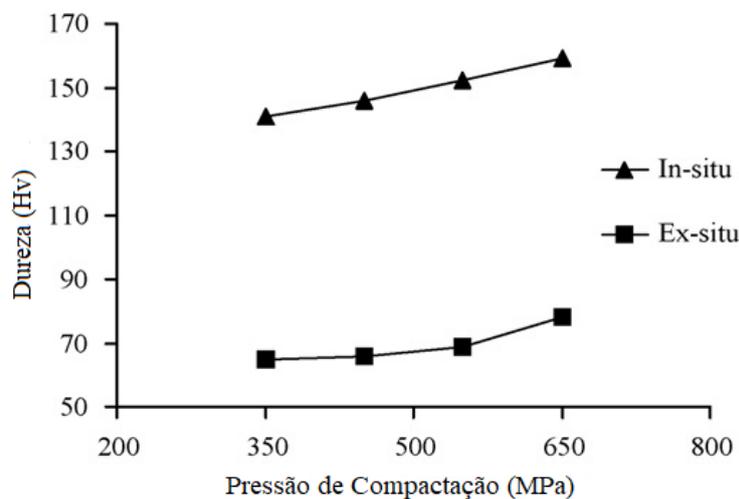


Figura 2 - Gráfico da dureza de Vickers (HV) para compósitos Cu-20vol%NbC utilizando diferentes pressões de compactação (MPa), indicando uma melhoria de até 106% para o processo *in situ*.

(ZUHAILAWATI; YONG, 2009b)

O artigo aponta como prováveis causas dessa variação entre propriedades imperfeições na forma de poros geradas por uma pobre adesão entre a matriz de cobre e a interface do NbC particulado na produção *ex situ*, enquanto a fabricação *in situ* apresentou melhor adesão entre fases e menor tamanho dos particulados. A microestrutura dos compósitos estudados podem ser vistas na Figura 3.a/b abaixo.

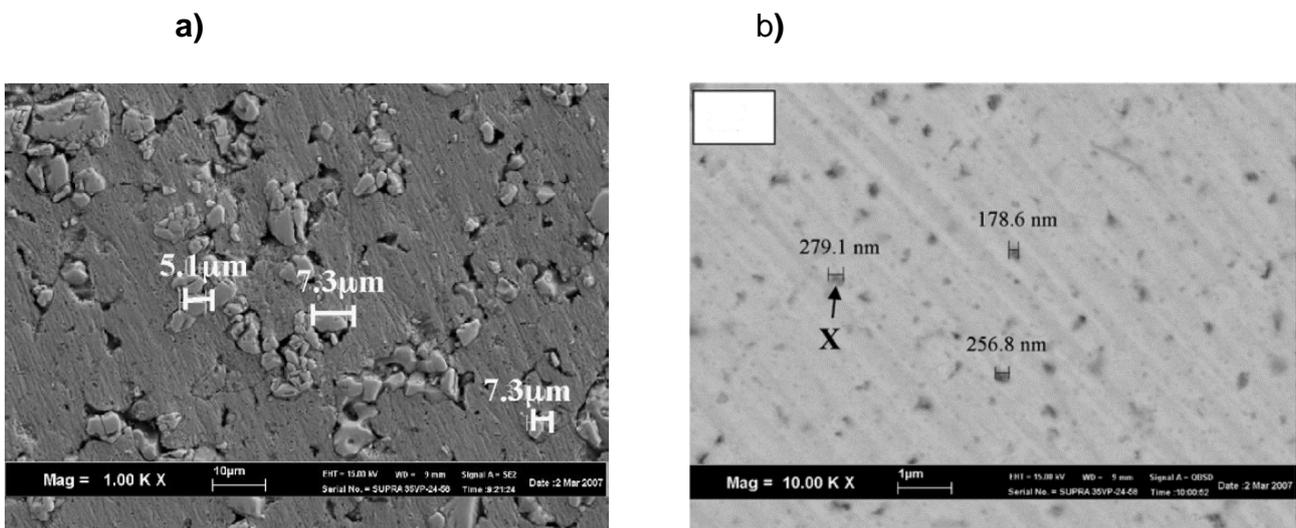


Figura 3 - Microestrutura em MEV do compósito Cu-20vol%NbC a) *ex situ*; b) *in situ*.

(ZUHAILAWATI; YONG, 2009b)

Esses resultados enfatizam a discussão anterior relativa ao reforço da dureza em compósitos particulados, e fatores relevantes como homogeneidade de dispersão e surgimento de defeitos para qualidade do MMC. Além disso, adiciona outro fator, visível entre as Figuras 3.a e b; o diferencial entre os tamanhos de partículas presentes na matriz, que passam para reforços de grandezas micrométricas para nanométricas. Essa característica também afeta consideravelmente as propriedades mecânicas do material.

No caso dos reforços *ex situ*, o tamanho mínimo de reforço está condicionado pelo tamanho mínimo do pó disponível —comercialmente ou por moagem— que se pode adicionar sem comprometer a processabilidade do material. O tamanho dos reforços formados *in situ*, por sua vez, é governado pela nucleação e coalescimento dos mesmos.

### 3.3 Coalescimento da fase de reforço

Em processos que submetem o compósito a altas temperaturas por períodos prolongados, algumas considerações são necessárias quando se trata de preservar a microestrutura e propriedades desejadas. O coalescimento —isto é, crescimento das partículas de reforço através da realocação de massa— é influenciado pela temperatura, tempo e taxa de resfriamento e é uma característica que deve ser investigada em casos que exijam um material duro e resistente (CHIAVERINI, 1986).

De maneira geral, é comum que qualquer amostra contendo reforços formados *in situ* tenha uma variedade de tamanhos de partículas devido a diferença nos tempos de nucleação e na taxa de crescimento (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009); porém, a formação de partículas mais grosseiras tem consequência direta na diminuição da resistência e aumento da ductilidade nas propriedades mecânicas finais do material (CALLISTER, 2007).

A causa do processo de coalescimento pode ser explicada através do efeito de “*Oswald Ripening*”, no qual pequenos cristais são reposicionados e dissolvidos em cristais maiores. Tal efeito é representado na Figura 4 a seguir, onde nota-se a tendência dos precipitados em unir-se à precipitados maiores (HUO; QIAN; SCHAFFER; CROSSIN, 2011).

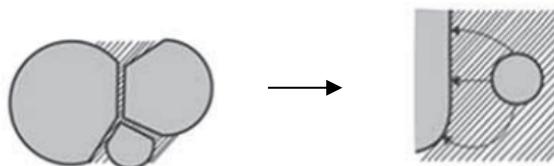


Figura 4 - Transferência de massa no processo de coalescimento (*Oswald Ripening*)

(HUO; QIAN; SCHAFFER; CROSSIN, 2011)

O fundamento para esse fenômeno advém da necessidade da tendência termodinâmica a estado de menor energia livre. As partículas maiores resultam menos energia ao sistema devido a menor necessidade de energia de interface entre o precipitado e a matriz (HUO; QIAN; SCHAFFER; CROSSIN, 2011). Em termos de difusão, esse fenômeno é explicado pelo efeito Gibbs-Thomson, e na Figura 5 pode-se notar sua influência enquanto a menor partícula, indicada por  $r_2$ , apresenta maior energia de Gibbs do que a partícula de maior raio, indicada por  $r_1$  (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

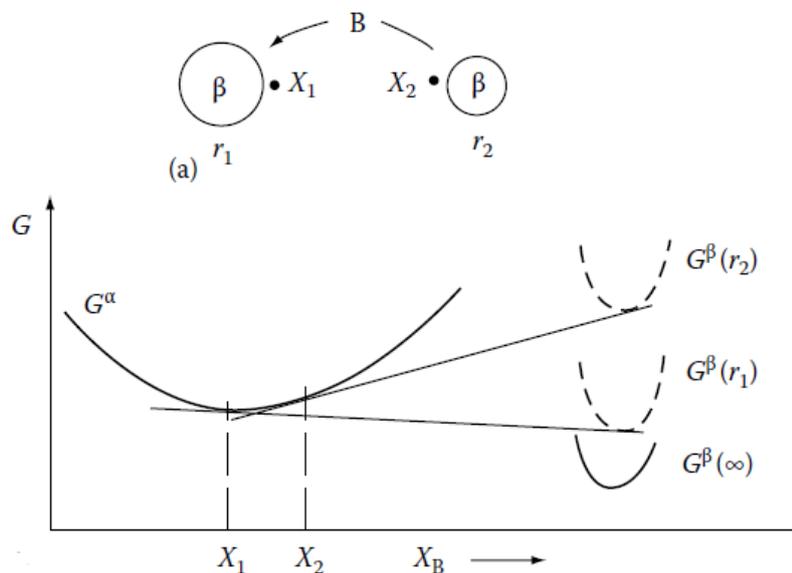


Figura 5 - Esquema de particulados ( $\beta$ ) de diferentes tamanhos e sua relação entre energia de Gibbs( $G$ ) x concentração de soluto ( $X_B$ ), evidenciando o efeito Gibbs-Thomson.

(PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009)

Isso por sua vez, faz com que o estado de equilíbrio de uma partícula pequena ( $r_2$ ), esteja associado a uma maior concentração de soluto ( $X^2$ ) ao seu redor. Em um sistema fechado, a consequência disso é que uma concentração menor em torno de precipitados maiores, resultando em um fluxo de átomos de soluto dos arredores da partícula menor ( $r_2$ ) para a maior ( $r_1$ ). Devido à desse

fluxo de átomos, a partícula grande ( $r_1$ ) é expandida e a menor ( $r_2$ ) diminui ainda mais seu tamanho, podendo ser eventualmente absorvida.

O estudo do presente trabalho é focado na influência do coalescimento no compósito formado, mediante o efeito de tratamentos térmicos diferentes. Os fenômenos de aumento do tamanho das partículas de reforço em altas temperaturas irão variar de acordo com a composição, tempo e temperatura escolhidas. Quanto mais solúveis na matriz forem os átomos que compõem o reforço e maior a difusividade dessas espécies, mais rápido acontece esse fenômeno. Tanto a solubilidade quanto a difusividade de um elemento em uma determinada fase aumentam com a temperatura, de modo que, quando mais alta a temperatura, mas suscetível ao coalescimento está um determinado compósito.

### **3.4 Compósitos de Fe reforçados por compostos a base de nióbio**

Matrizes de alumínio e titânio reforçados por carbetos e nitretos são empregadas com frequência em MMCs, especialmente onde uma baixa densidade é necessária em suas aplicações finais. Os compósitos de matriz ferrosa, por sua vez, não possuem expressiva presença no mercado atual, visto que os aços de alta liga já apresentam até 20% de carbetos em sua concentração volumétrica; entretanto, os carbetos e nitretos presentes nos aços de alta liga são solúveis e coalescem expressivamente de acordo com a temperatura (AVILA, 2020).

No caso de um MMC, é possível atingir maior concentração volumétrica devido ao fato do reforço não necessitar ser dissolvido na matriz. Essa vantagem pode ocasionar aumentos promissores de resistência ao desgaste e dureza, e a utilização de carbetos e nitretos é estudada com esse intuito. A priorização dos elementos com baixa energia livre torna esses componentes ainda mais estáveis; este é o caso de elementos como nióbio, titânio e vanádio. Desta forma, é importante considerar que um compósito de matriz ferrosa pode trazer uma ótima relação entre custo e propriedades, além de potencialmente ser submetido a tratamentos térmicos adicionais subsequentes (como têmpera) dependendo das propriedades alvo (AVILA, 2020; GUAN et al., 2018).

Dos elementos mencionados, o nióbio se destaca por ser uma matéria-prima de alta abundância nacional. Detentor de 98% da reserva mundial ativa de nióbio, o Brasil em 2021 foi proprietário das plantas industriais de grandes *players* do mercado internacional, inclusive da CBMM, responsável por 80% do mercado total de nióbio; entre os produtos derivados vendidos, o ferronióbio representou maioria do mercado total em 2015, seguido de óxido e metal de nióbio (FIEPR, 2019, G1, 2019, MELO, 2017, CAMELIER; BARROS ROBSON DE SOUZA MONTEIRO; C, 2019). Dessa forma, é possível afirmar que o desenvolvimento de um material de alta engenharia potencialmente agregaria valor a este mercado, que atualmente possui relevância limitada a um elemento de liga minoritário para o ferro.

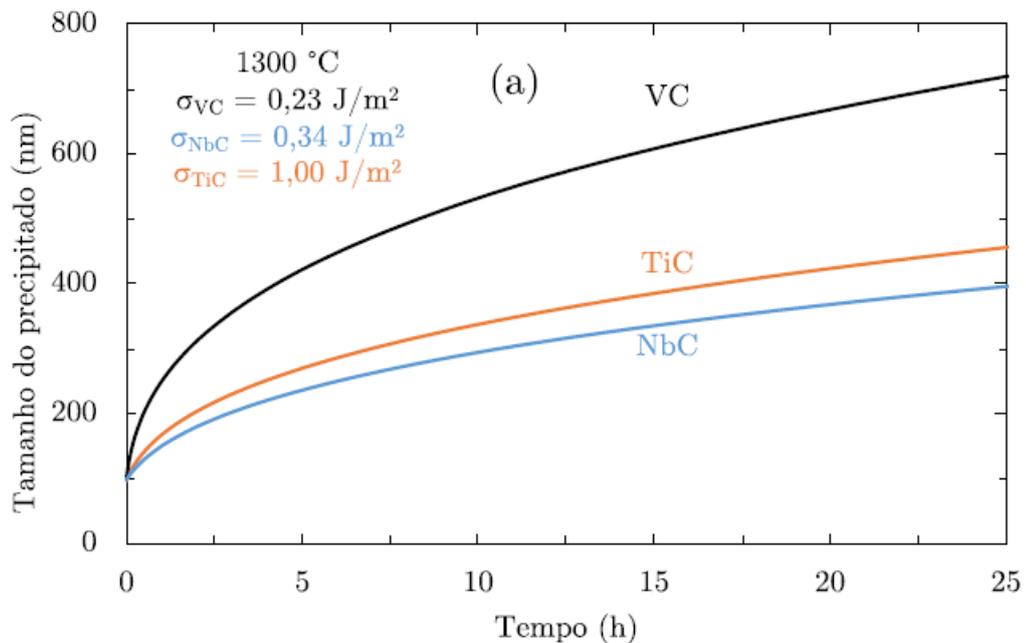
#### **3.4.1. Estado da arte FeNbC - FeNbN**

O estudo e desenvolvimento de compósitos MMC particulados reforçados por carbetos e nitretos, através do processo *in situ* na metalurgia do pó tem sido desenvolvido desde 2018 no Laboratório de materiais (Labmat) na UFSC. O trabalho em questão foi desenvolvido com o intuito de servir como suporte para o entendimento cada vez mais complexo das capacidades e particularidades destes materiais emergentes. Assim, a matriz e reforço escolhidas para os compósitos desse projeto foram derivadas das descobertas de Avila, 2020, doutorados ainda em andamento e das questões trazidas em (SCHRAMM DESCHAMPS *et al.*, 2022) cujo objetivo é fomentar a investigação de materiais compósitos particulados produzidos *in situ* por metalurgia do pó.

Nessa linha de pesquisa, foi observado através de simulações termodinâmicas que tanto o NbC (carbeto de nióbio) quanto o NbN (nitreto de nióbio) possuem grande estabilidade térmica (até 1500 °C), bem como valores significativos de dureza e baixas energias de interface – NbN aproximadamente a 0,86 J/m<sup>2</sup> e NbC de 0,1 J/m<sup>2</sup> chegando até 1 J/m<sup>2</sup> - no caso de uma interface coerente ou semicoerente adquirida com a ferrita ou austenita. Estes fatores, somados à baixa solubilidade e ao processo de metalurgia do pó teoricamente favorecem a formação de carbetos ou nitretos com baixa taxa de coalescimento, resultaram na formação de reforços nanométricos e livres de contaminação (AVILA, 2020, MELO, 2017).

Foi constatado também que o carbeto de nióbio apresenta baixas taxas de solubilidade e formação de óxidos, quando comparados à outros candidatos como o vanádio e titânio. De acordo com resultados obtidos através do Software Thermo-Calc® na Figura 6.1/2, em termos da taxa de coalescimento o carbeto de nióbio e titânio competem de forma similar, com leve variação dependente da energia de interface utilizada – essa comparação foi necessária devido à incerteza da energia de interface, que difere consideravelmente nos valores do *software* e alguns dados da literatura. O próprio Thermo-Calc® recomenda uma interpretação cautelosa devido às estimativas que são necessárias à simulação (AVILA, 2020).

1)



2)

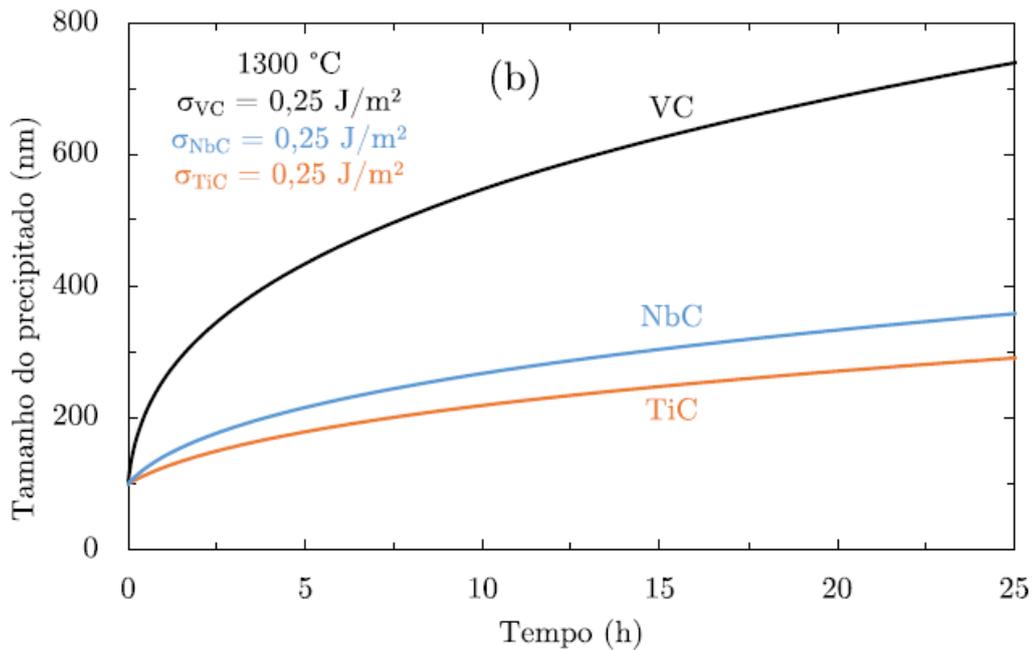


Figura 6 - Tamanho médio dos carbeto após coalescimento em 1300 °. Os carbeto estão com fração volumétrica de 10% em uma matriz de ferro e o tamanho médio inicial foi considerado como 100 nm. A energia de interface ( $\sigma$ ) utilizada foi 1) calculada pelo Thermo-C; 2) 0,25 J/m<sup>2</sup> para todos (AVILA, 2020)

De acordo com esse conjunto matriz-reforço, as duas matérias primas com maior potencial de utilização em um sistema MMC ferrítico com formação *in situ* de reforços de nióbio são as fases  $\mu$  (FeNb) e a fase Laves ou  $\epsilon$  (Fe<sub>2</sub>Nb). Como mencionado anteriormente, a fase FeNb é disponível comercialmente; entretanto pode gerar quantidades excessivas de reforços devido à estequiometria do composto intermetálico. Isso pode acarretar um volume de ferro insuficiente para geração de matriz contínua, como demonstrado na Figura 7. Já no caso da fase Fe<sub>2</sub>Nb, sua reação com os elementos para formação *in situ* dos reforços resulta em um teor mais baixo de reforços garantindo maior quantidade de matriz ferrosa, como observado na mesma imagem. Pelo fato de não ser comercialmente disponível, a formação de Fe<sub>2</sub>Nb precisa ser feita por meio da adição de ferro puro ao intermetálico comercial (FeNb) – o que pode causar uma diluição do teor de impurezas provenientes do pó comercial, presumivelmente se encontrando em menor quantidade na matriz final. Nos dois

casos, se faz uso de materiais de fácil acesso (diferente do nióbio puro ou hidreto de nióbio), que acarretem pouco custo ao processo.(AVILA, 2020).

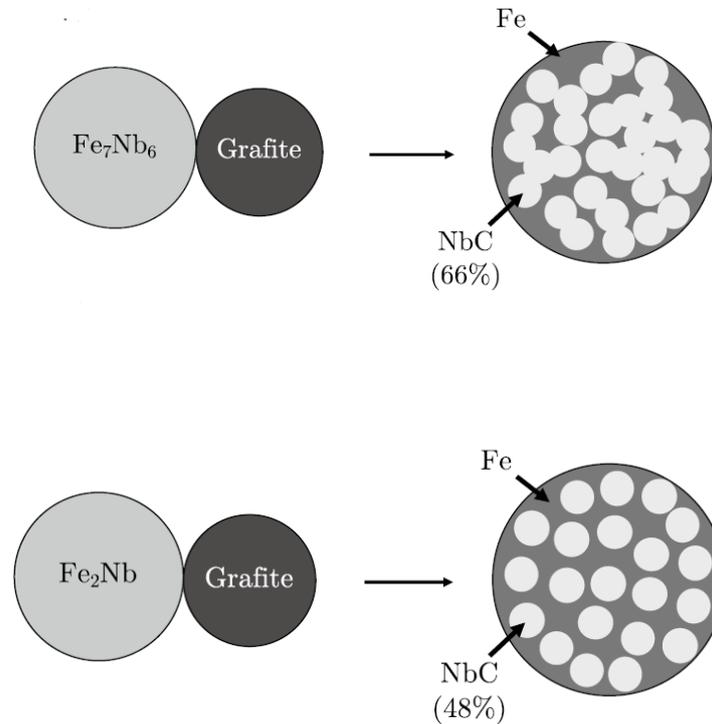


Figura 7 - Compostos formados pelas fases FeNb e Fe<sub>2</sub>Nb, respectivamente, no caso da formação de NbC.

(AVILA, 2020)

Assim, o sistema formado por formação *in situ* de particulados de NbC e NbN em uma matriz ferrítica indicam fortes possibilidades de sucesso na geração de um material de engenharia. A falta de estudos destes compósitos específicos, contudo, trazem incertezas sobre a influência dos processos de fabricação na distribuição homogênea e fina de carbeto e nitreto de nióbio, mesmo já tendo sido realizadas com resultados satisfatórios (AVILA, 2020; ZUHAILAWATI; YONG, 2009b, MELO, 2017). Portanto, o presente trabalho chega como forma de avançar as discussões pertinente a esses materiais de alto potencial.

### 3.5 Software Thermo-Calc®

Em diversos momentos de validação de rotas e conceitos, o *software* de simulações termodinâmicas Thermo-Calc® pode ser usado como ferramenta de orientação no decorrer de um projeto de engenharia de materiais. Suas simulações termodinâmicas proporcionam uma compreensão importante anterior e posterior aos processos experimentais.

Utilizando a metodologia CALPHAD, as bases construídas pelo Thermo-Calc® são pautadas em dados experimentais e modelos calculados para construção de diagramas de fases a partir de sistemas binários e ternários, para assim prover informações de qualidade mais próximas da realidade possível. Os módulos complementares necessitam de uma base de mobilidade completa sobre os elementos desejados para produzirem resultados satisfatórios, e assim poder prever as propriedades termodinâmicas, cinéticas e outras características de sistemas de materiais multicomponentes mencionadas anteriormente que são de interesse para o trabalho (THERMO-CALC, 2023).

O *software* conta com uma versão console além de templates já definidos prontos para uso. Entre os diversos modelos, uma funcionalidade muito relevante ao presente estudo do coalescimento dos reforços foi o módulo de precipitação (TC- PRISMA®), disponível como serviço complementar. A partir desse recurso, é possível simular fenômenos como difusão, nucleação, crescimento, dissolução e coalescimento simultâneos considerando tratamentos térmicos delimitados pelo usuário em sistemas multicomponentes e multifásicos. O PRISMA® proporciona através das teorias de Langer-Schwartz e a abordagem numérica das variáveis mencionadas pelos trabalhos de Kampmann-Wagner; assim, os resultados podem apresentar maior ou menor incerteza dependendo dos *inputs* fornecidos e tendo conhecimento das limitações do próprio modelo (THERMO-CALC, 2023).

Esse programa foi utilizado extensivamente durante o projeto, sendo uma bússola para os tratamentos térmicos desenvolvidos. Além disso, trouxe uma qualidade comparativa entre modelos experimentais e de simulação, valiosa ao tema do trabalho.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com a definição de critérios discutidos anteriormente, testes laboratoriais foram realizados para investigar e compreender a influência do coalescimento em diferentes tratamentos térmicos nos compósitos Fe + NbC e Fe + NbN. De forma adjacente, houve uma extensa realização de atividades no intuito de preparar estes compostos, ligados a preparação da matéria prima e a melhor avaliação possível dos resultados obtidos.

### 4.1 Formação dos compostos intermetálicos

#### 4.1.1 Fabricação de $Fe_2Nb$

A matéria prima foi desenvolvida de acordo com a tese de Daniel Avila, 2020, com grande similaridade até a fabricação do pó de matéria prima ( $Fe_2Nb$ ). Com a obtenção desse material nas condições desejadas, partiu-se enfim para os processos focados diretamente no estudo de coalescimento de nitretos e carbetos, como são descritos na Figura 8 abaixo.

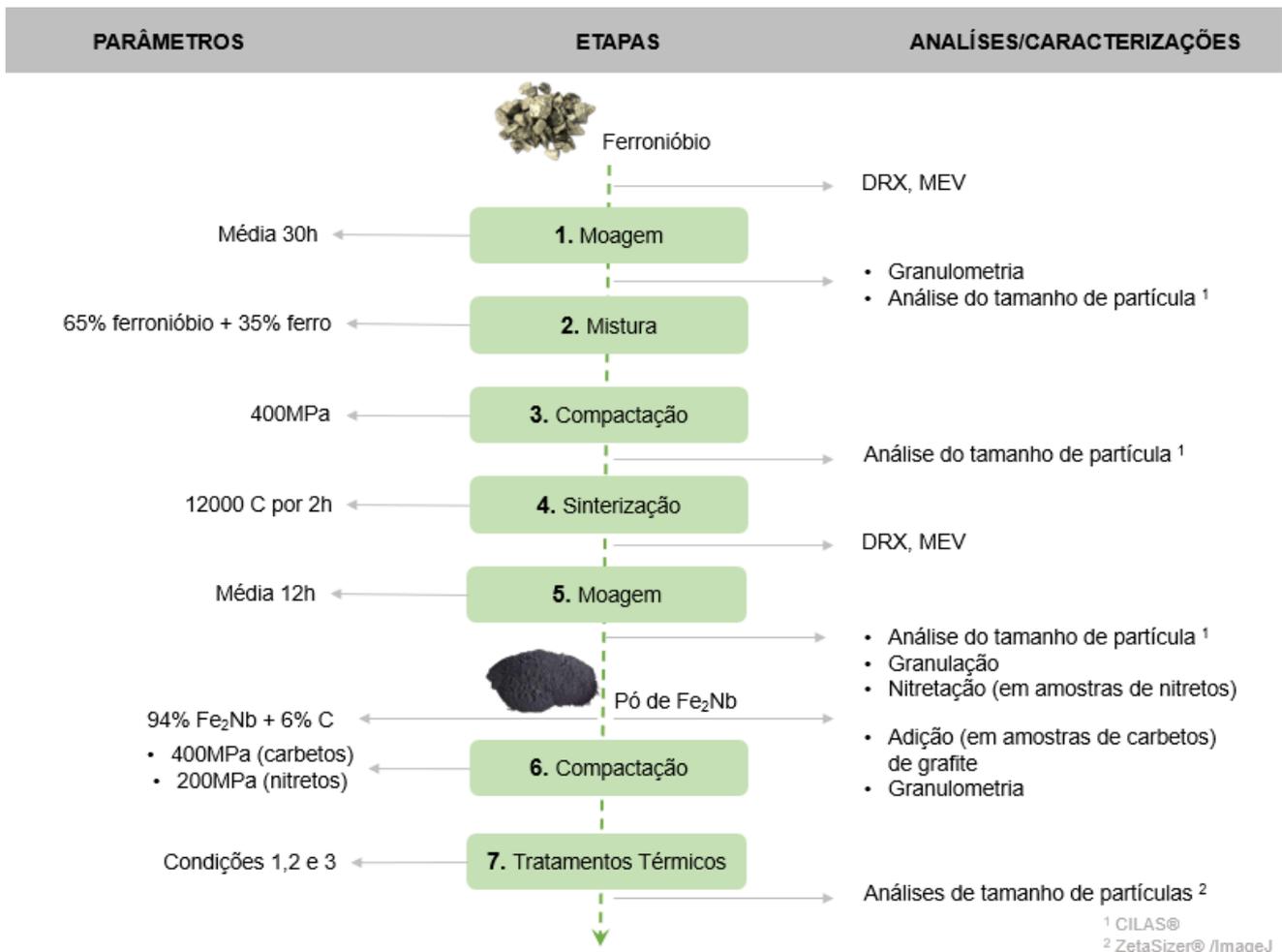


Figura 8 - Fluxograma da formação de matéria prima (modificado de Ávila,2020)

Dando início ao procedimento, foi usada uma liga de FeNb da siderúrgica CBMM® (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Além da especificação dada pela companhia, através de análises de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) e de DRX (Difração de Raios-x) realizada na tese de Ávila, 2020, foi medida a composição do material em questão, inclusive elementos adicionais de liga como Si, Al e Ti, que podem ser observados no Anexo A. Dessa forma, foi preparado usada uma proporção de 65% ferronióbio moído com 35% de ferro carbonila de alta pureza (Sintez) uma mistura visando a formação do intermetálico  $Fe_2Nb$ . Após compactação (etapa 3) e aquecimento para homogeneização (etapa 4), essas amostras foram novamente moídas (etapa 5), para que pudessem ser realizadas as etapas seguintes de carbonetação e nitretação desse pó.

#### **4.1.2. Moagem**

Para a realização das moagens, foi utilizado um moinho atritor NETZSCH®, com esferas de zircônia na proporção 1:1, com velocidade em 300 rpm e com álcool, um meio líquido atuante (PCAs- agentes de controle de processo, ou “*process control agents*”) para auxiliar controlar a temperatura do processo e prevenir oxidação.

O processo de moagem adotado foi de 30h para a etapa 1 e 12h para a etapa 5; o primeiro para cominuir a matéria-prima de ferronióbio a grandezas micrométricas, e o segundo para retornar as amostras do compósito já homogeneizado novamente para o formato em pó.

#### **4.1.3. Mistura**

A mistura foi realizada utilizando um misturador 3D APLPH1E® por 40 min (20min em cada direção) a 50 rpm.

#### **4.1.4. Compactação**

Para a compactação das etapas 3 e 6, foi utilizada uma prensa manual uniaxial com matriz cilíndrica de 10mm de diâmetro, utilizando 400 MPa de pressão para amostras que seriam subseqüentemente carbonetadas e 200 MPa para material já nitretado. Essas pressões foram decididas devido aos testes realizados no mestrado de Avila, 2020, e pelo fato de ser um valor que facilita a posterior moagem, respectivamente.

#### **3.1.5. Formação dos compósitos**

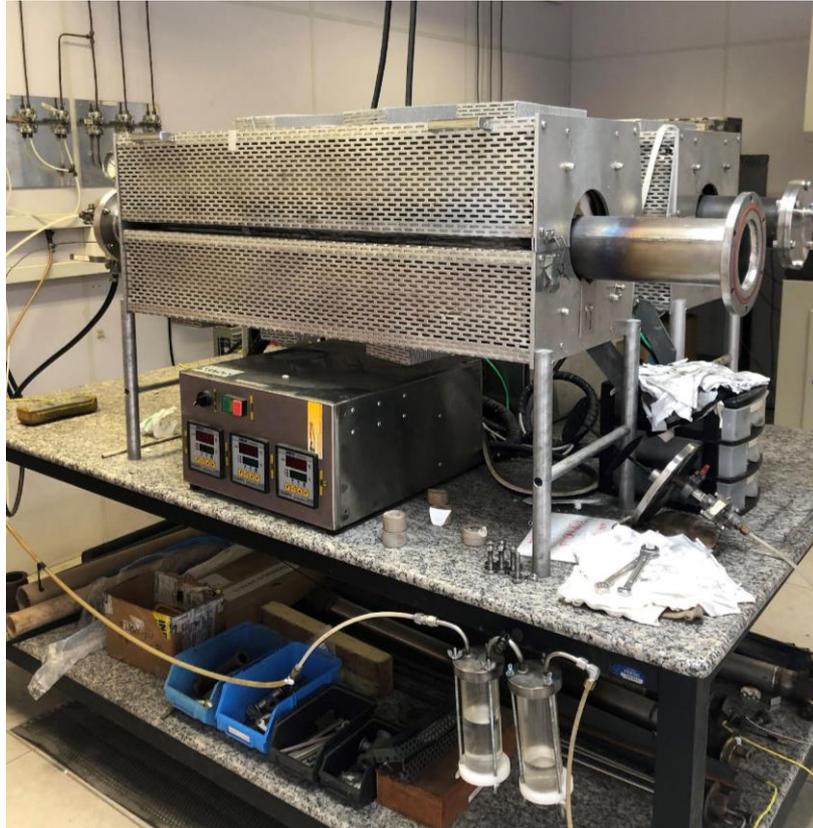
De acordo com o estudo realizado por Avila, 2020, foi utilizado 6 wt. % de carbono de composição 99,95%C do fabricante Nacional de Grafite para estudo da formação de coalescimento em carbetos. O processo de carbonetação do material ocorre simultaneamente à sinterização do mesmo; desta forma, homologamente ao processo realizado por Avila, 2020, foi utilizado um reator à plasma híbrido (Figura 9) com amostras já compactadas sob potencial flutuante, atingindo um patamar de 1200°C por 1h com uma taxa de aquecimento de

10°C/min e controle de 1 Torr de pressão durante o ciclo. A atmosfera usada foi de 95% de  $Ar$  e 5% de  $H_2$  em um fluxo de 200 sccm, enquanto os parâmetros de fonte consistiram em 500V de tensão, 20% de duty cycle e 40 kHz de frequência.



*Figura 9 - Reator 4 disponível no Labmat.*

No caso da formação de nitretos, foi utilizado um forno tubular Fortelab modelo FT 1200/H-3z (Figura 10) para a realização de um ciclo de atmosfera de  $N_2$  por 1h em 1150 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Neste caso, o material é utilizado em forma de pó para ser compactado posteriormente, pois a difusão do gás nitretante seria muito lenta em uma amostra compactada.



*Figura 10 - Forno Fortelab modelo FT 1200/H-3z disponível no Labmat.*

#### **4.1.6 Ciclos térmicos**

Utilizando os modelos de simulações explicados no decorrer do capítulo, foram estipulados tratamentos térmicos que fomentassem diferentes graus de coalescimento dos reforços escolhidos.

##### **4.1.6.1. Ciclo 10 horas (Condição 1)**

Foram realizado testes em ciclo térmico em forno tubular Fortelab modelo FT 1200/H-3z (Figura 10) para a realização de um ciclo de atmosfera inerte (*Ar*) por 10h em 1150 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

##### **4.1.6.2. Fusão (Condição 2)**

Foi utilizado o forno Fortelab modelo FT-1700/H/GÁS do laboratório Procer (Laboratório de Processamento Cerâmico/UFSC) (Figura 11), com

atmosfera controlada inerte ( $Ar$ ) por 1h em 1500 °C - taxa acima da temperatura de fusão de ambos os reforços estudados.



*Figura 11 - Forno tubular disponível no LINDEN/CERMAT.*

#### **4.1.6.3. Ciclo 5 horas (Condição 3)**

Testes em ciclo térmico no forno tubular Fortelab modelo FT 1200/H-3z (Figura 10) foram realizados novamente para a realização de um ciclo de atmosfera inerte ( $Ar$ ) por 5h em 1150 °C, metade do tempo da condição 1, com mesma taxa de aquecimento de 10°C/min.

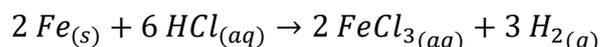
## **4.2 Métodos de análise de tamanho de partícula**

Para a determinação do tamanho de partículas das amostras posteriormente aos tratamentos térmicos, utilizou-se 2 métodos; a digestão ácida da matriz visando análise única dos reforços, e a análise de imagem através de resultados obtidos no MEV.

### 4.2.1 Digestão ácida

Após formação dos reforços desejados no compósito, utilizou-se uma solução com 30% de HCl para que a matriz ferrosa fosse dissolvida restando apenas os reforços cerâmicos (nitretos/carbetos) em forma sólida.

A reação esperada é de:



Para saber a quantidade mínima necessária para dissolver Y gramas de pó composto, considerou-se a proporção da forma a seguir.

- 2 mols de ferro = 55,85g × 2
- 1 mol de HCl = 10 mols/litro (Molar) ou 0,1 litros/mol

$$\therefore 6 \text{ mols de HCl} = 0,6 \text{ litros/mol}$$

Sabendo a massa que se deseja digerir (Y), o volume da solução de HCl mínima (X) para reação completa poderá ser determinado por:

$$X(L) = \frac{0,6 (L) \times Y (gramas)}{111,7 (gramas)}$$

Eq. (1)

Esse método foi utilizado visto que a quantidade varia em função do peso das amostras digeridas.

#### 4.2.1.1 Mistura com Solução Ácida

Calculou-se o volume da solução ácida e adicionou-se ácido no Becker onde se encontrava o pó ou amostra quebrada. Para facilitar o processo, as reações foram mantidas em agitação em um agitador magnético. Esse processo ficou entre 15-30 dias em atividade.

#### 4.2.1.2 Separação por Centrifugação

Após término da reação, as misturas foram separadas para recolhimento dos reforços. Utilizando a centrífuga de bancada KASVI® 300-4000RPM

disponível no Labmat, o processo de separação entre reforço e ácido foi realizado em etapas, de forma a diminuir gradualmente a concentração de ácido, removendo-o e adicionando água destilada. Por último, foi removido o excesso de líquido ao máximo, resultando em uma solução final neutra com partículas de carbetos ou nitretos.

#### **4.2.2. Análise de Imagem**

Conforme mencionado, a definição do tamanho médio de partículas foi também definido através de imagens de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), utilizando um *software* para análise e manipulação de imagens.

Para cada condição realizada em laboratório (condições 1 a 3) em amostras de reforços de carbetos e nitreto capturou-se 10 fotos em MEV nas condições de qualidade de magnitude em 1-20kx em BSE, visando a maior uniformidade comparativa possível.

##### **4.2.2.1 Metodologia ImageJ**

Através do *software* de análise de imagem ImageJ®, foi implementada uma metodologia de contagem da área das partículas dos reforços das imagens obtidas por MEV.

Realizados os ajustes de escala e resolução, foram feitas modificações através dos filtros “*Non-Local Means Denoising*” para eliminação de ruído com preservação dos contornos de grão (plugin NLM), *Unsharp Mask*, *Median* e contraste, favorecendo o contraste das partículas de reforços, para assim ser possível utilizar o filtro “*Threshold*”, responsável por binarizar a imagem. Em seguida, aplicou-se o filtro “*Watershed*” com objetivo de separar partículas unidas pelos processos anteriores, seguida de uma erosão dos contornos de grão tornando o inventário individual das mesmas possível. Após remoção das bordas com intuito de desconsiderar partículas não-inteiras, a segmentação final foi realizada através do plugin MorphoLibJ, cuja funcionalidade “*Morphological Segmentation*” possibilitou a contagem de partículas e suas respectivas áreas.

Após esse processo, as médias totais de área foram convertidas em raios médio de tamanho de partículas para cada amostra e condição, viabilizando os dados e comparações realizados.

### **4.3 Equipamentos**

#### **4.3.1. Analisador de tamanho de partículas (CILAS®)**

Para calcular a distribuição do tamanho de partículas nos pós anteriormente aos ciclos térmicos, foi utilizado o *Particle Size Analyser* (Analisador de Tamanho de Partículas) CILAS®, modelo 1190, capaz de medir nanopartículas de até 0,04 µm através de difração a laser e uma câmera CCD (Dispositivo de Carga Acoplada).

#### **4.3.2. Analisador de potencial Zeta e tamanho de partículas (ZetaSizer®)**

Outro equipamento utilizado foi o ZetaSizer®, para as medições de tamanho de partícula especificamente após a digestão ácida das amostras de interesse. Encontrado no laboratório LINDEN-metro/ UFSC o equipamento utiliza, entre outros, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e sistema óptico de espalhamento não evasivo (NIBS) para análise granulométrica de nanopartículas.

#### **4.3.3. Difratometria de Raios-x (DRX)**

Para investigações das fases dos materiais obtidos foi usado um difratômetro Rigaku Miniflex 600® disponível no laboratório LINDEN-metro/ UFSC, a análise e quantificação de fases foi feita através do *software* MAUD® por refinamento Rietveld.

#### **4.3.4. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura usado no presente trabalho foi o modelo TESCAN Vega3® encontrado no LCM/ UFSC (Laboratório de

Caracterização Microestrutural), que utiliza microsonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para imagens e informações referentes à composição química do mesmo.

## 4.4 Simulações

### 4.4.1 Formação do modelo computacional

#### 4.4.1.1. Diagramas de Propriedade

Através do *software* Thermo-Calc® foram realizadas simulações do comportamento dos reforços em altas temperaturas com o objetivo de discriminar as fases e respectivas temperaturas de fusão. Com esse estudo foi possível delimitar as condições de tratamentos térmicos (1,2 e 3) que poderiam auxiliar no entendimento do coalescimento dos reforços.

Utilizando o *template* de Diagrama de fases do Thermo-Calc®, foram definidos os elementos e suas respectivas porcentagens em massa, espécies e constituição de fase em “*System Definer*”, enquanto os valores relativos ao processo térmicos (pressão, temperatura) e variáveis desejadas para o gráfico foram estabelecidos em “*Equilibrium calculator*”. Dessa forma, os diagramas de propriedades de NbC e NbN foram gerados.

#### 4.4.1.2. Simulações para os TT escolhidos

Utilizando o módulo complementar de precipitação (TC-PRISMA), foram feitas simulações nas quais a matriz ferrosa e a fase de reforço (NbC ou NbN) foram submetida às temperaturas dos tratamentos térmicos selecionados, baseados nos resultados dos diagramas de propriedade desenvolvidos. O *output* gerado foram gráficos de tamanho de raio médio ( $\mu\text{m}$ ) vs. Tempo (h)t. Desse modo, a duração dos tratamentos térmicos foram definidas como a média “esperada” para o tamanho dos reforços devido ao coalescimento.

Para tal cálculo, utiliza-se a tabela derivada do diagrama de propriedade formado para delimitar as concentrações dos elementos nas fases de reforço e matriz (Figura 12). Tomando como exemplo a formação dos nitretos em 1500°

C, tem-se abaixo os valores referentes a fase líquida (LIQUID#1) e a fase NbN (FCC\_A1#2).

	Moles	Mass	Volume Fraction
<b>LIQUID#1</b>	0.53651	30.05360	0.00141
<b>Composition</b>			
<i>Component</i>	<i>Mole Fraction</i>	<i>Mass Fraction</i>	
Fe	0.90741	0.90466	
Nb	0.04106	0.06810	
Si	0.03453	0.01731	
Mn	0.00543	0.00533	
Al	0.00736	0.00355	
N	0.00420	0.00105	
Ti	1.94000E-6	1.65820E-6	

	Moles	Mass	Volume Fraction
<b>FCC_A1#2</b>	0.42131	23.39725	0.00095
<b>Composition</b>			
<i>Component</i>	<i>Mole Fraction</i>	<i>Mass Fraction</i>	
Nb	0.52566	0.87940	
N	0.47284	0.11926	
Ti	0.00116	0.00100	
Fe	0.00032	0.00033	
Mn	0.00002	0.00002	
Al	3.03591E-8	1.47503E-8	
Si	2.01949E-8	1.02130E-8	

Figura 12 - Composições das fases de interesse de acordo com o resultado do Diagrama de Fases do FeNbN.

Em seguida, iniciou-se o processo pelo PRISMA®. O pacote utilizado para os cálculos em carbetos e nitretos foi o “Steels and Fe-alloys (TCFE11, MOVFE6)”, com as bases de dados “TCFE11:seels/Fe-Allows v11.0” e a de mobilidade “MOBFE6:Steels/Fe-Allows Mobility v6.0”. A seguir são adicionadas as composições de acordo com cálculos de volume molar para carbetos e nitretos considerando os elementos de ligas dos resultados das caracterizações do  $Fe_2Nb$  por Ávila, 2020 (Anexo A). Si, Al, Ti foram desconsiderados visto que poderiam influenciar negativamente o multicálculo, por serem muitos elementos em quantidades pouco expressivas com baixa interferência no sistema escolhido.

A Figura 13 a seguir ilustra quais são as variáveis necessárias para a realização do cálculo de precipitação, o “Precipitation Calculator”.

Figura 13 - Inputs necessários para o Precipitation Calculator, exemplo do cálculo de 1500°C para NbN.

Determinou-se a fase da matriz desejada (neste caso, LIQUID#1) e a fase do precipitado (neste caso, FCC\_A1#2). Não houve necessidade de calcular a nucleação do sistema, pois para ambos os tipos de amostra (NbC e NbN) houve formação dos reforços anteriormente aos processos térmicos das condições escolhidas. Desta forma, em “*Nucleation Sites*” (regiões de nucleação) foi colocado 0 m<sup>-3</sup>.

Os valores de energia de interface (“*Interfacial Energy*”) foram escolhidos de acordo com a literatura descrita no capítulo anterior. Já propriedades referentes a tensão de deformação (“*Transformation Strain*”), modelo de taxa de crescimento (“*Growth Rate model*”), morfologia (“*Morphology*”) e mobilidade de

limite de fase (“*Phase boundary Mobility*”) foram mantidos seguindo o padrão do *software*.

A distribuição de tamanho preexistente (“*Preexisting size distribution*”) admite a adição de uma tabela com tamanho de raio vs. densidade numérica; por isso, foi possível adicionar os resultados relativos aos tamanhos dos reforços na condição 0, isto é, já precipitados porém antes de passarem pelos processos térmicos subsequentes. Assim, as tabelas para ambos os reforços foram realizadas com dados da digestão ácida e da análise de imagem. A exceção foi a análise de imagem para os reforços de nitreto, que não foram fotografadas em MEV por estarem na forma de pó.

Finalmente, os elementos correspondentes às áreas de interesse do gráfico, como temperatura e tempo de simulação foram escolhidos. Para os reforços de NbC e NbN, foram realizados 2 gráficos: 1150°C com 10h de patamar e 1500°C com 1h, cada um com os valores de tamanho de partícula determinados através da digestão ácida.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Produção e análise do $Fe_2Nb$ e compósitos Fe + NbN e Fe + NbC

Após a realização das atividades descritas no capítulo anterior, foram efetuadas validações sobre a metodologia elaborada para obtenção da matéria prima visando garantir a qualidade do material de base. Análises obtidas nas diferentes etapas de produção do  $Fe_2Nb$ , provaram que a rota e equipamentos foram capazes de produzir adequadamente as condições para os compósitos almejados.

#### 5.1.1. Análises por Difração de Raios-X (DRX)

Utilizando a difração de raios X (DRX), foi possível avaliar através do software MAUD© as fases presentes na amostra e comparação da mesma com dados encontrados em base de dados química da ICSD (“*Inorganic Crystal Structure Database*” - Banco de dados de estrutura de cristal inorgânico), para avaliar se as fases desejadas foram formadas com sucesso.

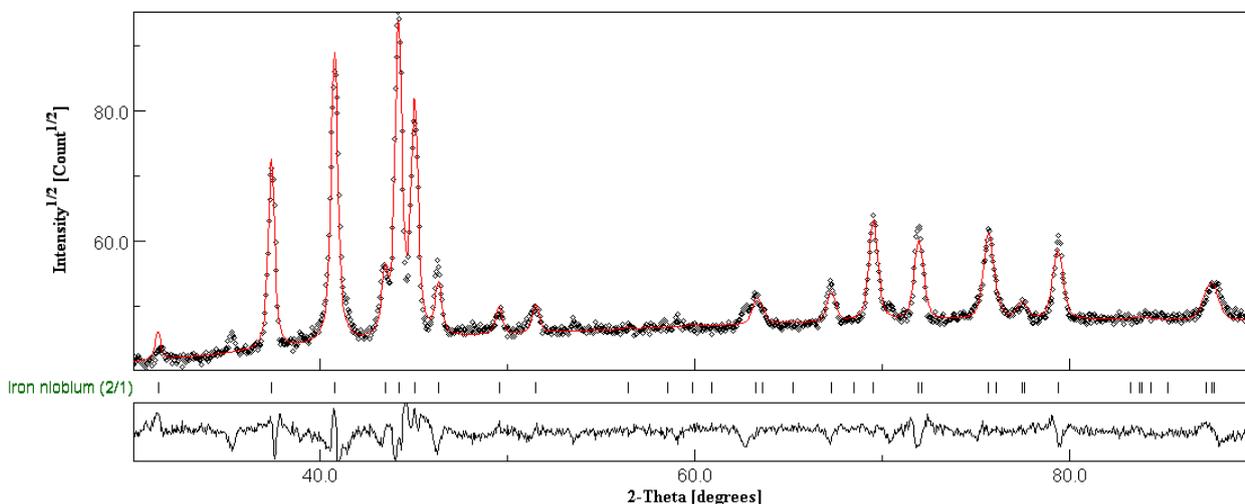
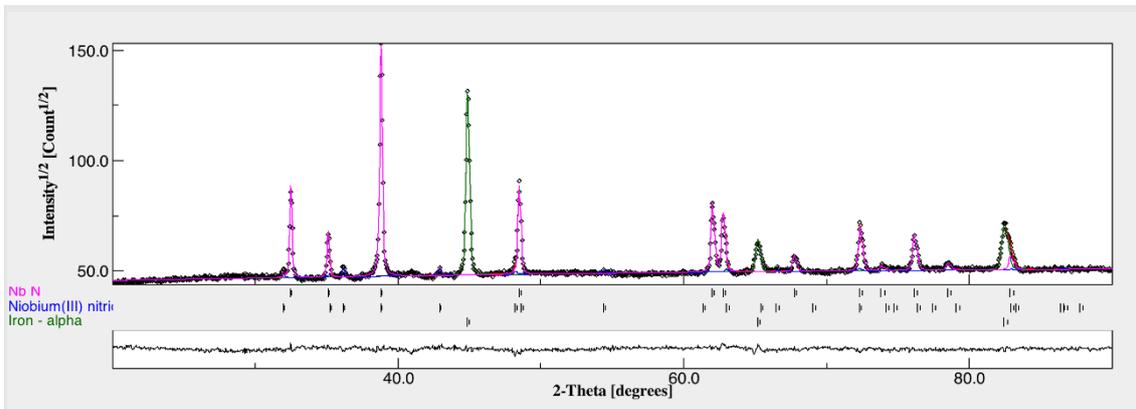


Figura 14 - Resultados dos picos característicos da amostra  $Fe_2Nb$  obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para  $Fe_2Nb$ .

De acordo com os resultados evidenciados pela Figuras 14, houve equivalência nos picos de ferro  $Fe_2Nb$  após a produção da matéria prima.

a)



b)

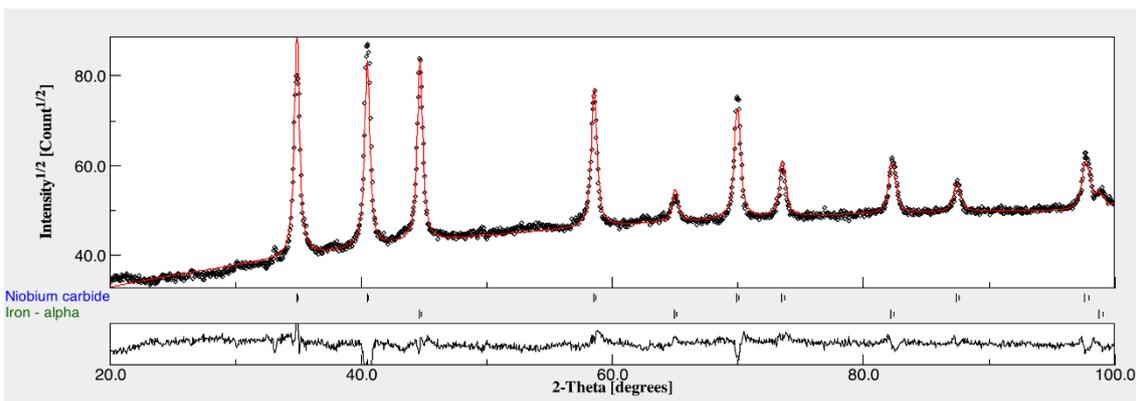


Figura 15 – a) Resultados dos picos característicos da amostra  $Fe_2NbN$  obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para ferro  $\alpha$  e NbN; b) Resultados dos picos característicos da amostra  $Fe_2NbC$  obtidos por DRX e comparados no MAUD© com picos para ferro  $\alpha$  e NbC

Após a formação dos compósitos carbonetados e nitretados, tem-se o resultado de acordo com as Figuras 15.a e b. Nota-se que picos de ferro  $\alpha$  e NbN foram condizentes com a amostra relativa ao composto reforçado por nitreto ( $Fe_2NbN$ ), assim como os picos de ferro  $\alpha$  e NbC para o composto reforçado por carbeto ( $Fe_2NbC$ ). Esses resultados foram discutidos em mais detalhes em tese sendo desenvolvida em paralelo ao presente trabalho.

Finalmente, as imagens de MEV estudadas durante as análises de imagem também foram capazes de comprovar a formação nos compósitos desejados.

## 5.2 Estudo do coalescimento das partículas de reforço

### 5.2.1. Resultados dos métodos medidores de tamanho de partículas

#### 5.2.1.1. Simulações

Através de resultados obtidos no Thermo-Calc® com auxílio do PRISMA®, foram simulados diagramas de propriedades para os compósitos utilizando os dois tipos de reforços, NbN e NbC. Os resultados encontram-se abaixo, nas figuras 16 e 17.

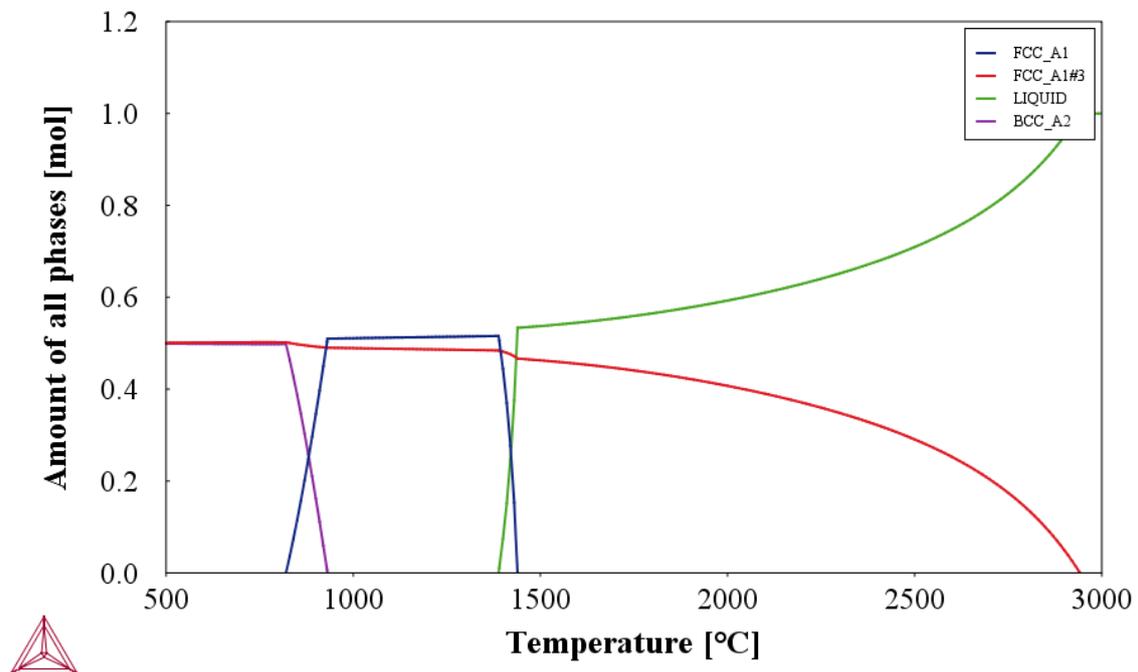


Figura 16 - Diagrama realizado para comportamento em altas temperaturas do compósito com reforço de carbetto, no Thermo-Calc®.

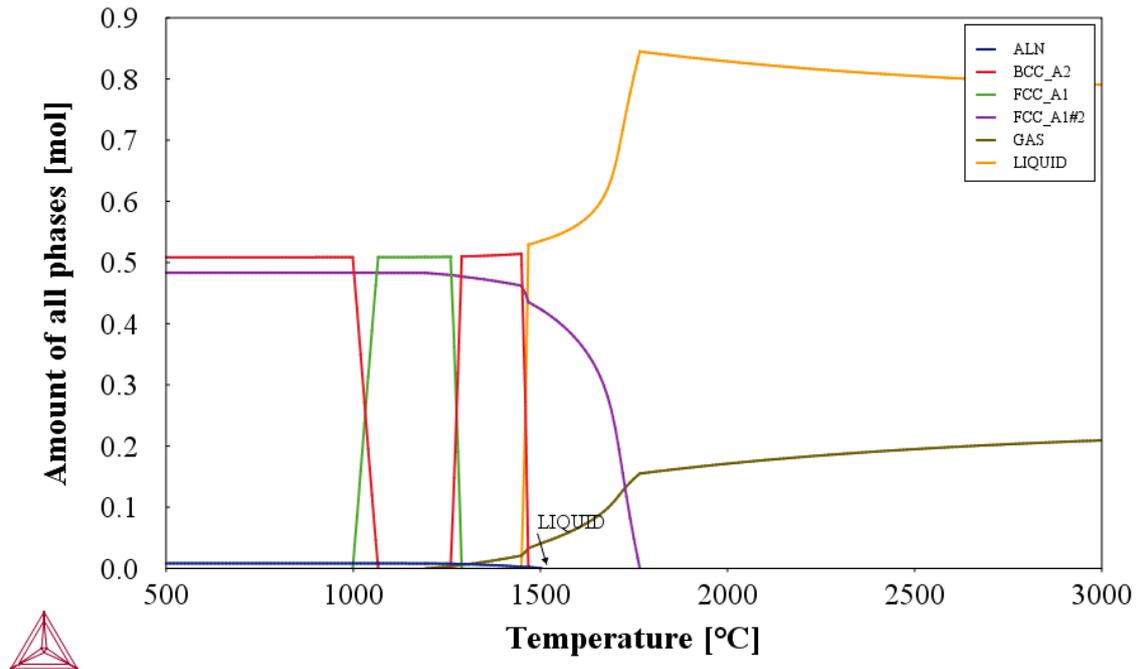


Figura 17 - Diagrama realizado para comportamento em altas temperaturas do compósito com reforço de nitreto, no Thermo-Calc ®.

Acredita-se que o compósito reforçado por carbetos (indicado no gráfico pela fase FCC\_A1#3) apresentaria coalescimento mais significativo após a fusão do reforço (Figura 16). Para o caso dos nitretos (indicado no gráfico pela fase FCC\_A1#2), foi também realizada uma simulação com dados sobre a temperatura e o comportamento desses tipos de reforços após fusão no material (Figura 17). É perceptível as fases de reforço perdendo volume molar enquanto o líquido aumenta para ambos os casos, indicando a dissolução do reforço. Em termos quantitativos, esse material funde em aproximadamente 1440° C quando os reforços são carbetos (Figura 16) e 1490° C, nitretos (Figura 17); no último caso, o nitrogênio vai progressivamente sendo expelido em forma de gás quanto maior a temperatura em uso.

A partir desses diagramas de propriedades, foram então definidas as condições de 1150°C em 10h e 5h e 1500°C em 1h; o objetivo foi de investigar tanto o que ocorreria em grandes espaços de tempo em temperaturas abaixo da temperatura de fusão (TF), quanto analisar a taxa de aumento para valores acima das mesmas. De acordo com os dados adquiridos, foram gerados gráficos comparativos entre reforços nas mesmas condições de tratamento térmico.

Os resultados individuais das simulações para cada reforço e energia de interface se encontram no Anexo B.

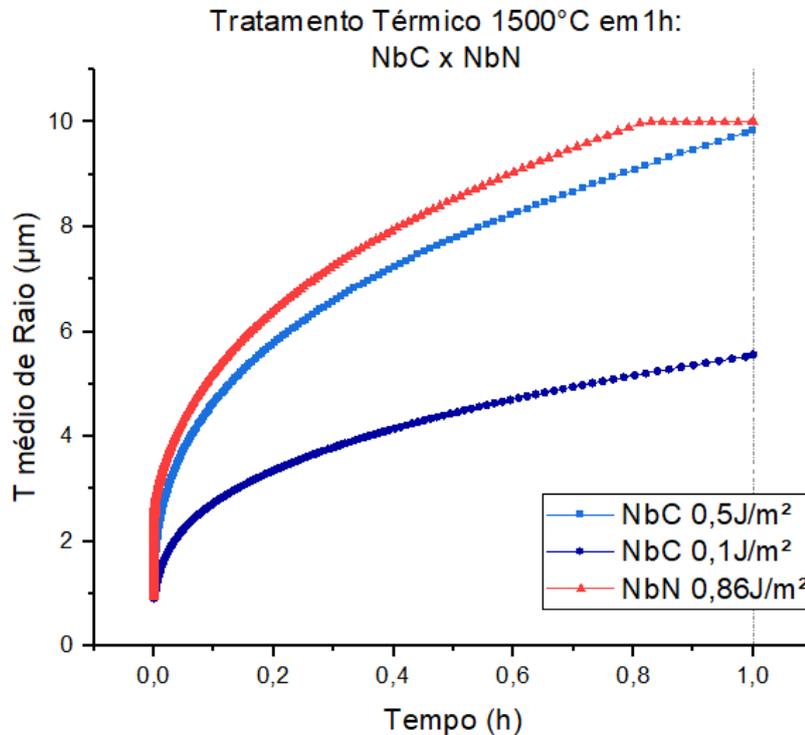


Figura 18 - Simulação do coalescimento dos reforços (NbN e NbC) em 1500°C durante 1h.

Na simulação relativa à condição de 1500°C em 1h (Figura 18), notou-se que houve coalescimento de ambos os reforços. Como a literatura encontrada sobre a energia de interface do NbC foi inconclusiva, foram testados diferentes coeficientes para tal, 0,1 J/m<sup>2</sup> e 0,5 J/m<sup>2</sup>. É observado um crescimento expressivo entre todos os reforços testados (NbC (0,5 J/m<sup>2</sup>), NbC (0,1 J/m<sup>2</sup>) e NbN (0,86 J/m<sup>2</sup>)).

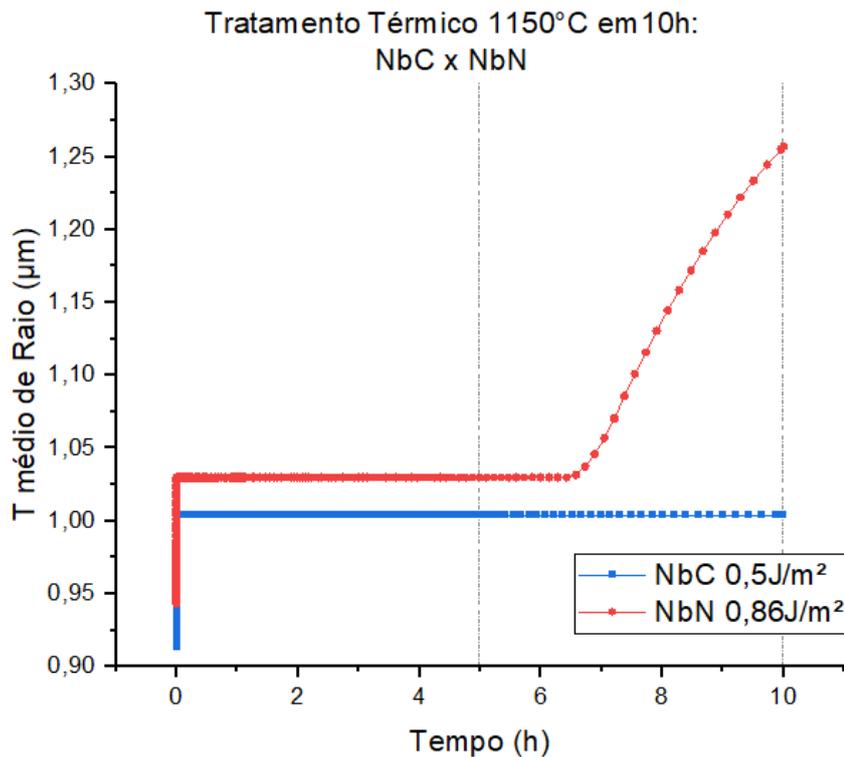


Figura 19 - Simulação do coalescimento dos reforços (NbN e NbC) em 1150°C durante 5h e 10h.

No caso da segunda simulação referente à condição de 1150°C durante 5h/10h (Figura 19) foi constatado que em 5h de tratamento térmico a tendência de ambos os reforços é de não haver coalescimento. Já para uma duração de 10h, existe um baixo coalescimento (se comparado para com os valores absolutos da simulação anterior) para o NbN (0,86 J/m<sup>2</sup>), enquanto o NbC (0,5 J/m<sup>2</sup>) permanece não afetado pela propriedade. O NbC (0,1 J/m<sup>2</sup>) não foi investigado neste caso, visto que uma energia de interface menor traria um menor crescimento e, portanto, o mesmo resultado.

Os valores quantitativos dessas simulações podem ser vistos e comparados abaixo. (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores absolutos e em comparativos às condições iniciais dos aumentos de  $T_m$  de raio dos reforços após simulações em diferentes TT.

Tamanho do raio médio ( $\mu\text{m}$ ):						
Condições	1500 °C em 1h (C2)	% (em relação à 0h)	1150°C em 10h (C1)	% (em relação à 0h)	1150°C em 5h (C3)	% (em relação à 0h)
NbC (0h)	0,913	-	0,913	-	0,913	-
NbN (0h)	0,943	-	0,943	-	0,943	-
NbC (0,1 J/m <sup>2</sup> )	5,773	531%	-	-	-	-
NbC (0,5 J/m <sup>2</sup> )	9,840	977%	1,003	9,8%	1,003	9,8%
NbN (0,86 J/m <sup>2</sup> )	9,057	960%	1,257	33,3%	1,029	9,2%

Assim, foi observado que o coalescimento dos reforços foi mais expressivo para a condição de 1500 °C/1h - quando comparada aos dados de 1150°C/5h e 10h – variando entre 5x (NbC (0,1 J/m<sup>2</sup>)) e 10x (NbC (0,5 J/m<sup>2</sup>) e 10x (NbN (0,86 J/m<sup>2</sup>)) maiores do que seu tamanho de raio inicial. Para a simulação de 1500°C, fica claro que só houve leve coalescimento (33,3%) quando consideradas as 10h em nitretos (NbN (0,86 J/m<sup>2</sup>)).

#### 5.2.1.2. Digestão ácida

Os resultados relativos ao tamanho de partícula obtido por meio de digestão ácida e medido por ZetaSizer® geraram gráficos de distribuição do tamanho médio do raio de partículas ( $\mu\text{m}$ ) para os reforços de carbetto e nitreto dadas as Condições 0 (sem tratamentos posteriores), 1 (1150 °C/10h), 2 (1500 °C/1h) e 3 (1150 °C/5h). No equipamento, foram realizadas 3 contagens distintas para cada amostra, denominadas “Record 1”, “Record 2” e “Record 3”.

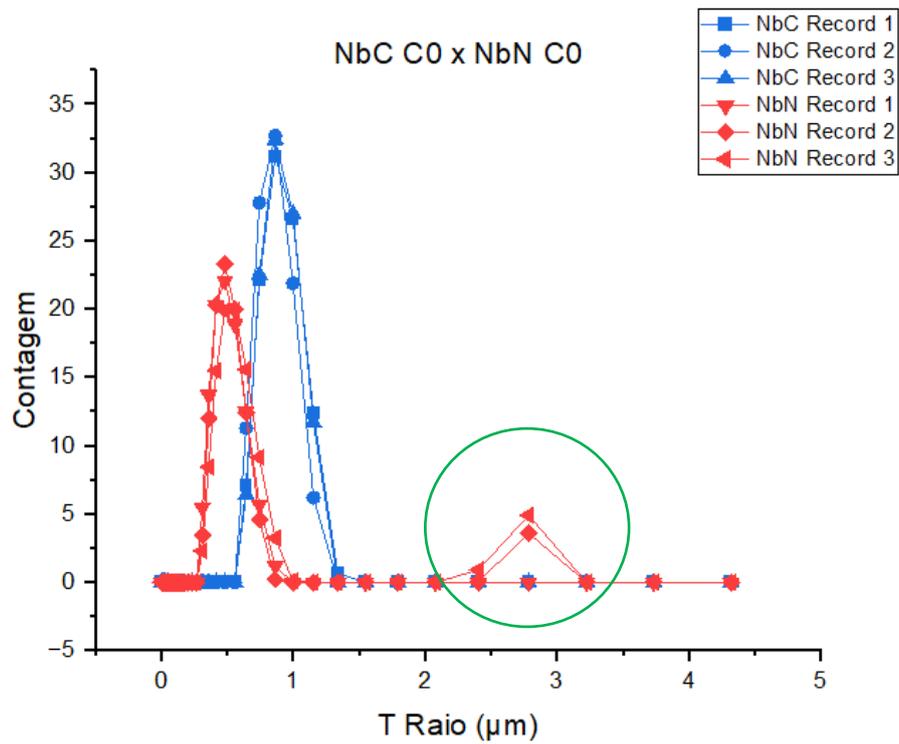


Figura 20 - Dados dos  $T_m$  de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 0 após digestão ácida

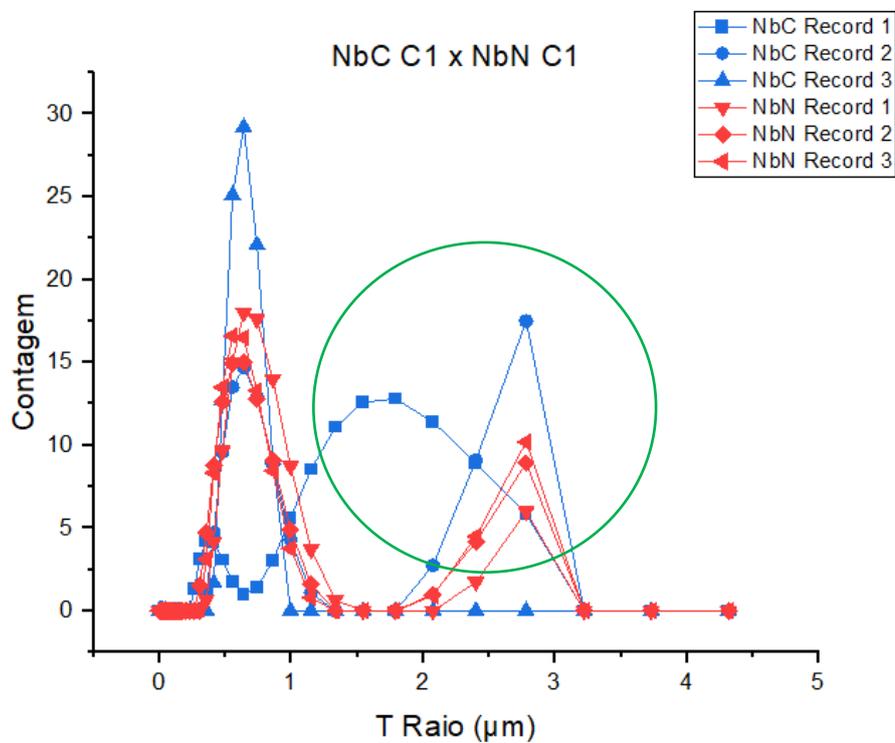


Figura 21 - Dados dos  $T_m$  de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 1 após digestão ácida.

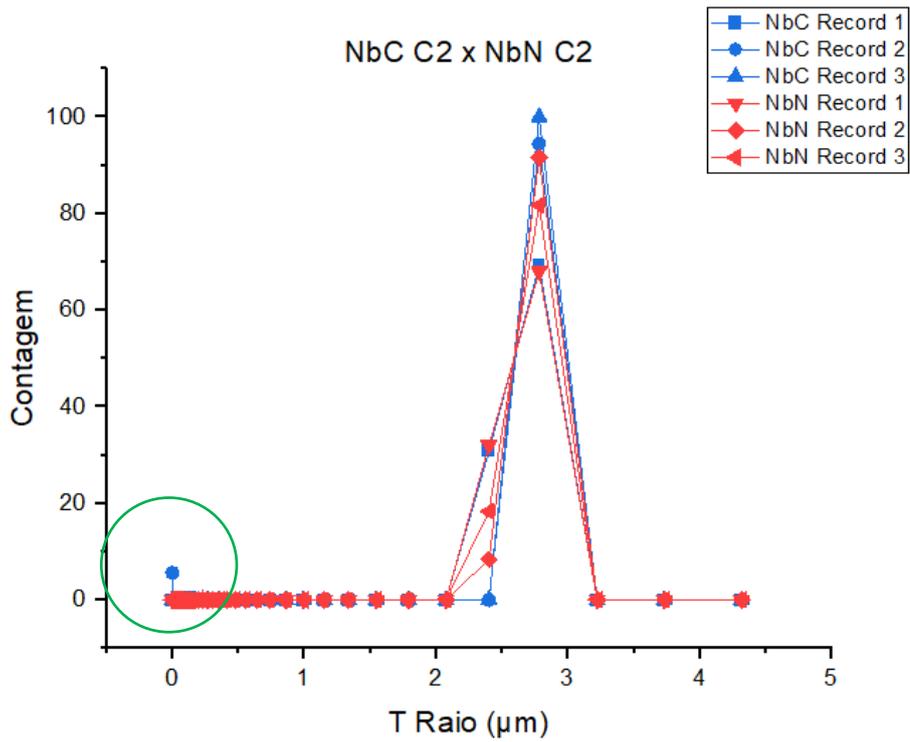


Figura 22 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 2 após digestão ácida.

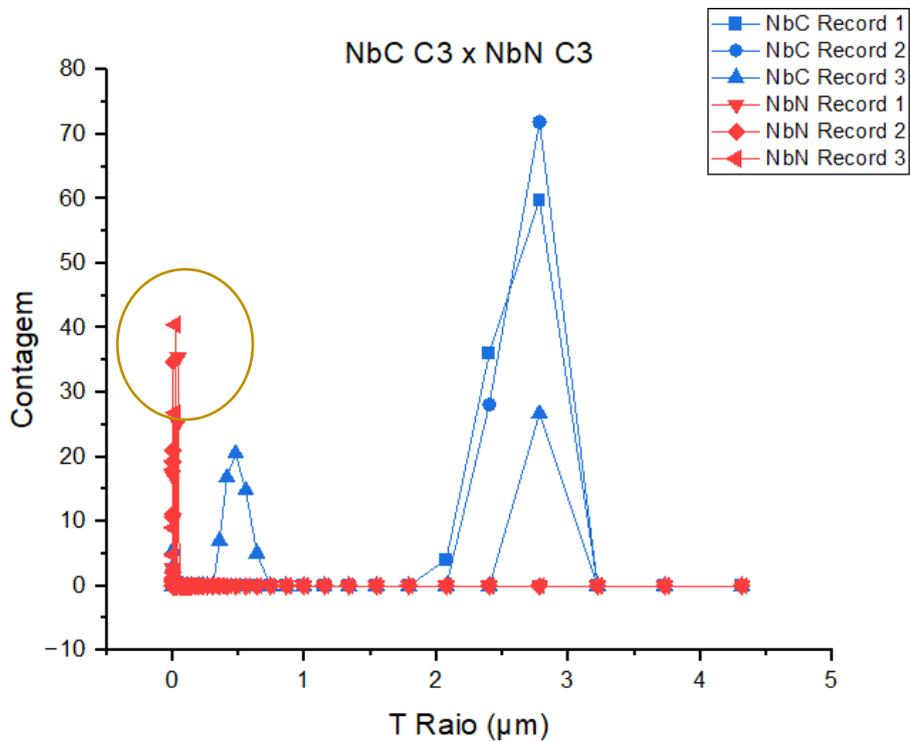


Figura 23 - Dados dos Tm de raio ( $\mu\text{m}$ ) para os nitretos (NbN) e carbetos (NbC) na Condição 3 após digestão ácida.

As Figuras 20,21 e 22 apresentam certos picos menos significativos para ambos os reforços acima (C0 e C1, figuras 20 e 21) e abaixo (C2, figura 22) dos valores médios totais. É possível observar também resultados inusitados abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$  sobre o reforço de nitreto para 1150 °C em 5h (C3, figura 23). Acredita-se que ambas as ocorrências foram geradas por problemas nas etapas do processo experimental nas quais a digestão ácida foi concebida, que serão explicados adiante.

Através da Tabela 2 abaixo é possível observar os valores médios absolutos de cada distribuição do tamanho médio de raio entre os reforços (NbN e NbC) nas condições 0,1,2 e 3 através da digestão ácida.

*Tabela 2 – Médias das distribuições do Tm do raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN e NbC nas Condições 0,1,2 e 3 para a digestão ácida.*

<b>Condições</b>	<b>Tamanho do raio médio (<math>\mu\text{m}</math>):</b>	
	Digestão Ácida (Zetasizer)	% (em relação à C0)
<b>NbC C0</b>	0,877	-
<b>NbN C0</b>	0,683	-
<b>NbC C1</b>	1,295	<b>47,3%</b>
<b>NbN C1</b>	1,340	<b>96,2%</b>
<b>NbC C2</b>	2,720	<b>210%</b>
<b>NbN C2</b>	3,220	<b>371%</b>
<b>NbC C3</b>	2,440	<b>178%</b>
<b>NbN C3</b>	0,016(*)	<b>-97,5%*</b>

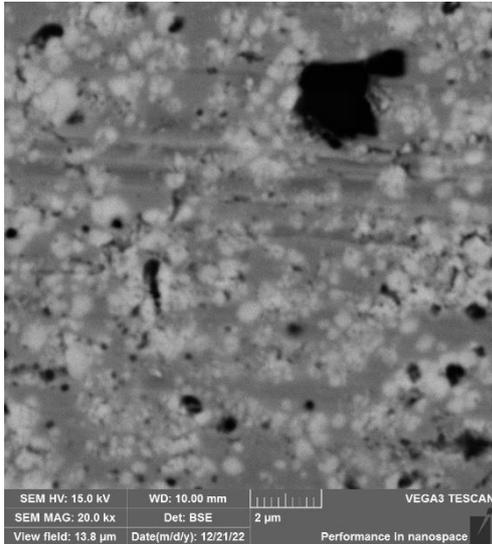
(\*) Valor no qual acredita-se contar com defeitos do processo de digestão ácida.

De maneira geral, percebe-se que por esse método que houve coalescimento nas 3 condições testadas. O NbC apresentou aproximadamente 1/2x (C1), 2x (C2) e 2x (C3) de aumento em comparação ao valor de sua condição inicial; o NbN, 1x e 2x de coalescimento para as condições 1 e 2.

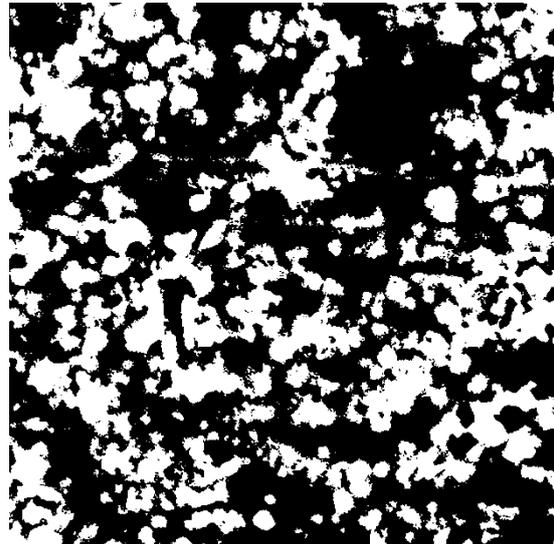
### 5.2.1.3. Análise de Imagem

Conforme discutido no capítulo anterior, exemplos do processo e das imagens *in natura* e tratadas de acordo com a metodologia desenvolvida através do *software* ImageJ® podem ser observados abaixo (Figura 24.a a b).

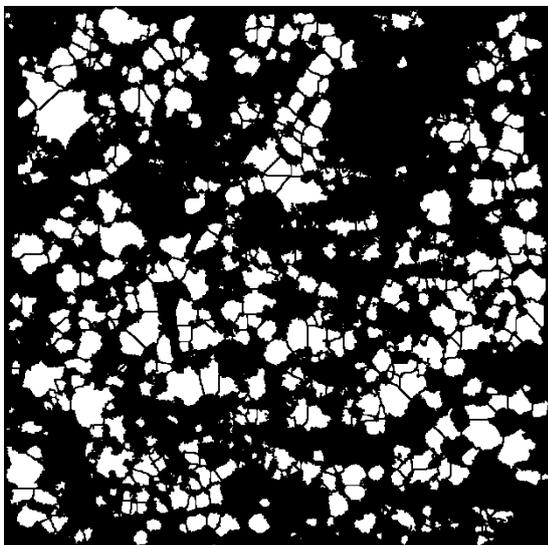
a)



b)



c)



d)

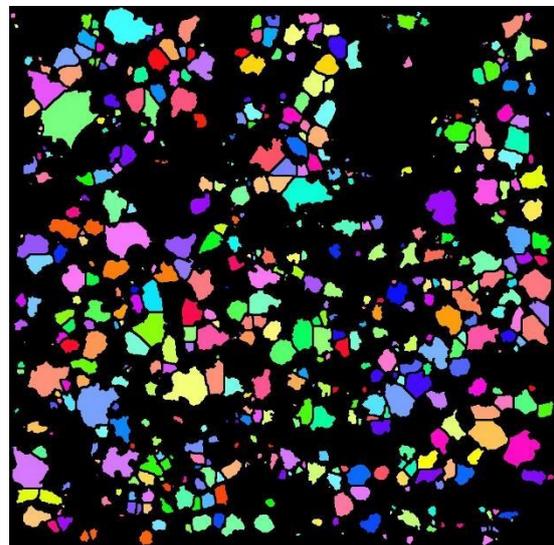


Figura 24 - a) Imagem tirada por MEV dos reforços de carbetto em mag. 20kx, na condição 0; b) Imagem tratada no ImageJ® até o filtro “Watershed”; c) Imagem tratada no ImageJ® após limpeza, erosão e remoção das bordas; d) Imagem final no ImageJ® após o filtro “Morphological Segmentation”.

Os gráficos de distribuição de tamanho médio do raio para cada reforço (NbN e NbC) nas condições 0,1,2 e 3 podem ser vistos no Anexo C. Segue abaixo (Tabela 3) um resumo dos valores obtidos através do método desenvolvido.

*Tabela 2 – Valores absolutos do Tm do raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN e NbC nas Condições 0,1,2 e 3 para a análise de imagem.*

<b>Tamanho do raio médio (<math>\mu\text{m}</math>):</b>		
<b>Condições</b>	Análise de Imagem (ImageJ)	% (em relação à C0)
<b>NbC C0</b>	0,447	-
<b>NbN C0</b>	0,447*	-
<b>NbC C1</b>	0,491	<b>9,9%</b>
<b>NbN C1</b>	0,446	<b>0,2%*</b>
<b>NbC C2</b>	3,760	<b>741%</b>
<b>NbN C2</b>	2,086	<b>366%*</b>
<b>NbC C3</b>	0,456	<b>2%</b>
<b>NbN C3</b>	0,431	<b>-0,3%*</b>

(\*\*)Os dados referentes ao NbN na condição 0 não foram obtidos, visto que a amostra em forma de pó não pôde ser observada no MEV. Foram considerados equivalentes ao carbetto para validar as comparações posteriores por apresentarem grande similaridade na digestão ácida e nas simulações.

Conforme os resultados apresentados, nos reforços de NbC foram observados baixo índice de coalescimento para o C1, enquanto C2 apresentou em média 7x de aumento em relação ao valor de tamanho de raio inicial e C3 permaneceu inexpressivo.

Alguns ajustes causados pelas particularidades do processo tiveram que ser executados; o resultado da tabela já compreende as modificações. As causas e ações tomadas serão discutidas a seguir.

#### **5.2.1.4. Ajuste de tamanho de partícula**

Devido a ocorrência de ruídos nas imagens oriundas do processo de preparação das amostras, foi observado um grande número de “falsas partículas”, erroneamente calculadas pelo *software* como parte da distribuição

do tamanho dos reforços. Para reduzir essa perturbação, foram retiradas amostras abaixo de um valor individual para cada amostra, como é descrito na Tabela 4.

Tabela 3 - Ajuste do tamanho das partículas de acordo com cada amostra e reforço.

Condições	Ajuste de partículas (ImageJ)
<b>NbC C0</b>	>0,2 $\mu\text{m}$
<b>NbN C0</b>	-
<b>NbC C1</b>	>1 $\mu\text{m}$
<b>NbN C1</b>	>1 $\mu\text{m}$
<b>NbC C2</b>	>0,2 $\mu\text{m}$
<b>NbN C2</b>	>0,2 $\mu\text{m}$
<b>NbC C3</b>	>0,2 $\mu\text{m}$
<b>NbN C3</b>	>0,2 $\mu\text{m}$

Outro ajuste realizado foi devido a aleatoriedade da seção do corte das amostras realizado para a análise em MEV. Isso significa que o raio observado ( $R_i$ ) pela imagem no MEV não corresponde necessariamente ao raio real da partícula ( $R_p$ ), podendo ser um corte anterior ou posterior ao tamanho máximo do raio da partícula considerada esférica –conceito esquematizado na figura 25. Assim, foi necessário um ajuste probabilístico para contar com essa incerteza nos raios medidos.

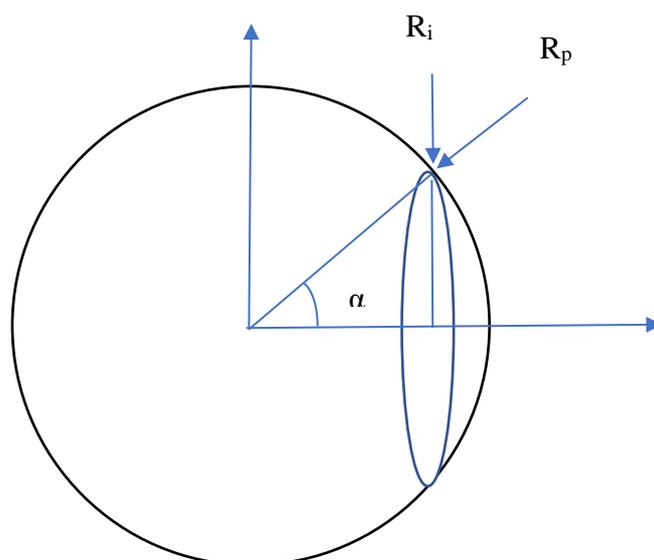


Figura 25 - Esquematização da diferença entre  $R_i$  e  $R_p$

Desta forma, abordando as partículas em forma esférica pode-se colocar que:

$$R_i = R_p \sin \alpha$$

Eq. (2)

Existem duas variáveis nas medidas do raio da seção  $i$ , o raio do grão ( $R_i$ ) e o ângulo formado ( $\alpha$ ) pelo corte descentralizado. Para tratamento estatístico dos dados é necessário considerar que o valor esperado para o raio das partículas ( $R_p$ ) é composto pelos raios das seções e pelos ângulos do corte:

$$E[R_i] = E[R_p \sin \alpha]$$

Eq. (3)

Certamente as variáveis raio da partícula e ângulo são independentes, suas ocorrências não têm relação. Assim, o valor esperado do produto dessas duas variáveis é o produto dos valores esperados para cada uma:

$$E[R_i] = E[R_p] E[\sin \alpha]$$

Eq. (4)

A onda senoidal aleatória está no domínio  $\alpha$  ( $0, \pi/2$ ) e seu valor esperado é encontrado fazendo-se a integral:

$$E[\sin \alpha] = \int_0^{\pi/2} \sin \alpha f_X(\alpha) d\alpha$$

Eq. (5)

Onde:  $f_X(\alpha)$  é a função densidade de probabilidade para o domínio. Em tempo, é preciso afirmar que o ângulo tem distribuição uniforme no domínio, o que resulta na seguinte função densidade de probabilidade:

$$f_X(\alpha) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}}$$

Eq. (6)

Ao introduzir a equação x.5 na equação x.4 e fazendo-se os cálculos chega-se a:

$$E[\sin \alpha] = \frac{2}{\pi}$$

Eq. (7)

Voltando à equação x.3 temos que o valor esperado do grão preciso ser ajustado pelo valor esperado do seno do ângulo aleatório:

$$E[R_p] = \frac{\pi}{2} E[R_i]$$

Eq. (8)

Desta forma, o ajuste foi realizado com um aumento de 57% nos valores de tamanho de raio relativos e na média geral por amostra.

### 5.2.2. Comparações entre Simulações e Metodologias

De forma exemplificada, temos a comparação dos resultados do tamanho médio do raio das partículas gerados pelos resultados das simulações no Thermo-Calc®, da digestão ácida pelo medidor de partículas Zetasizer® e da análise de imagem pelo *software* ImageJ®.

Tabela 4 - Valores do Tm de raio de todos os métodos elaborados apresentados anteriormente pelas tabelas 1, 2 e 3

Tamanho do raio médio (µm):						
Condições	Digestão Ácida	(% em relação a C0):	Análise de Imagem	(% em relação a C0):	Simulações Thermo-Calc	(% em relação a C0):
NbC C0	0,877	-	0,447	-	0,913	-
NbN C0	0,683	-	0,447*	-	0,943	-
NbC C1	1,295	<b>47,3%</b>	0,491	<b>9,9%</b>	1,003	<b>9,8%</b>
NbN C1	1,340	<b>96,2%</b>	0,446	<b>0,2%*</b>	1,257	<b>33,3%</b>
NbC C2	2,720	<b>210%</b>	3,760	<b>741%</b>	9,840/5,773	<b>754%*</b>
NbN C2	3,220	<b>371%</b>	2,086	<b>366%*</b>	9,057	<b>960%</b>
NbC C3	2,440	<b>178%</b>	0,456	<b>2%</b>	1,004	<b>9,8%</b>
NbN C3	-	-	0,431	<b>0,3%*</b>	1,029	<b>9,2%</b>

(\*) Média entre os valores diferentes energias de interface do NbC

Com a visão geral de todos os dados obtidos e elementos gerados, verifica-se algumas similaridades e divergências entre as médias concebidas.

Tendo em vista que os dados das simulações foram realizados com base nos tamanhos pré-existentes da digestão ácida, tem-se que os valores de C0 são relativamente similares, enquanto a análise de imagem apresenta queda de

quase metade do tamanho médio; essa tendência é mantida nos valores de C0 e C1, principalmente para os reforços de NbN, mas começa a divergir consideravelmente para os valores de C2 e C3. Em C2, de fato, os dados adquiridos através do Zetasizer® e ImageJ® são mais próximos, com 2,72µm e 3,7µm para NbC e 3,22 µm e 2,08 µm para NbN, respectivamente.

Os dados da análise de imagem, apesar de não apresentarem correspondência nos valores absolutos das simulações, possui maior correlação entre seus valores de coalescimento, isto é, percentual do aumento obtido a partir da C0. Os valores da propriedade para o reforço de NbC ente as condições C0,1,2 e 3 escolhidas são semelhantes à simulação feita Thermo-Calc®; houve crescimento de 9,9% e 9,8%, 741% e 754%, 2% e 9,2%, respectivamente. Considerando que estes são dados na grandeza do micrômetro, a correlação não se faz tão absurda.

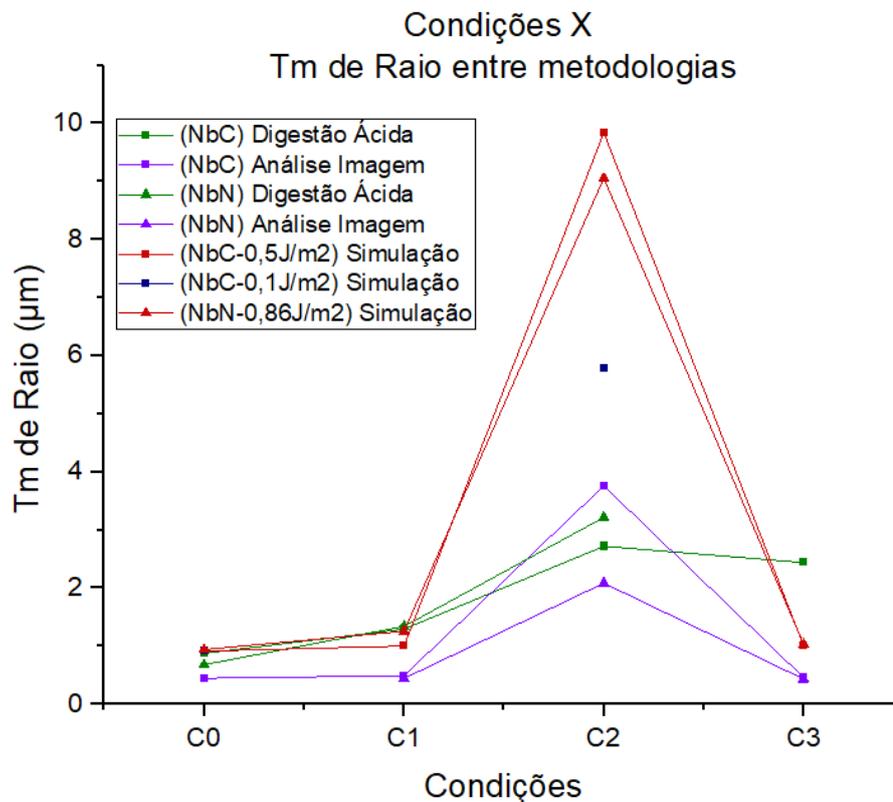


Figura 26 – Gráfico com todas as metodologias empregues para os reforços de NbN e NbC nas condições C0, 1,2 e 3.

Através da plotagem dos dados observados (Figura 26), é ainda possível notar que houve uma tendência comum entre os resultados obtidos por todos os métodos. Observa-se comparativamente que o tamanho das partículas tendeu a permanecer similar às suas condições iniciais e só houve expressivo aumento no tratamento em 1500°C, quando as amostras foram tratadas com um valor acima de sua temperatura de fusão. O coalescimento observado foi, porém, menor do que o esperado tanto por meio da caracterização por digestão ácida quanto por análise de imagem, comprovadamente exposto pelos valores na média de raio absolutos que se mantiveram abaixo de 4 µm enquanto as simulações estimaram crescimento próximos de 10 µm.

Apesar das condições estudadas serem limitadas, esse é um entendimento valioso no sentido de indicar que ambos os reforços dos compósitos estudados são menos voláteis ao coalescimento do que o esperado, e possivelmente são capazes de suportar condições de trabalho mais intensas sem perdas significativas nas propriedades mecânicas do material.

Apesar das condições estudadas serem limitadas, esse é um entendimento valioso no sentido de indicar que ambos os reforços dos compósitos estudados são menos voláteis ao coalescimento do que o esperado. Isso nos permite avaliar a versatilidade que esse material tem a nível de pós processamento, visto que indica a estabilidade de sua microestrutura perante a possibilidade de processos com condições de trabalho mais intensas, como prensagem isostática a quente (HIP), manufatura aditiva direta com fusão da matriz, soldagem, etc., sem perdas significativas nas propriedades mecânicas do material.

### **5.2.3. Confiabilidade das metodologias empregadas**

Apesar de os resultados obtidos terem viabilizado conclusões interessantes ao estudo de coalescimento, os procedimentos nos quais foram obtidos possuem certa margem de erro. Conforme mencionado anteriormente, a escolha por simulações e 2 sistemas de medição de tamanho de partícula foi atribuída a tentativa de obter um resultado mais próximo ao real possível. Porém em qualquer tipo de medição existem incertezas relacionadas ao processo e,

dependendo das vantagens e desvantagens de cada técnica, pode-se inferir uma avaliação mais completa da propriedade de interesse.

Essa discussão de forma alguma inibe as conclusões obtidas até aqui, mas sim somam aos resultados à medida que delimitam os pontos de maior e menor confiabilidade, além de apresentar maneiras em como esses processos podem ser aperfeiçoados.

#### **5.2.3.1. Thermo-Calc®**

Nos cálculos das simulações, houve variáveis que foram mantidas pela falta de uma compreensão completa dos compósitos estudados. A própria energia de interface foi exemplo disso, justamente modificada para que houvesse um entendimento de sua influência — mas isso não poderia ser feito para todas as condições contestáveis, como valor da mobilidade de limite de fase e outros valores preexistentes das partículas. Existem também as limitações do próprio modelo, que podem não abranger todos os aspectos particulares a formação dos precipitados realizados.

Ao mesmo tempo, por acarretar um método numérico reproduzível infere-se que todas as variáveis terão a mesma influência durante todas as simulações. Em termos de comparação, isso é valioso mesmo que o dado absoluto não seja factual.

#### **5.2.3.2. Digestão Ácida**

No caso do modelo de análise feito por meio da digestão ácida, pode-se avaliar que a maior vantagem foi a medida sobre o diâmetro real dos precipitados. Para avaliações onde o material pode ser estudado extensamente em seu processo de digestão, essa técnica é extremamente interessante dado que resulta em partículas soltas e disponíveis para análises relativas somente ao reforço de interesse.

Em contrapartida, a metodologia experimental foi um processo relativamente incomum à nossa finalidade, e por isso, tomado por tentativas e erros. Dentre os problemas avaliados, notou-se que em alguns casos houve

contaminação de elementos exteriores, principalmente alumina, resultantes dos processos de moagem, além de possíveis erosões do Becker de vidro em virtude dos longos períodos de tempo em agitação de partículas muito duras (i.e NbC e NbN). Acredita-se que estas tenham sido as causas para os picos mencionados nos gráficos 20,21 e 22 e do resultado inusual do reforço de NbN apresentado na tabela 2, respectivamente. Devido a esse fato, acredita-se que os valores referentes aos reforços em C0 e C1 foram os mais confiáveis, tendo em vista a menor contagem de baixos picos na distribuição do tamanho de particulados.

Outra preocupação foi relacionada a digestão completa da matriz, que mesmo trabalhada em extensão, pode ter deixado vestígios. Todos esses fatores podem ter influenciado, em maior e menor instância, os resultados encontrados. Ademais, o processo possui diversas etapas que podem tornar-se morosas dependendo do número de amostras e equipamento disponível.

Em termos dos resultados obtidos, principalmente tendo em vista os resultados individuais para cada amostra digerida, é notável que a contabilização das partículas foi extremamente baixa no Zetasizer®; a digestão ácida revelou contagem total de partículas na casa das centenas, enquanto a análise de imagem, por exemplo, contabilizou milhares de reforços. Essa baixa amostragem influenciou médias mais suscetíveis aos problemas expressados.

Dessa forma, por consequência de todas as questões apresentadas a metodologia em questão apresentou melhores resultados absolutos quando alcançados com menor ocorrência de problemas processuais, mas prejudicou as comparações da taxa de coalescimento entre as diferentes condições testadas.

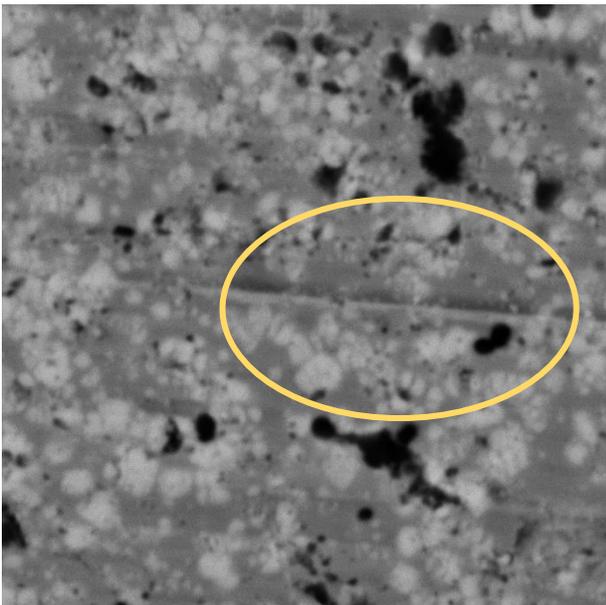
### **5.2.3.3. Análise de imagem**

Para as medidas relativas à análise de imagem feita pelo ImageJ®, a metodologia em si é extensamente amparada por estudos tradicionais de tamanho de partículas e por isso acaba evocando maior senso de confiabilidade – o que não significa que não existam desvantagens quando consideradas as particularidades do projeto, e a necessidade dos ajustes devido aos problemas da imagem e o cálculo probabilístico de ajuste do raio dos reforços são prova disso. De fato, ainda é possível notar que mesmo após a retirada desses “ruídos”

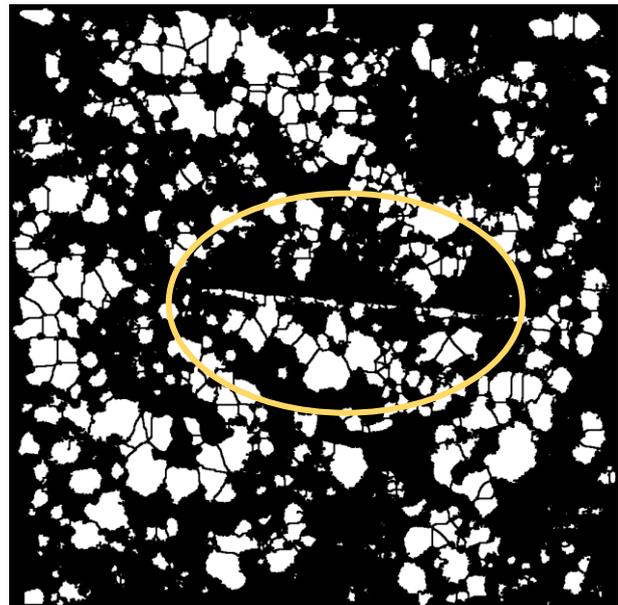
o problema não foi inteiramente solucionado, uma vez que os gráficos de distribuição dos tamanhos médios por amostra (Anexo C) possuem dificuldade em indicar os pontos máximos verdadeiros perante as incertezas das medidas.

Estes ajustes são frutos do maior dilema desse processo, que reside no fato da análise ser completamente dependente da qualidade, propriedades e circunstâncias da imagem realizada em MEV; as próprias inexatidões entre os contornos das partículas tornam difíceis as considerações visuais, e por consequência a divisão e contabilização fiel às áreas e tamanho reais das partículas. Outros problemas originados dessa incerteza são defeitos gerados pelo processo de corte e metalografia, que podem gerar deformidades nas partículas ou até mesmo se passar pelas mesmas — vide Figura 27.a e b abaixo. Na figura, é visível a contabilização das deformidades causadas pelos riscos derivados das lixas no processo de metalografia como partículas de reforços.

a)



b)



*Figura 27 – a Imagem tirada por MEV dos reforços de carbetos em mag. 20kx, na condição 0; b) Imagem binarizada e corrigida no ImageJ®.*

Dessa forma, a atuação nos problemas apresentados os dados de tamanho de partícula tornaram o resultado médio mais fiel em termos de reprodutibilidade, apesar de ainda indicar queda dos valores absolutos em

comparação aos outros métodos. Analogamente ao processo em Thermo-Calc®, o fato de se tratar de um modelo computacional diminui as incertezas das etapas tomadas e isso se traduziu em valores comparativos entre si mais robustos. Efetivamente, a tendência das simulações desenvolvidas foi mantida, mesmo com valores absolutos mais divergentes.

## 6. CONCLUSÃO

Tendo em vista o extenso projeto que vem sendo realizado no Labmat em MMCs particulados, foram fabricados compósitos de matriz ferrítica com reforços particulados *in situ* de nitreto e carbeto de nióbio, através da metalurgia do pó e usando como matéria-prima a fase Laves,  $Fe_2Nb$ . A partir dos compósitos de Fe + NbC e Fe + NbN obtidos a partir da reação desse material com grafita e nitrogênio, respectivamente, foi realizado um estudo sobre o coalescimento desses reforços considerando altas temperaturas tanto de maneira computacional, utilizando simulações no *software* Thermo-Calc®, como na forma de métodos experimentais, através da digestão ácida e análise de imagem, para visualização quantitativa sobre os tamanhos dos reforços em diferentes condições de tempo e temperatura.

Os resultados foram obtidos na forma de tamanhos médios do raio das partículas ( $\mu m$ ) para 4 condições: C0 (reforços NbN e NbC apenas homogeneizados na matriz, com patamares de 1150 °C durante 1h, e 1200 °C por 1h, respectivamente), C1 (tratamento térmico de 1150°C durante 10h), C2 (tratamento térmico de 1500°C durante 1h) e C3 (tratamento térmico de 1150°C durante 5h).

A partir disso, foram feitas comparações sobre os resultados dos 3 métodos de avaliação do coalescimento. Devido ao fato do valor obtido em C0 na digestão ácida ter sido usado para os cálculos do Thermo-Calc®, os valores absolutos entre as metodologias foram similares especificamente para os valores de raio médio entre C0 e C1, com valores de 0,88  $\mu m$  para 0,91  $\mu m$  em NbC/C0, 0,68 para 0,94 em NbN/C0, 1,29  $\mu m$  para 1  $\mu m$  em NbC/C1 e 1,34  $\mu m$  para 1,25  $\mu m$  em NbN/C1, respectivamente.

Já a análise de imagem, apesar de registrar valores expressivamente menores de tamanho médio das partículas, obteve maior similaridade percentual de crescimento dos reforços quando comparado às simulações. Os resultados de para NbC/C1 indicaram 9,9% e 9,8%, NbC/C2 741% e 754% e NbC/C3 2% e 9,8% de aumento em comparação a seus reforços em C0 para a análise de

imagem e simulação, respectivamente. Considerando-se grandezas micrométricas, a similaridade é significativa.

Em termos gerais, foi possível constatar que apesar da diferença entre valores e taxas de crescimento, os 3 métodos seguiram a mesma tendência de aumento e diminuição entre as condições testadas, com valores mais expressivos de crescimento do tamanho dos precipitados na C2, cuja temperatura de patamar era maior que a temperatura de fusão de ambos os reforços. Além de corresponder com a progressão das simulações, os resultados experimentais indicaram que esse coalescimento é menor do que o esperado, com uma média de tamanho das partículas abaixo de 4  $\mu\text{m}$  tanto para NbN quando NbC, enquanto os resultados do Thermo-Calc® apontavam para valores maiores que o dobro desses dados, acima de 9  $\mu\text{m}$  em ambos os casos. Isso indica que ambos os reforços são menos voláteis ao coalescimento, e, portanto, à perda da qualidade de suas propriedades mecânicas do que o inicialmente previsto.

Considerando as particularidades das metodologias desenvolvidas, definiu-se os benefícios e limites de cada técnica com o intuito de pragmatizar nossas expectativas, e assim, empregar devida confiabilidade sobre os resultados. Dessa forma, percebeu-se que os produtos simulados foram dependentes de valores cujos conceitos não eram seguramente definidos, como a energia de interface; isso provavelmente afetou a veracidade dos resultados, de forma a coibir projeções mais precisas.

No caso dos dados obtidos através das amostras após os tratamentos térmicos, as circunstâncias são particulares às etapas de cada procedimento. A digestão ácida, por se um processo experimental pouco aplicado à temática em comparação a análise de imagem, trouxe dificuldades processuais que podem ter afetado os resultados, incluindo baixa amostragem no equipamento e a contaminação de elementos que prejudicaram a visão do tamanho real dos precipitados. Esse método, porém, trouxe maior certeza quando considerado certos valores individuais dos reforços em C0 e C1, especificamente.

Em contrapartida, apesar das análises realizadas no ImageJ® compreenderem uma maior segurança entre as etapas do processo, são

completamente dependentes da qualidade das imagens obtidas no MEV; o que, para o escopo das grandezas e morfologias específicas ao projeto, somou em dificuldades à metodologia. Por consequência, ajustes de tamanho e retirada de ruídos tiveram que ser aplicados.

Assim, conclui-se que o trabalho em questão trouxe resultados quantitativos e qualitativos acerca do alvo desejado, o coalescimento em altas temperaturas dos compósitos MMCs particulados estudados. Além disso, trouxe discussões valiosas sobre as metodologias executadas e como as mesmas podem ser tratadas e melhoradas para projetos futuros.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho em questão proporcionou conteúdos investigativos para uma caracterização cada vez mais assertiva dos materiais compósitos estudados, porém a pesquisa não deve parar por aqui. Seguem algumas sugestões de tópicos interessantes a serem desenvolvidos a partir dos que foi construído até agora:

- Estudo de simulações em Thermo-Calc® e alternativas para aperfeiçoamento dos resultados considerando especificamente os compósitos de interesse;
- Estudo de outros tratamentos térmicos para valores acima de 1500°C, maiores períodos e/ou menor passo, para compreender as suas influências nos compósitos em questão;
- Estudo das propriedades mecânicas sobre as condições dos tratamentos térmicos e como o coalescimento afeta quantitativamente propriedades como dureza e ductilidade;
- Estudo no refinamento do processo de digestão ácida para reforços cerâmicos particulados em matrizes ferrosa;
- Estudo no refinamento do processo de análise de imagem para os compósitos de interesse.

## REFERÊNCIAS

AVILA, D. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbeto de nióbio formado in situ durante a sinterização.** . [S.l: s.n.], 2020.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

CAMELIER, A.; BARROS ROBSON DE SOUZA MONTEIRO, J.; C, G. **Nióbio: o elemento do século XXI.** [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: <www.cabecadepapel.com>.

CHAWLA, N.; CHAWLA, K. K. **Metal Matrix Composites.** [S.l: s.n.], 2013. Disponível em: <www.TechnicalBooksPDF.com>.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** 1986.

FIEPR. **Brasil tem a maior reserva ativa de nióbio: são cerca de 98,4% do total mundial. são cerca de 98,4% do total mundial.** Disponível em: <https://www.fiepr.org.br/boletins-setoriais/6/especial/brasil-tem-a-maior-reserva-ativa-de-niobio-sao-cerca-de-984-do-total-mundial-2-32022-413487.shtml>. Acesso em: 10 jan. 2023.

G1. **Nióbio: G1 visita em MG complexo industrial do maior produtor do mundo.** 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2019/12/12/niobio-g1-visita-em-mg-complexo-industrial-do-maior-produtor-do-mundo.ghtml>. Acesso em: 16 jan. 2023.

GUAN, D. *et al.* **Tribological and corrosion properties of PM 316L matrix composites reinforced by in situ polymer-derived ceramics.** *Vacuum*, v. 148, p. 319–326, 1 fev. 2018.

HUO, S.H.; QIAN, M.; SCHAFFER, G.B.; CROSSIN, E.. **Aluminium powder metallurgy.** In: LUMLEY, Roger. *Aluminium powder metallurgy: production, processing and applications.* X: Woodhead Publishing, 2011. p. 655-701

LU, K.; LU, L.; SURESH, S. **Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale** [S.l: s.n.], 2009. Disponível em: <www.sciencemag.org>.

MAITY, P. C.; CHAKRABORTY, P. N. **Preparation of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in-situ particle composites by addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles to pure Al melt.** [S.l: s.n.], 1997.

MARKETS & MARKETS. **Metal Matrix Composite Market. 2021.** Disponível em: [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/metal-matrix-composite-market-91778299.html?gclid=Cj0KCQiA-eeMBhCpARIsAAZfxZDJCVSxJjimo6cqEUUKO34nEvaQXOpkK72LiBCrDurHKm-t\\_jlcM8YaAq\\_CEALw\\_wcB](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/metal-matrix-composite-market-91778299.html?gclid=Cj0KCQiA-eeMBhCpARIsAAZfxZDJCVSxJjimo6cqEUUKO34nEvaQXOpkK72LiBCrDurHKm-t_jlcM8YaAq_CEALw_wcB). Acesso em: 14 jun. 2022

MARTINELLI, A. E. *et al.* **Dilatometric behavior and microstructure of sintered Fe-NbC and Fe-TaC composites.** *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 1, p. 314–319, jan. 2007.

MELO, Nathália de Paula Aquino e. **O nióbio no Brasil: um estudo sobre a variação do valor das exportações do minério (1999-2016).** 2017. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Relações Internacionais, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MIRACLE, D. B. **Metal matrix composites - From science to technological significance.** *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 15- 16 SPEC. ISS., p. 2526–2540, dez. 2005.

MIRZA, F. A.; CHEN, D. L. **A unified model for the prediction of yield strength in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites.** *Materials*, v. 8, n. 8, p. 5138–5153, 2015.

PORTER, A. D.; EASTERLING, E. K.; SHERIF, Y. M. **Phase Transformations in Metals and Alloys.** . [S.l: s.n.], 2009.

RAHIMIPOUR, M. R.; SOBHANI, M. **Evaluation of centrifugal casting process parameters for in situ fabricated functionally gradient Fe-TiC composite.** *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 44, n. 5, p. 1120–1123, out. 2013.

SCHRAMM DESCHAMPS, I. *et al.* **Design of In Situ Metal Matrix Composites Produced by Powder Metallurgy—A Critical Review.** *Metals*. [S.l.]: MDPI. , 1 dez. 2022

SLIPENYUK, A. *et al.* **Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio.** *Acta Materialia*, v. 54, n. 1, p. 157–166, jan. 2006.

SRIVATSAN, T. S.; SUDARSHANT, T. S.; LAVERNIAJ, E. J. **Processing of Discontinuously-Reinforced Metal Matrix Composites by Rapid Solidification.** . [S.l: s.n.], 1995.

THERMO-CALC. **About Thermo-Calc Software, Precipitation Module (TC-PRISMA) & Databases.** 2023. Disponível em: <https://thermocalc.com/>. Acesso em: 16 jan. 2023.

TJONG, S. C.; MA, Z. Y. **Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites.** . [S.l: s.n.], 2000.

VEERAVALLI, R. R.; NALLU, R.; MOHAMMED MOULANA MOHIUDDIN, S. **Mechanical and tribological properties of AA7075-TiC metal matrix composites under heat treated (T6) and cast conditions.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 5, n. 4, p. 377–383, 1 out. 2016.

VIET, N. H.; OANH, N. T. H. **Microstructure and electrical property of ex-situ and in-situ copper titanium carbide nanocomposites.** *Metals*, v. 10, n. 6, 1 jun. 2020.

WANG, J.; WANG, W.; JIA, J. **The oxidation resistance and tribological properties of Ni-based composites with in situ/ex situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiC ceramic phases at high temperatures.** *Journal of Materials Research*, v. 31, n. 20, p. 3262–3271, 28 out. 2016.

ZHONG, L. *et al.* **Fe-W-C thermodynamics and in situ preparation of tungsten carbide-reinforced iron-based surface composites by solid-phase diffusion.** *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 57, p. 42–49, 1 jun. 2016.

ZHONG, L.; XU, Y.; YE, F. **In situ NbC particulate-reinforced iron matrix composite: Microstructure and abrasive wear characteristics.** *Tribology Letters*, v. 47, n. 2, p. 253–259, ago. 2012.

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*, v. 505, n. 1–2, p. 27–30, 15 abr. 2009a.

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*, v. 505, n. 1–2, p. 27–30, 15 abr. 2009b.

## ANEXO A – Composição da liga ferronióbio da CBMM®

Tabela 7 – Composição química da liga ferronióbio medida por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e especificada pelo fabricante e composição química calculada do Fe<sub>2</sub>Nb. Valores em percentual em massa.

	Nb	Fe	Si	Al	Ti	Ta	P	C	S
<b>Ferronióbio</b>	69,4 ±	28,8 ±	0,9 ±	0,6 ±	0,3 ±	-	-	-	-
<b>medido</b>	1,5	1,5	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-
<b>Ferronióbio</b>	>63,0	Balanço	<3,0	<2,0	-	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
<b>especificação</b>									
<b>Fe<sub>2</sub>Nb</b>	44,5 ±	54,2 ±	0,6 ±	0,4 ±	0,2 ±	-	-	-	-
	1,0	1,0	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-

Figura 28 - Composição química medida por EDS da liga ferronióbio da CBMM®.  
(Avila, 2020)

## ANEXO B - Simulações em Thermo-Calc®

Gráficos referentes às simulações individuais realizadas com o módulo PRISMA® de cada tipo de reforço (NbN e NbC), para os tratamentos térmicos de 1150°C em 10h e 1500°C em 1h, com as energias de interface para NbN: 0,86 J/m<sup>2</sup> e NbC: 0,5 J/m<sup>2</sup> e 0,1 J/m<sup>2</sup>

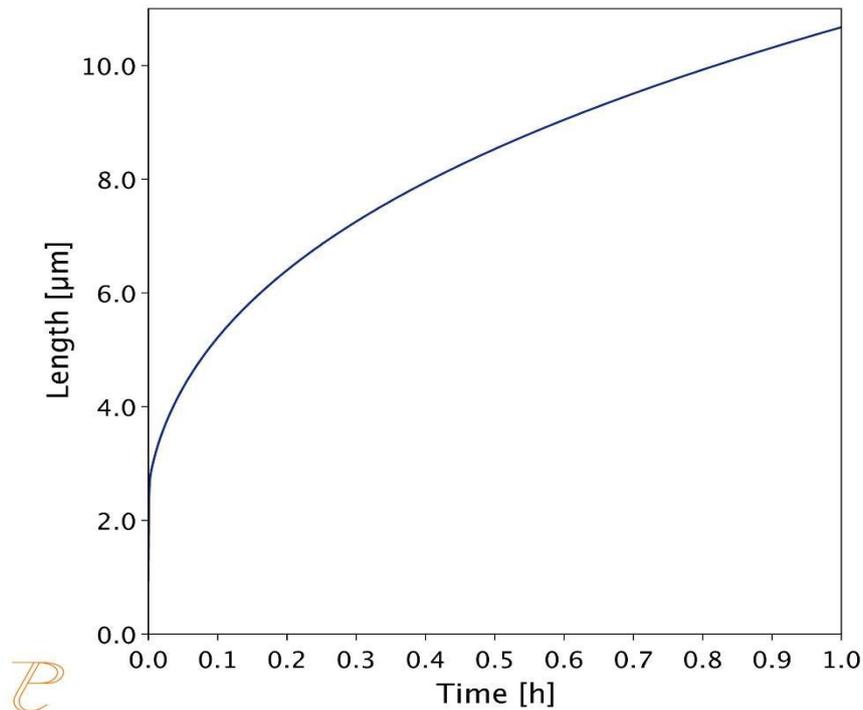


Figura 29 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,86 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de nitreto (NbN).

(Autoria: Daniel Avila)

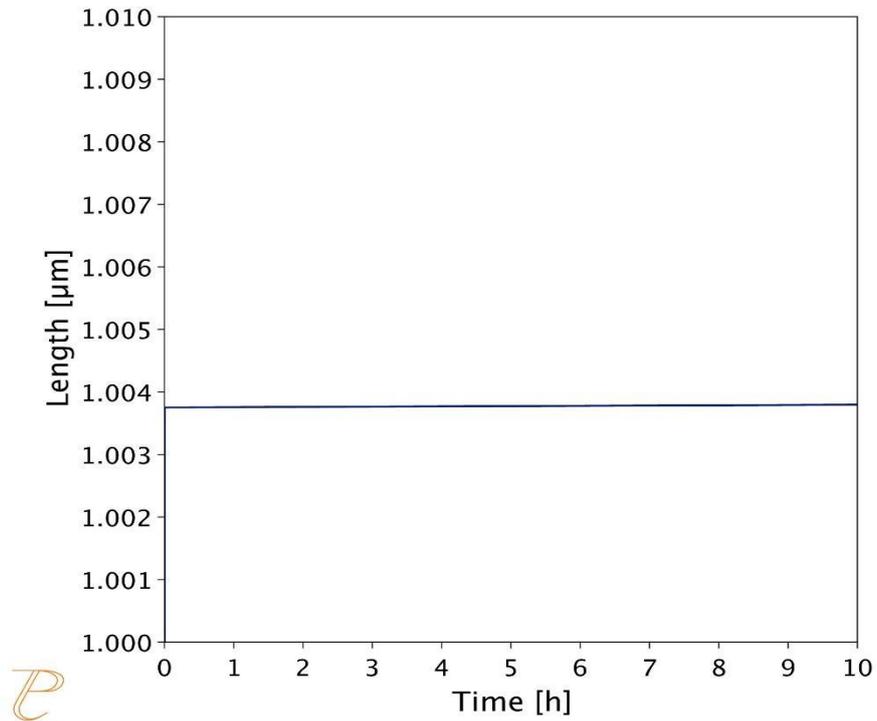


Figura 30 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1150° C durante 10h com 0,5 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de carbeto (NbC.)  
(Autoria: Daniel Avila)

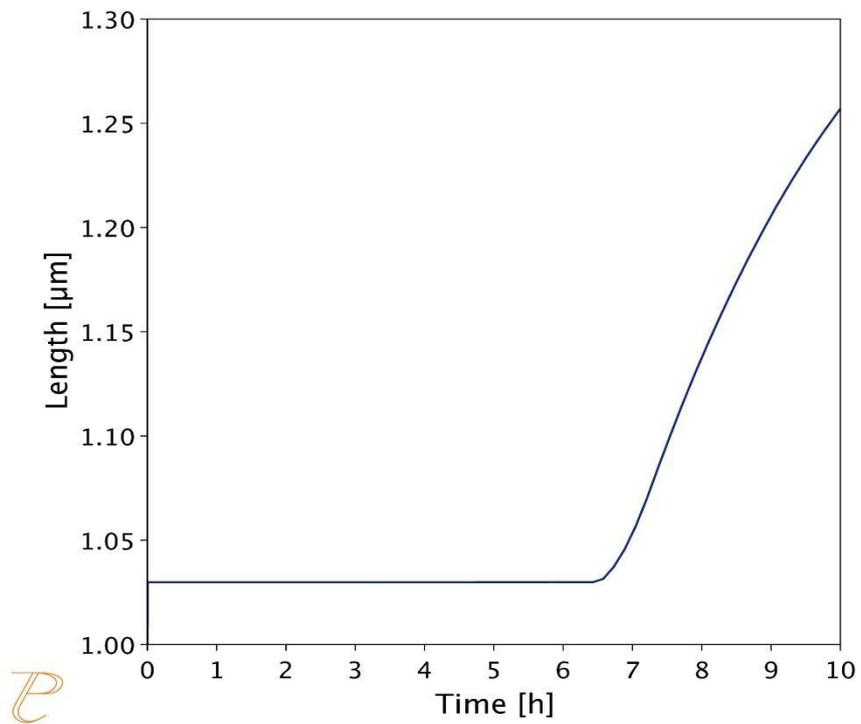


Figura 31 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1150° C durante 10h com 0,86 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de nitreto (NbN).

(Autoria: Daniel Avila)

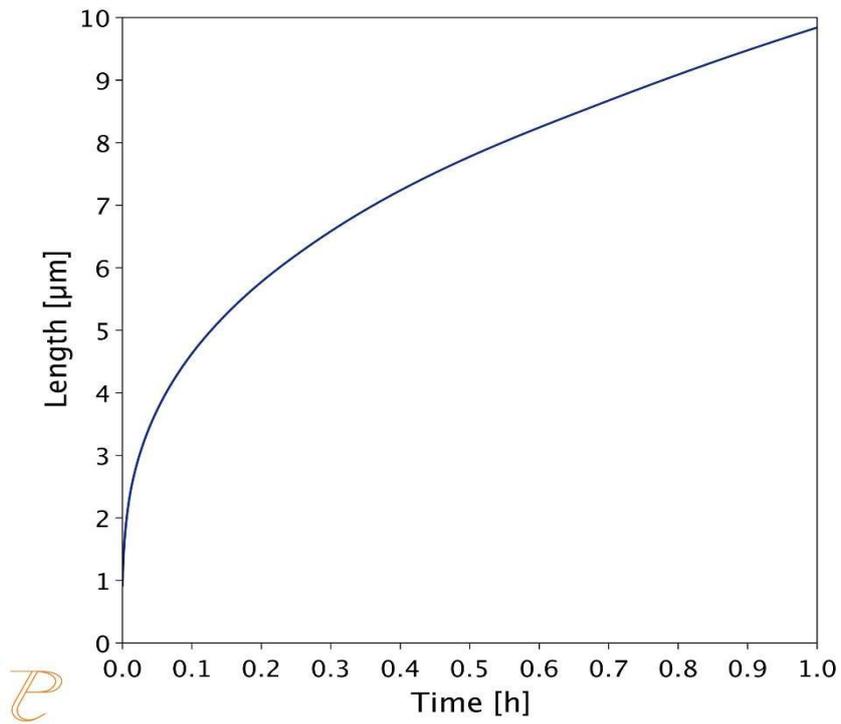


Figura 32 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,5 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de carvão (NbC).

(Autoria: Daniel Avila)

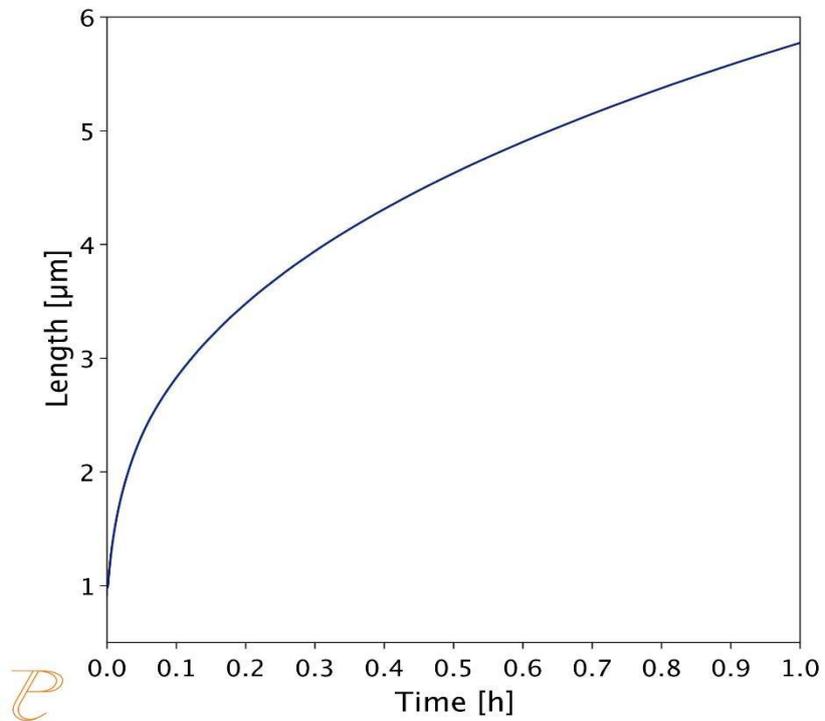


Figura 33 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,1 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de carbeto (NbC).

(Autoria: Daniel Avila)

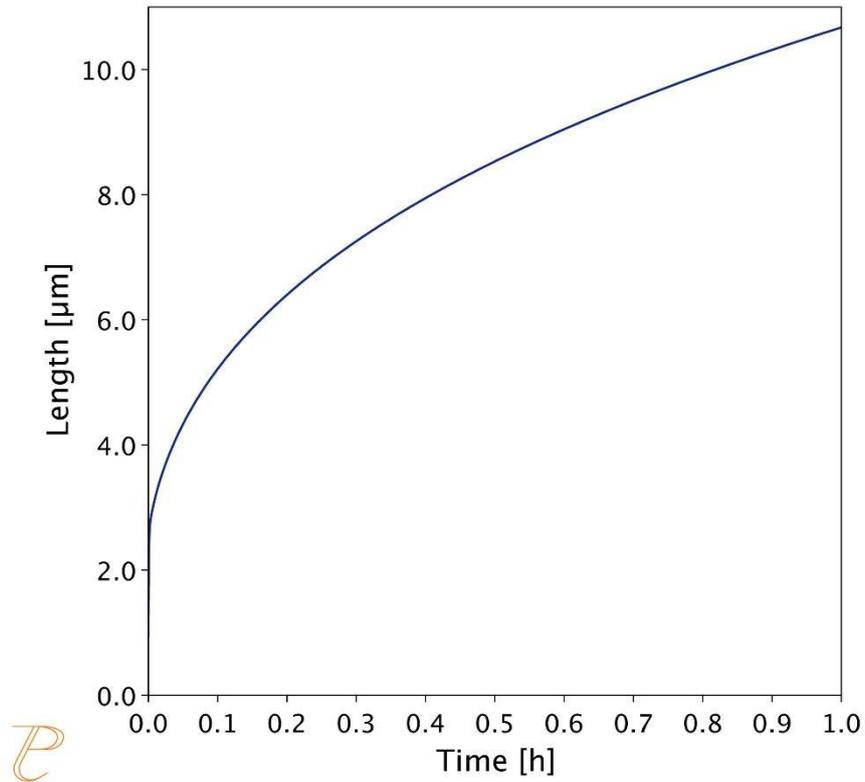


Figura 34 - Simulação realizada no módulo PRISMA® em 1500° C durante 1h com 0,86 J/m<sup>2</sup>, para compósito com reforço de nitreto (NbN)

(Autoria: Daniel Avila)

## ANEXO C - Distribuição de tamanho médio das partículas calculadas no ImageJ®

Resultados da distribuição de tamanho de raio para a análise de imagem das partículas de reforços de NbC e NbN, para as condições C0, C1 e C2. Foram incluídos resultados das 10 imagens para cada gráfico, com os devidos ajustes mencionados.

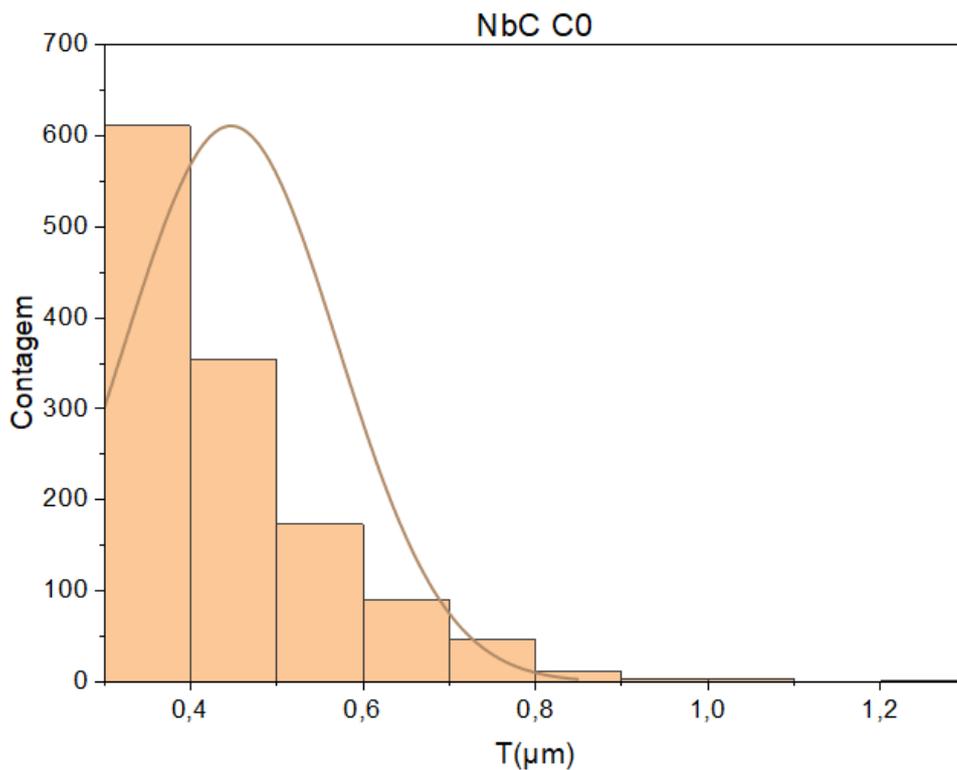


Figura 35 - Distribuição dos tamanhos de raio (μm) das partículas de NbC Condição 0 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de <math><0,1 \mu\text{m}</math>.

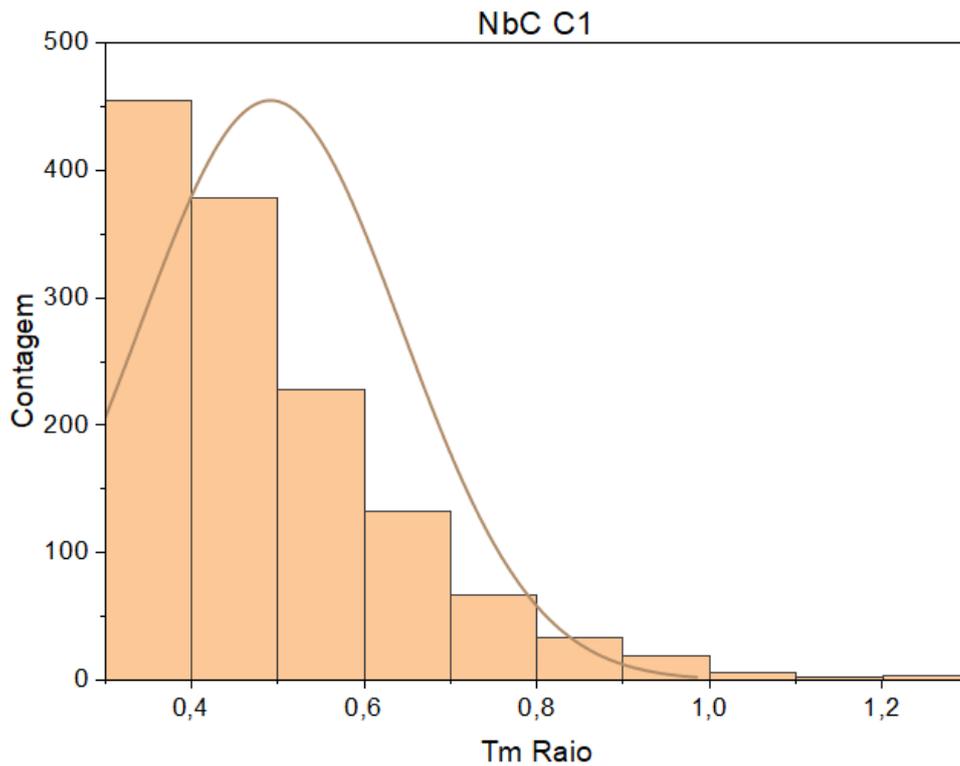


Figura 36 - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbC Condição 1 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$ .

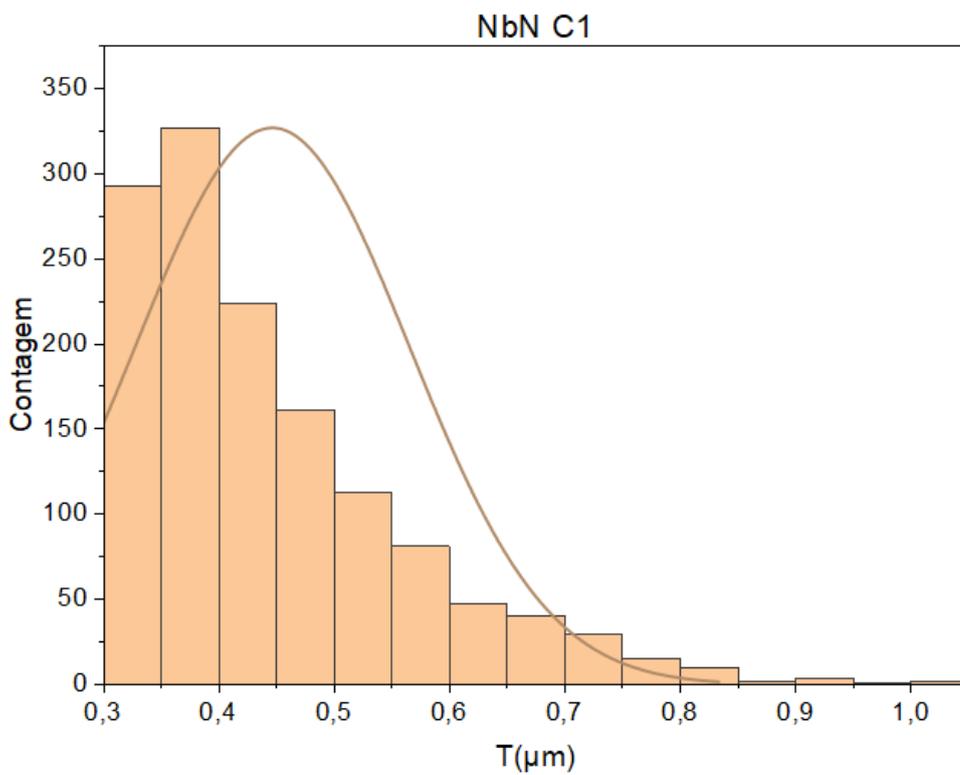


Figura 37 - - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN Condição 1 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$ .

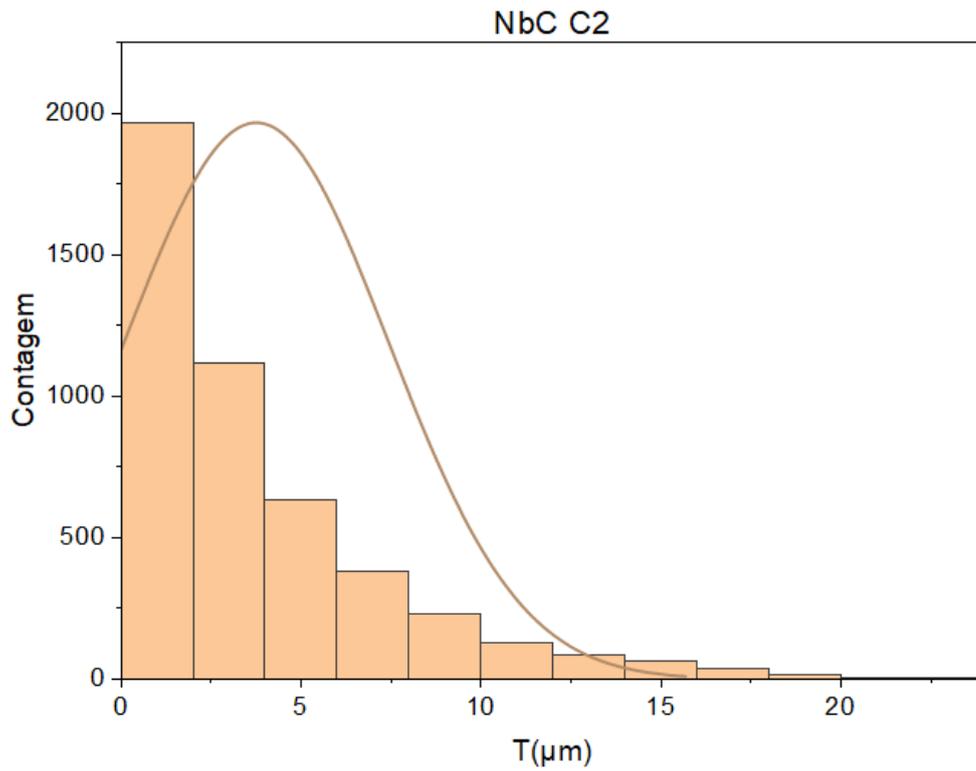


Figura 38 - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbC Condição 2 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$ .

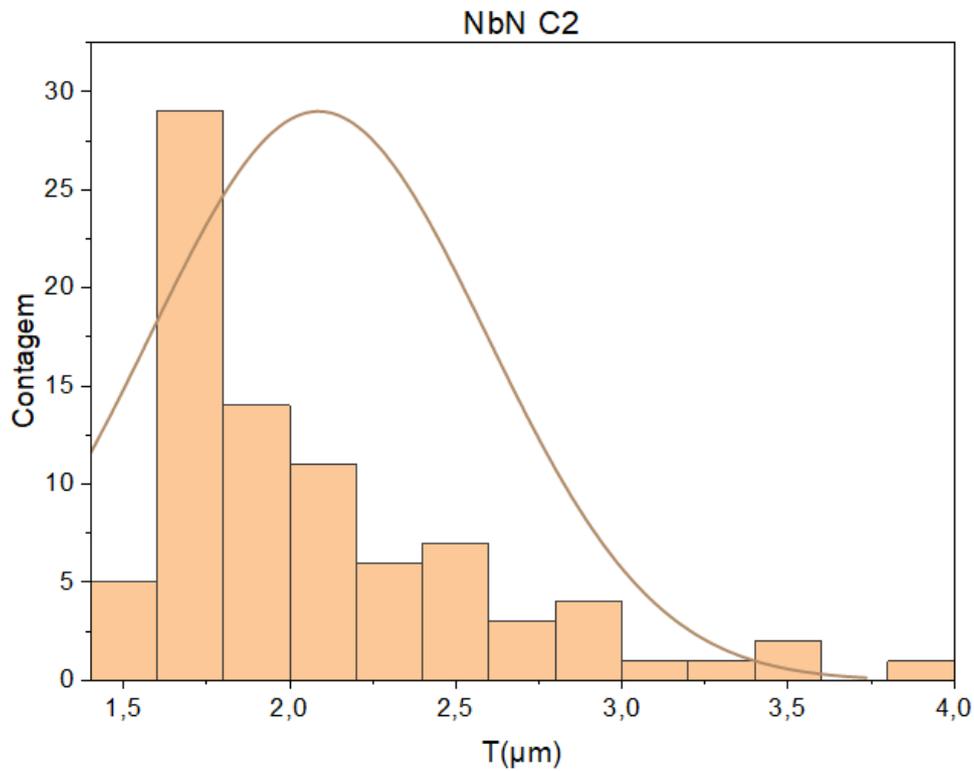


Figura 39 - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN Condição 2 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$ .

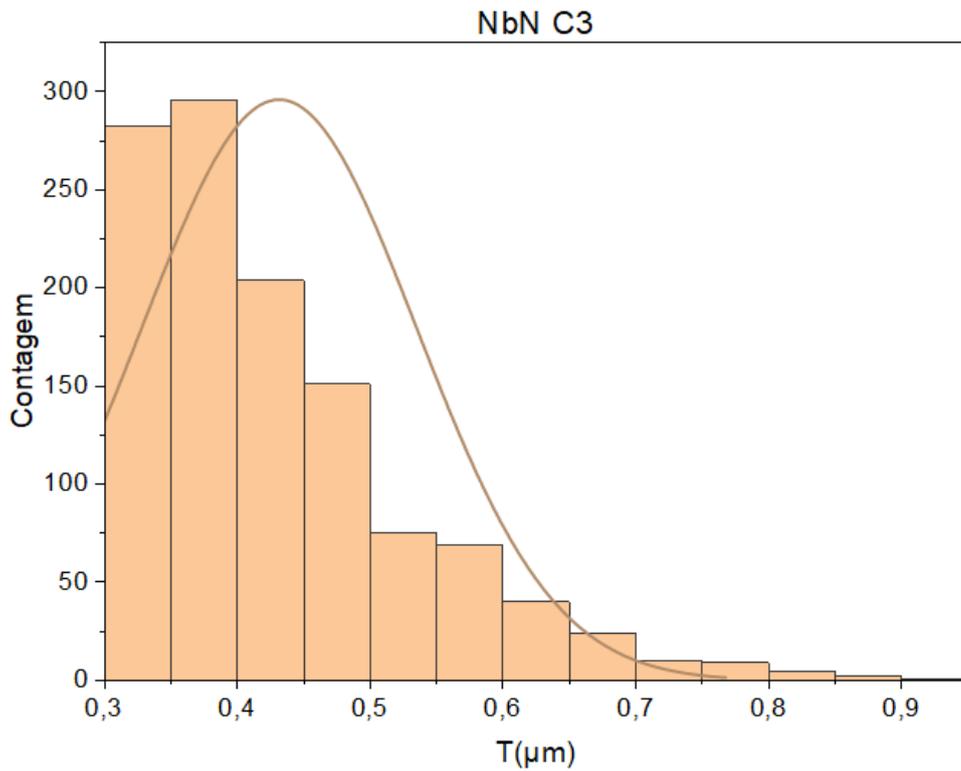


Figura 40 - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbN Condição 3 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$

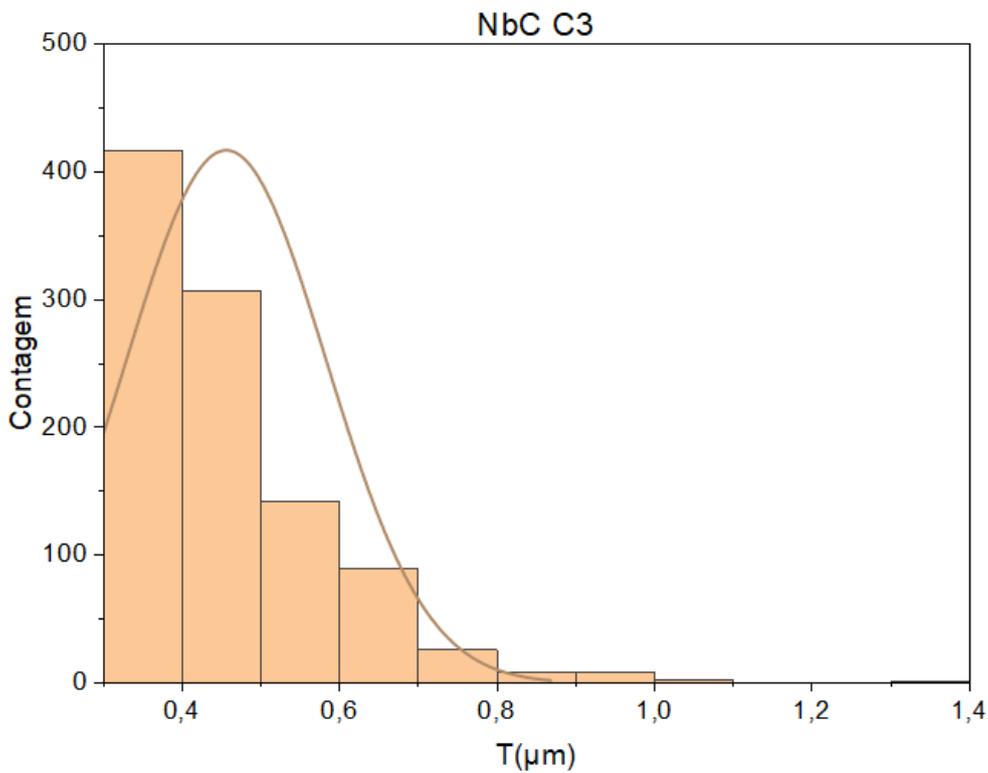


Figura 41 - Distribuição dos tamanhos de raio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de NbC Condição 3 calculados pela análise de imagem no ImageJ, a partir de  $<0,1 \mu\text{m}$ .