



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

Isadora Schramm Deschamps

Produção *in situ* de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados

Florianópolis

2023

Isadora Schramm Deschamps

Produção *in situ* de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados

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

Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.- Ing
Coorientador: Prof. Valderes Drago, Dr.

Florianópolis

2023

Deschamps, Isadora Schramm

Produção in situ de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados / Isadora Schramm Deschamps ; orientador, Aloisio Nelmo Klein, coorientador, Valderes Drago, 2023.
236 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. compósito de matriz metálica. 3. in situ. 4. metalurgia do pó. 5. carboneto, nitreto e carbonitreto de nióbio. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Drago, Valderes. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Isadora Schramm Deschamps

Produção *in situ* de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 5 de Maio de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudio Aguilar, Dr.
Universidad Tecnica Federico Santa María

Prof. Robinson Carlos Dudley Cruz, Dr.-Ing.
Universidade de Caxias do Sul

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

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



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof.(a) Aloisio Nelmo Klein, Dr.-Ing
Orientador(a)

Florianópolis, 2023

Aos meus pais, pelo amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Pensei no texto de agradecimentos da minha tese muitas vezes no decorrer do meu doutorado e talvez eu dê importância desmedida a essas páginas. Me parece, entretanto, uma oportunidade singular de expressar meus sentimentos por aqueles que, embora extremamente presentes e importantes no meu cotidiano, nunca deles se tornariam cientes, devido ao decoro profissional e à correria do dia-dia. Por esse motivo me autorizo a tomar um espaço além do convencional, para —talvez de forma desmedidamente prolixa— conseguir expressar minha gratidão pelas pessoas aqui contempladas.

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Aloisio Nelmo Klein. Sou grata, antes de qualquer coisa, por ter um orientador que nunca mede esforços em prol de seus alunos. Aprendi durante nossa convivência que todos os projetos e que toda estrutura do LabMat tem por função primordial oferecer a melhor formação possível aos alunos e levarei isso comigo em minha carreira para sempre. Obrigada por ter me contagiado com seu espírito investigativo, e por ter me dado tanta liberdade e apoio durante a minha trajetória.

Agradeço ao professor Valderes Drago, meu coorientador, por todo auxílio, que sempre me foi oferecido com uma congenialidade e humildade tremenda. Boa parte das discussões de teor mais fundamental nesse trabalho são frutos das nossas conversas. Agradeço pelo tempo investido em mim desde que nos conhecemos, o qual me fez sentir bem-vinda, ouvida e ajudada desde minha chegada na pós-graduação.

Ao meu amigo e ex-colega Daniel Avila agradeço por ter sido meu maior cúmplice na trajetória da pós-graduação. Gosto de pensar que—em analogia ao internato médico—o Dani foi minha "dupla de residência" no doutorado, já que foi a pessoa com quem compartilhei, com tanto bom humor e acidez, a maior parte dos desdobramentos da minha pesquisa. Acho que só quem estuda temas tão específicos como nós da Engenharia de Materiais, e cuja maioria dos amigos sequer entende direito o que a gente faz, sabe como é importante ter alguém assim. Fui sortuda por conviver na proximidade de um colega que sempre teve ambição de investigar e estudar além, e que, por ter sido muito rigoroso com seu próprio trabalho de pesquisa, fez com que eu me espelhasse a ser também assim com o meu.

Agradeço o privilégio de ter tido a ajuda de alunos brilhantes, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Enzo Vanzuita, Fernando Chon, Julia Comunello e Isadora Machado, vocês realizaram um trabalho excepcional e constantemente superaram minhas expectativas. Agradeço em particular pelo trabalho incansável, paciência e curiosidade pela pesquisa. Trabalhar cercada de pessoas motivadas e comemorar o progresso da nossa investigação foi um grande combustível para esse trabalho.

Aos meus colegas pós-graduandos que trabalharam mais diretamente comigo nos projetos, Mauricio Giaretton, Daniel Schaefer, Eduardo Souza, Nicolas Araya, Fernando Zanetti, Gustavo Lau e Guilherme Neves, muito obrigada pelas oportunidades de aprender e ensinar que tive no nosso convívio diário e pelo clima de amizade do dia-dia. Partilhar as vitórias, os desafios e até mesmo as frustrações certamente tornou o caminho até aqui mais leve.

Ao longo do doutorado, me considero privilegiada por levar comigo uma grande lista de bons encontros. Agradeço aos colegas, muitos dos quais se tornaram amigos, entre eles Thiago Souza, Bruno Borges, Tatiana Bendo, Frederico Pereira, Diego Salvaro, Leandro Evangelista, Antônio Itamar, Matheus Hromatka, Pedro Jaeger, Patricia Bodanese, Tainá Pigosso, Silvia Canever, Gustavo Paz, Guilherme Mônico, etc. Agradeço também aos colegas e amigos de laboratórios parceiros, que foram indispensáveis no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, Francesca Albino, Marcela Frizzo, Ricardo Cunha, Emanuelle Acosta, do PROCER e LINDEN, bem como ao professor Dachamir Hotza, coordenador de ambos.

Agradeço ao meu companheiro, Rafael Bridi, que me mostrou tanto do mundo para além da minha profissão; e que, com a construção de novas ambições fora dela, me fez ver minhas preocupações e dificuldades no doutorado com mais leveza. Obrigada por partilhar o cotidiano comigo e por ser irredutível na sua crença no nosso potencial.

Agradeço aos meus pais, pois a maior parte das minhas conquistas é fruto do amor, incentivo e acolhimento que recebi deles ao longo da vida. Ao meu pai, César Deschamps, minha maior inspiração de integridade e profissionalismo, agradeço pelo muito que me foi ensinado através do exemplo. Me orgulho muito dos traços que partilhamos em essência e convivência. À minha mãe, Maristela Schramm Deschamps, agradeço por ser incansavelmente amorosa, por ter me ensinado a olhar para a vida com coragem e curiosidade e por ser eternamente minha maior torcedora.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de estudar em uma universidade pública, gratuita e que ranqueia entre as melhores do mundo. Agradeço aos encontros que o ambiente universitário me proporcionou, que me levaram além do conhecimento meramente tecnicista. Nesse âmbito, agradeço em particular ao coletivo feminista Mulheres na Engenharia UFSC, pelo conhecimento adquirido e transformado em potência de transformação, mas também pelas amizades construídas nesse processo. Ao CNPq e ao Instituto Hercílio Randon agradeço pelo suporte financeiro na forma de bolsa. Agradeço também aos professores e servidores que compõe o programa de pós de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que figura conceito 7 na avaliação quadrienal da CAPES. Me comprometo a honrar os recursos que foram em mim investidos pela sociedade, desempenhando meu papel como engenheira e pesquisadora, pautada no bem-estar e inclusão social e na regeneração do Brasil.

Uma das condições para pensarmos certo é não estarmos demasiado certos
de nossas certezas (FREIRE, Paulo)

RESUMO

O presente trabalho visa investigar a síntese, as propriedades e a processabilidade de compósitos de matriz ferrosa reforçados por carboneto de nióbio e nitreto de nióbio. O desenvolvimento de materiais compósitos de matriz ferrosa contendo partículas cerâmicas de segunda fase é de interesse para uma ampla gama de aplicações, pois aliam performance mecânica à viabilidade econômica. Em particular, existe uma urgência mundial para substituição de compósitos de WC-Co/WC-Ni, associada sobretudo ao impacto que os produtos de desgaste dos mesmos representam para a saúde humana e o meio ambiente. A abordagem escolhida foi a de produção de pós compósitos de matriz ferrosa reforçados por partículas submicrométricas de carboneto e/ou nitreto de nióbio formadas *in situ* mediante tratamentos termoquímicos. A formação *in situ* dos reforços, consiste em formar as partículas de reforço dentro da matriz, mediante a reação de materiais precursores, os quais reagem para formar as fases de interesse. Essa rota de processamento está associada a uma tentativa de melhorar a qualidade de interface entre a matriz e o reforço em compósitos, em relação aos métodos tradicionais. A premissa de funcionamento dessa técnica depende das reações entre matérias primas rumo ao equilíbrio termodinâmico. Por esse motivo, ferramentas de simulação termodinâmica, através do *software* Thermo-Calc®, foram usadas para validar a premissa do trabalho e desenhar o processo escolhido, visando reduzir o volume experimental e, conseqüentemente, uma melhor utilização de tempo e de recursos. Os pós compósitos foram preparados pela nitretação, carbonetação e carbonitretação de pó de ferronióbio. Foram avaliadas diferentes estequiometrias e tamanhos de partícula de ferronióbio visando a sua adequação às técnicas de processamento escolhidas. Uma vez validada a premissa de formação *in situ* das fases desejadas, foi estudada a viabilidade da utilização de distintas temperaturas para a reação *in situ*. O objetivo foi avaliar a influência desses parâmetros sobre a microestrutura e, por conseguinte, as propriedades mecânicas. Para tanto, os pós foram consolidados por duas técnicas: compactação uniaxial seguida de sinterização e *spark plasma sintering* (SPS). Quando processadas pela técnica de SPS, foram obtidas amostras com microdureza de 719 HV_{0,05} e macrodureza de 690 HV₁₀, mesmo com cerca de 19% de porosidade. Por sua vez, a macro e microdureza de amostras carbonetadas, produzidas por compactação uniaxial seguida de sinterização é de 533 HV₁₀ e 553 HV_{0,05}, com 8% de porosidade. A resistência à flexão máxima das amostras produzidas por SPS é de 1108 MPa e a das amostras produzidas por métodos convencionais é de 735 MPa. Através do estudo de modelos analíticos, foi constatada ainda uma grande margem de aumento de propriedades através do refinamento das técnicas de processamento e ajustes na matriz ferrosa.

Palavras-chave: compósito de matriz metálica; *in situ*; metalurgia do pó; carboneto de nióbio; nitreto de nióbio; carbonitreto de nióbio

ABSTRACT

The present work aims to investigate the synthesis, properties and processability of ferrous matrix composites reinforced with niobium carbide and niobium nitride. The development of ferrous matrix composite materials containing second-phase ceramic particles is of interest for a wide range of applications, as they combine mechanical performance with economic viability. In particular, there is a worldwide urgency to replace WC-Co/WC-Ni composites, above all associated with the impact that their wear products represent for human health and the environment. The chosen approach was the production of ferrous matrix composite powders reinforced by submicrometric particles of carbide and/or niobium nitride formed *in situ* through thermochemical treatments. The *in situ* formation of reinforcements consists of producing reinforcement particles within the matrix, through the reaction of precursor materials, which form the phases of interest. This processing route is associated with an attempt to improve the interfacial quality between the matrix and the reinforcement in composites, in relation to traditional methods. The operating premise of this technique depends on the reactions between raw materials towards thermodynamic equilibrium. For this reason, thermodynamic simulation tools, through the Thermo-Calc® software, were used to validate the work premise and design the chosen process, aiming to reduce the experimental volume and, consequently, to better the use of time and resources. The composite powders were prepared by nitriding, carburizing and carbonitriding of ferroniobium powder. Different stoichiometries and sizes of ferroniobium particles were evaluated in order to adapt them to the chosen processing techniques. Once the premise of *in situ* formation of the desired phases was validated, the feasibility of using different temperatures to complete the *in situ* reaction was studied. The objective was to evaluate the influence of these parameters on the microstructure and, therefore, on the mechanical properties. For this purpose, the powders were consolidated by two techniques: uniaxial compaction followed by sintering, and spark plasma sintering (SPS). When processed using the SPS technique, samples with a microhardness of 719 HV_{0.05} and a macrohardness of 690 HV₁₀ were obtained, even at approximately 19% porosity. In turn, the macro and microhardness of carburized samples produced by uniaxial compaction followed by sintering is 533 HV₁₀ and 553 HV_{0.05}, with 8% porosity. The maximum flexural strength of samples produced by SPS is 1108 MPa and that of samples produced by conventional methods is 735 MPa. Through the study of analytical models, a large margin of increase of properties was verified through processing technique refinements and adjustments in the ferrous matrix.

Keywords: metal matrix composite; in situ; powder metallurgy; niobium carbide; niobium nitride; niobium carbonitride

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – MMCs reforçados com a) fibras b) <i>whiskers</i> e c) partículas.	36
Figura 2 – Ilustração do mecanismo de transferência de carga, no qual a partícula (em laranja) é mais rígida que a matriz cinza, e, portanto, suporta maior carga para preservar a interface. σ corresponde à tensão, ϵ à deformação e E ao módulo de elasticidade.....	39
Figura 3 – Ilustração da interação de uma discordância com uma partícula em um material compósito sob tensão pelo mecanismo de Orowan: a) quando a partícula é cisalhada b) quando a discordância é obrigada a contornar a partícula e esta atua como uma fonte de Frank-Reed.	40
Figura 4 – Imagem de HRTEM evidenciando uma discordância (<i>dislocation</i>) e um precipitado (<i>particle</i>), o qual dificultou sua movimentação por meio do mecanismo de Orowan (<i>Orowan loop</i>).	41
Figura 5 – Ilustração do processo de endurecimento por tensões térmicas residuais. As linhas escuras ao redor da partícula de alumina são discordâncias.....	42
Figura 6 – Interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase em uma liga de Cu-Ta a) esquema simbolizando a interação b) imagem de HRTEM da partícula interagindo com o contorno de grão.....	42
Figura 7 – Simulação por campo de fases de a) microestrutura de um material que possui partículas de segunda fase antes do aquecimento e b) microestrutura após aquecimento, na qual os grãos decorados com partículas não coalesceram.	43
Figura 8 – a) microestrutura de um compósito antes da deformação b), c) e d) representação dos mecanismos que ocorrem durante a deformação plástica do material,	46
Figura 9 – Imagem de MEV da microestrutura de um compósito de alumínio reforçado por partículas de carboneto de silício (SiC), o qual, após deformação, apresenta cavidades formadas ao redor das partículas de reforço (indicadas pelas setas), devido a nucleação de defeitos na interface matriz-reforço.	46
Figura 10 – Tenacidade à fratura para diversos compósitos fabricados por fundição, metalurgia do pó, técnicas <i>in situ</i> e deposição por <i>spray</i>	50
Figura 11 – Desenho esquemático dos principais tipos de desgaste encontrados em MMCs: a) desgaste por deslizamento, b) desgaste por abrasão de dois corpos e c) desgaste por abrasão de três corpos.	52

Figura 12 – Modos de desgaste para diferentes condições de carga e velocidade, sinalizando a temperatura local medida para compósitos de matriz de alumínio reforçados por partículas de SiC.	54
Figura 13 – Ilustração da importância do tamanho do reforço em relação à partícula abrasiva. (a) Se a área de contato de uma partícula de <i>debris</i> estiver dentro de regiões individuais do reforço, a resposta do compósito será heterogênea. (b) Se a área de contato da partícula abranger muitas regiões da fase de reforço, a resposta será homogênea.....	55
Figura 14 – Ilustração do processo <i>in situ</i> por fundição reativa, evidenciando como as partículas de TiC foram formadas dentro da matriz por meio da reação do titânio líquido com o carbono.	57
Figura 15 – Imagem de TEM da interface de reforços <i>in situ</i> de Gd ₂ O ₃ obtidos por oxidação interna de uma liga de cobre-gadolínio: a) menor aumento b) interface....	58
Figura 16 – Interface entre matriz e reforço de um compósito de matriz de titânio reforçado (<i>ex situ</i>) por carboneto de silício, evidenciando a formação de uma camada porosa devido a interdifusão indesejada entre a matriz e o reforço.	59
Figura 17 – Desenho esquemático do processo de fabricação por metalurgia do pó, com ênfase na transformação microestrutural que ocorre na sinterização.....	63
Figura 18 – Microestrutura das amostras dos compósitos de Fe ₃ Al reforçados por Al ₂ O ₃ a) <i>in situ</i> b) <i>ex situ</i>	65
Figura 19 – Mecanismos de transporte a) de superfície e b) volumétricos entre duas partículas que estão sendo sinterizadas.	71
Figura 20 – Crescimento do reforço de acordo com a temperatura de sinterização, a qual aumenta de a) para d).....	73
Figura 21 – Curvas de energia livre de Gibbs para partículas de reforço de diferentes raios <i>r</i> e a variação da concentração de soluto X em cada fase em função do tamanho, evidenciando o efeito Gibbs-Thomson.	74
Figura 22 – Diagrama de Ellingham.	76
Figura 23 – Diagrama de Ellingham de nitretos.	81
Figura 24 – Diagrama de fases Nb-N.	83
Figura 25 – Diagrama de fases Nb - C.....	84
Figura 26 – Diagrama ternário Nb - N - C obtido experimentalmente. Segundo os autores, este corresponde às fases presentes na faixa de 1250-1450 °C. A região denominada NbC _{0.95} , NbN _{0.9} corresponde ao carbonitreto.....	86

Figura 27 – Esquema de reação do sistema que usa pós elementares de Fe + Nb + C.....	89
Figura 28 – a) compósito de Avila (2020), a partir de Fe ₂ Nb b) compósito feito a partir de Nb e Fe elementares, que apresentou propriedades inferiores (RASIB; ZUHAILAWATI, 2011).	90
Figura 29 – Microestruturas obtidas nos compósitos de Kan et al. (2016).	91
Figura 30 – a) Microestrutura da amostra em baixo aumento, cortada na seção transversal para evidenciar a camada depositada por <i>cladding</i> sobre a placa e b) micrografia em maior aumento de uma das partículas de NbC formada <i>in situ</i> no revestimento.	91
Figura 31 – Microestrutura do compósito (a) FeNbC, (b) FeNbC5Al e (c) FeNbC10Al. As regiões identificadas na imagem como 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, carbonetos, matriz, intermetálico e impurezas.	93
Figura 32 – Micrografia da escória após o processo de redução. As regiões claras correspondem ao composto de matriz ferrosa e as cinza-escuras ao óxido não reduzido.	94
Figura 33 – Perfil de cálculo do Thermo-Calc®	96
Figura 34 – Perfil de cálculo do DICTRA®.....	97
Figura 35 – Diagrama pseudobinário Fe – NbN. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita, N ₂ e fase líquida.	99
Figura 36 – Diagrama pseudobinário Fe - NbC. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita e fase líquida.	101
Figura 37 – Pseudobinário Fe - NbC _{0,5} N _{0,5} , evidenciando somente a presença da matriz ferrosa e do carbonitreto até a decomposição gradual do mesmo quando da liquefação da matriz. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita, gás e fase líquida.....	101
Figura 38 – Teor de nitrogênio na fase Nb(C,N) em função da temperatura.....	102
Figura 39 – Energia livre de Gibbs em função da temperatura das fases NbO ₂ , NbN, NbC e Nb(C,N).	103
Figura 40 – Imagens de MEV da microestrutura dos compósitos do trabalho de (AVILA, 2020) evidenciando a diferença do tamanho dos reforços em compósitos Fe + NbC <i>in situ</i> , que durante a sinterização apresentaram a) ausência de fase líquida b) presença de fase líquida.	105
Figura 41 – Diagrama Fe-Nb.	107

Figura 42 – Diagrama pseudobinário FeNb – C.....	108
Figura 43 – Diagrama pseudobinário FeNb – N.....	109
Figura 44 – Diagrama pseudobinário Fe ₂ Nb – C.	109
Figura 45 – Diagrama pseudobinário Fe ₂ Nb – N.	110
Figura 46 – Ponto de orvalho de Nb em sua forma metálica, no composto Fe ₇ Nb ₆ e no composto Fe ₂ Nb. O cálculo foi baseado na composição dos gases usados no laboratório, que é grau 5.	113
Figura 47 – Parâmetros de ciclo usados no aquecimento das misturas de ferronióbio e Fe carbonila.	117
Figura 48 – Desenho esquemático do reator de plasma tipo PADS. Neste trabalho, as amostras foram colocadas em potencial flutuante, isto é, posicionadas sobre uma placa de alumina colocada entre o componente e o cátodo. Para aumentar a pureza da atmosfera (diminuir o potencial químico de oxigênio) foi colocado um cadinho de alumina contendo cavaco de titânio como material de sacrifício no interior do reator.	118
Figura 49 – Condições de sinterização das amostras compactadas. As taxas 1 e 2 correspondem, respectivamente, às taxas de aquecimento até a temperatura de extração (temperatura 1) e até a temperatura de sinterização (temperatura 2), respectivamente	126
Figura 50 – a) Imagem de BSE/MEV da microestrutura de uma partícula grosseira de ferronióbio fornecido pela CBMM b) mapa EDS dos teores de nióbio na microestrutura da amostra, evidenciando que as regiões mais claras apresentam teor mais elevado de nióbio.	132
Figura 51 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (BSE/MEV) da microestrutura mostrando a regiões analisadas (<i>spectrum 7</i> e <i>spectrum 8</i>), que correspondem às fases FeNb e Nb, respectivamente.	133
Figura 52 – Esquema exemplificando como a presença de regiões de nióbio puro (cinza claro) misturadas ao ferronióbio (cinza escuro) podem dar origem a partículas grosseiras de NbC após a reação com carbono. De forma análoga, o mesmo aconteceria com gás nitrogênio e ilhas de nióbio puro dentro do ferronióbio, dando origem a NbN grosseiro.	134
Figura 53 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de ferronióbio adquirido. .	136

Figura 54 – Diferenças de continuidade da fase de reforço em função da quantidade de nióbio presente no intermetálico.....	137
Figura 55 – Distribuição de tamanho de partícula do ferronióbio (CBMM) moído...	138
Figura 56 – Simulação de elementos discretos de um jarro de moinho atritor, cuja haste está rodando a 50rpm, que descreve a) a velocidade de rotação do material dentro do jarro e b) a distribuição de material dentro do jarro.....	141
Figura 57 – Difratoograma do material comercial após a adição de ferro e ciclo de homogeneização, evidenciando a formação completa de Fe ₂ Nb, conforme o padrão da carta correspondente a fase Laves ICSD 197487.....	142
Figura 58 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de Fe ₂ Nb.....	142
Figura 59 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados, com escala de 10µm, evidenciando a morfologia do pó de Fe ₂ Nb moído.....	143
Figura 60 – Difratoograma de raios-x do pó de ferronióbio comercializado pela CBMM em granulometria grosseria depois do processo de nitretação usando gás N ₂ por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ε-NbN, δ'-NbN, α-Fe e Fe ₃ Nb ₃ N, que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007, 5345 e 632692, respectivamente.....	145
Figura 61 – Difratoograma de raios-x do pó de ferronióbio comercializado pela CBMM após moagem e nitretação usando gás N ₂ por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ε-NbN, δ'-NbN e ferro-α, que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007 e 5345, respectivamente.....	146
Figura 62 – Difratoograma de raios-x do pó de Fe ₂ Nb nitretado usando gás N ₂ por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ε-NbN, δ'-NbN e α-Fe, que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007 e 5345, respectivamente.....	146
Figura 63 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de a) nitretos obtidos a partir do tratamento termoquímico de nitretação da matéria prima com composição da CBMM (moída) e b) nitretos obtidos a partir da matéria prima com composição ajustada (Fe ₂ Nb).....	149
Figura 64 – Difratoograma de raios-x do pó de Fe ₂ Nb, reagido com grafita por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases NbC e α-Fe, que correspondem as cartas ICSD de número 5345 e 94449, respectivamente.....	150
Figura 65 – Difratoograma do material carbonitretado a 1150 °C usando pó de Fe ₂ Nb + 2wt.% de grafita em atmosfera de N ₂ por 1h. Foram detectadas as fases Grafita, δ'-	

NbN, NbC e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 76767, 76007, 5345 e 94449, respectivamente.....	154
Figura 66 – Difratoograma do material da Figura 65, que foi aquecido a 1400 °C em atmosfera de argônio por 1h. Foram detectadas as fases NbC ou δ -NbN e e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 5345, 982 e 94449, respectivamente	154
Figura 67 – Diagrama pseudobinário Fe ₂ Nb-N incluindo as impurezas de Si e Al encontradas na fase Laves usada.....	156
Figura 68 – Ganho de massa em função do tempo. A linha preta destaca o ganho de massa esperado de 6,52 wt.%.....	157
Figura 69 – Difratoograma do material nitretado a 850 °C por 30 min, usando pó de Fe ₂ Nb em N ₂ . Foram detectadas as fases δ' -NbN, ferro- α e Fe ₃ Nb ₃ N, que correspondem as cartas ICSD de número 76007, 5345 e 632692, respectivamente.	159
Figura 70 – Difratoograma do material nitretado a 1000 °C por 1h, usando pó de Fe ₂ Nb em N ₂ . Foram detectadas as fases δ' -NbN e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 76007 e 94449, respectivamente.	160
Figura 71 – Difratoograma do material nitretado a 1150 °C por 30min, usando pó de Fe ₂ Nb em N ₂ . Foram detectadas as fases δ' -NbN e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 76007 e 94449, respectivamente.	160
Figura 72 – Imagem de microscopia ótica de uma amostra de pó que sofreu tratamento termoquímico de nitretação a 1150 °C por 30 min, evidenciando os aglomerados formados.	161
Figura 73 – Plot de Arrhenius do coeficiente de autodifusão D do ferro em função da temperatura.	162
Figura 74 – Distribuição de tamanhos de partícula após o tratamento térmico feito em 1150 °C b) 1000 °C e 850 °C a) antes e b) depois de feita a desaglomeração usando um graal.....	163
Figura 75 – Diagrama pseudobinário Fe ₂ Nb-C incluindo as impurezas de Si e Al encontradas na fase Laves Fe ₂ Nb. A linha azul mostra a composição do pó preparado.	164
Figura 76 – Percentual de fases formadas após a sinterização reativa de cilindros compactados de misturas de pós de Fe ₂ Nb + 6,5 wt.% C.....	164

Figura 77 – Teor de NbC e Fe ₂ Nb encontrados nos difratogramas das amostras carbonetadas a 850 °C por 3h, 1000 °C por 2h e 1000 °C por 6h. O teor de NbC obtido a 1150 °C por 1h dos testes preliminares foi incluído para servir de comparação (não foi detectado Fe ₂ Nb remanescente depois do tratamento no teste preliminar).	166
Figura 78 – Distribuição de tamanho de partícula do pó carbonetado a 1150 °C por 1h antes e depois da tentativa de moagem manual.....	167
Figura 79 – Energia de dissolução para os interstícios da fase Laves Fe ₂ Nb para o carbono e nitrogênio, com ênfase pra os átomos de nitrogênio, que apresentam posições de energia de solução negativa.	170
Figura 80 – Diferença de densidade de cargas induzida por N intersticial e C, projetada no plano (103).....	171
Figura 81 – Mecanismo de reação proposto por Avila (2020).	171
Figura 82 – Curva de Arrhenius evidenciando o coeficiente de difusão do nitrogênio e do carbono nas fases alfa, gama e delta do ferro.	173
Figura 83 – Teor de carbono em função da distância na ferrita (α-Fe) e austenita (γ-Fe) após 1s em 1150° C (temperatura do tratamento de carbonetação).....	174
Figura 84 – Esquema de reação do pó de Fe ₂ Nb reagindo com a atmosfera de N ₂ , evidenciando a difusão do nitrogênio para dentro da fase Laves e a nucleação dos nitretos de nióbio no volume do material, e não somente na interface, como é o caso do carboneto de nióbio.....	174
Figura 85 – Porosidade em função da pressão de compactação. Todos os pós testados apresentam aproximadamente o mesmo tamanho de partícula.	176
Figura 86 – Comparação entre a porosidade a verde e sinterizada (1400 °C) do mesmo pó (nitretado a 1000 °C por 30 min) de compactados (usando 700 MPa) apenas com lubrificante 0,4 wt.% Kenolube e com granulação usando 1 wt.% parafina.....	177
Figura 87 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados das amostras a) Fe + NbN 850 °C b) Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C c) Fe + NbN 1000 °C, d) Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C. e e) Fe + NbC 1150 °C.....	180
Figura 88 – a) Macro dureza e b) micro dureza das amostras produzidas usando os pós compósitos.....	183
Figura 89 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados das amostras consolidadas por SPS usando pós anteriormente nitretados a a) 850 °C por 3h e b) 1000 °C por 1h.....	184

Figura 90 – Processo de tratamento de a) imagem de elétrons retorespalhados usando b) segmentação seguida de c) filtro <i>watershed</i> . A comparação entre as figuras a) e c) evidencia que tal algoritmo preserva o tamanho e a forma das partículas de reforço, mesmo após a binarização.	187
Figura 91 – Distribuição de tamanho de partícula dos compósitos sinterizados cujos tamanhos dos reforços foram quantificados por análise de imagem.	188
Figura 92 – Resistência à flexão das amostras sinterizadas.	189
Figura 93 – Limite de escoamento em flexão calculado por meio do modelo proposto por Mirza e Chen (2015). A parte cinza-clara das barras do gráfico corresponde à resistência que o material perdeu devido a porosidade. As demais barras, correspondem a contribuição da matriz e de cada mecanismo na resistência prevista pelo modelo. Não foi calculado o limite de escoamento previsto para a amostra de pó nitretado a 850 °C consolidada por SPS devido a impossibilidade de quantificar o tamanho da fase de reforço da mesma por análise de imagens.	191
Figura 94 – Projeções de aumento de resistência por meio da eliminação da porosidade e melhora das propriedades da matriz ferrosa.	194
Figura 95 – Resultados de resistência à flexão obtidos por Santos (1990).	195
Figura 96 – Imagem de MEV-BSE da região de interdifusão entre uma partícula de ferronióbio (CBMM) e uma partícula de ferro carbonila.	217
Figura 97 – Perfil de composição medido por EDS na região de interdifusão da Figura 96.	217
Figura 98 – Tentativas feitas com pó de Fe + NbC: a) mistura com pó cobre seguida de sinterização e b) impregnação de amostra previamente sinterizada.	220
Figura 99 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos grânulos obtidos com 1 wt.% PVB.	221
Figura 100 – Teor de NbN em função da temperatura em um sistema contendo Fe + Nb + N nas proporções dos pós compósitos desenvolvidos nesse trabalho. A pressão foi fixa em 1 Torr, que é o nível de vácuo dentro do reator.	224
Figura 101 – Imagem de MEV de uma das amostras de Fe + NbN que foi sinterizada no reator a plasma. Por meio de medidas de EDS, foi possível confirmar que as regiões 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, a NbN, Fe ₂ Nb e Fe.	225
Figura 102 – Curva de termogravimetria da amostra de Fe ₂ Nb misturado com ureia.	226

Figura 103 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 1000 °C sinterizado a	227
Figura 104 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C sinterizado a 1400 °C	227
Figura 105 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 850 °C sinterizado a 1400 °C	227
Figura 106 – Difratoograma do compactado de pó de Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C sinterizado a 1400 °C	228
Figura 107 – Difratoograma do compactado de pó de Fe + NbC 1150 °C sinterizado a 1400 °C	228

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Toxicidade de níquel, óxido de níquel e óxido de cobalto segundo a European Chemicals Analysis (ECHA).....	31
Tabela 2 – Tabela comparativa de propriedades de WC, NbC e δ -NbN.	32
Tabela 3 – Sumário dos mecanismos de aumento de resistência dos compósitos particulados. As constantes e símbolos usados estão listados na lista de símbolos desse trabalho.	44
Tabela 4 – Rotas de Processamento de MMCs <i>in situ</i>	62
Tabela 5 – Comparação entre propriedades dos compósitos <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> preparados por Khodaei et al. (2009).	65
Tabela 6 – Fases presentes no diagrama da Figura 24.	82
Tabela 7 – Fases presentes no diagrama da Figura 25.	85
Tabela 8 – Fases presentes no diagrama da Figura 26.	87
Tabela 9 – Teores de nitrogênio ou carbono necessários para conversão completa dos intermetálicos em compósitos.....	111
Tabela 10 – Especificações de composição do ferronióbio comercializado pela CBMM.	115
Tabela 11 – Proporção entre os pó usadas para obter Fe ₂ Nb	116
Tabela 12 – Sumário de intermetálico utilizado como matéria prim nas etapas seguintes.....	118
Tabela 13 – Resumo dos parâmetros usados nos testes preliminares	121
Tabela 14 – Condições dos ensaios em STA.	122
Tabela 15 – Condições estudadas para carbonetação do pó de Fe ₂ Nb.....	122
Tabela 16 – Composições que serão usadas no estudo de processamento dos pós compósitos Fe + NbN, Fe + NbC e Fe + Nb(C,N).....	124
Tabela 17 – Percentual em massa dos elementos detectados via EDS de regiões aleatórias das amostras de ferronióbio da CBMM usando aumento de 1000x.	135
Tabela 18 – Quantificação percentual de fases por meio do método Rietveld dos pós que nitretaram completamente no teste preliminar, i.e., os pós de ferronióbio (CBMM) e Fe ₂ Nb de granulometria fina, que correspondem aos difratogramas das Figuras 61 e 62.	147
Tabela 19 – Quantificação percentual de fases através do método Rietveld do pó de Fe ₂ Nb reagido com grafita por 1h em 1150 °C.	151

Tabela 20 – Quantificação percentual de fases por meio do método Rietveld formadas no processo de carbonitreção a 1150 °C e 1400 °C.....	153
Tabela 21 – Quantificação de fases das amostras de pó de Fe ₂ Nb nitretadas a 850 °C por 3h, 1000°C por 1h e 1150 °C por 30 min.	159
Tabela 22 – Parâmetros de tratamento dos pós que foram produzidos em maior quantidade e consolidados nas etapas seguintes.....	169
Tabela 23 – Porosidade das amostras produzidas por prensagem uniaxial e sinterização a 1400 °C.	179
Tabela 24 – Quantificação das fases encontradas nos pós compósitos processados por prensagem uniaxial e sinterização.	181
Tabela 25 – Porosidade das amostras sinterizadas por SPS.	185
Tabela 26: Tamanho médio das partículas de reforço dos compósitos sinterizados descrito por meio do diâmetro equivalente médio.....	188
Tabela 27: Valores de n calculados para as amostras, com base nos resultados da análise de imagens.....	191
Tabela 28 – Porosidade obtida por análise de imagens versus a porosidade geométrica medida para as amostras sinterizadas.....	193
Tabela 29 – Perda de massa e porosidade das amostras de pó compósito de Fe + NbN sinterizadas no reator a plasma.	223
Tabela 30 – Compósitos de matriz ferrosa obtidos <i>in situ</i> via metalurgia do pó.....	229
Tabela 31 – Fe + NbC e/ou NbN produzidos <i>in situ</i> por qualquer técnica usando qualquer matéria prima.	233
Tabela 32 – Fe + NbC e/ou NbN produzidos <i>in situ</i> usando ferronióbio.....	234
Tabela 33 – Fe + NbC e/ou NbN produzidos <i>in situ</i> por metalurgia do pó ou tratamento térmico de pós.	235

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LABMAT	Laboratório Interdisciplinar de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV-SE	Microscópio Eletrônico de Varredura com detecção de elétrons secundários
MEV-BSE	Microscópio Eletrônico de Varredura com detecção de elétrons retroespalhados
HRTEM	Microscópio de transmissão de alta resolução
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
CTE	Coeficiente de expansão térmica
DRX	Difração de Raios-X
CALPHAD	<i>Calculation of Phase Diagrams</i>
α -Fe	Ferrita
γ -Fe	Austenita
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
MMC	Compósito de matriz metálica
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
XD	<i>Exothermic Dispersion</i>
<i>Cermet</i>	CERâmica + METal
SHS	<i>Self-propagating high-temperature synthesis</i>
CAC	<i>Combustion assisted cast</i>
FAS	<i>Flux-assisted synthesis</i>
RSI	<i>Reactive spontaneous infiltration</i>
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>
MA	<i>Mechanical alloying</i>
RHP	<i>Reactive hot pressing</i>
DRS	<i>Direct reaction synthesis</i>
RSP	<i>Rapid solidification processing</i>
RSC	<i>Reactive squeeze casting</i>

PVB	Polivinil butiral
FAHP	<i>Field Assisted Hot Pressing</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
BTP	<i>Ball to poder</i> – proporção mássica entre bolas e pó na moagem
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de elasticidade
ε	Deformação
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
T	Temperatura
λ_m	Livre caminho médio entre as partículas de reforço
D_{lim}	Diâmetro limite para o crescimento dos grãos da matriz
f	Fração volumétrica de partículas de reforço
P	Porosidade, carga requerida para a fratura
n	Coefficiente de encruamento
d_p	Diâmetro médio das partículas de reforço
$f\sigma_{HP}$	Fator de aumento do limite de escoamento por mecanismo de Hall-Petch
K_{HP}	Coefficiente de Hall-Petch
D_f	Tamanho médio do grão final
D_0	Tamanho médio do grão inicial
$f\sigma_{Orowan}$	Fator de aumento do limite de escoamento por mecanismo de Orowan
β	Constante numérica
b	Vetor de Burgers da matriz, largura do corpo de prova de flexão
$f\sigma_{Taylor}$	Fator de aumento do limite de escoamento por mecanismo de Taylor
G_m	Módulo de cisalhamento da matriz metálica
V_p	Fração volumétrica dos reforços
σ_{Ym}	Tensão de escoamento da matriz não reforçada
$\Delta\alpha$	Diferença entre o coeficiente de expansão térmica linear da matriz e do reforço
f_i	Fator de aumento do limite de escoamento por transferência de carga
ΔT	Diferença entre a temperatura de processamento e a temperatura ambiente
C	Contiguidade
N	Número de intersecções
K_{Ic}	Tenacidade a fratura em modo de falha I
Q	Volume total de <i>debris</i>

K	Constante adimensional da equação de Archard; constante de equilíbrio entre produtos e reagentes
W	Carga normal total
L	Distância de deslizamento
H	Dureza da superfície de contato mais mole
D	Espaçamento interplanar
δ	Coerência dos reticulados em uma interface
X	Concentração
r	Raio
∂t	Derivada em relação ao tempo
$a_{\text{reagentes}}$	Atividade reagentes
a_{produtos}	Atividade produtos
R	Constante universal dos gases perfeitos
ΔG_N	Energia livre de nucleação
ΔG_V	Redução da energia livre que varia com a nova fase formada
$A\gamma$	Componente de aumento da energia livre devido à criação de uma nova interface
ΔG_s	Variação da energia livre em virtude da deformação que o precipitado causa
σ_f	Tensão de ruptura por flexão (MPa)
L	Comprimento entre apoios do porta amostras de flexão
h	Espessura do corpo de prova de flexão
δ	Coerência da interface

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.1 OBJETIVOS.....	34
2. REVISÃO DA LITERATURA	36
2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA (MMCS).....	36
2.2 MMCS REFORÇADOS POR PARTICULAS	36
2.2.1 Propriedades mecânicas de MMCs reforçados por partículas	38
2.2.1.1 Tensão de escoamento.....	38
2.2.1.2 Tensão de ruptura	45
2.2.1.3 Tenacidade à fratura	48
2.2.1.4 Fluência	51
2.2.1.5 Comportamento tribológico	51
2.2.1.6 Conclusão.....	56
2.2.2 Fabricação de MMCs <i>in situ</i>	56
2.2.3 MMCs por Metalurgia do pó <i>in situ</i>	62
2.2.3.1 Seleção de Pós.....	66
2.2.3.2 Moagem.....	67
2.2.3.3 Conformação	69
2.2.3.4 Sinterização	70
2.3 COMPÓSITOS DE MATRIZ FERROSA PRODUZIDOS <i>IN SITU</i> VIA METALURGIA DO PÓ.....	77
2.4 CARBONETOS E NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	79
2.4.1 Nitretos	80
2.4.1.1 Nitreto de nióbio	81
2.4.2 Carbonetos	83
2.4.2.1 Carboneto de Nióbio.....	84
2.4.2.2 Carbonitretos de nióbio	85
2.5 ESTADO DA ARTE.....	87
2.5.1 Compósitos do sistema Fe + NbC ou NbN	87
2.6 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	95
3. VALIDAÇÃO TEÓRICA DO CONCEITO	98
3.1 CRITÉRIO DE REDUÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	98
3.2 CRITÉRIO DE DISSOCIAÇÃO	104
3.3 SELEÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA.....	106

3.3.1	Pós elementares: $A + B + C \rightarrow A + BC$	106
3.3.2	Compostos menos estáveis: $AB + C \rightarrow A + BC$	106
3.3.3	Solução sólida: $A(B) + C \rightarrow A + BC$	112
3.3.4	Sumário da seleção da matéria prima	112
3.4	ATMOSFERA	113
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	114
4.1	MATÉRIA PRIMA	114
4.1.1	Caracterização da Matéria Prima	114
4.1.2	Processamento da Matéria prima	115
4.1.2.1	<i>Moagem da matéria prima</i>	116
4.1.2.2	<i>Preparação dos pós de Fe_2Nb</i>	116
4.1.2.3	<i>Sumário da produção de matéria prima</i>	118
4.2	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	119
4.2.1	Testes preliminares	119
4.2.1.1	<i>Nitretação</i>	119
4.2.1.2	<i>Carbonetação</i>	120
4.2.1.3	<i>Carbonitretação</i>	120
4.2.1.4	<i>Sumário dos testes preliminares</i>	121
4.2.2	Análise dos tratamentos termoquímicos	121
4.2.2.1	<i>Nitretação</i>	121
4.2.2.2	<i>Carbonetação</i>	122
4.2.2.3	<i>Carbonitretação</i>	123
4.2.2.4	<i>Desaglomeração</i>	123
4.2.2.5	<i>Sumário do estudo do processo</i>	123
4.3	PROCESSAMENTO DO PÓ	124
4.3.1	Prensagem uniaxial	124
4.3.1.1	<i>Estudo preliminar</i>	124
4.3.1.2	<i>Granulação</i>	125
4.3.1.3	<i>Compactação e Sinterização</i>	126
4.3.1.4	<i>SPS</i>	127
4.4	METODOLOGIA DE USO DOS EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO.....	127
4.5	CARACTERIZAÇÃO	127
4.5.1	Digestão Ácida	127

4.5.2	Tamanho de Partícula	128
4.5.3	Análise de imagem	128
4.5.4	Difração de Raios-X.....	128
4.5.5	Microscopia Eletrônica	129
4.5.6	Variação de massa, volume e medidas de densidade.....	129
4.5.7	Caracterização Mecânica.....	129
4.5.7.1	Dureza	130
4.5.7.2	Resistência à flexão	130
4.6	PROCESSAMENTO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.6.1	Moinho Atritor	130
4.6.2	Misturas	131
4.6.3	Fornos	131
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	132
5.1	MATÉRIA PRIMA	132
5.1.1	Caracterização da matéria prima bruta	132
5.2	PROCESSAMENTO DA MATÉRIA PRIMA BRUTA	136
5.2.1	Moagem	136
5.2.2	Preparação dos pós de Fe ₂ Nb	141
5.3	TESTES PRELIMINARES.....	144
5.3.1	Nitretação	144
5.3.2	Carbonetação.....	149
5.3.3	Carbonitretação	152
5.3.4	Conclusão dos testes preliminares	155
5.4	ESTUDO DO PROCESSO.....	155
5.4.1	Nitretação	155
5.4.2	Carbonetação.....	163
5.4.3	Carbonitretação	167
5.4.4	Conclusões do Estudo do Processamento	168
5.4.5	Mecanismos de reação.....	169
5.5	PROCESSAMENTO DO PÓ.....	175
5.5.1	Testes preliminares.....	175
5.5.1.1	Estudo de compactabilidade.....	175
5.5.1.2	Granulação	177
5.6	COMPÓSITOS SINTERIZADOS	178

6.	CONCLUSÃO.....	196
7.	TRABALHOS FUTUROS	198
	REFERÊNCIAS.....	199
	APÊNDICE A – ESTUDO DA CINÉTICA DE REAÇÃO ENTRE FE E FERRONIÓBIO (CBMM) PARA DETERMINAÇÃO DO LIMITE MÁXIMO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA CONVERSÃO TOTAL DA MISTURA EM FE₂NB.....	216
	APÊNDICE B – MISTURA E IMPREGNAÇÃO COM COBRE	219
	APÊNDICE C – OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE GRANULAÇÃO.....	221
	APÊNDICE D – SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE FE + NBN NO REATOR A PLASMA.....	223
	APÊNDICE F – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS PÓS SINTERIZADOS	227

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 50 anos, os compósitos de matriz metálica se transformaram de um assunto majoritariamente acadêmico-científico, a materiais de amplo significado tecnológico e comercial. Nos anos 80, os compósitos de matriz metálica tiveram uma guinada em seu escopo de aplicação, graças a intensificação da pesquisa voltada compósitos reforçados de forma descontínua, os quais possibilitaram caminhos confiáveis, acessíveis e de mais simples processabilidade, os quais refletem até hoje em maior número de nichos comerciais (MIRACLE, 2005).

Os compósitos de matriz metálica reforçados por partículas cerâmicas possibilitam a combinação de propriedades mecânicas muitas vezes consideradas antagônicas. Assim como a matriz, esses compósitos podem apresentar alta condutividade térmica e elétrica, resistência ao impacto, longa vida em fadiga e elevada resistência à fratura. A fase cerâmica de reforço, agrega maior resistência e rigidez, refletindo em aumento da resistência ao desgaste e redução do coeficiente de expansão térmica (CTE). As diferentes possibilidades de combinação entre essas duas classes de materiais propiciam por sua vez um leque de propriedades muito maior que o da maioria dos materiais de engenharia e as vantagens que emanam dessas combinações já encontraram aplicações em ambientes extremos de energia nuclear (YVON; CARRÉ, 2009), mineração (ABENOJAR et al., 2002), indústrias químicas e metalúrgicas (CHEN et al., 2013), bem como nos setores automobilístico, ferroviário, aeroespacial, etc (MIRACLE, 2005).

O metal duro, em particular, é um dos mais tipos mais difundidos de compósito de matriz metálica, formado por uma fase cerâmica a base de carbonetos (WC, TiC, TaC, entre outros) em uma matriz tradicionalmente composta por ligas de cobalto ou níquel. O mercado mundial de carboneto de tungstênio, o qual é hegemonicamente destinado à produção de metal duro, foi estimado em 29,7 bilhões de dólares até 2030, com uma taxa de crescimento anual entre 2021 e 2030 de 7,4% (MARKET RESEARCH FUTURE, 2023). Apesar de suas excelentes propriedades, as quais garantem ampla utilização, existe uma urgência mundial para investigação de substitutos para este compósito, devido a aspectos ambientais e de saúde. Durante o desgaste de componentes de metal duro, são produzidos *debris* de níquel puro, bem como de óxido de níquel e de cobalto. Estes materiais foram avaliados quanto a sua

toxicidade pela European Chemicals Analysis (ECHA) e os riscos estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Toxicidade do níquel, óxido de níquel e óxido de cobalto segundo a European Chemicals Analysis (ECHA).

Níquel	Câncer por inalação; causa danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida; pode causar efeitos nocivos duradouros à vida aquática; pode causar reação alérgica à pele.
NiO₂	Câncer por inalação; causa danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida; pode causar efeitos nocivos duradouros à vida aquática; pode causar reação alérgica na pele.
Co₂O₃	Pode ser fatal se inalado; é tóxico se ingerido; pode causar câncer; pode prejudicar a fertilidade ou o feto; pode causar sintomas de alergia ou asma ou dificuldades respiratórias se inalado; é muito tóxico para a vida aquática com efeitos duradouros; pode causar reação alérgica cutânea.

Fonte: ECHA (2023).

Existem também estudos que apontam para toxicidade de nano e micropartículas de óxido de tungstênio, as quais também são produto do desgaste de componentes de metal duro. Embora os efeitos tóxicos sejam observados apenas em concentrações mais altas, de até 2 mg/ml, vale lembrar que os *cermets* de WC-Co/Ni costumam apresentar 90 wt.% de carboneto de tungstênio (CARPEN et al., 2020), que resulta em elevadas quantidades desse tipo de óxido durante o desgaste de uma ferramenta.

Matrizes ferrosas, por outro lado, não apresentam toxicidade, possuem baixo custo e oferecem a possibilidade de serem endurecidas por elementos de liga e tratamentos térmicos. No entanto, se usado como matriz para o carboneto de tungstênio, o ferro apresenta desvantagens, pois o reforço se dissolve de maneira acelerada na matriz e forma grandes quantidades da fase Fe₃W₃C, que fragiliza a mesma (ZHANG et al., 2017d).

O nióbio, por sua vez, é um dos metais mais biocompatíveis de que se tem notícia e não foram encontrados relatos de risco do nitreto, carboneto e óxido de nióbio para a saúde ou para o meio ambiente (ECHA, 2023). Do ponto de vista de estratégia

de mercado, o nióbio também possui vantagens se comparados ao tungstênio: o nióbio é um material de custo muito inferior e as reservas minerais conhecidas e operantes do mesmo são cerca de dez vezes maiores que as de tungstênio (WOYDT et al., 2018).

Tabela 2 – Tabela comparativa de propriedades de WC, NbC e δ -NbN.

	WC	NbC	δ-NbN
Densidade (g/cm³)	15,63	7,81	8,36g/cm ³
Módulo elástico (GPa)	700–730	380–480	497
Micro dureza em temperatura ambiente (GPa)	24–28	17–22	40
Condutividade térmica (W/m.K)	84	14	3,76

Fonte: Pierson (1996), Sandu et al. (2006), Woydt et al. (2018).

Na Tabela 2 se encontram sumarizadas algumas propriedades do WC, NbC e NbN. Apesar da dureza dos carbonetos e nitretos de nióbio serem inferiores à dureza do carboneto de tungstênio, nitretos e carbonetos de nióbio apresentam maior retenção de propriedades em temperaturas mais altas. Isso é especialmente relevante em aplicações nas quais ocorre aquecimento, mesmo que este não seja macroscópico, como contatos tribológicos de ferramentas, pois a microdureza do WC cai significativamente em torno de 500–700 °C (LEE, 1983). O carboneto de nióbio exibe essa transição em um intervalo de temperatura mais alto, em torno de 900-1000 °C (KOHLSTEDT, 1973). A dureza do nitreto diminui com a mudança de fase acima de 1300 °C (SANJINÉS et al., 2006).

A solubilidade do NbC e do NbN no ferro é muito inferior ao WC no ferro, níquel ou mesmo cobalto. Por consequência, existe menor risco de perda de material em desgaste devido a de dissolução da fase de reforço e, graças a isso, esses compósitos alternativos podem até prescindir o uso de revestimentos, diferentemente do metal duro a base de WC-Co/Ni em muitas aplicações.

Também no que tange a resistência em altas temperaturas, NbN e NbC também apresentam menos susceptibilidade a oxidação (HASEGAWA, 2014). Ademais, a densidade de NbN e NbC são metade da do carboneto de tungstênio, que reflete tanto no custo por grama de material em si, quanto na logística de transporte e

massa do componente final. Em aplicações dinâmicas, como engrenagens e ferramentas de corte, a massa do componente afeta na inercia do componente. Em aplicações de transporte, a redução de massa reflete também em redução no consumo de combustível.

De um ponto de vista socioeconômico, o desenvolvimento de um substituto para metal duro à base de nióbio é estratégico para o Brasil, já que o país detém 98% das jazidas de nióbio, 80% da produção mundial, e atende a normas ambientais internacionais rígidas. A ISO 14001 foi concedida para as instalações brasileiras já em 1997 e engloba as operações e metalurgia de todas as ligas e óxidos relevantes à base de nióbio. Ademais, a oferta e preços atuais são estáveis e não estão expostas a embargos ou incertezas políticas, o que se confirma por não estarem listadas na London Metal Exchange como materiais de volatilidade de preços notável (HKEX, 2023).

Setores industriais de alto valor agregado, como o do metal duro, são capazes de promover ampla substituição de importações e desenvolvimento econômico nacional em muitos setores. Ao invés de exportar minério em forma de *commodity*, é possível agregar valor através da produção de peças acabadas com tecnologia de ponta. Isto por sua vez, impacta na mudança no perfil da força de trabalho, gerando inclusão produtiva e contribui para o crescimento da demanda por um perfil mais especializado da força de trabalho brasileira.

Apesar das muitas vantagens eminentes, não foram encontrados registros de uso expressivo de nitreto de nióbio em compósitos de matriz metálica, muito embora suas propriedades sejam iguais ou superiores ao carboneto. Atualmente, o uso de nitreto de nióbio é predominantemente associado a suas propriedades elétricas. O carboneto de nióbio, por sua vez, é usado apenas como carboneto secundário em metais duros e *cermets*, ferros fundidos e aços-ferramenta. Nessas aplicações, é adicionado em quantidade diminuta e serve como refinador de grãos ou como fase dura propriamente dita.

Autores atribuem a tímida expressividade do uso de nióbio em materiais estruturais ao descobrimento tardio das jazidas do metal e dificuldades de processamento (DE ARAÚJO FILHO et al., 2010). Para endereçar a lacuna de uso desse material, o presente trabalho visa a análise e desenvolvimento da produção de um pó compósito de matriz ferrosa reforçado por partículas submicrométricas de carboneto e/ou nitreto de nióbio formadas *in situ* mediante tratamentos termoquímicos.

Os pós compósitos foram preparados pela nitretação, carbonetação e carbonitretação de pó de ferronióbio, o qual reage com nitrogênio e carbono para formar partículas de nitreto, carboneto e carbonitreto nucleadas na matriz de ferro. O nióbio tem alta afinidade por nitrogênio e carbono, e não requer amônia ou outras atmosferas perigosas, nem sais poluentes, como é o caso de muitos metais. Por esse motivo, gás nitrogênio e grafita podem ser usados no processo efetivamente. Assim, as partículas de reforço são nucleadas dentro da própria matriz ferrosa. Esta técnica, denominada formação *in situ* dos reforços, está associada a uma tentativa de melhorar a qualidade de interface entre a matriz e as partículas cerâmicas em compósitos reforçados de maneira descontínua. Entre os compósitos, os de reforço descontínuo, apesar de sua flexibilidade, maior viabilidade comercial e facilidade de fabricação, não costumam apresentar um aumento tão marcado de suas propriedades. Isso porque os métodos tradicionais, denominados *ex situ*, costumam acarretar heterogeneidade, aglomeração dos reforços, baixa molhabilidade e presença de defeitos nas interfaces matriz-reforço.

Reforços formados *in situ*, por sua vez, são sintetizados dentro da matriz, a partir de reações exotérmicas entre reagentes escolhidos com esse propósito. Já que a premissa de funcionamento dessa técnica depende da reação entre matérias primas buscando equilíbrio termodinâmico, a concepção desse tipo de processo pode ser abordada através de análises termodinâmicas do sistema. Por esse motivo, ferramentas de simulação termodinâmica, através do *software* Thermo-Calc® foram usados para validar a premissa do trabalho e desenhar o processo escolhido, visando redução de volume experimental e em uma melhor utilização de tempo e recursos.

A partir da validação do conceito, o trabalho focou em produzir e conformar pós compósitos de matriz ferrosa, reforçados por NbN, NbC e Nb(C,N). Primeiramente, foi analisado o efeito dos parâmetros de tempo e temperatura de tratamento termoquímico para produzir o pó compósito. Em seguida, foi feito um estudo de otimização da sinterabilidade e de parâmetros como dureza e resistência a flexão de amostras produzidas a partir da sinterização dos pós obtidos.

2.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver “*pós compósitos*” de matriz ferrosa reforçados por carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio produzidos *in situ*

mediante tratamentos termoquímicos apropriados e prospectar sua processabilidade por técnicas de metalurgia do pó. Para alcançar este objetivo, as seguintes etapas são necessárias:

a) selecionar matérias primas e tratamentos teoricamente compatíveis com a formação *in situ* de Fe + NbN, Fe +NbC e Fe +Nb(C,N)

b) validar as abordagens escolhidas por meio de testes preliminares, usando como critério a formação das fases desejadas e a microestrutura obtida nas partículas de pó compósito.

c) estudar o impacto da variação dos parâmetros de temperatura e tempo de tratamento termoquímico na formação *in situ* dos pós compósitos, bem como discutir os mecanismos de reação potencialmente envolvidos no processo.

c) avaliar o desempenho das amostras obtidas via prensagem uniaxial + sinterização e por SPS por meio das propriedades mecânicas (resistência a flexão e dureza) dos compósitos após sua sinterização

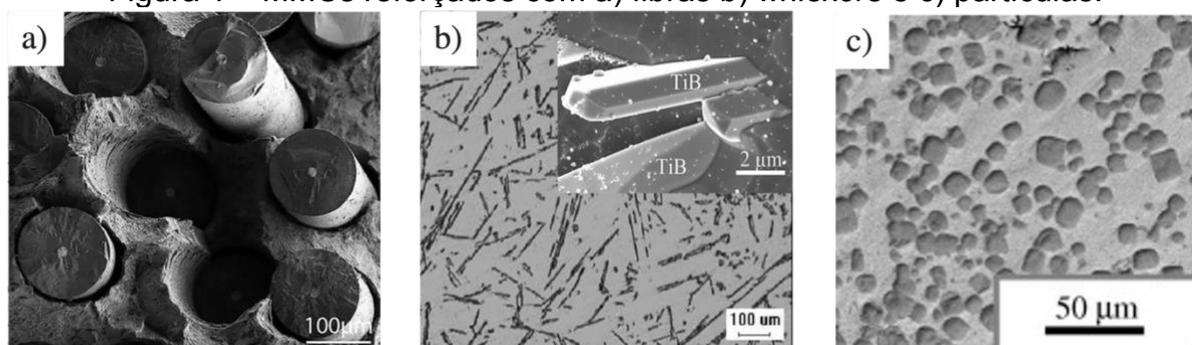
d) Relacionar a porosidade e as características microestruturais dos compósitos consolidados com a dureza e a resistência a flexão dos materiais de forma qualitativa e quantitativa (por meio de modelos analíticos).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA (MMCS)

Compósitos de matriz metálica —ou do inglês, *Metal Matrix Composites* (MMCs)— são materiais que consistem de uma matriz metálica contínua na qual se encontra uma segunda fase dispersa que pode estar na forma de partículas, fibras ou *whiskers*. Na Figura 1 encontram-se imagens que ilustram os diferentes tipos de MMC existentes.

Figura 1 – MMCs reforçados com a) fibras b) *whiskers* e c) partículas.



Fonte: Adaptado de Ma et al. (2016), Rahman et al. (2017), Zhong et al. (2014).

A combinação adequada das fases de um compósito possibilita compensar as limitações individuais de cada um e faz com que certos MMCs apresentem propriedades que costumam ser mutuamente excludentes em materiais puros, como alta dureza e alta ductilidade. Como as cerâmicas e os metais têm propriedades mecânicas, térmicas e elétricas muito diferentes, os materiais resultantes têm um grau de customização e adaptabilidade excepcional entre os materiais de engenharia. Em muitos casos, assim como neste trabalho em particular, a fase dispersa tem função estrutural, isto é, atua no sentido de aumentar a resistência mecânica e o desempenho tribológico da matriz metálica na qual está inserida.

2.2 MMCS REFORÇADOS POR PARTÍCULAS

Compósitos de matriz metálica reforçados com partículas são amplamente pesquisados e usados em muitas aplicações industriais por apresentarem propriedades isotrópicas, grande flexibilidade e maior simplicidade na etapa de

fabricação (TJONG, 2000). Ademais, seu desempenho mecânico e sua resistência ao desgaste torna-os competitivos com outros compósitos, até mesmo em altas temperaturas.

Por esses motivos, os compósitos reforçados de forma descontínua são os que apresentam maior volume comercial (MIRACLE, 2005). Em compósitos de matriz metálica, muitos tipos de partículas de reforço apresentam uma densidade inferior à da matriz, o que diminui a densidade do compósito em relação ao metal, fato que é especialmente relevante para aplicações automobilísticas e aeronáuticas, pois a margem para redução do peso de um componente compósito é não somente oriunda do aumento de resistência —que permite a fabricação de componentes estruturais mais finos— mas também da redução da densidade em si.

No projeto desse tipo de compósito, a matriz tende a ser escolhida de acordo com a combinação desejada de propriedades: alumínio e titânio para alta resistência específica, ferro para custo-benefício e alta resistência, níquel para ambientes corrosivos e altas temperaturas, e cobre para alta condutividade elétrica e térmica.

Existem variados tipos de reforço de MMCs com finalidade estrutural ou tribológica, como compostos intermetálicos — Ni_xAl_y (DA COSTA et al., 1999), Al_xTi (REZAEI; MADAAH HOSSEINI, 2020), Al_xNi_y (FOGAGNOLO et al., 2009a), Cu_xZr_y (STAŠIĆ et al., 2015), etc —e até grafeno (JIANG et al., 2018a). Cerâmicas como carbonetos, nitretos, óxidos e boretos de metais de transição, em particular, são as mais frequentemente escolhidos na indústria por sua alta dureza, estabilidade química e resistência ao desgaste.

Segundo a definição de alguns autores, compósitos reforçados por cerâmicas também podem ser chamados pelo nome de *cermets*, pois de acordo com definições mais genéricas, esse nome diz respeito a materiais baseados em cerâmicas unidas por um ligante metálico. Por outro lado, a maior parte da produção bibliográfica encontrada pela autora deste trabalho costuma afunilar essa nomenclatura para compósitos reforçados por Ti(C,N) (MARI, 2001; XU et al., 2020, 2021, 2022; ZHANG et al., 2019). Ademais, a literatura parece tratar majoritariamente de *cermets* como se fossem exclusivamente compósitos com teores de reforço acima de 80%. Visando evitar confusões, o termo "*cermet*" foi deliberadamente evitado na designação do material desenvolvido neste trabalho, muito embora, de acordo com alguns critérios, os compósitos aqui discutidos poderiam ser considerados como tal. De qualquer forma, referências que tratam de *cermets* foram frequentemente consultadas para

analisar propriedades mecânicas e aplicações de MMCs com altos teores de fase de reforço.

Compósitos de matriz metálica reforçados por partículas podem ser fabricados através de diversos processos, tais como metalurgia do pó (GUPTA et al., 2013), infiltração de pré-forma (BAHRINI et al., 2009), fundição (ZHANG et al., 2017b), combustão volumétrica (YILMAZ; EVIN; GÜLER, 2011) e até bombardeamento de partículas duras sobre a matriz por meio de explosivos (USHERENKO; NOZDRIN; GUBENKO, 1991). No entanto, antes de discutir o processamento desse tipo de material, vale fazer um levantamento do efeito que suas características microestruturais têm sobre suas propriedades mecânicas e tribológicas, e assim correlacionar esses elementos com aspectos críticos de sua fabricação.

2.2.1 Propriedades mecânicas de MMCs reforçados por partículas

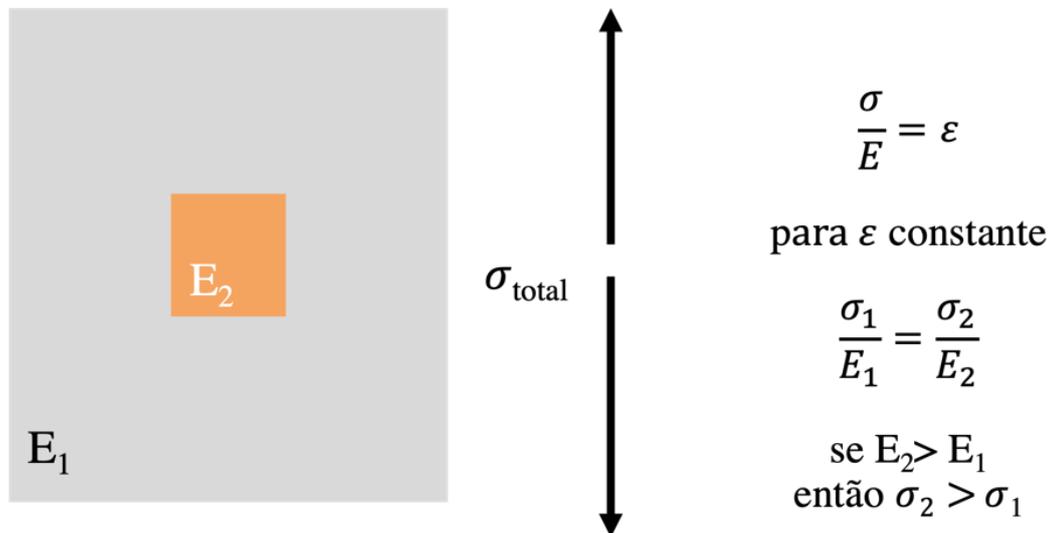
2.2.1.1 Tensão de escoamento

A tensão de escoamento dos MMCs está, assim como no caso dos metais e ligas, associada à movimentação das discordâncias na matriz metálica. Qualquer redução na mobilidade das discordâncias reflete, portanto, em um aumento de sua resistência mecânica. Uma distribuição de partículas discretas, espalhadas pelo volume da matriz metálica, aumenta a tensão de escoamento do material por quatro mecanismos principais: a) transferência de carga b) mecanismo de Orowan c) tensões térmicas (mecanismo de Taylor) d) mecanismo de Zener:

a) Transferência de carga

O endurecimento por transferência de carga ocorre, pois, para que a continuidade do material seja mantida na interface da matriz com o reforço, é necessário que as partículas duras deformem na mesma medida que a matriz. Para que a mesma deformação ocorra nas duas fases, o material de maior módulo deve ser submetido a uma tensão mais elevada. Proporcionalmente, mais tensão é suportada pelo material mais rígido, o que resulta em maior resistência ao escoamento do material, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração do mecanismo de transferência de carga, no qual a partícula (em laranja) é mais rígida que a matriz cinza, e, portanto, suporta maior carga para preservar a interface. σ corresponde à tensão, ε à deformação e E ao módulo de elasticidade.

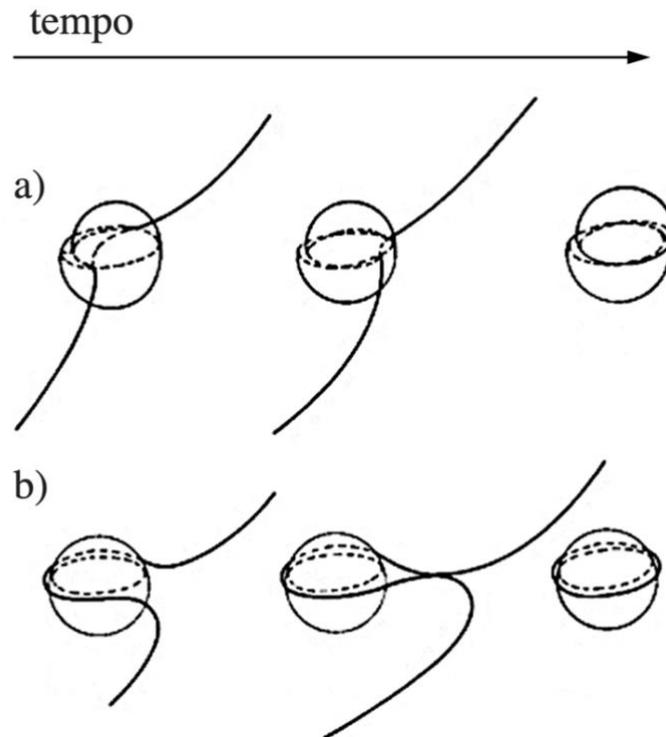


Fonte: elaborado pela autora.

b) Mecanismo de Orowan

O endurecimento por esse mecanismo diz respeito à redução da mobilidade das discordâncias induzida por sua dificuldade em passar através de uma partícula dura contida na microestrutura. As partículas funcionam como obstáculos para a movimentação das discordâncias, as quais precisam atingir uma tensão maior para conseguir contorná-las ou parti-las conforme ilustrado na Figura 3. Quando a discordância não consegue partir as partículas de reforços —o que normalmente ocorre apenas em alguns precipitados de ligas endurecidas por envelhecimento (MIRZA; CHEN, 2015)— e apenas contorná-las, essas partículas atuam como fontes de Frank-Read, que é quando a passagem de uma discordância deixa para trás novas discordâncias em forma de anel ao redor dos precipitados, as quais também atuam no campo de tensões da matriz e aumentam a dificuldade de passagem de novas discordâncias (MIRZA; CHEN, 2015), conforme esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Ilustração da interação de uma discordância com uma partícula em um material compósito sob tensão pelo mecanismo de Orowan: a) quando a partícula é cisalhada b) quando a discordância é obrigada a contornar a partícula e esta atua como uma fonte de Frank-Reed.

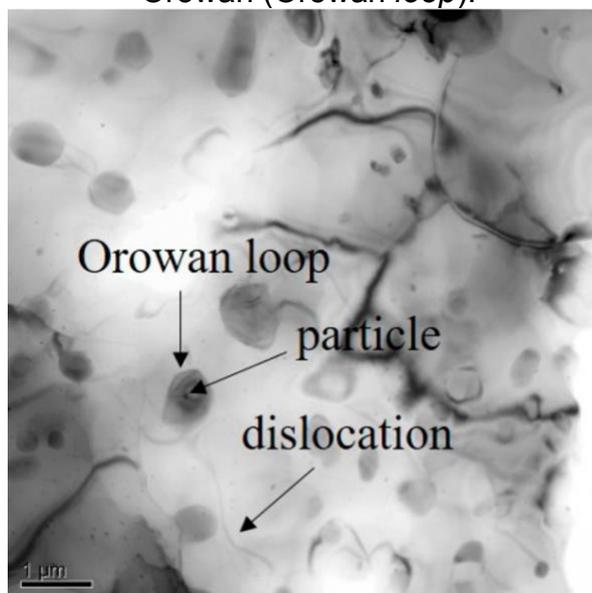


Fonte: Adaptado de Lexicon Foundry (2023).

Nesse mecanismo, o endurecimento proporcionado depende do livre caminho médio λ_m entre as partículas de reforço e, para um volume fixo, este diminui à medida que o número total de partículas aumenta, isto é, à medida que estas se tornam mais finas.

Na imagem de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) do trabalho de He et al. (2019), é possível observar uma discordância em uma liga de magnésio endurecida por envelhecimento. Apesar desse material não ser considerado um compósito, esse mecanismo também ocorre nos precipitados presentes em sua microestrutura. Na imagem de microscopia da Figura 4, é possível observar a interação que uma discordância teve com o precipitado (sinalizado na Figura 4 pelos autores como "*particle*"), que atua como uma fonte de Frank-Reed (sinalizada como "*Orowan Loop*" na figura), gerando discordâncias em anel ao redor da partícula.

Figura 4 – Imagem de HRTEM evidenciando uma discordância (*dislocation*) e um precipitado (*particle*), o qual dificultou sua movimentação por meio do mecanismo de Orowan (Orowan loop).



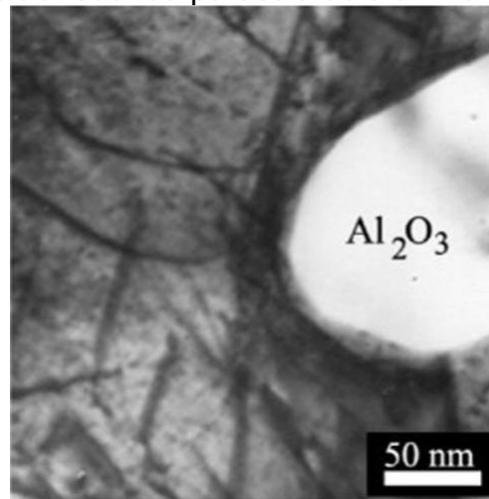
Fonte: He et al. (2019).

c) Tensões térmicas (mecanismo de Taylor)

Esse mecanismo também ocorre como consequência da ligação na interface entre matriz e reforço. Nesse caso, ocorre pela diferença entre o coeficiente de dilatação térmica das partículas refratárias e da matriz. À medida que um compósito é resfriado após seu processamento, as partículas de reforço cerâmicas retraem menos que a matriz e, para manter a integridade da interface, a matriz deforma plasticamente e aumenta a densidade de discordâncias ao redor da partícula. A magnitude da deformação causada pela temperatura depende essencialmente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos dois materiais. Esse acúmulo de discordâncias, por sua vez, aumenta a tensão de escoamento do compósito.

Esse fenômeno pôde ser visualizado durante a análise de um compósito de ferroalumínio (Fe_3Al) reforçado por partículas de Al_2O_3 , em grandes aumentos, por meio de microscopia de transmissão de alta resolução no trabalho de Li et al. (2009b). Os autores observaram discordâncias radiais ao redor das partículas de alumina intragranulares conforme evidenciado na Figura 5.

Figura 5 – Ilustração do processo de endurecimento por tensões térmicas residuais. As linhas escuras ao redor da partícula de alumina são discordâncias.

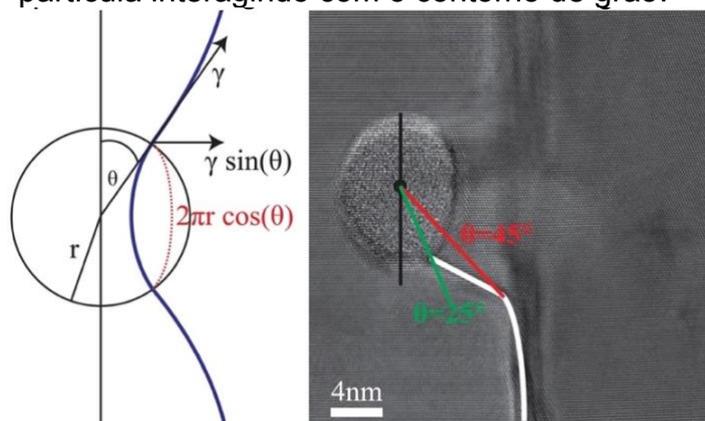


Fonte: Li et al. (2009b).

d) Mecanismo de Zener

Nesse caso, as partículas de reforço atuam no sentido de atrapalhar a movimentação dos contornos de grão —a qual ocorre na temperatura de processamento, ou até em temperaturas altas de serviço, visando a diminuição da energia livre— e dificulta o crescimento dos cristais da matriz durante o processamento. A Figura 6 mostra uma imagem de HRTEM de um contorno de grão tendo sua movimentação bloqueada pela presença de uma partícula dura de segunda fase.

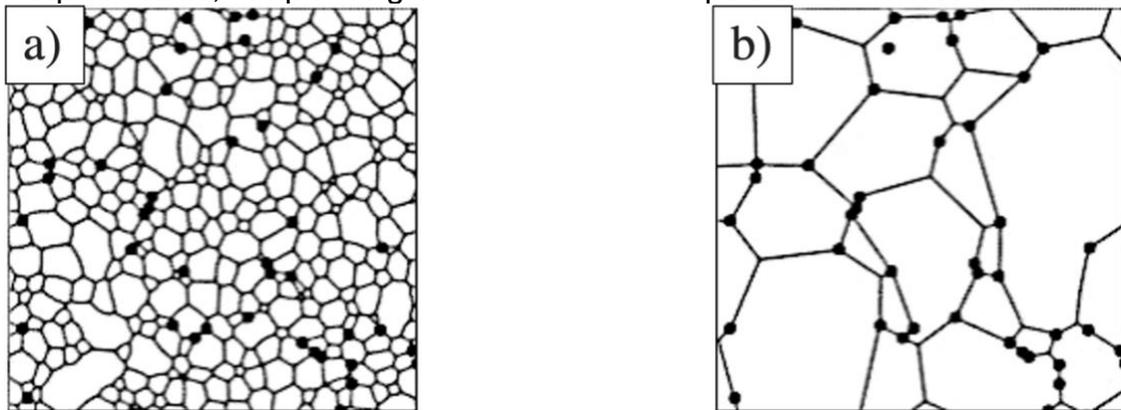
Figura 6 – Interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase em uma liga de Cu-Ta a) esquema simbolizando a interação b) imagem de HRTEM da partícula interagindo com o contorno de grão.



Fonte: Meiners et al. (2020).

A contribuição para ao aumento da tensão de escoamento se dá de forma indireta, pois possibilita manter uma estrutura mais refinada dos grãos da matriz, que por sua vez impacta na resistência pelo mecanismo de Hall-Petch. Segundo a equação de Hall-Petch, o aumento no limite de escoamento é inversamente proporcional ao tamanho de grão (Tabela 3). Na Figura 7 há a representação gráfica de uma simulação de campo de fases feita por Moelans et al. (2006). Embora esta microestrutura seja uma simulação, ela ilustra de forma bastante didática como os grãos que estão decorados com partículas em seus contornos tem sua movimentação bloqueada e seu crescimento, como consequência, também é dificultado. Na Figura 7a) está representada a microestrutura do compósito em um estágio inicial, evidenciando partículas de segunda fase localizadas em alguns contornos de grão. Na Figura 7b) consta a microestrutura do mesmo após o aquecimento.

Figura 7 – Simulação por campo de fases de a) microestrutura de um material que possui partículas de segunda fase antes do aquecimento e b) microestrutura após aquecimento, na qual os grãos decorados com partículas não coalesceram.



Fonte: Moelans et al. (2006).

Segundo o modelo de Zener, existe um diâmetro limite para o crescimento dos grãos da matriz em função do raio r das partículas de reforço e de sua fração volumétrica f (RIOS; FONSECA, 2010).

Tabela 3 – Sumário dos mecanismos de aumento de resistência dos compósitos particulados. As constantes e símbolos usados estão listados na lista de símbolos desse trabalho.

Modelo	Mecanismo	Equação
Hall-Petch	Interação de discordâncias nos contornos de grão	$f_{\sigma_{HP}} = KG_m \sqrt{\frac{3bV_p}{4d_p}}$
Orowan	Formação de anéis em torno do reforço	$f_{\sigma_{Orowan}} = \frac{0.13G_m b}{d_p \left[\left(\frac{1}{V_p} \right)^{1/3} - 1 \right]} \ln \frac{r}{b}$
Taylor	Geração de discordâncias devido à diferença entre os coeficientes de dilatação da matriz e do reforço	$f_{Taylor} = \frac{\left(kG_m b \left[\frac{12V_f \Delta\alpha\Delta T}{b(1-V_p)d_p} \right]^{1/2} \right)}{Y_m}$
Transferência de carga	Transferência de carga da matriz para os reforços	$f_l = \frac{1}{2} Y_m V_f$

Fonte: Adaptado de Mirza et al. (2015).

A Tabela 3 sumariza as equações usadas para calcular a contribuição individual de cada um dos mecanismos. Um ponto em comum para todos os mecanismos é que partículas finas apresentam uma contribuição mais eficaz para o aumento da tensão de escoamento do material. Ademais, a resistência do reforço em si não é tão significativa do ponto de vista de aumento da tensão de escoamento. Conforme se pode observar pelas equações que descrevem os mecanismos de aumento de resistência, se assume somente que a tensão de escoamento da cerâmica é alta o suficiente para evitar a passagem de discordâncias. Do ponto de vista de aumento da resistência global do compósito, a diferença no coeficiente de dilatação térmica entre a fase de reforço e a matriz é mais importante, no sentido de gerar discordâncias devido às tensões térmicas induzidas pela retração no resfriamento do material após o processamento.

Através do modelo criado por Mirza et al. (2015) é possível fazer estimativas da tensão de escoamento de um compósito particulado pela combinação entre os mecanismos. Além disso, esse modelo leva em conta também o efeito negativo da porosidade proveniente do processo de fabricação. A tensão de escoamento do compósito pode ser estimada através da equação (1).

$$\sigma_{YC} = \sigma_{Ym}(1 + f_l)(1 + f_{Taylor})(1 + f_{Orowan})(1 + f_{HP})(e^{-nP}) \quad (1)$$

É importante destacar que existem limitações para este modelo, devido a generalizações teóricas. Primeiramente, a validação desse modelo não foi feita em nenhum material com teores de reforço superiores a 5% em volume. Também não se leva em conta o formato das partículas, as quais são estimadas como sendo esféricas. Essa suposição, portanto, desconsidera a possibilidade de haver uma distribuição heterogênea de tensões na superfície do reforço, oriunda de sua morfologia. Além disso, considera-se que a interface seja suficientemente forte a ponto de não ceder durante o surgimento das tensões descritas acima. Isso evidencia a importância de uma interface limpa e isenta de defeitos e chama atenção para a escolha do método de processamento, que pode ser determinante para que as interfaces matriz-reforço do compósito se aproximem mais do comportamento ideal.

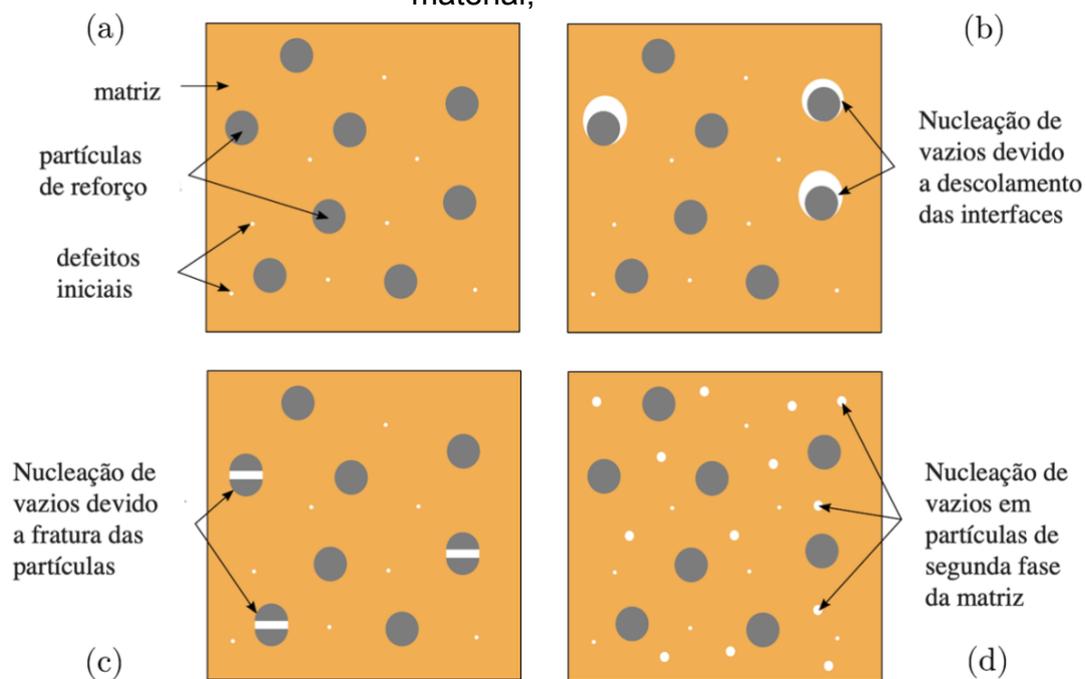
2.2.1.2 *Tensão de ruptura*

Após a deformação elástica do compósito, pode haver deformação plástica do material e, com o aumento do carregamento, sua eventual falha. Compósitos frágeis em geral mostram pouca capacidade de se deformar plasticamente e, portanto, costumam fraturar no limite elástico ou muito próximo dele (HEARN, 1977). Por outro lado, quando ocorre deformação plástica, o material compósito falha por três mecanismos principais: (i) descolamento da interface entre os reforços e a matriz, (ii) fratura dos reforços e (iii) nucleação de trincas dentro da matriz, normalmente localizadas em inclusões, poros, partículas de segunda fase, etc. Na Figura 8 estão ilustrados esses mecanismos de formação de vazios e a Figura 9 contém um exemplo real de um material compósito Al-SiC.

Do ponto de vista de criação de modelos, existem interações complexas entre comportamentos elásticos e plásticos, de surgimento de vazios e propagação de trincas que se sobrepõem e fazem com que não seja trivial calcular de forma analítica o comportamento do compósito até sua fratura em função de parâmetros microestruturais. Existem trabalhos na literatura que fazem uso de modelos capazes de computar vários desses parâmetros e inclusive descrever o surgimento e crescimento de vazios durante a deformação, devido ao trincamento do reforço,

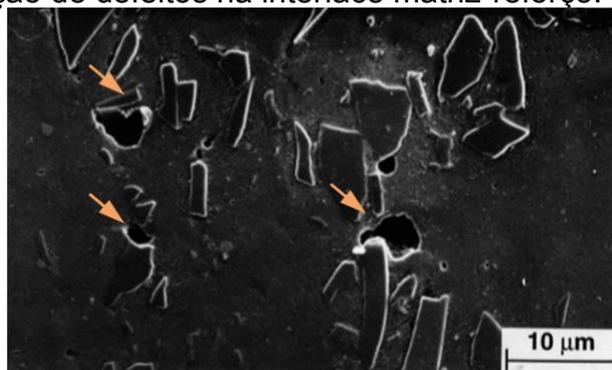
descolamento de interface e nucleação em defeitos na matriz (DORHMI et al., 2020). Esses modelos criam soluções numéricas através de elementos finitos e são capazes de descrever com precisão a perda de rigidez do compósito após o escoamento (DORHMI et al., 2020) . Entretanto, nem a descrição, nem o desenvolvimento de um modelo assim pertencem ao escopo de estudo deste trabalho.

Figura 8 – a) microestrutura de um compósito antes da deformação b), c) e d) representação dos mecanismos que ocorrem durante a deformação plástica do material,



Fonte: adaptado de Dorhmi et al. (2020)

Figura 9 – Imagem de MEV da microestrutura de um compósito de alumínio reforçado por partículas de carboneto de silício (SiC), o qual, após deformação, apresenta cavidades formadas ao redor das partículas de reforço (indicadas pelas setas), devido a nucleação de defeitos na interface matriz-reforço.



Fonte: Adaptado de Lewandowski (2000).

No entanto, de um ponto de vista qualitativo, algumas tendências já são conhecidas, sobretudo se fixados todos os parâmetros e analisada uma variável de cada vez. É sabido de maneira geral que o aumento do percentual de reforço diminui a ductilidade e que uma matriz mais dúctil também auxilia no aumento da plasticidade do compósito. No âmbito de preservar a ductilidade de um compósito reforçado por partículas, o refino de grão pode ser um grande aliado. Isso porque o mecanismo de Hall-Petch é o único capaz de aumentar concomitantemente a tensão de escoamento e a ductilidade. Inclusive, o fenômeno de superplasticidade não é incomum em compósitos de matriz metálica. O comportamento superplástico é caracterizado por uma deformação além dos 100% quando a matriz é aquecida a cerca de metade de sua temperatura de fusão em Celsius. Para apresentar tal deformabilidade, o material deve ter alta ductilidade e grãos com tamanho abaixo de 10 μ m. Para estabilizar esse tipo de estrutura nessas temperaturas, impedindo a movimentação e crescimento dos grãos, são usadas partículas finas e termodinamicamente estáveis. Em compósitos a base de titânio foram relatadas deformações de 429% de compostos de 1 vol% boreto e carboneto de titânio em matriz de Ti1100 (SHEN; ZOU; JIANG, 2008). Segundo a equação da Tabela 3 o mecanismo de Zener é mais pronunciado para reforços finos, isto é, o tamanho do grão reduz com o diâmetro da partícula. Além disso, partículas finas têm maior probabilidade de ter coerência com a matriz e, portanto, podem apresentar ainda mais eficácia no ancoramento dos contornos do grão.

Em termos de tamanho do reforço, a quebra das partículas durante a deformação ocorre em tensões mais baixas quando as partículas são grosseiras. Isso porque estas seguem uma mecânica de fratura de materiais frágeis e partículas maiores têm maior probabilidade de conterem defeitos grandes em suas microestruturas.

Outra característica importante a ser considerada é o livre caminho médio entre as partículas. O livre caminho médio λ_m representa a distância linear média entre as partículas da fase de reforço. Para um volume fixo (e homogêneo) de reforço, este livre caminho médio diminui junto com o tamanho das partículas. De forma geral, a literatura encontrada diz que a redução de λ_m faz com que o campo de tensão e deformação associado a uma partícula se estenda através da matriz ao longo da linha de carregamento até a próxima partícula (LEWANDOWSKI, 2000) (TJONG, 2000). Quando as partículas estão muito próximas —como é o caso de compósitos com

altíssimos teores de fase de reforço— isso pode resultar em comportamento frágil, como será discutido mais adiante.

Aglomerados de partículas também são prejudiciais, devido ao maior estado de triaxialidade de tensões da matriz localizada entre elas. Isso, por sua vez, agrava a deformação da matriz localmente e causa formação prematura de defeitos na interface com os reforços ou na matriz propriamente dita. Em outras palavras: é como se, durante a falha, uma região do componente se comportasse como um compósito com uma quantidade muito maior de partículas. Isso, por sua vez, induz a nucleação e propagação de trincas em tensões abaixo do esperado, as quais —dependendo do tamanho do aglomerado e da distância entre as partículas nesse local— podem ser grandes o suficiente para se propagar de forma catastrófica ao longo do componente. A contiguidade, aqui identificada como C e calculada pela da equação (2), é um bom parâmetro para identificar aglomeração de partículas, já que é um indicativo da frequência com que reforços se encontram "encostados" uns nos outros. A contiguidade pode ser determinada pela contagem do número de interseções $N_{partícula/partícula}$, e $N_{partícula/matriz}$, que são o número de interfaces partícula-partícula e matriz-partícula contadas ao traçar uma linha sobre uma imagem da microestrutura do material.

$$C = \frac{2N_{partícula/partícula}}{2N_{partícula/partícula} + N_{partícula/matriz}} \quad (2)$$

2.2.1.3 Tenacidade à fratura

A maioria dos autores encontrados na literatura propõem modelos de falha baseados na formação de trincas oriundas do crescimento dos vazios nucleados durante o processo de deformação. Após crescer até um tamanho crítico, a trinca se propaga de maneira catastrófica, causando fratura do material. O modelo de Hahn-Rosenfeld (1975) estabelece um tamanho crítico de trinca e o relaciona com o livre caminho médio λ_m entre os reforços por meio da equação (3), onde σ_{YS} é a tensão de escoamento e E o módulo elástico.

$$K_{IC} = \sqrt{2E\sigma_{YS}\lambda_m} \quad (3)$$

No entanto, ao comparar os dados fornecidos pelo modelo com compósitos reais, Rabiei et al. (1996) detectaram que em compósitos nos quais as partículas são maiores que $10\mu\text{m}$ esse valor é subestimado, enquanto para reforços na ordem de grandeza de $1\mu\text{m}$, a tenacidade a fratura real é menor que a prevista pelo modelo. A conclusão geral é que partículas de reforço grosseiras, distantes e em menor fração volumétrica são menos prejudiciais à tenacidade à fratura dos compósitos. O valor do K_{IC} também diminui significativamente com o aumento da contiguidade das partículas de reforço (LEWANDOWSKI, 2000).

Por outro lado, Peng et al. (2020) desenvolveram um metal duro nanoestruturado a base de WC-Co, com uma distribuição de tamanho de partícula de WC média de 60 nm, a qual diminui drasticamente o livre caminho médio, mas apresenta concomitantemente alta dureza e alta tenacidade: 2356 kgf/mm^2 e $12,5\text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Os autores atribuem estes resultados à ausência quase total de porosidade e, sobretudo, ao caráter semi-coerente das interfaces. O elevado grau de continuidade a nível atômico entre os reticulados da matriz e do reforço —i.e. coerência— aumentou muito a resistência contra fratura intergranular, que, segundo os autores, é um mecanismo crítico para o aumento da tenacidade à fratura desse tipo de compósito.

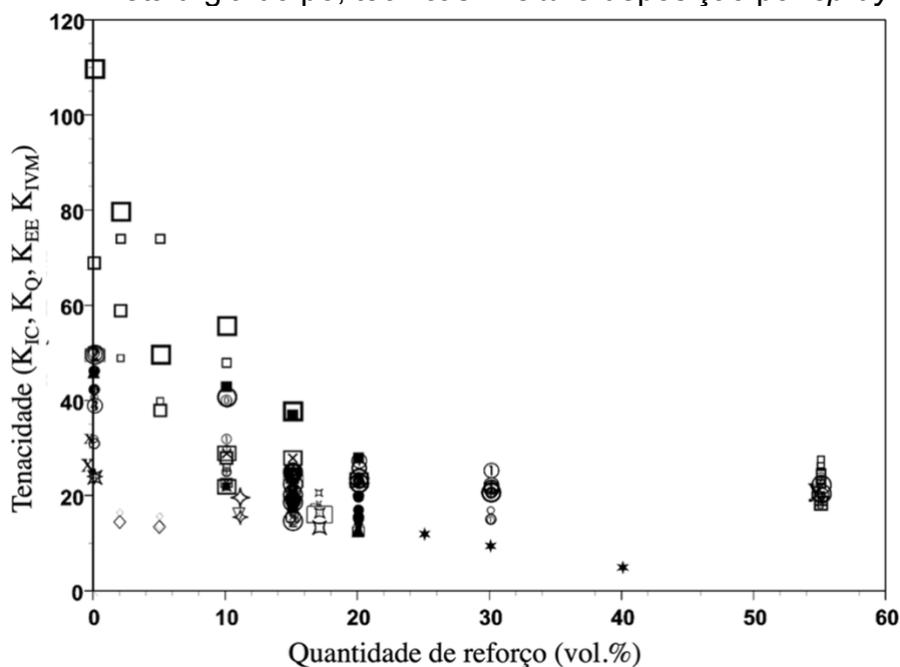
No livro *Comprehensive Composites*, o autor do capítulo 3.07 (LEWANDOWSKI, 2000, p. 2031) resumiu sistematicamente a tenacidade a fratura de compósitos em função de sua fração volumétrica, conforme representado de forma gráfica na Figura 10. Nos trabalhos compilados, foi possível observar que a perda mais marcada de tenacidade ocorre até 10 vol.% de fase de reforço. É importante destacar que, independentemente dos parâmetros microestruturais, é seguro afirmar que a partir de um determinado teor de reforço, a fratura da maioria dos compósitos reforçados por cerâmicas muda de caráter dúctil para frágil.

2.2.1.4 *Fadiga*

Para além do comportamento mecânico sob carregamento estático, muitas das aplicações potenciais para compósitos requerem resistência à fadiga. Em relação a matriz isenta de reforços, o comportamento de fadiga de baixo ciclo dos compósitos é inferior, devido a sua perda de ductilidade em relação à matriz pura. Em fadiga de alto ciclo, no entanto, o aumento do módulo de elasticidade do material possibilita um

aumento de desempenho, já que as deformações no compósito são menores do que no material não reforçado no mesmo nível de tensão (TJONG, 2000).

Figura 10 – Tenacidade à fratura para diversos compósitos fabricados por fundição, metalurgia do pó, técnicas *in situ* e deposição por *spray*.



◇ 2014/AL2O3/5µm ^a	⊠ Al-Si-Mg-T4Si ^f	③ 6061-8mg-UA2/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 6061-OA/15A2O3 ⁱ	⊖ 7075Al-T6-PA ^k
◇ 2014/AI2O3/15µm ^a	⊠ Al-Si-Mg-T6Si ^f	③ 6061-8mg-PA/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T4SiC4µm ^j	⊖ 7075Al-T71-OA ^k
◇ 2024/AI2O3/5µm ^a	◇ 7050-UA/11SiC7µm ^g	③ 6061-8mg-OA/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T4SiC10µm ^j	⑥ 224-T6/55A2O3/12.8µm ^l
◇ 2024/AI2O3/50µm ^a	◇ 7050-PA/11SiC7µm ^g	③ 6061-8mg-OA100/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T4SiC15µm ^j	⑦ 2025-T6/55A2O3/12.8µm ^l
□ Al-Cu-Mg-T42%NTB2/1.1µm ^b	▽ 7050-OA/11SiC7µm ^g	③ 6061-T6mg-UA/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T6SiC4µm ^j	⑦ 2024-T6/55A2O3/12.8µm ^l
□ Al-Cu-Mg-T62%NTB2/1.1µm ^b	▽ 7050-UA/11SiC7µm ^g	④ 6061-T6mg-UA2/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T6SiC10µm ^j	⑦ 2024-T6/55A2O3-15H/12.8µm ^l
□ Al-Cu-Mg-T42%NTB2/0.3µm ^b	⊠ 7050-PA/11SiC7µm ^g	④ 6061-T6mg-PA/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 2080-T6SiC15µm ^j	⊖ 2024-T6/55A2O3-1.55H/12.8µm ^l
□ Al-Cu-Mg-T62%NTB2/0.3µm ^b	⊠ 7050-OA/11SiC7µm ^g	④ 6061-T6mg-OA/15A2O3/10µm ^f	ⓐ 7093A-UA/LTY/15SiC10µm ^k	⊖ 2024-T6/55A2O3-25H/12.8µm ^l
■ Al-10Si-T4Si9µm ^c	⊠ 7050-UA/17SiC60µm ^g	⑤ 6061-T6mg-OA100/15A2O3/10µm ^f	⑤ 7093A-ST/LTY/15SiC10µm ^k	⊖ 2014-T6/55A2O3/12.8µm ^l
■ Al-10Si-T4Si9µm ^c	⊠ 7050-PA/17SiC60µm ^g	⑤ MB78-20SiC11µm ^h	⑤ 7093Al-PALTY/15SiC10µm ^k	□ 2014-T6/55A2O3/12.8µm ^l
★ 1100SiC ^d	⊠ 7050-OA/17SiC60µm ^g	▲ MB78-20SiC11µm ^h	⑤ 7093Al-OA/LTY/15SiC10µm ^k	□ 2014-T7/55A2O3/12.8µm ^l
① 2080SiC/90µm ^e	⊠ MB78-UA/SiC7µm ^h	▲ 2014-UA/15A2O3 ⁱ	ⓐ 7093Al-OA2/LTY/15SiC10µm ^k	□ 2014-T6/55A2O3/29.2µm ^l
① 2080SiC/11µm ^e	② MB78-OA/SiC7µm ^h	○ 2014-OA/15A2O3 ⁱ	⑤ 7093Al-OA/LTY/15SiC10µm ^k	□ 2014-T6/55A2O3/29.2µm ^l
① 2080SiC/1µm ^e	② MB78-UA/SiC11µm ^h	○ 2014-OA/15A2O3 ⁱ	⑤ 7093Al-ST 3% daf (LTY/15SiC/10µm ^k	□ 2014-T7/55A2O3/29.2µm ^l
● 2099SiC/6µm ^f	② MB78-OA/SiC11µm ^h	● 6061-UA/15A2O3 ⁱ	⑥ 7093A-UA/TLTY/15SiC10µm ^k	□ 2014-T6/55A2O3/6µm ^l
● 7475SiC/12µm ^f	⊖ 6061-8mg-UA/15A2O3/10µm ^f	① 6061-PA/15A2O3 ⁱ		

Fonte: Adaptado de Lewandowski (2000, p. 2032).

No trabalho de Xia et al. (1997), foram analisadas ligas de alumínio 6061 reforçada com partículas de alumina em carregamento cíclico uniaxial. Os resultados experimentais confirmam que o reforço particulado, por aumentar significativamente a rigidez do material, melhora a vida em fadiga de alto ciclo. Conforme esperado, o comportamento do compósito em fadiga de baixo ciclo —isto é, que ultrapassa o limite elástico do material— é inferior à liga não reforçada em decorrência da perda de ductilidade. Também foi pontuado que a presença de aglomerados prejudica a performance em fadiga dos compactos e leva a falha prematura do material.

2.2.1.5 *Fluência*

Embora a redução do tamanho de grão seja prejudicial para o comportamento mecânico de metais em alta temperatura, a presença de partículas ajuda a inibir a movimentação de discordâncias e existe consenso entre diversos autores a respeito de um aumento no expoente de tensão e energia de ativação aparente de fluência (TJONG, 2000). Segundo Lloyd (1994), uma fração volumétrica alta de partículas finas de reforço pode resultar em melhora na resistência à fluência de compósitos de matriz metálica. Mesmo que, com devidas adaptações, o compósito aqui desenvolvido possa apresentar aplicabilidade em altas temperaturas, discussões mais aprofundadas acerca do comportamento em fluência de tais compósitos ainda não parecem relevantes e não fazem parte do escopo deste trabalho.

2.2.1.6 *Comportamento tribológico*

Como para qualquer material, não há muitas diretrizes e tendências hegemônicas para o design microestrutural de compósitos cuja finalidade é resistir ao desgaste. Isso porque o desgaste do material é um fenômeno que não depende somente das características do componente, mas que está fortemente sujeito ao sistema onde está inserido.

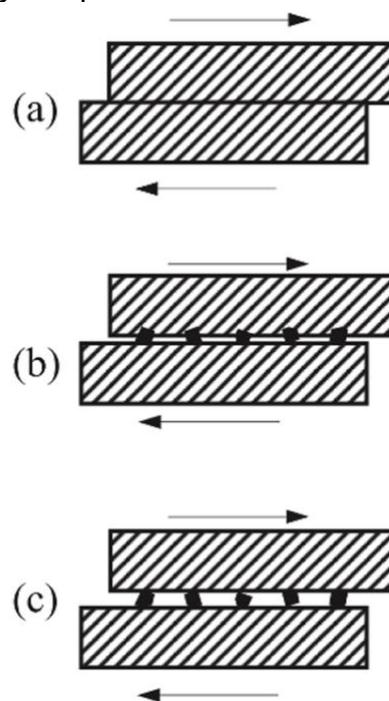
Em termos de dureza, a equação (4), conhecida como relação de Archard (ARCHARD, 1953) estipula que o volume de desgaste é inversamente proporcional à dureza do material e, portanto, um aumento de dureza costuma ser associado a um aumento da resistência ao desgaste do compósito. No caso do desgaste, portanto, a magnitude da resistência do material de reforço interfere de forma muito significativa.

Ainda assim, é importante salientar que durante o desgaste do material, interações em escala microscópica podem atuar localmente na dureza do mesmo.

$$Q = \frac{KWL}{H} \quad (4)$$

Onde Q é o volume total de *debris* produzido, K é uma constante adimensional, W é a carga normal total, L é a distância de deslizamento e H é a dureza da superfície de contato mais mole. A constante adimensional K, por sua vez, está sujeita ao modo de desgaste. Abaixo se discute brevemente os principais tipos de desgaste dos MMCs e os pontos mais importantes encontrados na revisão de literatura.

Figura 11 – Desenho esquemático dos principais tipos de desgaste encontrados em MMCs: a) desgaste por deslizamento, b) desgaste por abrasão de dois corpos e c) desgaste por abrasão de três corpos.



Fonte: Hutchings et al. (2000).

Serão discutidas três modalidades de desgaste, as quais também estão ilustradas na Figura 11, que são: desgaste por deslizamento, desgaste por abrasão de dois corpos e desgaste por abrasão de três corpos.

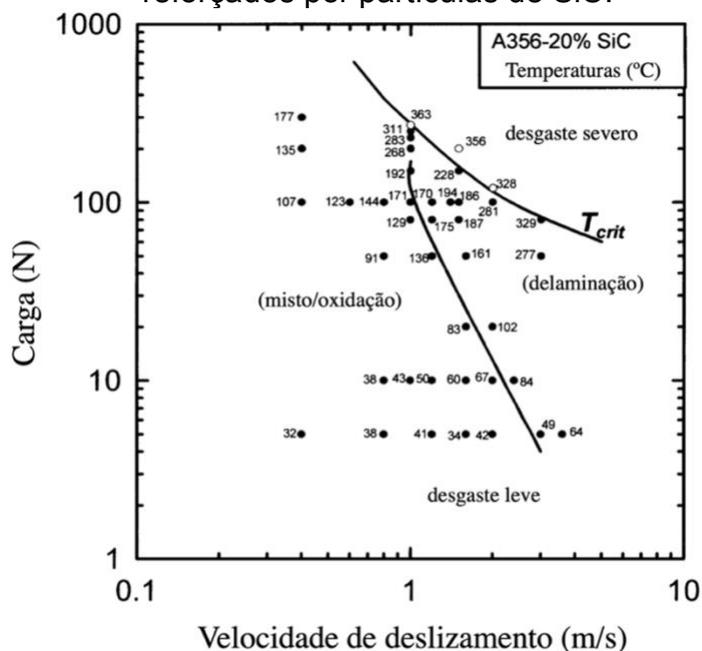
O desgaste por deslizamento é caracterizado pela interação entre asperidades de duas superfícies, nesse caso o material composto e um contra-corpo. Se as cargas de contato e as velocidades de deslizamento são baixas, há pouco aquecimento por

atrito e as partículas cerâmicas de reforço tendem a suportar as tensões de contato sem que haja deformação plástica da matriz. Isso resulta em aumento significativo da resistência ao desgaste em relação a um componente metálico isento de reforços. Entretanto, foi constatado que partículas de reforço, as quais são finas a ponto de ter magnitude semelhante a rugosidade do contra-corpo, perdem parcialmente a capacidade de resistir ao desgaste e ocorre arrancamento das partículas e deformação plástica da matriz, mesmo em baixas cargas e velocidades. É por isso inclusive que materiais endurecidos por precipitação não apresentam aumento de desempenho tribológico análogo ao aumento de suas propriedades mecânicas após o envelhecimento, uma vez que os reforços são extremamente finos e não são eficazes na prevenção do desgaste (HUTCHINGS; WILSON; ALPAS, 2000).

Devido a maiores cargas e velocidades, também ocorre intenso aquecimento das superfícies, que pode resultar em amolecimento da matriz e consequente desgaste adesivo. Em relação a metais e ligas, o aquecimento em compósitos é intensificado porque a maioria das cerâmicas apresenta condutividade térmica inferior à matriz. Quando a temperatura aumenta durante o desgaste, é comum ocorrer oxidação da matriz e até mesmo degradação do reforço, dependendo da sua estabilidade termodinâmica nessas condições (HUTCHINGS; WILSON; ALPAS, 2000). Ademais, é comum que as partículas da superfície do compósito se fraturam, o que deteriora muito a resistência do material ao desgaste. Por esse motivo, materiais com dureza superior são mais adequados como fase de reforço nessas situações, conforme foi constatado no uso de SiC em detrimento de Al₂O₃ nos compósitos de matriz de alumínio em condições de desgaste severo (HUTCHINGS; WILSON; ALPAS, 2000). A título de ilustração, no gráfico da Figura 12 estão situados os modos de desgaste para diferentes condições de carga e velocidade, acompanhados da temperatura local medida em compósitos de matriz de alumínio reforçados por partículas de SiC.

É interessante mencionar também que a adesão na interface entre a matriz e o reforço também é fundamental para evitar que, por descolamento, as partículas se tornem parte do *debris*.

Figura 12 – Modos de desgaste para diferentes condições de carga e velocidade, sinalizando a temperatura local medida para compósitos de matriz de alumínio reforçados por partículas de SiC.



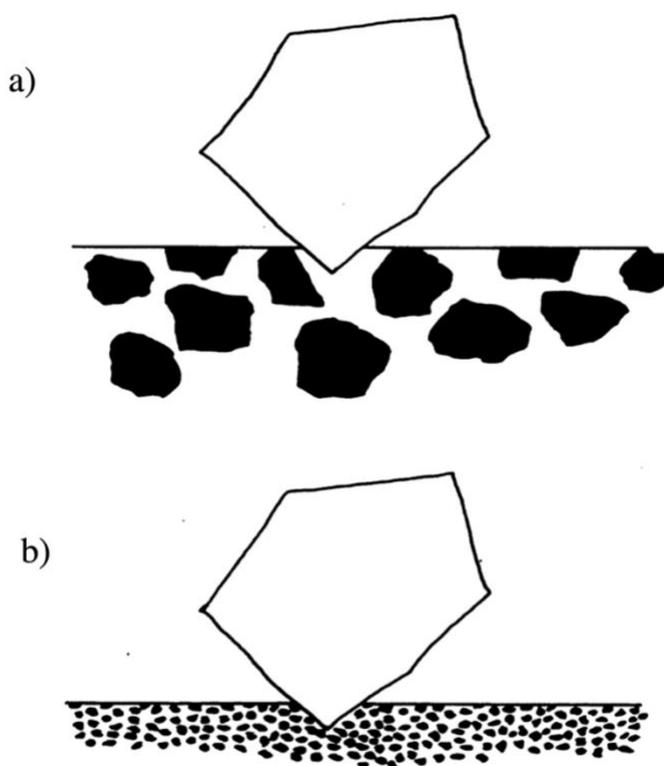
Fonte: Adaptado de Hutchings et al. (2000).

Acima de condições mais severas de carga e velocidade, o cisalhamento da matriz se torna inevitável e ocorre desgaste da matriz e arrancamento e fratura dos reforços, os quais eventualmente viram *debris* abrasivos, e muda a classe de desgaste —aumentando a ordem de grandeza de K. A abrasão ocorre quando partículas rígidas estão sendo friccionadas sobre a superfície do compósito. Quando estas estão aderidas em outro corpo, o fenômeno é denominado abrasão por dois corpos. O desgaste por abrasão de três corpos, que costuma ser mais severo, se dá quando as partículas estão deslizando soltas entre as duas superfícies. A abrasão induz tensões cisalhantes muito altas na superfície do material. Por esse motivo, materiais cuja matriz está encruada não desempenham melhor que matrizes isentas de deformação, já que o segundo caso será rapidamente endurecido pela deformação a qual está sendo submetida por este mecanismo de desgaste.

Segundo os autores da seção 3.19 do livro *Comprehensive Composites* (HUTCHINGS; WILSON; ALPAS, 2000), o fator microestrutural que mais impacta no desgaste abrasivo aparenta ser a relação entre a área de contato de cada partícula abrasiva e o tamanho do reforço. Essa relação determina se o compósito responde de forma homogênea ou heterogênea. Conforme ilustrado na Figura 13b) quando as

partículas de reforço são muito menores, ocorre um aumento modesto de resistência ao desgaste, devido ao aumento da dureza do material. Entretanto, como a partícula abrasiva tem contato simultâneo com a matriz e o reforço, é inevitável que a deformação da matriz cause arrancamento da mesma juntamente com as partículas finas. Quando as partículas de reforço são suficientemente grandes, existem muitas regiões da superfície nas quais elas interagem individualmente com a partícula abrasiva, conforme ilustrado na Figura 13a). Nesse caso, se a interface matriz-reforço é forte e a fratura deste último puder ser evitada, existe melhora significativa da resistência do compósito em relação à matriz sem reforço. Por esse motivo, uma maior resistência ao desgaste abrasivo é frequentemente associada a frações de alto volume de grandes partículas de reforço (LEWANDOWSKI, 2000).

Figura 13 – Ilustração da importância do tamanho do reforço em relação à partícula abrasiva. (a) Se a área de contato de uma partícula de *debris* estiver dentro de regiões individuais do reforço, a resposta do compósito será heterogênea. (b) Se a área de contato da partícula abranger muitas regiões da fase de reforço, a resposta será homogênea.



Fonte: Adaptado de Hutchings et al. (2000).

2.2.1.7 Conclusão

Após revisar a influência das características microestruturais e assinalar parâmetros chave para o desempenho mecânico e tribológico de compósitos reforçados por partículas, é preciso analisar formas de viabilizar esses materiais em termos de processo. Várias das características levantadas, com ênfase no tamanho de partícula de reforço e resistência da interface, estão à mercê do processo escolhido. Além disso, características microestruturais teoricamente mais favoráveis podem ser —embora viáveis— muito mais difíceis e caras de produzir em função do processo de fabricação escolhido: em métodos tradicionais, por exemplo, a adição de nanopartículas de reforço apresenta maior tendência a aglomeração e porosidade. Nesse âmbito, faz sentido discutir a fabricação de compósitos de matriz metálica através da diferenciação feita a partir do método pelo qual as partículas presentes no compósito foram produzidas: *in situ* ou *ex situ*.

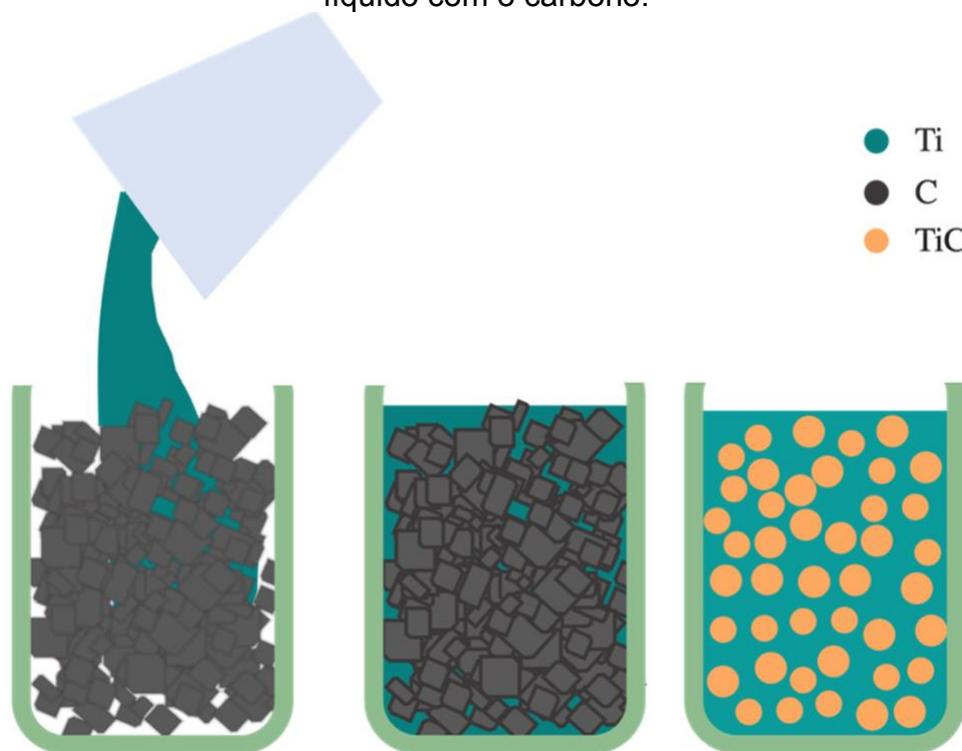
2.2.2 Fabricação de MMCs *in situ*

Tradicionalmente, compósitos de matriz metálica são produzidos *ex situ*. Isso quer dizer que os reforços já foram sintetizados antes da fabricação do compósito e que os dois são apenas misturados ao longo do processamento. Desse ponto de vista, no entanto, a escolha do tamanho de reforço, que foi identificado como um fator chave para as propriedades, é limitado ao tamanho de partícula disponível comercialmente ou possível de ser obtido por moagem. Além disso, apesar da preparação aparentemente mais simples por mistura, as partículas —especialmente nanométricas— também são difíceis de desaglomerar ou tendem a segregar-se da matriz se ambas apresentarem diferenças significativas de densidade (WANG et al., 2015). Em processos envolvendo fusão da matriz, em particular, o ângulo de molhamento pode ser tão baixo que o metal fundido expelle as partículas cerâmicas de reforço, como é hegemonicamente reportado para compósitos de matriz de alumínio *ex situ* feitos por fundição. Além disso, como é inevitável que as superfícies das partículas de reforço apresentem algum grau de rugosidade, impurezas e umidade, muitos compósitos *ex situ* acabam sofrendo porosidade e contaminação na interface dos reforços com a matriz metálica, o que dificulta sua capacidade de carga. Uma revisão geral acerca dos principais métodos de fabricação *ex situ* de compósitos

e as adaptações tecnológicas feitas tentando contornar essas limitações pode ser encontrada em Lee et al. (2018b).

Como forma de vencer as limitações supracitadas e, em particular, melhorar a adesão do reforço com a interface, foram desenvolvidas técnicas denominadas “*in situ*”, nas quais os reforços são sintetizados por reações exotérmicas ao longo da própria fabricação do compósito. Em outras palavras, a partícula que reforça o compósito não existe de forma isolada em nenhum momento, e, em vez disso, ela é formada dentro da matriz em alguma etapa do processamento do material, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Ilustração do processo *in situ* por fundição reativa, evidenciando como as partículas de TiC foram formadas dentro da matriz por meio da reação do titânio líquido com o carbono.

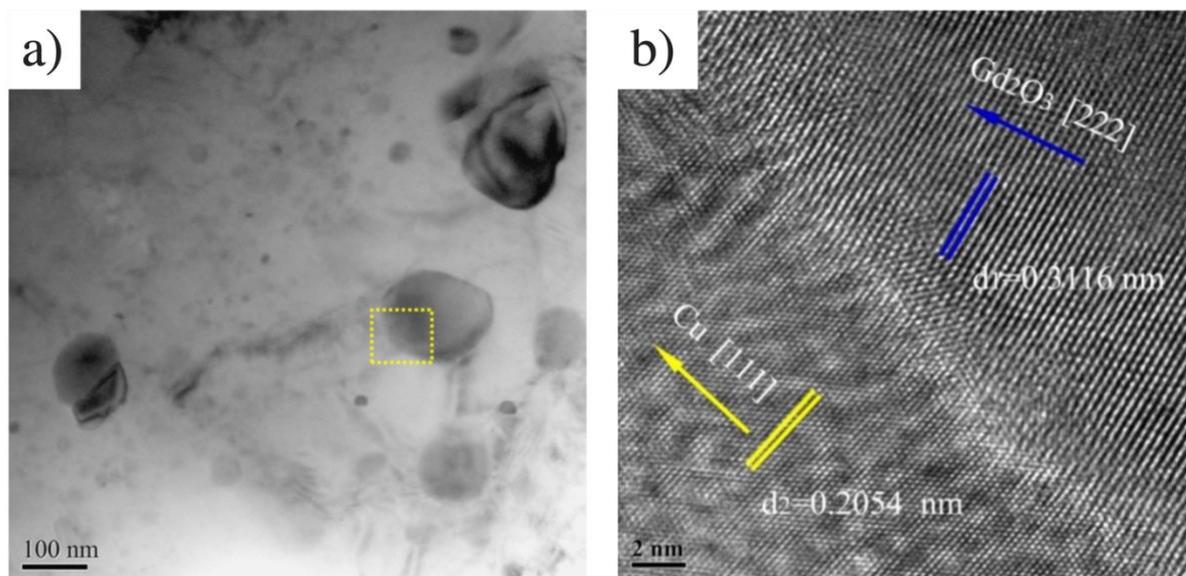


Fonte: elaborado pela autora.

Através dos métodos *in situ*, os reforços podem até mesmo apresentar algum grau de coerência com a matriz (LEE et al., 2018b), o que se traduz em ligações interfaciais de nível atômico, menor energia livre de interface, e conseqüentemente completa ausência de contaminação. Um exemplo de interface semi-coerente entre matriz e reforço foi obtido por Cao et al. (2021), durante a formação *in situ* de reforços de Gd_2O_3 em matriz de cobre, conforme ilustrado na Figura 15. Na Figura 15 b) os

autores mostram como os espaçamentos interplanares de 0,3116 nm e 0,2054 nm estavam de acordo com o plano Gd_2O_3 [222] e o plano Cu [111], respectivamente.

Figura 15 – Imagem de TEM da interface de reforços *in situ* de Gd_2O_3 obtidos por oxidação interna de uma liga de cobre-gadolínio: a) menor aumento b) interface.



Fonte: Cao et al. (2021).

A relação de coerência entre a matriz e o reforço pode ser calculada pelo parâmetro δ na equação abaixo:

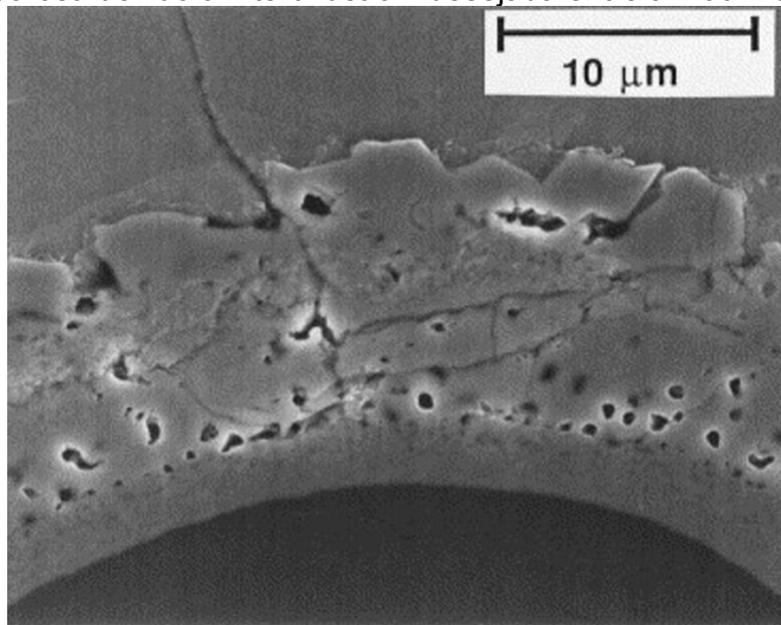
$$\delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} \quad (5)$$

Onde d_1 e d_2 são os espaçamentos interplanares da matriz de Cu e partículas nano- Gd_2O_3 , respectivamente. Quando $\delta < 0,05$, a interface é coerente; quando $\delta > 0,25$, é incoerente; em situações intermediárias, é chamado de semi-coerente. Nesse caso o valor obtido foi de 0,2054, que corresponde a uma interface semicoerente.

Mesmo quando não há coerência a interface dos reforços *in situ* tem menor quantidade de defeitos, e assim pode resistir mais efetivamente ao carregamento e inibir o crescimento de grãos da matriz de forma mais eficaz. Em contrapartida, os compósitos *ex situ* são caracterizados por fratura intergranular prematura (LEE et al., 2018b), pois suas interfaces matriz-reforço estão propensas a apresentar contaminação, porosidade, ou interdifusão indesejável com a matriz, a qual pode

resultar em compostos intermediários (LEWANDOWSKI, 2000; LLOYD, 1994) prejudiciais à resistência do material, conforme apresentado Figura 16.

Figura 16 – Interface entre matriz e reforço de um compósito de matriz de titânio reforçado (*ex situ*) por carboneto de silício, evidenciando a formação de uma camada porosa devido a interdifusão indesejada entre a matriz e o reforço.



Fonte: Gorsse et al. (1998).

Liu et al. (2018), por exemplo, produziu por meio do processo *in situ* um compósito, que, graças a uma fina dispersão de reforços particulados de TiC, apresenta grãos nanométricos. O compósito foi obtido através da moagem de alta energia e sinterização de pós de titânio e carbono. Pó de nióbio também foi adicionado durante a moagem no intuito de estabilizar a matriz na forma de β -Ti. Os pós foram compactados e sinterizados por meio de *high pressure sintering* (3 GPa a 1200 °C) até uma densidade de 99%. O compósito apresenta tamanho de grão de ~600 nm e reforços de tamanho médio de ~500 nm. A título de comparação, uma matriz isenta de reforço foi preparada da mesma maneira e apresenta tamanho de grão médio de 6 μ m e tensão de escoamento de 1100 MPa. O compósito contendo 45 vol.% de carboneto de titânio apresenta limite de escoamento de 1990 MPa.

Além disso, os métodos *in situ* também abrem margem para oportunidades de economia de matéria-prima, pois não requerem o uso de nanopós para a obtenção de nanoreforços e porque os elementos reagentes podem muitas vezes ser encontrados em materiais de baixo custo (LEE et al., 2018b; MORADI GHIASABADI; RAYGAN,

2012). Um exemplo que contextualiza essa vantagem são os compósitos de matriz de titânio reforçados por *whiskers* de TiB formados *in situ*. A primeira vantagem advém do fato de que, embora *whiskers* sejam conhecidos por serem reforços com excelentes propriedades —isso derivam do fato de serem praticamente isentos de defeitos estruturais (SAITO; TAKAMIYA; FURUTA, 1998)— sua fabricação e manejo *ex situ* é considerada perigosa para a saúde. Verificou-se, no entanto, que o TiB cresce naturalmente em forma de *whiskers* em matrizes de titânio, de modo que através de técnicas *in situ* é possível utilizá-los com segurança, pois o processo não envolve manipulação direta dos mesmos (SAITO; TAKAMIYA; FURUTA, 1998). Esses compósitos exibem módulo elástico, limite de escoamento, resistência à tração, fadiga, fluência e comportamento de desgaste extremamente notáveis (BALAJI; SURENDARNATH, 2019; CAI et al., 2019; DEGNAH; DU; RAVI CHANDRAN, 2020b). Em segundo lugar, existe também uma vantagem em termos de custo da matéria prima, já que há possibilidade de usar pós de valor agregado mais baixo, em vez de *whiskers* de TiB fabricados por métodos *ex situ*.

As rotas de processamento *in situ* podem ser classificadas de acordo com o estado físico dos componentes envolvidos na síntese (CUI et al., 2000; TJONG, 2000). Na Tabela 4 encontram-se listadas tais categorias e exemplos de trabalhos usando as mesmas. Cada modalidade de processamento possui vantagens e limitações. Ademais, variações nos parâmetros de uma determinada técnica podem fazer com que a delimitação de acordo com suas características não seja tão nítida e, portanto, que a separação entre cada tipo de processo se torne subjetiva. Na opinião da autora, não faz sentido para o trabalho aqui proposto revisar cada uma das técnicas individualmente e *reviews* escritos por Cui et al. (2000) e Tjong (2000) podem ser usados para esse propósito. No entanto, alguns aspectos gerais, independentemente da técnica utilizada, são interessantes de serem abordados.

Em primeiro lugar, as temperaturas em que ocorrem cada um dos processos *in situ* são responsáveis por ditar grande parte das características dos compósitos resultantes. Além disso, a temperatura afeta o estado físico das fases presentes, a força motriz dessas reações e, também, qual forma, estrutura cristalina e tamanho de reforço serão obtidos.

Um aspecto que está fortemente associado a temperatura na qual acontece o processo, deriva do fato de reações *in situ* serem exotérmicas. Isso faz com que em alguns processos, em particular os que envolvem a formação de grande quantidade

de reforços muito estáveis, produzam uma quantidade considerável de calor (MARI, 2001). Em muitos casos, como *Exothermic Dispersion* (XD) e *Self-propagating High-temperature Synthesis* (SHS), o calor gerado na reação é usado como fonte de aquecimento para o processo. No SHS não existe sequer aquecimento externo, e é usada apenas uma descarga elétrica para dar ignição ao processo de reação (TJONG, 2000). No entanto, alguns autores como Lee et al. (2018b) consideram que o calor gerado, sobretudo em reações auto-propagantes, pode ter um efeito deletério na microestrutura, pois a violência da reação causa porosidade e aumento local exacerbado da temperatura, que por sua vez resulta em reforços mais grosseiros. Quando o excesso de calor de uma reação exotérmica é indesejado, são feitas caracterizações termofísicas preliminares, como calorimetria diferencial de varredura ou análise térmica diferencial (DSC/DTA), no sentido de evitar que isso ocorra durante o processo.

Outro aspecto determinante entre as técnicas é a presença de fase líquida, como ocorre em *Combustion Assisted Cast* (CAC), *Flux-Assisted Synthesis* (FAS), *Reactive Spontaneous Infiltration* (RSI), entre outros. No âmbito das divisões clássicas entre processos (TJONG, 2000), a metalurgia do pó é classificada como um processo de estado sólido e, no entanto, não são raras as situações nas quais também existe liquefação completa da matriz em processos de *spark plasma sintering* (SPS) e prensagem a quente (*hot pressing*). A presença de fase líquida acelera muito os processos difusivos, promove fenômenos de dissolução-precipitação dos reforços e possibilita uma redução na quantidade de poros na microestrutura final do compósito, se comparada a técnicas que ocorrem completamente em estado sólido. Por outro lado, processos que envolvem fase líquida causam coalescimento acelerado dos reforços e, dependendo da fluidez da matriz e das diferenças de densidade entre matriz e partículas, pode ocorrer segregação e heterogeneidade no compósito final (LEE et al., 2018b). Altas taxas de aquecimento e resfriamento e tempo de processo curtos são usados como estratégia para refinar a microestrutura em processos que envolvem fusão de material (TJONG, 2000).

Processos em estado sólido, ou com baixa quantidade de fase líquida estão normalmente inseridos dentro de alguma das variantes da metalurgia do pó: *mechanical alloying*, sinterização reativa, manufatura aditiva, etc. Estes processos se beneficiam de maior controle microestrutural, mas a grande maioria requer uso de pressão durante a sinterização ou em etapas de pós processamento para atingir

densidades satisfatórias (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022). Estas e outras características típicas de compósitos obtidos por metalurgia do pó *in situ* serão discutidas em maior detalhe na seção a seguir, que aborda especificamente os compósitos *in situ* por metalurgia do pó.

Tabela 4 – Rotas de Processamento de MMCs *in situ*.

Estado Físico	Variantes	Exemplos
Sólido - Sólido	Mechanical alloying (MA)	(MA et al., 1994)
	Reactive hot pressing (RHP)	(MA et al., 1993)
	Reaction sintering	(JING; YISAN; YICHAO, 2008)
	Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)	(FAN; CHAI; JIN, 1999)
	Combustion assisted cast (CAC)	(TSANG; CHAO; MA, 1996)
Sólido - Líquido	Direct reaction synthesis (DRS)	(MAITY; CHAKRABORTY; PANIGRAHI, 1997)
	Flux-assisted synthesis (FAS)	(LU; LAI; CHEN, 1997)
	Reactive spontaneous infiltration (RSI)	(TAHERI-NASSAJ; KOBASHI; CHOH, 1996)
	Directed melt/metal oxidation (DIMOX)	(MURTHY; RAO, 1995)
	Rapid solidification processing (RSP)	(SOBOYEJO; LEDERICH; SASTRY, 1994)
	Reactive squeeze casting (RSC)	(PAN et al., 1997)
	Líquido - Sólido - Vapor	(KHATRI; KOCZAK, 1993)
	Líquido - Líquido	(LIU; FREDRIKSSON, 1997)

Fonte: elaborado pela autora.

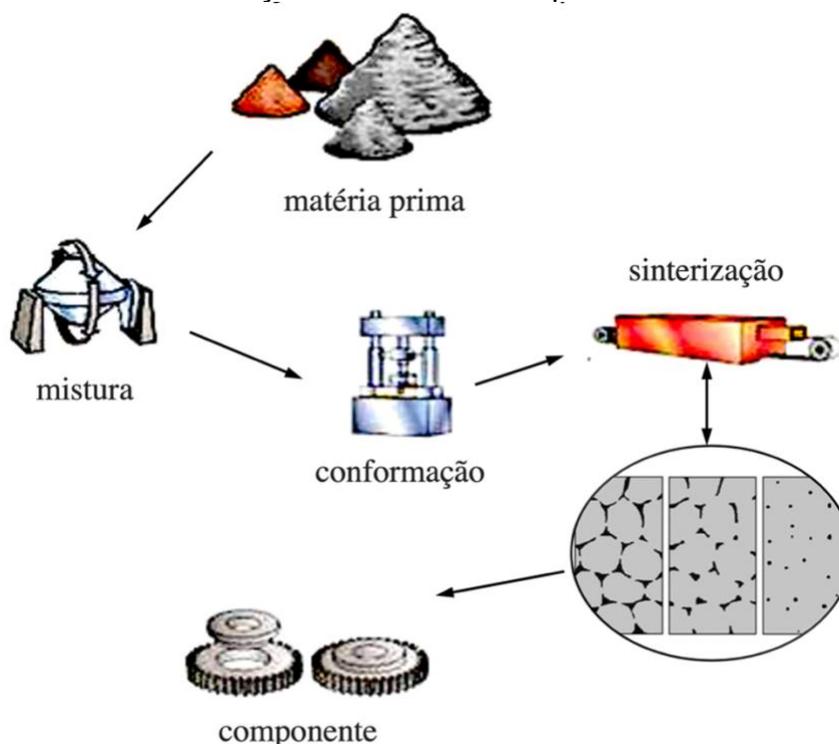
2.2.3 MMCs por metalurgia do pó *in situ*

A metalurgia do pó é uma técnica de processamento que se utiliza da consolidação e sinterização de pós para fabricação de componentes. O processo parte de uma mistura de pós, a qual é conformada em uma “peça verde” por meio de

uma matriz (ou molde). A peça verde é então levada a um forno e sinterizada. A sinterização é um processo termoquímico que ocorre majoritariamente em estado sólido e permite transformar uma massa de pó compactada em um componente de estrutura contínua (denso ou poroso), através da eliminação de superfícies nos contatos entre as partículas de pó. Esse fenômeno ocorre através de processos difusivos promovidos pela tendência termodinâmica à redução de energia livre de superfície e pela cinética de difusão promovida pela temperatura do forno onde é sinterizado o componente.

Embora existam variações nas etapas, o processo convencional de metalurgia do pó consiste essencialmente de: produção de pó, mistura, conformação dos pós e sinterização, e está sumarizado no fluxograma Figura 17.

Figura 17 – Desenho esquemático do processo de fabricação por metalurgia do pó, com ênfase na transformação microestrutural que ocorre na sinterização.



Fonte: Adaptado de Vietnamese SintS (2023) e Tripathy et al. (2018).

Essa técnica se caracteriza por um alto racionamento de matéria prima (FU; XU, 2010; PANOVA et al., 2016), pois o processo demanda uma quantidade de material que corresponde apenas —ou quase— ao volume final da peça e há pouca ou nenhuma necessidade de processos de usinagem posteriores. A metalurgia do pó

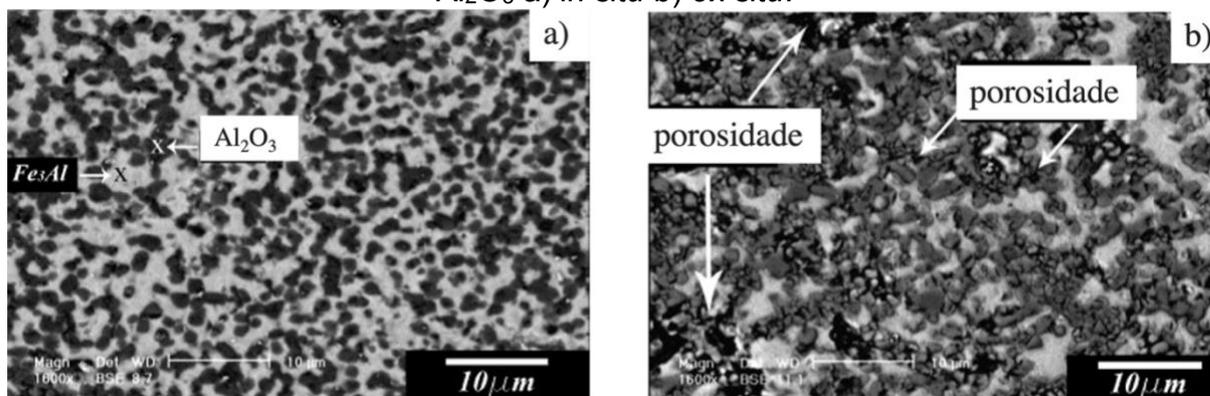
é economicamente compatível sobretudo com a produção de componentes pequenos, de alta complexidade, com estreitas tolerâncias dimensionais e em larga escala de componentes iguais em série.

O processo de sinterização, graças ao uso de temperaturas abaixo do ponto de fusão do material, se caracteriza também por menor consumo energético. Também graças às temperaturas mais baixas, existe maior precisão no controle da composição química do que em outros processos, possibilitando a preparação de ligas complexas e materiais com microestruturas altamente refinadas.

A grande maioria dos MMCs reforçados por partículas pelo método *ex situ* é produzida por metalurgia do pó (BAINS; SIDHU; PAYAL, 2016). Nesse caso, o processo consiste em sinterizar uma mistura de dois tipos de pós apresentando, respectivamente, a composição da matriz e das partículas de reforço do compósito desejado. Assim como os outros métodos de fabricação *ex situ* de MMCS, a qualidade da interface entre matriz/reforço costuma apresentar defeitos devido à presença de impurezas adsorvidas na superfície das partículas de pó, as quais inibem parcialmente a adesão entre as duas fases (GUAN et al., 2017). Além disso, pode ocorrer segregação dos pós devido a diferenças de densidade, mesmo após uma etapa de homogeneização dos mesmos (LI et al., 2009a). Outro efeito deletério pode ocorrer caso as partículas cerâmicas sejam muito finas e numerosas, pois as mesmas tendem a se aglomerar ou a se distribuir ao redor das partículas metálicas, reduzindo drasticamente os contatos entre estas últimas e inibindo a formação de continuidade da matriz na sinterização (HAGIWARA et al., 1992; ZHANG et al., 2017a). Adicionalmente, o tamanho de partículas da fase de reforço está limitado ao tamanho dos pós comercialmente disponíveis e da viabilidade em função do custo (GUAN et al., 2017).

Khodaei et al. (2009) fez um estudo comparativo entre compósitos de matriz de Fe_3Al reforçados por Al_2O_3 fabricados por metalurgia do pó *in situ* e *ex situ*. Na primeira rota (*in situ*) foram moídas misturas de pó de Fe, Fe_2O_3 e Al de modo a obter nanocompósitos com reforços de Al_2O_3 formados *in situ* na matriz de Fe_3Al por meio da reação mecanoquímica de Fe_2O_3 e Al durante a moagem. Na segunda rota (*ex situ*), o nanocompósito de $Fe_3Al-Al_2O_3$ foi preparado através da moagem de partículas de Al_2O_3 nanométricas e pó de Fe_3Al . As microestruturas obtidas após a sinterização se encontram na Figura 18 a) e b), respectivamente.

Figura 18 – Microestrutura das amostras dos compósitos de Fe₃Al reforçados por Al₂O₃ a) *in situ* b) *ex situ*.



Fonte: Khodaei et al. (2009).

Através dos dados da Tabela 5, é possível verificar que as amostras preparadas pelo método *in situ* apresentam dureza e resistência à flexão superiores às *ex situ*. Os autores atribuem essas características a baixa resistência interfacial entre o nanopó de Al₂O₃ e a matriz de Fe₃Al, evidenciada pela porosidade e aglomerados das partículas ocorrida na preparação *ex situ* da microestrutura da Figura 18 b).

Tabela 5 – Comparação entre propriedades dos compósitos *in situ* e *ex situ* preparados por Khodaei et al. (2009).

Composição	Rota de fabricação de Al ₂ O ₃	Dureza (HV)	Tensão se ruptura (MPa)
Fe ₃ Al – 30 vol.% Al ₂ O ₃	<i>in situ</i>	538 ± 20	173 ± 9
Fe ₃ Al – 30 vol.% Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i>	490 ± 42	43 ± 6

Fonte: adaptado de Khodaei et al. (2009).

A rota da metalurgia do pó *in situ*, não só oferece alternativas interessantes às deficiências supracitadas do método *ex situ*, bem como em relação a outras técnicas *in situ*. Primeiramente, a sinterização lida com temperaturas mais baixas e, portanto, produz mais núcleos e coalescência de reforços mais lenta em comparação com a outros processos *in situ* que envolvem longos períodos acima da temperatura de fusão do material que compõe a matriz. Ao contrário da fundição, as diferenças de densidade entre matriz e reforços não são um problema, pois ocorre segregação causada pelos reforços flutuando dentro da matriz líquida (LEE et al., 2018b). Além disso, no processamento em estado líquido, as partículas de reforço muitas vezes

comprometem a fluidez do material da matriz (ZENG, 2015b). A metalurgia do pó, portanto, permite uma gama mais ampla de composições de reforço e possibilidades de frações volumétricas.

Por meio da variação de parâmetros de reação e quantidades/tipos de elementos de liga adicionados, pode-se ajustar o tamanho (partículas finas e homogeneamente dispersas são possíveis de serem obtidas) e volume dos precipitados de acordo com a aplicação (TJONG, 2000; ZENG, 2015a), além de apresentar etapas de processamento e insumos de custo mais baixo (LI et al., 2009a).

Independentemente do compósito visado e do sistema reagente escolhido, o processamento através da metalurgia do pó envolve uma série de parâmetros: desde a produção dos pós até o processo de sinterização, os quais são decisivos na estrutura e nas propriedades do produto acabado. Os parâmetros de processo da metalurgia do pó tradicional são discutidos extensivamente na literatura (THÜMMLER; OBERACKER, 1993) e o enfoque dessa seção é fazer um apanhado geral do processo com ênfase nas particularidades das reações *in situ*.

2.2.3.1 Seleção de pós

Os pós usados na metalurgia do pó podem apresentar a composição nominal do material que se deseja obter (pós ligados) ou diferentes composições, as quais, através de processo difusivos na etapa de sinterização, formam a microestrutura final desejada. No que tange o uso de pós de diferentes composições, a microestrutura final pode ser homogênea, como é o caso da preparação de ligas a partir de pós elementares, ou heterogênea, como é o caso dos compósitos. Além dos pós que compõem o material, podem ser misturados aditivos (como ligantes, surfactantes, plastificantes, etc), os quais vão facilitar o processo de conformação e são eliminados antes da sinterização.

As características dos pós são resultado do modo como foram fabricados (sobretudo seu tamanho e morfologia) e tem impacto muito significativo no produto final e nos parâmetros de processamento subsequentes. Pós esféricos são produtos de maior valor agregado e são fabricados por técnicas de atomização —viáveis em materiais de ponto de fusão moderado— e apresentam melhor escoabilidade e maior

*tap density*¹. Pós obtidos a partir da moagem de materiais sólidos possuem morfologia irregular, a qual resulta em escoabilidade inferior. No entanto, a irregularidade de alguns pós pode ser benéfica na resistência a verde da peça, por promover pontos de ancoramento mecânico entre as partículas do compactado. Em ambos os casos, pós muito finos apresentam maior dificuldade de manuseio e na etapa de compactação. O excesso de área de superfície aumenta a perda de carga por atrito, dificultando a distribuição homogênea da tensão compressiva de compactação, causando gradientes de densidade ao longo do volume da peça a verde, que podem resultar em porosidade secundária durante a sinterização. Por outro lado —se adequadamente conformados— a alta energia de superfície desses pós promove um aumento da força motriz de sinterização.

Em técnicas especiais, como caso da moldagem de pós por injeção, existe presença de polímeros fundidos junto do pó. Nesses casos, os pós podem ser melhor empacotados sem que ocorra deformação plástica das partículas. Isso, por sua vez, resulta em ausência gradientes de densidade ao longo do volume da peça (causado pelo atrito) entre as partículas, que por sua vez pode contornar as desvantagens do uso de pós mais finos.

2.2.3.2 Moagem

A moagem de alta energia (como por exemplo, na técnica de *mechanical alloying*) é uma etapa muito presente nos processos envolvendo compósitos *in situ* por metalurgia do pó. Essa técnica pode ser usada para reduzir o tamanho de partícula dos pós, aumentar a densidade de defeitos presentes no mesmo e até produzir soluções sólidas em equilíbrio e fora de equilíbrio por meio da energia de deformação promovida pelo impacto dos corpos de moagem com as partículas do pó do material em processamento.

A moagem desempenha um papel muito maior no processamento de compósitos *in situ* por metalurgia do pó do que nos MMCs obtidos *ex situ*, porque a moagem não é apenas necessária para a homogeneização, mas neste caso afeta as reações *in situ* resultantes, pois pode haver uma mudança nas trajetórias de reação e

¹ Empacotamento do pó após ser despejado na cavidade do molde.

na cinética das transformações envolvidas no processo. Em primeiro lugar, partículas mais finas apresentam um caminho livre médio de difusão mais baixo e podem reduzir o tamanho final do reforço (WOO; LEE, 2007). Além disso, o aumento da densidade de defeitos aumenta a energia livre do sistema, intensifica a difusão e diminui a energia de ativação térmica necessária para a reação *in situ*, o que permite temperaturas de sinterização mais baixas. Hussain et al. (2008) e Zuhailawati et al. (2009) relataram que a deformação plástica severa durante o processo de *mechanical alloying* de uma mistura de pós de Cu, Nb e C foi capaz de facilitar a formação de NbC durante a sinterização a 1173 K. Os autores afirmam que a formação direta de NbC ocorreria apenas acima de 1773 K.

Às vezes, a quantidade de energia armazenada no material é tão alta que pode superar a energia livre da reação *in situ* dos reforços e faz com que estes se formem durante a moagem. No trabalho de Fogagnolo et al. (2009b) os autores produziram compósitos por reação entre Al e NiO por moagem reativa. Durante a moagem, foi observada reação e formação das fases Al, Al₂O₃ e AlN. Verificou-se que as amostras produzidas com pó reagido durante a moagem apresentam maior porosidade, devido à dureza dos reforços *in situ* que foram produzidos antes da etapa de compactação.

Deve-se destacar que tais pós moídos —principalmente aqueles em que o reforço já precipitou— geralmente apresentam alta dureza, o que por sua vez dificulta a compressibilidade e, portanto, pode ser desafiador atingir uma densidade a verde elevada e homogênea (LI et al., 2019). Além disso, como muitas vezes são necessários tempos de moagem longos e de alta energia, o processamento de pó tende a ser caro e, portanto, a menos que se possa identificar nichos de mercado para *mechanical alloying*, o custo provavelmente será proibitivo. Além disso, aspectos envolvendo consolidação e contaminação de partículas também têm sido apontados como um dos principais obstáculos para a industrialização do processo de moagem de alta energia. Mesmo assim, uma boa parte da produção científica no campo de compósitos de matriz metálica sintetizados *in situ* usa moagem de alta energia por períodos extremamente longos para obtenção dos produtos finais e, a menos que desenvolvimentos futuros permitam que esses processos produzam grandes quantidades de material a preços acessíveis, preferencialmente de modo contínuo, a relevância tecnológica de tais desenvolvimentos continua muito limitada (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022).

2.2.3.3 Conformação

A etapa de conformação consiste em dar forma à massa de pó. Esse processo pode ser feito através de várias técnicas distintas, como: compactação uniaxial, compactação isostática a frio ou a quente, moldagem por injeção, manufatura aditiva etc. Cada uma dessas técnicas apresenta parâmetros de processamento, os quais precisam ser ajustados visando obter uma peça com homogeneidade (química e de distribuição de partículas de pó) e resistência mecânica a verde suficiente para ser levada ao forno para sinterização. É interessante destacar que a redução de gradientes de densidade no componente é um fator inclusive mais importante que uma alta densidade a verde, não só porque pode causar deformação na peça devido aos gradientes de retração no forno, mas também porque um pó mal distribuído acarreta baixa densificação devido a porosidade secundária. A razão para isso é que os poros também sofrem com o efeito de *Ostwald ripening*: os grandes — chamados poros secundários — consomem os menores. Se o espaçamento entre as partículas dos pós é homogêneo, as amostras podem sinterizar para uma densidade mais alta. As estratégias para atingir este efeito incluem adição de lubrificantes ao pó, granulação ou moldagem por injeção de metal.

A compactação uniaxial é a técnica mais tradicional de conformação de pós metálicos. Nela, o pó é inserido dentro de uma matriz com dois punções, os quais são movimentados verticalmente —um deles ou os dois— por meio de uma prensa hidráulica. Nesse caso, a seção transversal da peça fica limitada pelo molde e a altura pela quantidade de pó adicionado. Nessa técnica, o principal parâmetro de processo é a pressão de compactação. Normalmente quanto mais elevada a pressão, maior a densidade a verde. No entanto, as paredes do molde geram um gradiente de tensões no pó e, se este não consegue distribuir as tensões aplicadas entre as partículas, se acentua o gradiente de tensão. Isso, por sua vez, faz com que a porosidade se torne muito desigual ao longo da peça, que pode causar deformação do componente durante a sinterização, ou mesmo acarretar trincamento da peça a verde durante a etapa de extração do molde. Em geral, quanto mais finas as partículas e menor sua plasticidade, mais desafiador é o processo de compactação por prensagem uniaxial em matriz.

Uma alternativa para os problemas de escoabilidade de pós com tamanho de partícula inferiores a 10 μm é realizar uma etapa de granulação. Nela, o pó é misturado com um polímero e um solvente e agitado de forma controlada até a completa evaporação do último. Conforme o solvente evapora, o polímero se deposita sobre o pó e, devido a agitação em movimentos circulares do recipiente de granulação, as partículas metálicas se grudam umas nas outras, formando grânulos. O pó pode então ser classificado usando uma peneira, para obter grânulos de tamanho controlado. De forma geral, é necessário otimizar o teor de polímero dependendo das características do pó: um teor de polímero insuficiente vai resultar em quantidades grandes de pó não aglomerado e ineficiência do processo; enquanto teores muito altos podem causar porosidade durante a sinterização. De maneira geral, quanto mais fino o pó, maior a área de superfície e maior o teor de polímero necessário. O processo de granulação também pode ser interessante para evitar a segregação de uma mistura de pós, os quais apresentam densidades muito diferentes entre si.

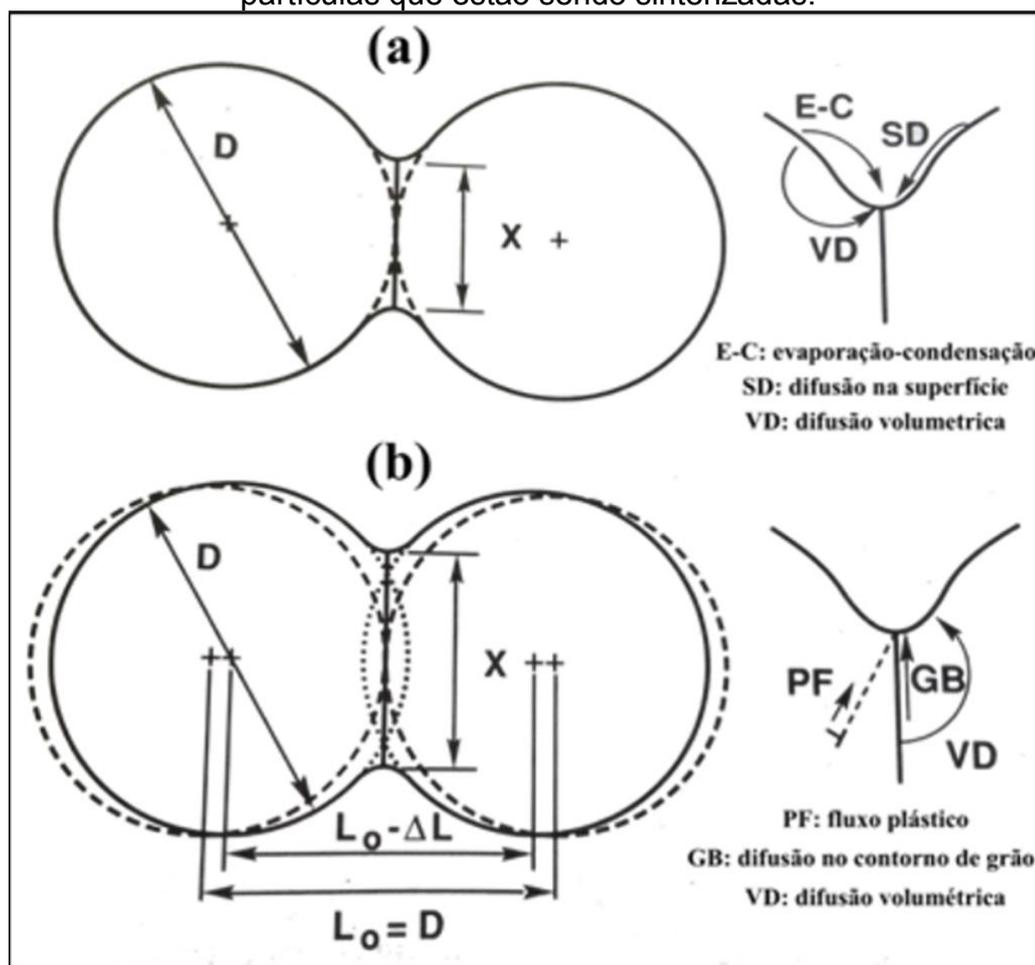
2.2.3.4 Sinterização

Durante a sinterização, ocorre eliminação de superfícies nos contatos entre as partículas de pó através de processos difusivos e se formam ligações primárias entre elas. A força motriz da sinterização é a tendência termodinâmica dos sistemas a reduzir sua energia livre. Nesse caso, a redução da energia livre se dá pela diminuição da energia livre de superfície. Se existe um gradiente de composição na mistura de pó utilizada, existe também uma força motriz devido a diferença de potencial químico entre as partículas. Durante a sinterização, à medida que a peça é aquecida, são vencidas barreiras de ativação para essa redução de energia livre e diferentes mecanismos de transporte de massa passam a ocorrer.

Em temperaturas mais baixas, ocorre difusão entre os contatos dos pós, formando ligações primárias, que dão origem a regiões de continuidade denominadas "*necks*". À medida que a sinterização evolui, essas regiões ficam mais espessas devido a mecanismos de transporte de superfície, nos quais os átomos saem —por difusão ou evaporação— de uma região de maior ângulo na superfície das partículas e se alojam em regiões da superfície de menor ângulo, que correspondem às regiões próximas ao contato entre as partículas. Essa transferência de material ocorre por efeito Gibbs-Thomson, que diz respeito à variação de pressão de vapor e potencial

químico dependendo do raio de curvatura de uma superfície. Para intensificar o fenômeno de evaporação-condensação, a atmosfera em vácuo é frequentemente usada na metalurgia do pó para acelerar a sinterização do material. No entanto, é só a partir de temperaturas mais elevadas que ocorre de fato a densificação do componente, através de mecanismos de transporte volumétricos, onde existe migração de matéria saindo do interior da partícula para a região do *neck*.

Figura 19 – Mecanismos de transporte a) de superfície e b) volumétricos entre duas partículas que estão sendo sinterizadas.



Fonte: German (2005).

A densificação pode se dar através de mecanismos de transporte por difusão volumétrica e por contornos de grão —também devido ao efeito Gibbs-Thomson—, mas também através de fluxo plástico. Esse último tem forte relação com o comportamento de deformação plástica do material e só ocorre em técnicas de sinterização assistida por pressão, a menos que as partículas sejam nanométricas ou amorfas. Os mecanismos de transporte de volume e de superfície estão ilustrados na

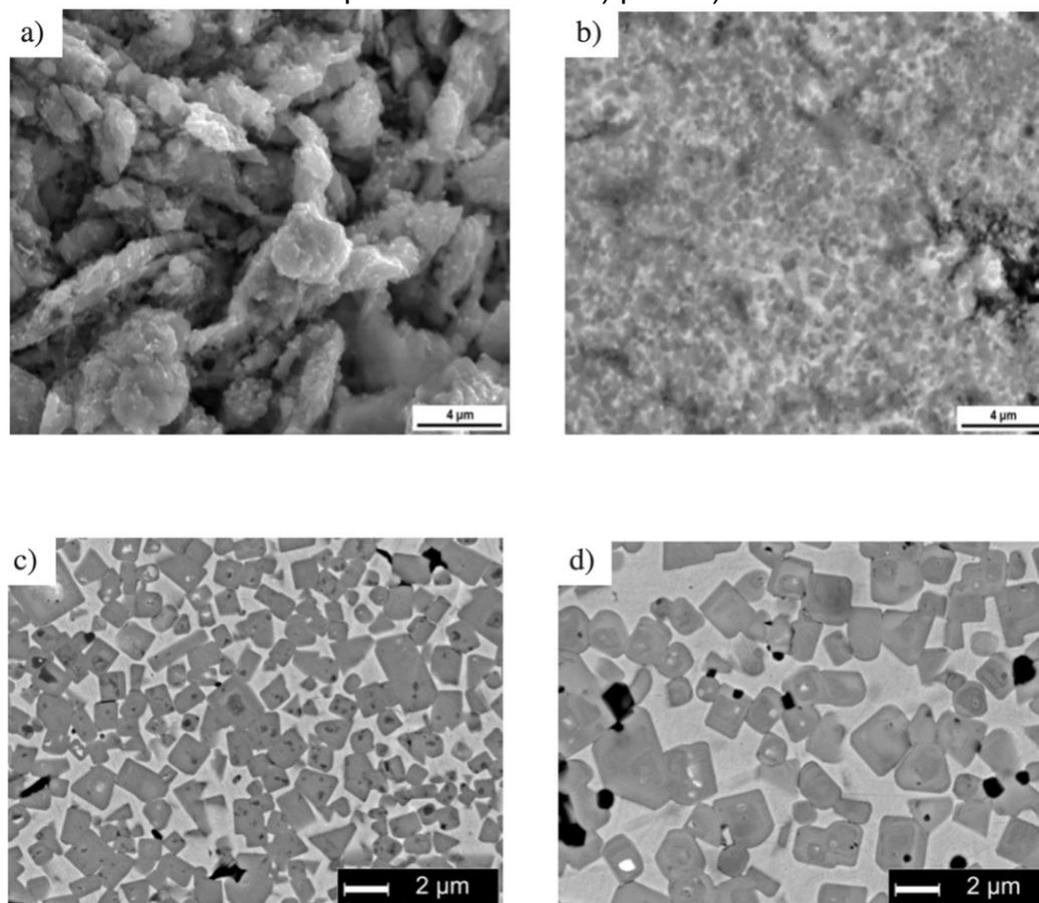
Figura 19. Por meio da figura é possível visualizar como apenas nos processos de transporte volumétricos ocorre aproximação entre os centros das partículas, que corresponde a retração e aumento de densidade.

Em particular para os compósitos de matriz metálica obtidos *in situ*, a sinterização pode ser um desafio porque as partículas de reforço —principalmente as menores— tendem a bloquear o transporte de massa necessário para a densificação (CHEN et al., 2021a; CHIKER et al., 2020). Pode-se dizer que todas as propriedades que deixam o material interessante a nível de performance mecânica que foram discutidos na seção passada, são as mesmas que dificultam sua processabilidade.

Por esse motivo, muitos autores utilizam temperaturas de sinterização que fundem pelo menos parcialmente as matérias-primas, de modo que o rearranjo das partículas e a dissolução-precipitação promovidos pelo líquido também favoreçam a densificação. A fase líquida transiente é provavelmente a maneira mais segura de aumentar a densidade por meio da sinterização assistida por fase líquida, porque depende de gradientes de composição locais —os quais são sempre encontrados em matérias primas para reações *in situ*— que eventualmente deixam de existir. Enquanto isso, os eutéticos que permitem a fase líquida permanente são muito sensíveis à temperatura e podem levar a quantidades indesejáveis de líquido, principalmente porque às vezes o ambiente de sinterização não é compatível com a formação de grandes quantidades de líquido na sinterização (DEGNAH; DU; RAVI CHANDRAN, 2020a).

Se altas temperaturas de sinterização e longos períodos de sinterização, por um lado, podem ajudar na densificação e nas reações *in situ*, por outro lado, também promovem o crescimento acelerado dos reforços. A título de exemplo, Viljus et al. (2012) usaram uma mistura de pós contendo 40 wt.% de Ni, 30-35% em peso de Ti, 20-15 wt.% de C, 10 wt% de Mo como materiais de partida para formar compósito de liga (Ti,Mo)C-Ni. Os pós moídos foram compactados e depois sinterizados em um forno a vácuo a 1673 K por 30, 150 e 300 minutos. A 1273 K (Ti, Mo)C já precipita e acima de 1573 K, há sinterização com presença de fase líquida na amostra. Quanto mais longo o patamar de sinterização em presença de fase líquida, mais pronunciado é o crescimento das partículas de carboneto, conforme mostrado na Figura 20.

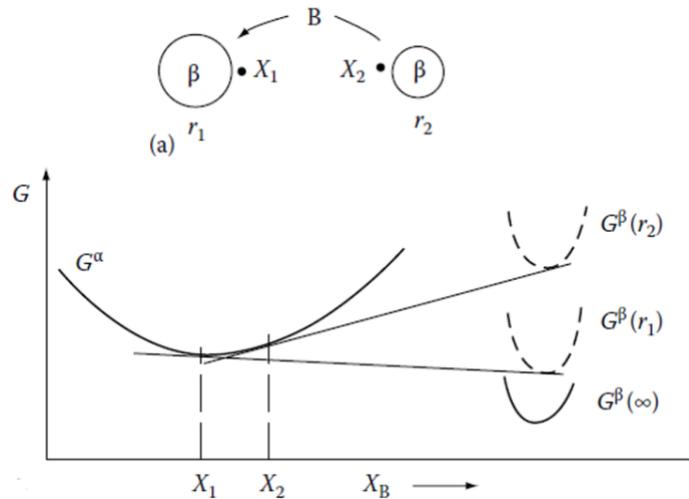
Figura 20 – Crescimento do reforço de acordo com a temperatura de sinterização, a qual aumenta de a) para d).



Fonte: Viljus et al. (2012).

O coalescimento dos reforços, também conhecido como *Ostwald ripening*, faz com que partículas pequenas sejam "incorporadas" por partículas maiores através de processos difusivos. Conforme ilustrado na Figura 21, a causa desse fenômeno é também o efeito Gibbs-Thomson, que faz com que o potencial químico na superfície de partículas β de menor diâmetro —e, portanto, maior curvatura— seja diferente das partículas menores. Isso faz com que a matriz α ao redor de uma partícula pequena tenha uma concentração maior de X dissolvido que a matriz ao redor da partícula grande, o que por sua vez faz com que haja um fluxo de X saindo da região ao redor da partícula pequena em direção a matriz da partícula grande. Para manter o equilíbrio na interface, causado por esse transporte de soluto, a partícula menor vai se dissolvendo —para aumentar a concentração ao seu redor— à medida que a partícula grande cresce. O coalescimento é ainda mais marcado no caso de partículas nanométricas, já que a diferença no raio de curvatura é muito mais acentuada em partículas menores.

Figura 21 – Curvas de energia livre de Gibbs para partículas de reforço de diferentes raios r e a variação da concentração de soluto X em cada fase em função do tamanho, evidenciando o efeito Gibbs-Thomson.



Fonte: Porter et al. (1992).

É importante destacar que a velocidade de coalescimento também é governada pela solubilidade de X na matriz, já que este afetará o fluxo de átomos de uma partícula para outra (CAO; ZHAN; LV, 2021). Por esse motivo, é interessante escolher reforços que apresentam baixa solubilidade na matriz, mesmo nas altas temperaturas de processamento. O aumento da fração de reforços, por outro lado, reduz o livre caminho médio de difusão, e intensifica o coalescimento. Além desses fatores, a energia de interface também aumenta a força motriz do coalescimento.

Além da temperatura de sinterização, parâmetros como pressão e taxa de aquecimento também influenciam na densificação e na microestrutura final da peça. Métodos de aquecimento rápido e alta pressão são adotados para alcançar a densificação do compósito em temperaturas mais baixas e com maior velocidade, evitando o crescimento das partículas de reforço causado pela sinterização clássica sem pressão. Nos momentos iniciais da sinterização assistida por pressão, a pressão aplicada é amplificada pelo limitado tamanho e número de pontos de contato—há somente *necks* nesse estágio— na microestrutura, que faz com que o material se deforme rapidamente. Depois dessa etapa, ainda pode ocorrer um certo grau de deformação plástica, se a força exercida pelo equipamento ultrapassar o limite de escoamento do material naquela temperatura. Após o máximo de deformação plástica ser atingido, fenômenos mais lentos, governados por fluência predominam. Quando a

pressão e a temperatura não são altas o suficiente para densificar o material apenas com deformação plástica, são necessários tempos de patamar longos, para promover a difusão necessária para densificação por fluência do material.

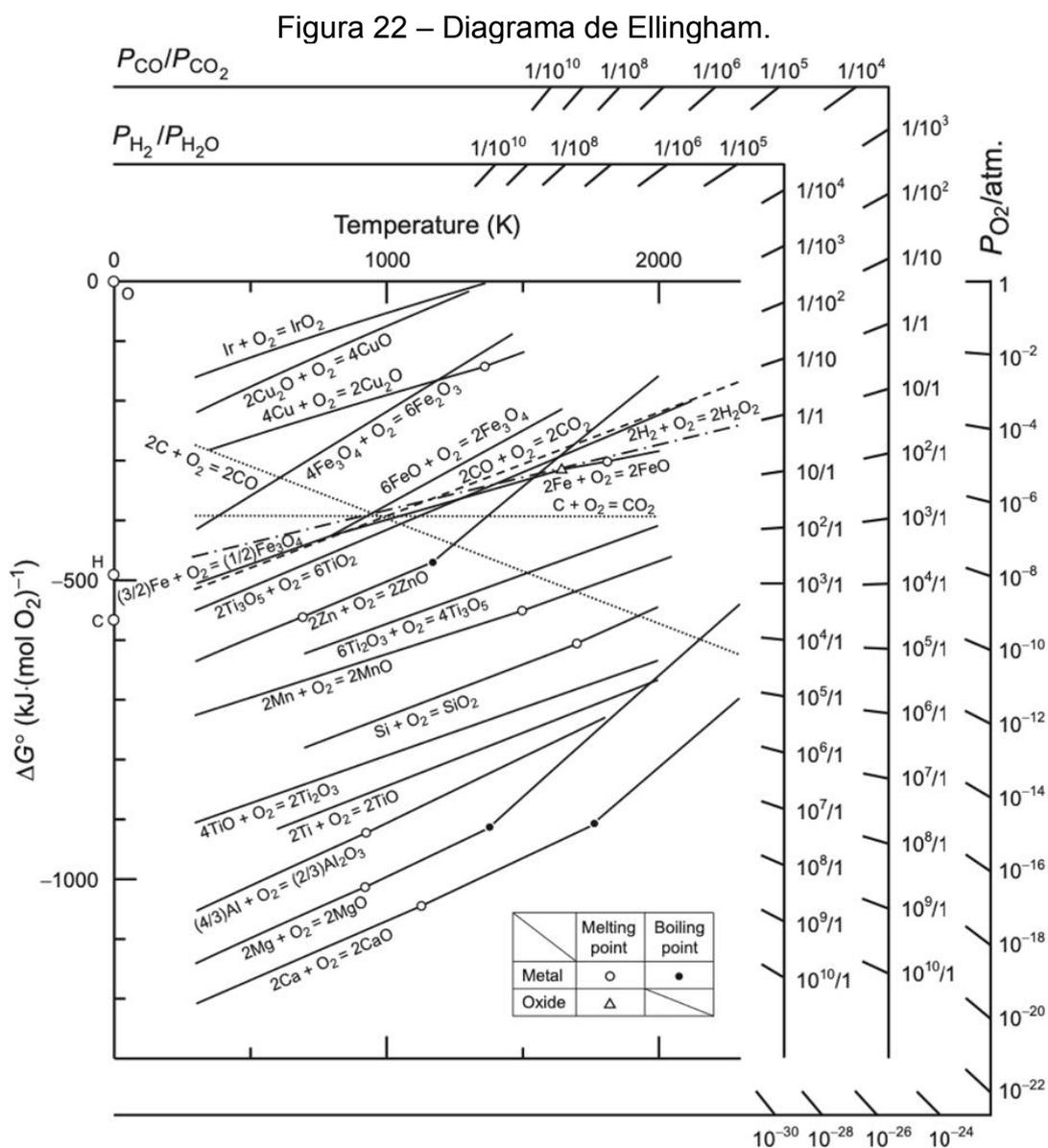
Na revisão sistemática de Schramm Deschamps et al. (2022), foi possível constatar que a maioria dos autores que desenvolvem compósitos *in situ* por metalurgia do pó fazem uso de técnicas especiais, como prensagem a quente, prensagem isostática a quente e, principalmente, *spark plasma sintering* (SPS).

Spark plasma sintering é uma técnica de sinterização que apresenta muitas semelhanças à compactação uniaxial a quente. No SPS, no entanto, o aquecimento ocorre por efeito Joule, pois é passada uma corrente elétrica através da amostra. Nessa configuração, o pó é colocado dentro de um molde e é submetido a elevada pressão uniaxial concomitante à passagem de uma corrente pulsada que aquece a amostra até a temperatura desejada, que por sua vez é controlada por meio de um pirômetro. Apesar do nome, estudos já mostraram que não há ocorrência de plasma durante essa técnica de sinterização. Não obstante, autores argumentam que um ciclo de sinterização por SPS é mais eficaz na densificação que um ciclo análogo feito por *hot pressing*, pois a passagem de corrente faz com que ocorra um aquecimento localizado nas regiões de contato entre as partículas que excede a temperatura global da amostra, o que por sua vez promove um aumento da evaporação e condensação, bem como eventual fusão localizada e rearranjo das partículas.

Cho et al. (2019) adotaram a sinterização SPS como um meio de atingir alta densificação em compósitos *in situ* de matriz ferrosa reforçados por TiB₂. Para obter uma densificação semelhante em amostras feitas por sinterização convencional e por SPS, os pós foram sinterizados respectivamente a 1673 K e 1353 K. Verificou-se que os reforços que sofreram sinterização tradicional exibem vários micrômetros, enquanto os reforços das amostras feitas por SPS tem tamanho na ordem de 5 nm. A diferença de dureza entre eles é de 840 ± 70 HV20 e 1560 ± 130 HV20, respectivamente. A taxa de desgaste dos compósitos obtidos por SPS diminuiu em uma ordem de grandeza.

A sinterização convencional, por sua vez, acontece num forno, e no caso de metais, a atmosfera normalmente precisa ser controlada. Em comparação a outros processos metalúrgicos, as matérias primas da metalurgia do pó estão muito mais suscetíveis a reagirem com a atmosfera, já que partículas de pó e materiais porosos possuem uma superfície específica ordens de grandeza maior que materiais densos.

No caso dos compósitos *in situ*, é ainda mais importante avaliar as condições da atmosfera de sinterização necessária para o sistema, porque não apenas a matriz corre risco de ser oxidada, mas o precursor do reforço pode se converter —pelo menos parcialmente— em óxido em vez da fase desejada. Para tanto, é comum usar hidrogênio na atmosfera para evitar a oxidação. Pode-se obter a relações p_{H_2}/p_{H_2O} a partir da qual a redução de óxidos é favorável em diagramas de Ellingham da literatura, conforme o encontrado na Figura 22.



Fonte: Hasegawa (2014).

Além disso, materiais de sacrifício podem ser usados para oxidar preferencialmente e diminuir a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera (BALOG et al., 2021; LU et al., 2009). Isso pode ser feito a partir de metais com maior afinidade ao oxigênio (BALOG et al., 2021), como é o caso do uso de cavacos de titânio como material de sacrifício na sinterização de materiais ferrosos. Se a amostra de sacrifício é colocada em uma região um pouco mais fria do forno, aumenta ainda mais a força motriz para formação de óxido e a captura de oxigênio residual na atmosfera é maior, conforme é possível verificar pela derivada positiva nas curvas de energia livre de Gibbs dos óxidos em função da temperatura no diagrama de Ellingham da Figura 22.

2.3 COMPÓSITOS DE MATRIZ FERROSA PRODUZIDOS *IN SITU* VIA METALURGIA DO PÓ

Nos últimos 40 anos, a produção de MMCS formados *in situ* já foi extensamente estudada no que tange matrizes de alumínio e titânio, sobretudo graças a seu potencial em aplicações automotivas e aeronáuticas (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022). A fabricação de compósitos de matriz ferrosa foi consideravelmente menos explorada, muito embora do ponto de vista econômico estes sejam especialmente atrativos, pois apresentam propriedades compatíveis com aplicações de alta solitação mecânica aliadas a redução significativa de custo. Nos compósitos de matriz ferrosa, pode-se obter um alto teor de reforços que não se dissolvem —pelo menos completamente— na matriz, mesmo em altas temperaturas, podendo-se atingir até quantidades superiores às encontradas em aços de alta liga.

Com o objetivo de revisar o estado da arte, bem como confirmar a anterioridade do presente trabalho, foi realizada uma revisão sistemática da literatura do tema "MMCs de matriz ferrosa fabricados via metalurgia do pó", utilizando os parâmetros bibliométricos que se encontram no ANEXO A – Anterioridade.

A base de dados foi primeiramente filtrada —por meio da leitura do título e do resumo de cada artigo— em relação à pertinência com o tema. Em seguida, a totalidade dos artigos filtrados foi lida para efeitos de contextualização e verificação de anterioridade do presente trabalho. A totalidade dos artigos encontrados, o processo de fabricação usado, as matérias primas, os reforços obtidos e suas respectivas referências bibliográficas foram tabelados e publicados recentemente em

um *review* acerca de compósitos de matriz metálica fabricados *in situ* por metalurgia do pó (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022). A parte relevante para este trabalho se encontra reproduzida no ANEXO A – Anterioridade.

Entre os compósitos de matriz ferrosa *in situ* reportados na literatura, existem desde matrizes de ferro puro e aço inoxidável austenítico (TANG et al., 2009), que possuem baixa dureza, a matrizes de aços que apresentam alta dureza, como aços martensíticos (WEBER; BERNS, 2007). Isso significa que a tecnologia siderúrgica pode ser utilizada concomitantemente à preparação de compósitos *in situ*, por meio de ligas e tratamentos térmicos, a fim de incrementar as propriedades dos compósitos, desde que não haja reação preferencial entre os reforços e os elementos de liga na matriz.

O exemplo mais básico é a variação do teor de carbono acima da quantidade necessária para formar um reforço —como TiC, VC, etc— o que pode dar origem a uma matriz perlítica, conforme pode ser visto no trabalho de Zhang et al. (2017d), que fabricou um compósito de matriz de aço reforçada com WC, aumentando o teor de grafite acima da quantidade necessária para reagir com o tungstênio, de modo a obter uma matriz perlítica. Além disso, as matérias primas podem ser selecionadas para que alguns elementos de liga permaneçam na matriz para formar uma estrutura martensítica após o tratamento térmico adequado, conforme relatado em Weber et al. (2007). Além disso, Akhtar et al. (2008), Akhtar et al. (2007) e Farid et al. (2007a) prepararam compósitos de matriz de aço reforçado com TiB₂ e TiC usando pós de aço inoxidável 465 *maraging*, titânio, carbono e boreto de ferro.

Ademais, outras propriedades, como resistência à corrosão, também podem ser abordadas por meio da liga da matriz. Essa última melhoria é de particular interesse porque, como foi previamente discutido no item sobre fluência, o desempenho em alta temperatura é significativamente melhorado em compósitos que apresentam reforços obtidos *in situ*. No entanto, para que os compósitos a base de ferro possam se beneficiar do desempenho em altas temperaturas, é impreterível o aumento da resistência à oxidação da matriz, por meio da escolha de uma liga adequada.

No que diz respeito aos reforços, compostos à base de titânio, como TiC, TiB₂ e TiN são os mais amplamente utilizados para compósitos à base de ferro preparados *in situ* por meio de metalurgia do pó, provavelmente devido ao fato de apresentarem uma grande força motriz para sua formação, alta estabilidade e baixa solubilidade na

matriz de ferro. Entre as fontes de ferro e titânio, foram relatados pós elementares de Fe, Ti e C; Fe(Ti) e grafita; Fe-Ti e grafita; Fe e compostos chamados MAX phases, como Ti_3AlC_2 . Reforços à base de vanádio, como VN e VC também foram relatados com frequência na literatura revisada, pois também são capazes de formar compostos muito duros e estáveis. Em todos os artigos encontrados, FeV foi usado como fonte de vanádio, sendo gás nitrogênio adotado para formar o nitreto de vanádio e grafita como fonte de carbono para o carboneto. Em comparação com carbonetos ou boretos, os reforços de óxido apresentam desempenho superior à corrosão, pois apresentam alta resistividade elétrica e resistência à oxidação. Foram encontrados compósitos *in situ* reforçados por Fe_3O_4 , $FeAl_2O_4$, Al_2O_3 , Y_2O_3 e ZrO_2 .

Em termos de processo de fabricação, sinterização convencional e SPS foram os processos mais frequentemente reportados embora *hot pressing*, e *hot isostatic pressing* também tenham sido adotados frequentemente. Foram encontrados também artigos tratando de compósitos de matriz ferrosa reforçados por carboneto de nióbio e fabricados por metalurgia do pó, os quais serão discutidos na Seção 2.5.1, juntamente com outros compósitos de matriz ferrosa reforçados por NbC formado *in situ*, obtidos por outras técnicas. Não foram encontrados trabalhos tratando de NbN dentro deste contexto.

2.4 CARBONETOS E NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os carbonetos e nitretos de metais de transição são ótimos candidatos a fases de reforço pois apresentam uma combinação excepcional de propriedades, como altíssima dureza, elevado ponto de fusão e grande estabilidade termodinâmica, sendo TaC e HfC detentores dos pontos de fusão mais altos de todos os materiais conhecidos. Também possuem grande estabilidade química e não são facilmente atacados por ácidos, com exceção de ácidos oxidantes, como ácido fluorídrico (LENGAUER, 2015).

Ademais, suas ligações químicas têm uma mistura de caráter covalente, iônico e metálico, que faz com que apresentem, para materiais cerâmicos, altas condutividades elétricas e térmicas. As características comuns desta classe de materiais são as estruturas cristalinas simples, semelhantes às dos metais, com átomos de nitrogênio e carbono ocupando os interstícios. Carbonetos e nitretos de metais de transição geralmente se encontram na forma cúbica de face centrada (CFC)

ou hexagonal compacta (HC) e formam soluções sólidas com compostos semelhantes, como outros nitretos e carbonetos de metais de transição.

2.4.1 Nitretos

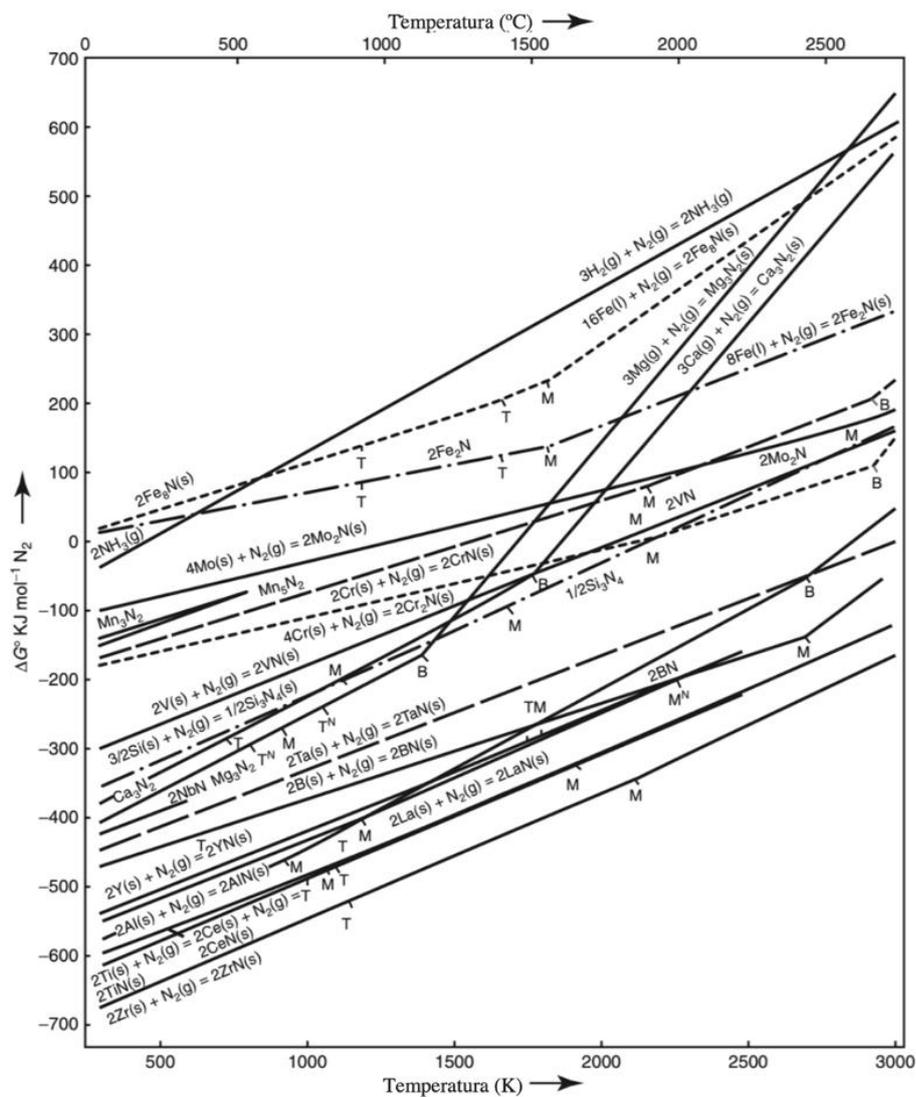
A principal diferença estrutural entre carbonetos e nitretos de metais de transição se deve ao caráter de ligação diferente entre eles. A estrutura CFC dos nitretos é desestabilizada à medida que aumenta o número do grupo do metal de transição e, dentro do grupo, com o aumento no número atômico. O fenômeno de supercondutividade é comum entre todos os nitretos FCC dos grupos 4 e 5, sendo δ -NbN_{1-x} o que apresenta a maior temperatura de transição, que corresponde a 17 K e foi durante muitas décadas a mais alta entre todos os materiais conhecidos (LENGAUER, 2015).

A estabilidade térmica dos nitretos depende de sua energia livre de formação. Se esta é alta suficiente, é possível fundir o nitreto antes de sua decomposição, como é o caso de nitretos de metais da família 4A, como TiN, ZrN e HfN. Outros nitretos, como o de nióbio, se decompõem liberando nitrogênio antes que os pontos de fusão sejam atingidos. A energia livre de formação de diversos nitretos de metais de transição pode ser visualizada no diagrama de Ellingham da

Figura 23.

Segundo de Lengauer (2015) nitretos muito estáveis podem ser formados usando nitrogênio molecular, até mesmo em pressão ambiente. Alternativamente, alguns nitretos também podem ser obtidos em temperaturas mais baixas e pressão atmosférica usando gases com maior atividade, como é o caso da amônia e da ureia. No entanto, deve-se ter em mente que a decomposição da amônia e da ureia são muito rápidas em temperaturas elevadas, que são necessárias para formação de alguns nitretos.

Figura 23 – Diagrama de Ellingham de nitretos.



Fonte: Adaptado de Lengauer (2015).

2.4.1.1 Nitreto de nióbio

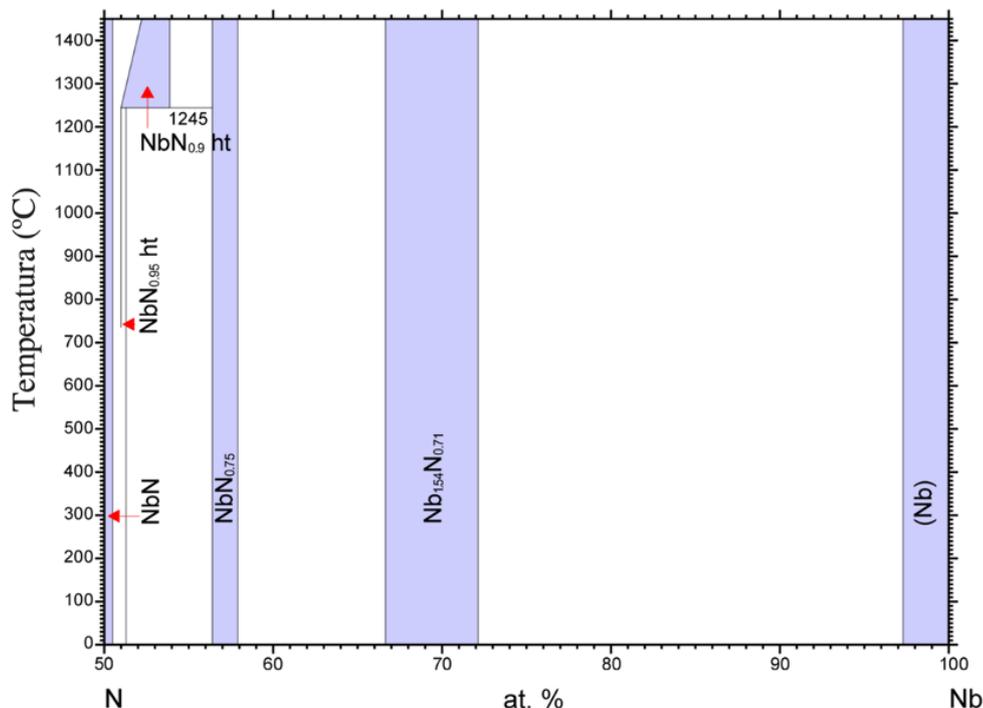
Segundo Brauer et al. (1961), no diagrama Nb-N existem 5 nitretos possíveis, as quais estão listadas na Tabela 6, juntamente com suas respectivas estruturas cristalinas, densidades e parâmetros de rede. As fases ϵ e δ , são respectivamente, as fases hexagonal e cúbica do nitreto de nióbio que foram discutidas acima. Duas das fases sub-estequiométricas, γ e β , ocorrem apenas quando há deficiência de nitrogênio. A estrutura da fase β é semelhante à da fase hexagonal ϵ , salvo que tem menos sítios octaédricos ocupados, devido à menor quantidade de nitrogênio. A fase γ , por sua vez, apresenta estrutura idêntica ao nitreto cúbico δ , mas apresenta os sítios ocupados com $\frac{3}{4}$ dos átomos. A fase δ' , por sua vez, é uma fase considerada metaestável pelos autores, e foi detectada sobretudo durante a transição entre a fase ϵ para δ .

Tabela 6 – Fases presentes no diagrama da Figura 24.

Fase	Símbolo de Pearson e grupo espacial	Densidade (g/cm ³)	Parâmetro de rede (nm)	Parâmetros da célula (°)
ϵ -NbN	hP8 P6 ₃ /mmc	8,36	a=0,2952 b=0,2952 c=1,125	α =90 β =90 γ =120
δ' - NbN _{0.95ht}	hP4 P6 ₃ /mmc	8,33	a=0,2968 b=0,2968 c=0,5549	α =90 β =90 γ =120
δ - NbN _{0.9ht}	cF8 Fm-3m	8,36	a=0,4377 b=0,4377 c=0,4377	α =90 β =90 γ =90
γ -NbN _{0.75}	tI16 I4/mmm	8,28	a=0,4377 b=0,4377 c=0,8719	α =90 β =90 γ =90
β - Nb _{1.54} N _{0.71}	hP9 P-31m	8,24	a=0,5267 b=0,5267 c=0,4988	α =90 β =90 γ =120
α - Nb	cI2 Im-3m	8,56	a=0,3305 b=0,3305 c=0,3305	α =90 β =90 γ =90

Fonte: Christensen et al. (1976, 1978, 1981) Gebhardt et al. (1966) Fontbonne et al. (1969)
Schönberg et al. (1954).

Figura 24 – Diagrama de fases Nb-N.



Fonte: adaptado de Brauer (1960).

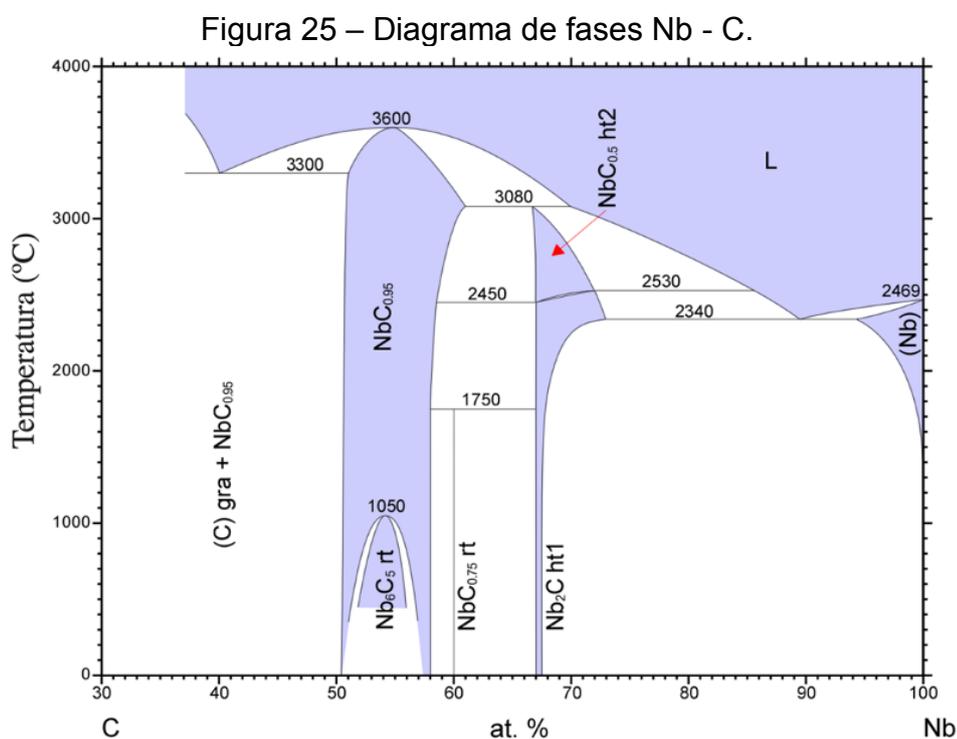
2.4.2 Carbonetos

A maioria dos carbonetos de metais de transição é estável na estrutura FCC e, salvo algumas exceções —como carboneto de cromo e de molibdênio— possuem estequiometria 1:1. Segundo Lengauer (2006), metais de transição têm uma menor densidade de estados no nível de Fermi e, portanto, apresentam propriedades térmicas e elétricas um pouco inferiores aos nitretos. Mesmo assim, tem grande aplicabilidade estrutural pois apresentam altíssima dureza e módulo. Tradicionalmente, esses carbonetos são preparados através da reação entre misturas de pó —óxido metálico ou metal puro— com grafita ou gases contendo carbono, como metano. Diferentemente dos nitretos, a energia livre de formação dos carbonetos não varia significativamente com a temperatura, de tal forma que para a reação ocorrer, basta que a barreira de ativação da reação seja vencida e que a difusão seja suficientemente expressiva. Também por esse motivo não são encontrados muitos diagramas de Ellingham dos mesmos na literatura, pois pode-se recorrer diretamente a suas energias livres de formação. Carbonetos dos grupos 4 e 5 podem ser fundidos

sem se decompor, enquanto os carbonetos de metais do grupo 6 sofrem uma transformação peritética e se decompõem, sem haver fusão congruente.

2.4.2.1 Carboneto de nióbio

No diagrama Nb-C da Figura 25 existem 5 carbonetos possíveis, os quais estão listadas na Tabela 7, juntamente com suas respectivas estruturas cristalinas, densidades e parâmetros de rede. A fase γ ocorre em temperaturas acima de 2450 °C. As fases β e NbC_{0.75} ocorrem quando há deficiência de carbono e, para quando há carbono suficiente, pode haver formação das fases Nb₆C₅ ou NbC, dependendo se a temperatura está, respectivamente, abaixo ou acima de 1050 °C. É interessante mencionar que, diferentemente dos nitretos, os carbonetos de nióbio apresentam largas faixas de composição para cada fase. De acordo com Storms et al. (1959), a estrutura cúbica de face centrada do NbC_{0.95} diminui seu parâmetro de rede à medida que o cristal se torna deficiente em carbono. Quanto menor o teor de carbono nessa faixa, menores os módulos elásticos, parâmetro de rede e densidades. Assim sendo, as propriedades do carboneto de nióbio podem ser ajustadas através da razão C/Nb no composto.



Fonte: Smith et al. (1990).

Tabela 7 – Fases presentes no diagrama da Figura 25.

Fase	Símbolo de Pearson e grupo espacial	Densidade (g/cm ³)	Parâmetro de rede (nm)	Parâmetros da célula (°)
C_{grafite}	hP4 P6 ₃ /mmc	2,26	a=0,2464 b=0,2464 c=0,6711	α=90 β=90 γ=120
NbC_{0.95}	cF8 Fm-3m	7,75	a=0,44681 b=0,44681 c=0,44681	α=90 β=90 γ=90
Nb₆C₅ rt	mS22 C12/m1	7,77	a=0,5447 b=0,9435 c=0,5447	α=90 β=109.47 γ=90
NbC_{0.75} rt Nb₄C_{3-x}	hR24 R-3m	7,90	a=0,314 b=0,314 c=3,01	α=90 β=90 γ=120
β-Nb₂C ht1	hP9 P-31m	8,42	a=0,524 b=0,524 c=0,492	α=90 β=90 γ=120
γ-NbC_{0.5} ht2	hP4 P6 ₃ /mmc	7,86	a=0,31178 b=0,31178 c=0,4962	α=90 β=90 γ=120
α - Nb	cI2 Im-3m	8,61	a=0,3304 b=0,3304 c=0,3304	α=90 β=90 γ=90

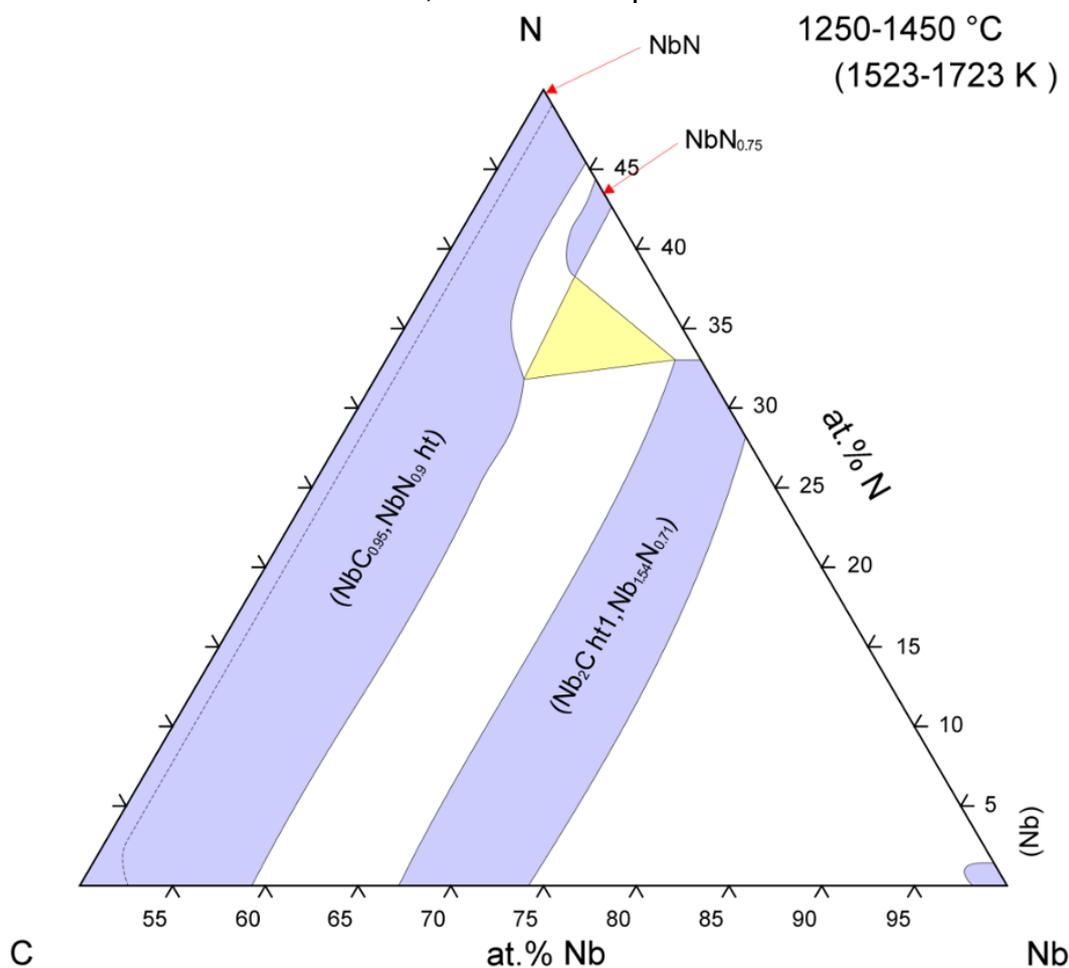
Fonte: Brauer et al. (1954), Elliott (1960), Kempter et al. (1967), Khaenko (1985), Trucano et al. (1975), Yaney et al. (1990) Yvon et al. (1970).

2.4.2.2 Carbonitreto de nióbio

Não foi possível encontrar informações muito detalhadas na literatura sobre todas as fases possíveis de carbonitreto de nióbio em função da temperatura. Na

Figura 26 consta o único diagrama ternário encontrado na base de dados da ASM, o qual diz respeito a temperaturas na faixa de 1250-1450 °C e cujas informações das fases estão listadas na Tabela 8. Teoricamente, se há nitrogênio e carbono suficientes, tanto o carboneto quanto o nitreto são estáveis em sua forma cúbica, e é possível a existência do carbonitreto de nióbio (região mais a esquerda do diagrama), no qual os átomos de nitrogênio e carbono se encontram ocupando os mesmos sítios de forma aleatória (LENGAUER, W., 2000). A tendência para carbonitreto de metais de transição é que a dureza seja mais alta em composição intermediárias aos carbonetos e nitretos do respectivo metal (JHI et al., 1999).

Figura 26 – Diagrama ternário Nb - N - C obtido experimentalmente. Segundo os autores, este corresponde às fases presentes na faixa de 1250-1450 °C. A região denominada $\text{NbC}_{0.95}$, $\text{NbN}_{0.9}$ corresponde ao carbonitreto.



Fonte: Brauer et al. (1959).

Tabela 8 – Fases presentes no diagrama da Figura 26.

Fase	Símbolo de Pearson e grupo espacial	Densidade (g/cm ³)	Parâmetro de rede (nm)	Parâmetros da célula (°)
α, Nb	cl2 Im-3m	8,58	a=0,33004 b=0,33004 c=0,33004	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
$\delta-(\text{NbC}_{0.95}, \text{NbN}_{0.9} \text{ ht})$	cF8 Fm-3m	8,01	a=0,445 b=0,445 c=0,445	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
$\gamma\text{-NbN}_{0.75}$	tl16 I4/mmm	8,28	a=0,4377 b=0,4377 c=0,8719	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
$\text{Nb}_2\text{C ht1}$	hP9 P-31m	8,42	a=0,524 b=0,524 c=0,492	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=120$
$\text{Nb}_{1.54}\text{N}_{0.71}$	hP9 P-31m	6,36	a=0,5267 b=0,5267 c=0,4988	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=120$

Fonte: Brauer et al. (1959) , Shulishova et at. (1966) , Straumanis et al. (1970).

2.5 ESTADO DA ARTE

2.5.1 Compósitos do sistema Fe + NbC ou NbN

No âmbito da anterioridade, a autora considera que é importante analisar os outros processos de produção de nitretos e/ou carbonetos de nióbio em matriz ferrosa, visando fazer um levantamento detalhado do que diferencia o compósito aqui proposto em relação ao restante da literatura, sobretudo no âmbito de propriedades, características mecânicas e microestruturais, matérias primas e processo.

Para tanto, foi analisada a totalidade dos artigos sobre compósitos de matriz ferrosa reforçados por NbC e/ou NbN por qualquer rota —reação de pó solto, metalurgia do pó, fundição, *cladding*, etc— desde que sejam feitos *in situ*. Os artigos

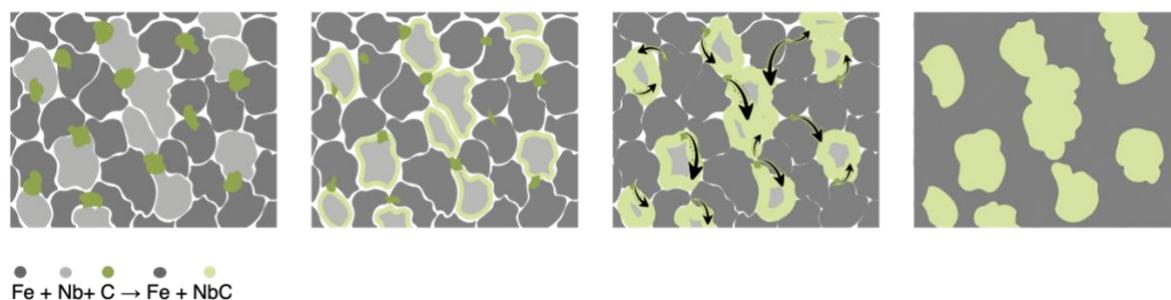
analisados se encontram tabelados no ANEXO A – Anterioridade. Os títulos e resumos dos artigos foram dispostos em uma planilha e sua relevância foi verificada. Os trabalhos que mais chamaram a atenção são discutidos a seguir.

No trabalho de Avila (2020), desenvolvido no mesmo grupo de pesquisa da autora, foi usado um intermetálico de Fe_2Nb , o qual é misturado com grafita, granulada usando 2 wt.% de parafina e compactado a 400 MPa. Após a sinterização a 1250 °C em um reator do tipo PADS, a mistura resulta em compósitos de matriz ferrosa reforçados por precipitados de NbC. Dentre os parâmetros testados, os compósitos de Fe + NbC usando 6,5% de carbono apresentam dureza de $466 \pm 17 \text{ HV}_{10}$ e microdureza de $952 \pm 82 \text{ HV}_{0,05}$. A diferença entre a micro e a macro dureza foi atribuída a presença de 16,5% de porosidade nas amostras. O compósito de NbC apresenta 50% de fase de reforço em volume, com tamanho médio de 1,2 μm . Também foi constatado que a presença de fase líquida transiente na sinterização auxilia a densificação do compósito, mas que a presença de fase líquida permanente causa crescimento excessivo da fase de reforço. Esse é o único trabalho encontrado na literatura que usa a fase Laves, Fe_2Nb , como matéria prima para a produção dos compósitos. Avila (2020) argumenta que o uso de teores de nióbio mais baixos ajuda a reduzir a contiguidade entre as fases de reforço. O intermetálico com proporção de Fe: Nb de 2:1 foi preparado através da difusão no estado sólido a 1300 °C entre pós de FeNb e ferro puro nas proporções adequadas. É interessante comentar que o ferronióbio é uma matéria prima de mais baixo custo, se comparado ao nióbio puro — e outras matérias primas usadas em reforços com propriedades semelhantes— e proporciona uma nucleação mais homogênea e fina do que usando pós de nióbio e ferro em suas formas elementares.

Para ilustrar essa vantagem, pode-se comparar os resultados desse trabalho com o que foi obtido por Rasib et al. (2011), usando pós de Fe, Nb e C. Os pós elementares foram moídos em moinho planetário a 100 rpm e tempos de moagem de 5, 10, 15 e 20h usando uma proporção bolas/pó (BTP) de 10:1. As amostras foram compactadas a 600 MPa e sinterizadas a 1300 °C em atmosfera de argônio. Nesse trabalho, a microestrutura resulta do carbono —que nesse sistema tem um coeficiente de difusão três ordens de grandeza maior do que o nióbio no ferro— que difunde em direção ao Nb elementar para formar NbC, três ordens de grandeza mais rápido que o último poderia difundir no Fe para formar uma solução sólida. Em outras palavras, o resultado é que, antes que a interdifusão entre o ferro e o nióbio possa ocorrer, o

carbono já se difundiu para o nióbio e formou o carboneto. Isso resulta na formação de NbC onde as partículas de pó de Nb costumavam estar, em vez de NbC nucleando dentro da matriz de ferro, como um precipitado. Nesse caso, o tamanho do reforço, a distribuição e a qualidade da interface serão muito semelhantes às respectivas partículas de pó de nióbio iniciais, conforme ilustrado na Figura 27.

Figura 27 – Esquema de reação do sistema que usa pós elementares de Fe + Nb + C.

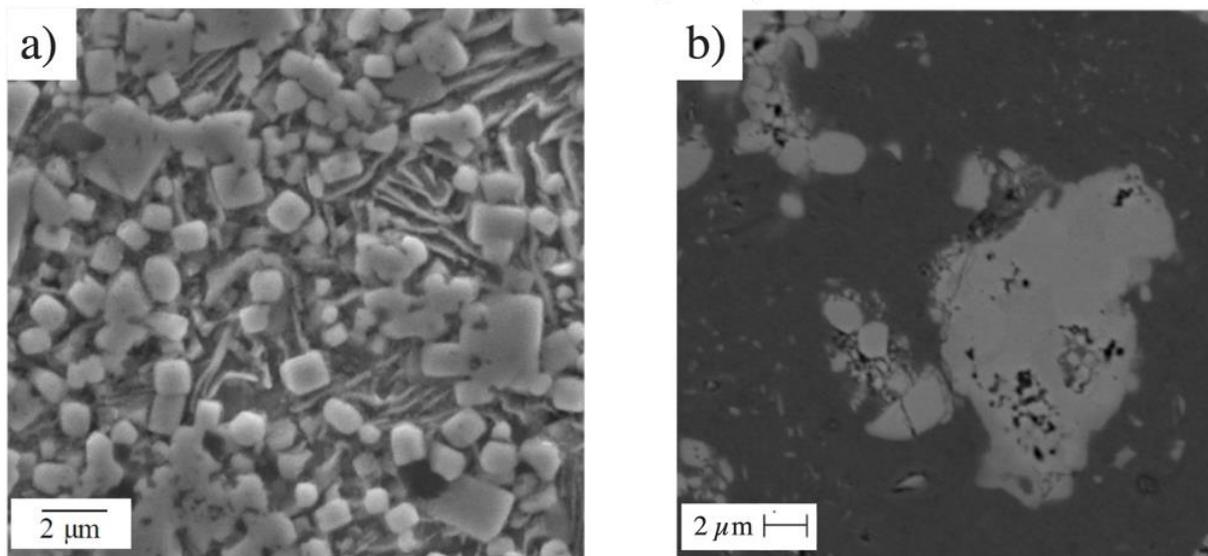


Fonte: elaborado pela autora.

Assim, a adesão entre a matriz e o reforço depende da densificação do ferro sobre as partículas de NbC, pois uma não nucleia dentro da outra. Ao invés disso, elas se formaram lado a lado, e interfaces fracas ainda podem ser um problema. Seria possível usar pó de nióbio extremamente fino para formar carbonetos finos, no entanto o processamento de nanopós é complexo e resulta em problemas como aglomeração e baixa fluidez, além de ser mais caro. A moagem de uma mistura de pó elementar pode ajudar a melhorar a adesão das partículas e reduzir o tamanho. No entanto, conforme relatado pelos autores, 20h de moagem resultaram em uma dureza de 124 HV e 5h em uma dureza de 102 HV, que é baixa até para um aço de baixa liga.

Imagens de MEV de ambas as abordagens estão exibidas na Figura 28 e evidenciam que, embora o equilíbrio termodinâmico favoreça a formação de NbC e Fe em ambos os sistemas, as microestruturas serão fortemente diferentes. Embora os compósitos não possam ser comparados diretamente devido às diferenças na quantidade de reforço e teor de carbono da matriz, é óbvio que o potencial de fortalecimento da primeira abordagem é muito maior.

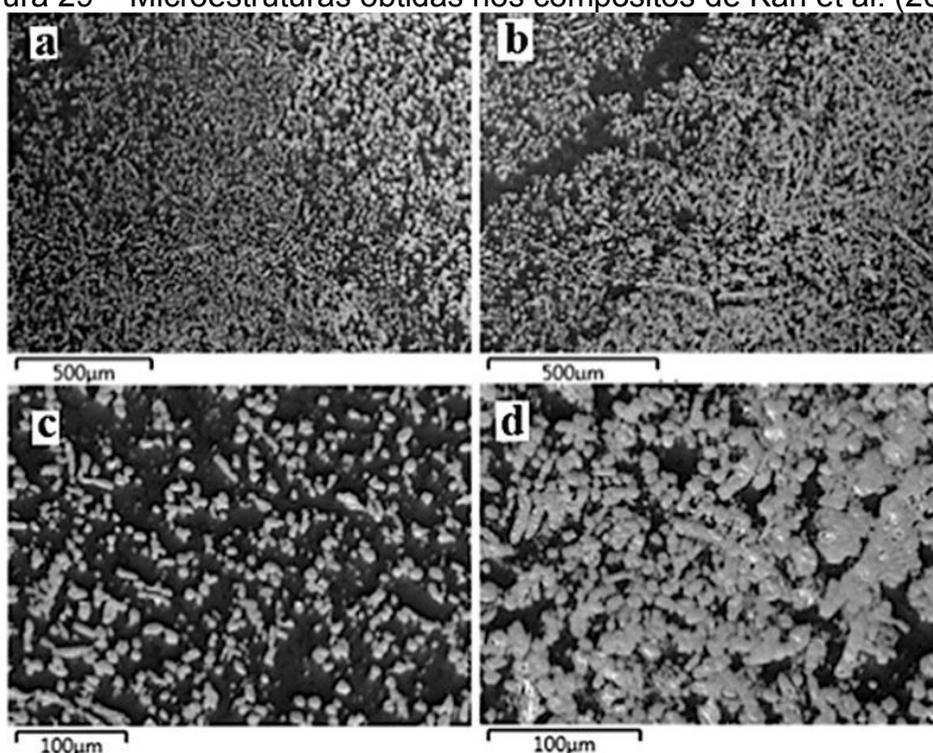
Figura 28 – a) compósito de Avila (2020), a partir de Fe_2Nb b) compósito feito a partir de Nb e Fe elementares, que apresentou propriedades inferiores (RASIB; ZUHAILAWATI, 2011).



Fonte: Avila (2020), Rasib et al. (2011).

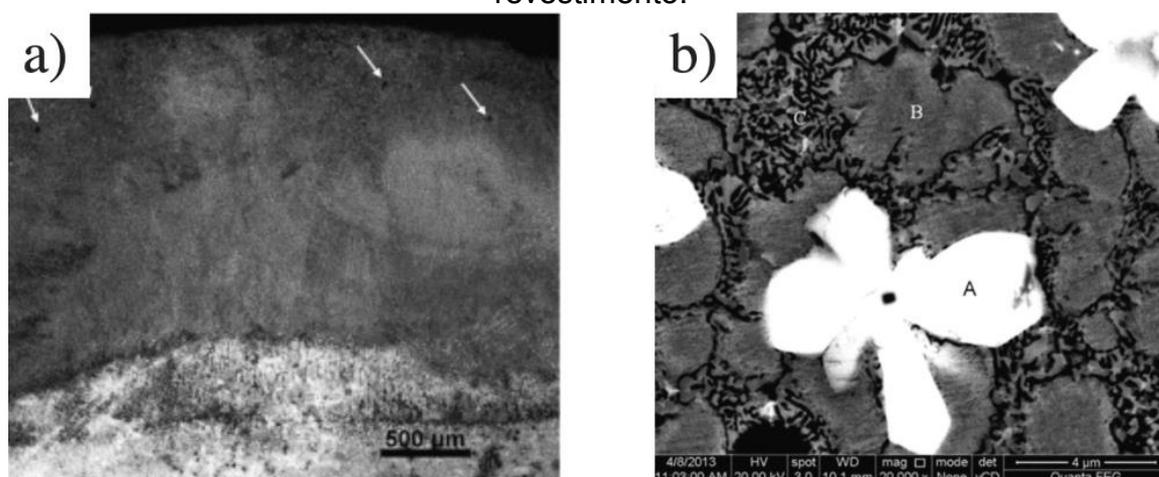
No artigo de Kan et al. (2016a), foi fabricado *in situ* um compósito reforçado por 27% de NbC por meio de fundição. Para uma das composições (15%), foi usado FeNb como fonte de Nb para o material, junto de grafita e uma liga ferrosa. O material obtido chegou a valores acima de 900 HV de dureza após tratamento de têmpera. Antes de ser temperado, a dureza era de 600 HV. Isso reitera o atrativo de realizar tratamentos térmicos nos compósitos de matriz ferrosa. Entretanto, deve-se destacar que nesse caso, o "grupo controle" do artigo de Kan et al. (2016), isto é, a liga ferrosa, sem reforços por si só, já apresenta dureza de 300 HV antes da têmpera e 700 HV depois. Pode-se concluir, portanto, que os carbonetos criados nesse trabalho não contribuem de forma tão significativa para a resistência do material, possivelmente devido ao fato de terem ficado bastante grosseiros, com cerca de 10 μm, conforme evidenciado na Figura 29.

Figura 29 – Microestruturas obtidas nos compósitos de Kan et al. (2016).



Fonte: Kan et al. (2016).

Figura 30 – a) Microestrutura da amostra em baixo aumento, cortada na seção transversal para evidenciar a camada depositada por *cladding* sobre a placa e b) micrografia em maior aumento de uma das partículas de NbC formada *in situ* no revestimento.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2015a).

Em trabalhos como Li et al. (2015a), Cao et al. (2015b), Li et al. (2014b, 2014d), Zhao et al. (2019a, 2019d) foi feita uma deposição na superfície de uma placa de aço por *cladding* ou soldagem a arco usando pós de ferronióbio, diferentes fontes de carbono, bem como outros elementos de liga. A título de exemplo, fotos da camada

obtida em Li et al. (2015a) se encontram na Figura 30. Embora processos de tratamento de superfície não sejam abordados neste trabalho, pode ser interessante explorar as propriedades que um revestimento feito a partir do material aqui estudado em trabalhos futuros.

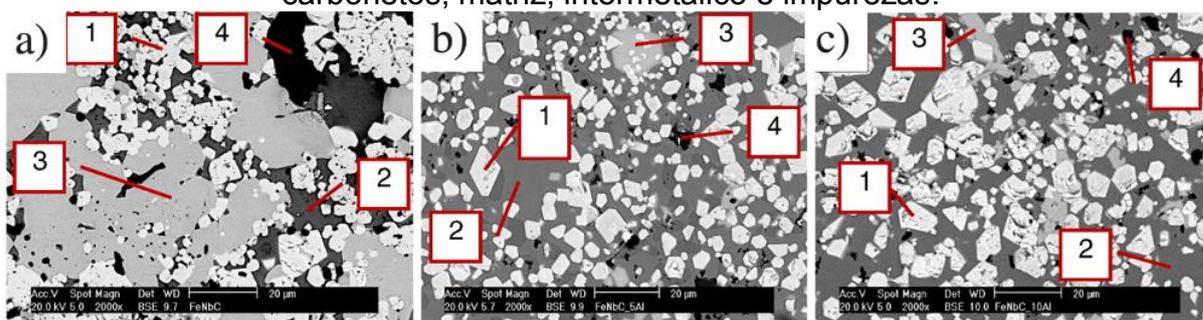
Nos trabalhos discutidos acima, a formação dos precipitados *in situ* ocorre através de reações concomitantes ou posteriores à fabricação do componente. Esta é atualmente a abordagem mais frequente para fabricação de MMCs *in situ* (FU; XU, 2010; GUAN et al., 2017; TANG et al., 2009; ZHANG et al., 2017d). No entanto, algumas características do sistema podem favorecer outras abordagens:

- A matéria prima por si só já é desafiadora de se compactar, seja por sua dureza, tamanho etc.
- A reação entre matérias primas é acompanhada de redução de volume, causando porosidade adicional (NAIR; HAMAMCI, 2020).
- Uma reação com gás demoraria muito para ocorrer em todo volume do componente.
- É desejável separar a etapa de formação dos reforços da consolidação para evitar que os mesmos coalesçam.

Uma alternativa para essas dificuldades é alocar a etapa de formação *in situ* dos reforços para a etapa de preparação do pó. Assim, cada partícula de pó é um compósito metálico, que contém partículas cerâmicas dispersas. Já foram reportados na literatura vários exemplos de pó compósito preparado *in situ* antes da etapa de consolidação. Franco et al. (2015, 2017) produziram *cermets* de matriz de Fe(Al) reforçados por NbC a partir de pós compósitos. Ambos os trabalhos foram conduzidos pelo mesmo grupo de pesquisa e apresentam características semelhantes, mas o que apresentou resultados mais promissores será resumido a seguir. Em Franco et al. (2017), os pós compósitos fornecidos pela CBMM foram consolidados por metalurgia do pó convencional e por Prensagem a Quente Assistida em Campo (*Field Assisted Hot Pressing*, FAHP). As amostras produzidas por FAHP puderam ser sinterizadas a uma densidade acima de 90% usando uma temperatura de 1100 °C, enquanto as amostras feitas por sinterização convencional tiveram de ser aquecidas até 1400 °C para atingir porosidade semelhante. Diante do fato das amostras sinterizadas a mais

alta temperatura terem apresentado elevadas quantidades de fase líquida durante a sinterização, seus carbonetos coalesceram e a dureza foi inferior às amostras sinterizadas por FAHP. As amostras de composição de nome FeNbC5Al, que contém 5 wt.% de alumínio e 40wt.% de NbC, apresentam o valor máximo de dureza entre as amostras produzidas: 830 HV₁₀. Os autores reportaram que o valor de dureza poderia ser mais elevado caso as partículas —que podem ser observadas na Figura 31 e tem tamanho na ordem de 10µm— fossem mais finas.

Figura 31 – Microestrutura do compósito (a) FeNbC, (b) FeNbC5Al e (c) FeNbC10Al. As regiões identificadas na imagem como 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, carbonetos, matriz, intermetálico e impurezas.

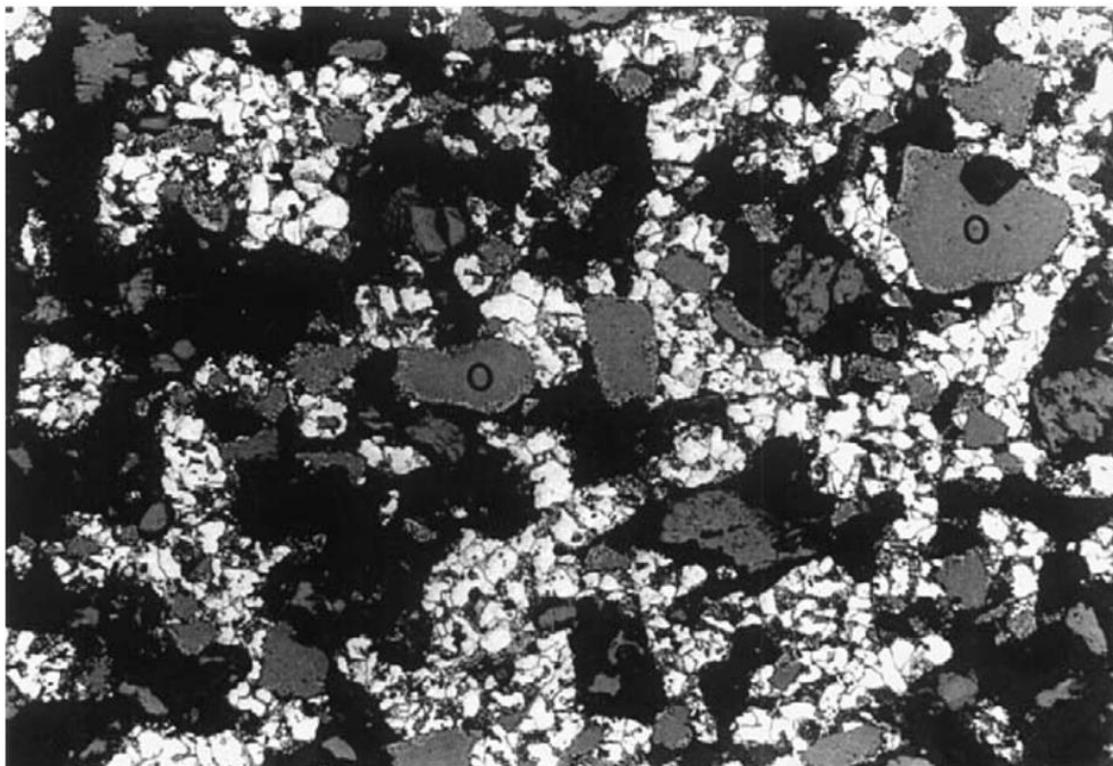


Fonte: Franco et al. (2017).

Embora resultados muito interessantes e próximos do conceito desse trabalho tenham sido obtidos, não foi apresentado nenhum detalhe acerca da obtenção dos pós compósitos no artigo. Em Esteban et al. (2006) também foi usado pó compósito Fe+ NbC — dessa vez com teores mais altos de NbC, cerca de 70% em massa— obtido por SHS. Nesse caso, durezas máximas similares, de 800HV, e tamanho de partícula na ordem de 10µm também foram reportados. Assim como nos artigos anteriores, no que tange o processo de preparação do pó compósito, nenhum detalhe foi fornecido.

No estudo de Mudzanapabwe et al. (2004b), foi feita a análise do processo de redução carbotérmica de escória. O material é rico em nióbio, tântalo e ferro e foi adicionado ferro adicional para que o teor de carbonetos NbC e TaC fossem 20% em peso dos produtos da reação, assumindo que a conversão total de Na₂O₅ e Ta₂O₅ seria realizada. O tratamento de redução do pó foi feito entre 1200–1400 °C usando *collie coal* e coque. No entanto, os autores reportaram que havia 33% de óxido remanescente do processo —isto é, que não pode ser reduzido— e que corresponde às partes cinza escuro da Figura 32.

Figura 32 – Micrografia da escória após o processo de redução. As regiões claras correspondem ao composto de matriz ferrosa e as cinza-escuras ao óxido não reduzido.



Fonte: Mudzanapabwe et al. (2004b).

Terry et al. (1994), por sua vez, obteve compósitos de matriz austenítica e NbC-TaC a partir da redução da columbita —que é uma mistura de óxidos de nióbio, tântalo, ferro etc— usando grafite. A reação foi realizada a 1600 °C e os carbonetos ficaram bastante grosseiros devido a liquefação da matriz. Não foram reportadas propriedades mecânicas do material obtido.

Dois outros trabalhos também visaram a reação carbotérmica de precursores a base de ferro e nióbio para fabricação de pós de Fe + NbC. No trabalho realizado por Gilliard et al. (2014b), foi feita a carborredução de misturas compostas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.9%), $\text{Nb}(\text{NH}_4)_4$, e $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ da CBMM, usando metano e sacarose. Muito embora tenha sido obtido 50% em volume de partículas de 12nm de NbC, não foi possível produzir amostras de pó de Fe + NbC sem excesso de carbono, muito menos com densidade elevada. Devido sobretudo ao uso de metano, a rota aparenta ser cara e de baixa produtividade, o que reitera a incompatibilidade desse material com a manufatura de componentes estruturais. A

aplicação visada para esse material no artigo seria eletroquímica, para fabricação de eletrodos porosos.

Outros artigos também foram encontrados nesta revisão da literatura, mas não serão comentados nessa seção, pois:

- Apresentam teores muito inferiores de NbC (ITOI et al., 2010; LI et al., 2015a; WU et al., 2020a)
- Foi fabricado NbC *in situ* com uma microestrutura completamente diferente da discutida nesse trabalho (BAI et al., 2021a, 2021b; CAI et al., 2015; ZHAO et al., 2019; ZHONG et al., 2019, 2020; ZHONG; XU; YE, 2012).

Diante desses motivos, a autora julga que tais trabalhos não têm aderência significativa com este trabalho. Ademais, não foi encontrado nenhum compósito de matriz ferrosa reforçado por NbN nem por carbonitreto de nióbio. O único artigo que reportou a obtenção de nitreto de nióbio argumenta que sua presença é indesejada em um aço de alto teor de nitrogênio (CAMPILLO et al., 1989). Apesar disso, é de se esperar que muitas das constatações acerca dos processos difusivos e das diferenças microestruturais causadas pela escolha de matéria-prima sejam análogas ao carboneto em muitos aspectos.

2.6 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

O desenvolvimento de técnicas de fabricação *in situ* de novos MMCs se beneficia enormemente do estudo e compreensão dos fenômenos termodinâmicos associados a precipitação das fases de reforço *in situ*, afinal, a escolha de materiais precursores viáveis passa pela certeza de que vão reagir para formar as fases desejadas. Ademais, parâmetros de processamento podem ser ajustados através da compreensão do equilíbrio termodinâmico entre as fases do sistema e da cinética dos processos envolvidos (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022).

CALPHAD, abreviação de CALculation of PHase Diagrams é um método usado para descrever diagramas de fase e propriedades termodinâmicas a partir de informações experimentais associadas a relações termodinâmicas teóricas. O

software Thermo-Calc®, que faz uso do sistema CALPHAD, parte de informações experimentais —entropia e entalpia de formação, entalpia de mudança de fase e capacidade calorífica— dos componentes de interesse, as quais estão contidas em suas bases de dados, para descrever as propriedades destes em termos de sua respectiva energia livre de Gibbs. A técnica computacional usada é denominada minimização da energia de Gibbs (GEM), e tem se mostrado um dos mais simples e eficazes métodos para cálculos termodinâmicos e de estabilidade de fases, bem como para descrição completa de todas as propriedades intensivas e extensivas de um sistema.

O fluxograma da Figura 33 sumariza o perfil de cálculo do Thermo-Calc® .

Figura 33 – Perfil de cálculo do Thermo-Calc®

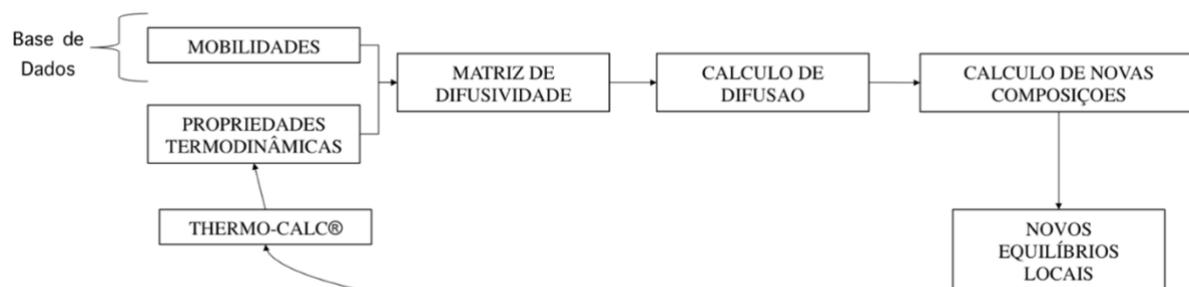


Fonte: elaborado pela autora.

Todas as simulações feitas através do método CALPHAD neste trabalho foram feitas usando Thermo-Calc® com os bancos de dados TCFE7, SSOL5 e MOBFE2. Essas bases de dados não comportam algumas informações acerca da difusão de intermetálicos, o que limitou parcialmente o escopo de simulações envolvendo difusão neste trabalho.

Para simular transformações controladas por difusão, outro *software*, denominado DICTRA® é utilizado em paralelo com o Thermo-Calc®. Para realizar as simulações, o DICTRA® resolve uma matriz de difusividade usando valores experimentais de mobilidade, contidos em suas bases de dados —os quais, por sua vez, são utilizados para calcular os coeficientes de difusão e interdifusão— juntamente com os potenciais químicos obtidos pelo Thermo-Calc®. Desta forma, as concentrações locais depois de um tempo Δt podem ser calculadas. O processo então se reinicia usando as novas composições locais. O fluxograma da Figura 34 resume o perfil de cálculo do DICTRA®.

Figura 34 – Perfil de cálculo do DICTRA®



Fonte: elaborado pela autora.

3. VALIDAÇÃO TEÓRICA DO CONCEITO

A premissa de formação dos compósitos *in situ* depende da reação entre as matérias-primas para formar a microestrutura final do compósito. Isso, por sua vez, exige que as fases do material desejado tenham menor energia livre do que o sistema inicial. Uma análise termodinâmica preliminar do sistema pode ser uma ferramenta poderosa para a tomada de decisões no projeto de compósitos *in situ*, pois permite não só averiguar a viabilidade destes compósitos, como entender as transformações envolvidas em um sistema que tende a um determinado estado de equilíbrio. Assim, é possível selecionar entre as matérias-primas disponíveis e estimar a difusão dos elementos entre elas, o que por sua vez oferece informações a respeito da microestrutura final. O objetivo dessa seção é, portanto, através de uma análise do ponto de vista termodinâmico, aumentar as chances de se obter a microestrutura desejada através da compreensão dos fenômenos termodinâmicos subjacentes que a influenciam.

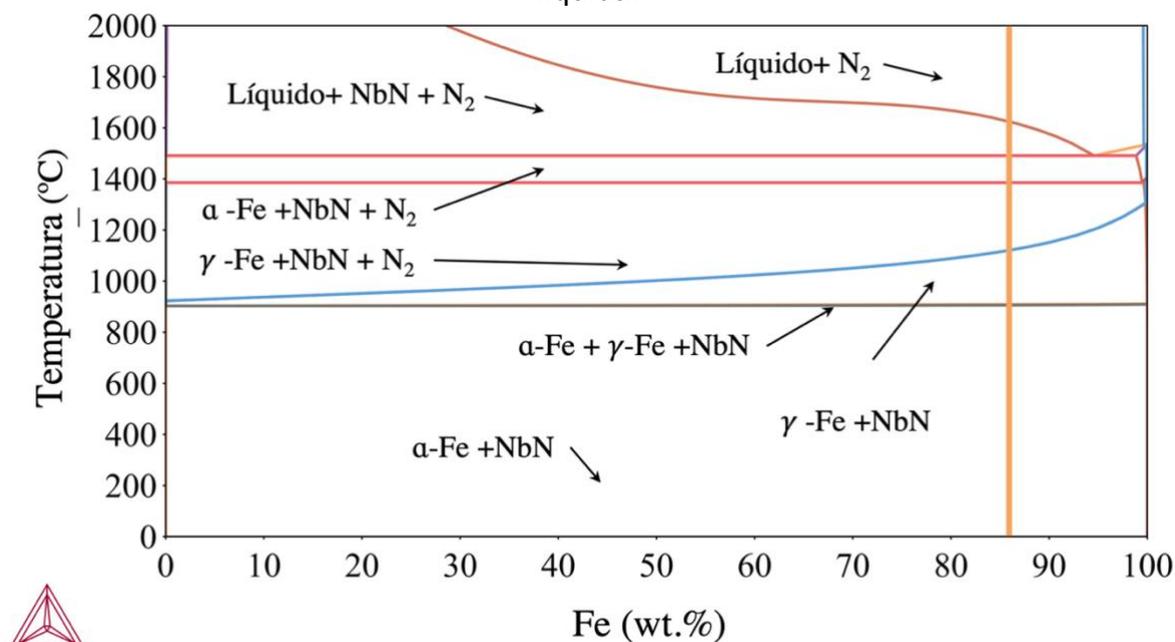
3.1 CRITÉRIO DE REDUÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Um primeiro passo útil no projeto de compósitos *in situ* é analisar se a reação desejada é termodinamicamente possível. É interessante destacar que, para formação *in situ* do compósito, não é suficiente que uma fase por si só tenha elevada estabilidade térmica e baixa energia livre, e sim que todo o conjunto de fases no compósito —ou seja, a combinação matriz e reforço— seja estável na presença umas das outras. É por isso que nesse caso não basta somente analisar a energia livre de formação dos carbonetos e nitretos de nióbio. Diagramas ternários dos sistemas Fe-Nb-C e Fe-Nb-N podem ser usados para essa finalidade; no entanto, é necessário analisar diferentes isotermas para verificar se a estrutura desejada é estável na faixa de temperatura de processamento. Por esse motivo, é muito útil simular o equilíbrio do sistema em diversas temperaturas por meio da termodinâmica computacional. Se as fases de interesse —matriz de ferro e reforço de NbN ou NbC— são estáveis no equilíbrio, todas as combinações de matérias-primas tendem a se transformar de acordo.

Para tanto, foram feitas simulações de diagramas pseudobinários Fe-NbN e Fe-NbC, os quais correspondem à Figura 35 e Figura 36, respectivamente. Os

pseudobinários são diagramas que pressupõem a variação de mais de um elemento na abscissa e preservam, portanto, uma proporção entre algumas das espécies do sistema.

Figura 35 – Diagrama pseudobinário Fe – NbN. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita, N₂ e fase líquida.



Fonte: elaborado pela autora.

No diagrama Fe-NbN é possível identificar que, para qualquer temperatura abaixo de 1500 °C, as fases em equilíbrio termodinâmico são nitreto de nióbio e ferro para qualquer composição entre ~2 e 99 wt.% de Fe. Dependendo da temperatura, o ferro varia entre fase alfa, gama ou delta. Nos dois extremos do diagrama, quando o teor de Fe ou de NbN é suficientemente baixo, existe uma única fase, pois a tendência das espécies em menor quantidade é de permanecer em solução sólida. Em outras palavras, nos sistemas em que o composto Fe-NbN não é termodinamicamente favorecido, as regiões desse pseudobinário indicam a presença de outras fases.

Na prática, este diagrama serve para comprovar de maneira genérica que, desde que haja uma quantidade estequiométrica 1:1 de Nb e N, pode-se misturar quaisquer matérias primas que contenham Fe, Nb e N —desde em teores que não ultrapassem 98 wt. % de Fe ou de Nb + N— que a tendência do sistema será a de formar um composto de ferro e NbN.

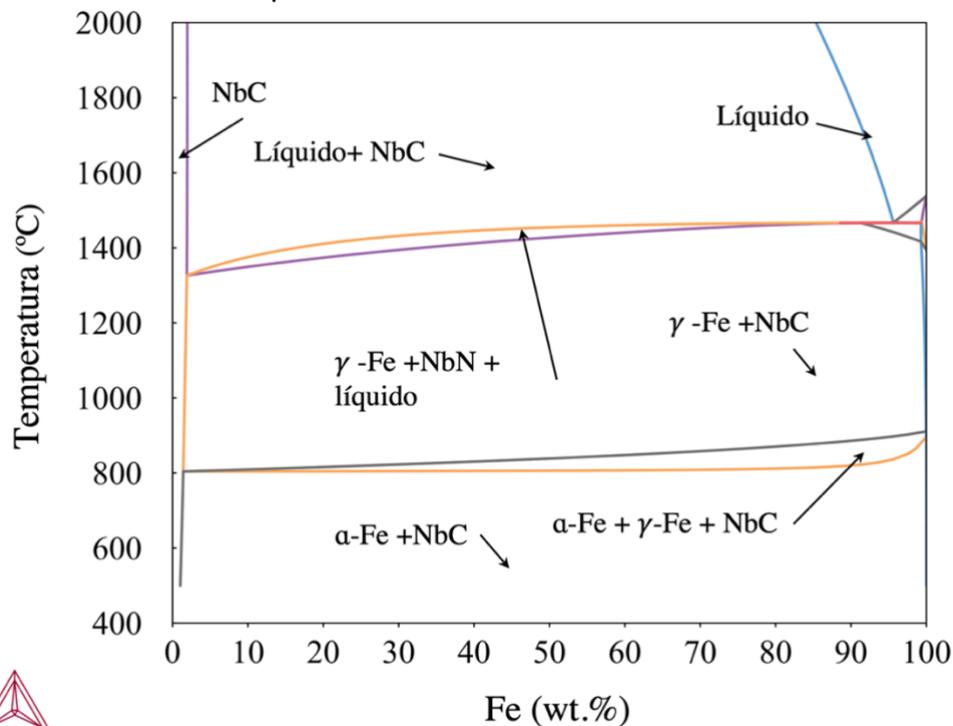
Ademais, o sistema pode ser aquecido a qualquer temperatura abaixo de 1500 °C sem que ocorra decomposição da fase de reforço. Acima de 1500 °C o ferro se funde e passa a acomodar cada vez mais nióbio dissolvido no equilíbrio. Por conta disso —para uma composição fixa como a sinalizada pela linha vertical de cor laranja da Figura 35— teores gradativamente menores de NbN são encontrados à medida que a temperatura aumenta, até que as fases estáveis passam a ser ferro líquido com nióbio completamente dissolvido e gás nitrogênio (que corresponde ao N₂ que se dissocia do nióbio quando este se dissolve no ferro).

É importante mencionar que as simulações apresentam como fase de equilíbrio a forma cúbica do nitreto. Isso se deve ao fato de que o δ' -NbN e ϵ -NbN —que são as fases supostamente mais estáveis em baixas temperaturas, de acordo com a literatura— não constarem na base de dados do Thermo-Calc®.

De forma análoga, foi feita a análise do pseudobinário Fe - NbC. É possível confirmar que, salvo para teores inferiores a ~1 wt.% Fe ou NbC, a forma mais estável de um sistema contendo ferro e teores estequiométricos de Nb e C de 1:1 é uma mistura das fases ferro —alfa gama ou delta, conforme a temperatura— e carboneto de nióbio. No caso do sistema Fe - NbC, ocorre formação de fase líquida em temperaturas um pouco mais baixas que 1500 °C, devido à presença de carbono em solução sólida no ferro. Este diagrama possui um eutético em ~1450 °C para ~95 wt.% Fe. Em outras composições, embora tanto o carbono quanto o nióbio fiquem mais solúveis no ferro líquido, não é identificada decomposição completa da fase de reforço em teores de Fe abaixo de ~85 wt.% em qualquer temperatura inferior a 2000 °C.

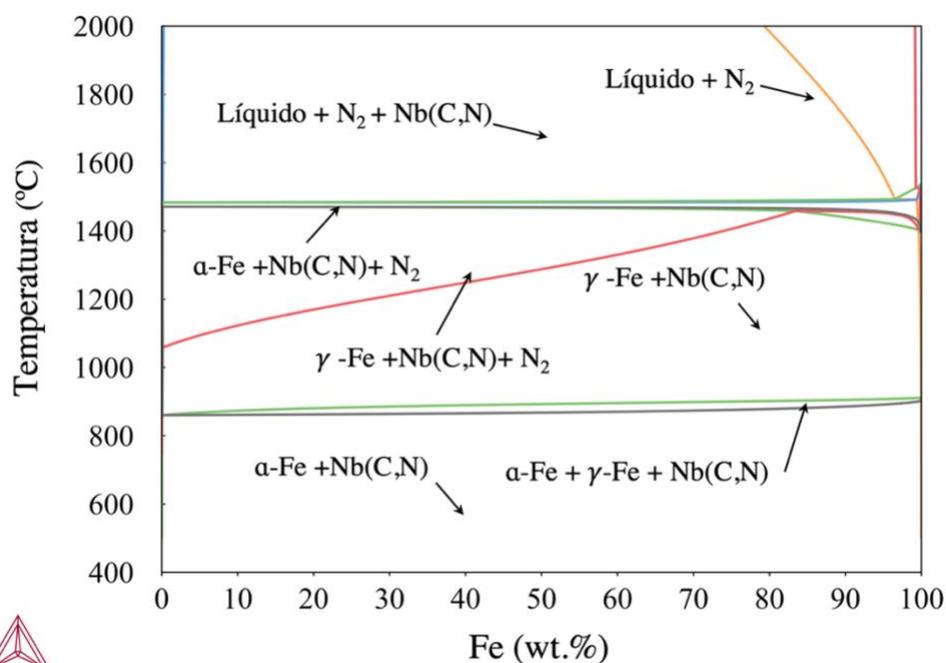
Foi também simulado o sistema Fe - Nb(C,N), um pseudobinário usando uma razão Nb:C:N de 2:1:1, isto é, uma mistura de 50% átomos de carbono e 50% de átomos de nitrogênio para cada átomo de nióbio. De maneira semelhante às das seções anteriores, foi possível confirmar que o carbonitreto é estável em matriz ferrosa dentro de quase toda extensão do eixo x—há formação de solução sólida em valores muito inferiores a 1%— de combinações de Fe + Nb(C,N).

Figura 36 – Diagrama pseudobinário Fe - NbC. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita e fase líquida.



Fonte: elaborado pela autora.

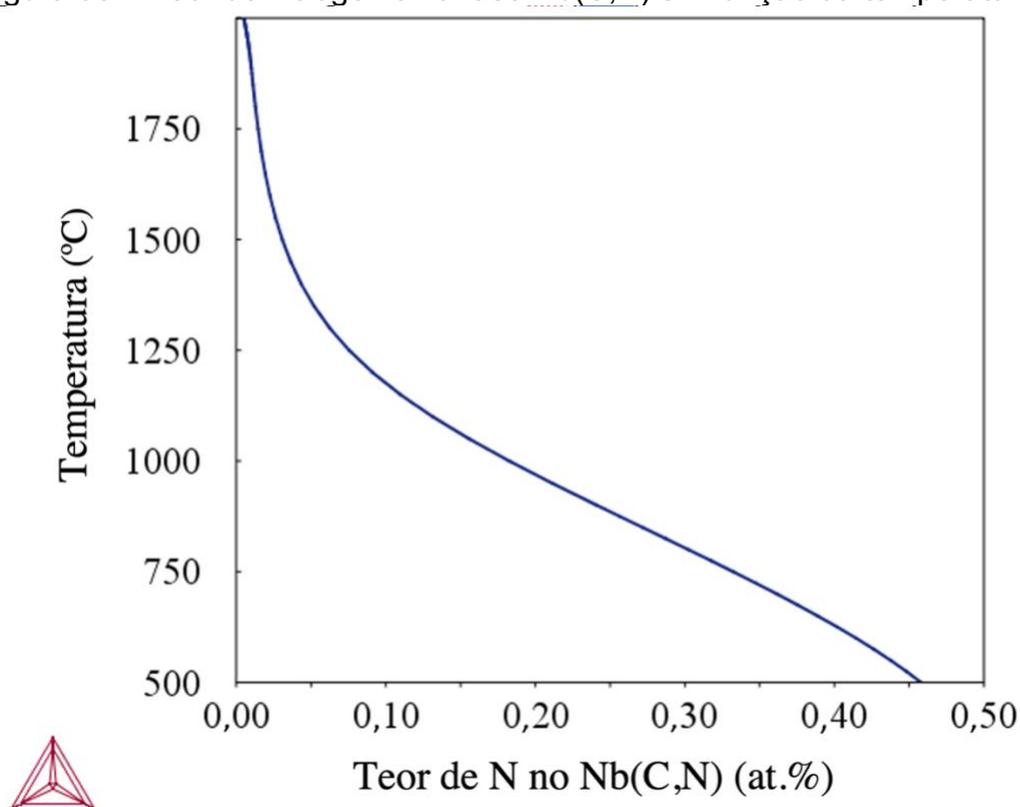
Figura 37 – Pseudobinário Fe - NbC_{0,5}N_{0,5}, evidenciando somente a presença da matriz ferrosa e do carbonitreto até a decomposição gradual do mesmo quando da liquefação da matriz. Os campos não identificados no canto superior direito correspondem a misturas entre ferrita, austenita, gás e fase líquida.



Fonte: elaborado pela autora.

Adicionalmente, foi levantada a hipótese de que a forma mais estável do carbonitreto pode não ser 1:1 de carbono e nitrogênio. Para tanto, foi criado um sistema Nb-N-C com excesso de gás nitrogênio e grafita e foi calculado o teor de nitrogênio de equilíbrio para um carbonitreto de nióbio em função da temperatura. Pode-se inferir pelo gráfico da Figura 38 que, à medida que aumenta a temperatura, o teor de nitrogênio do carbonitreto vai de cerca de 90% dos sítios (C,N) em 500 °C para 20% em 1200 °C e 10% em 1400 °C.

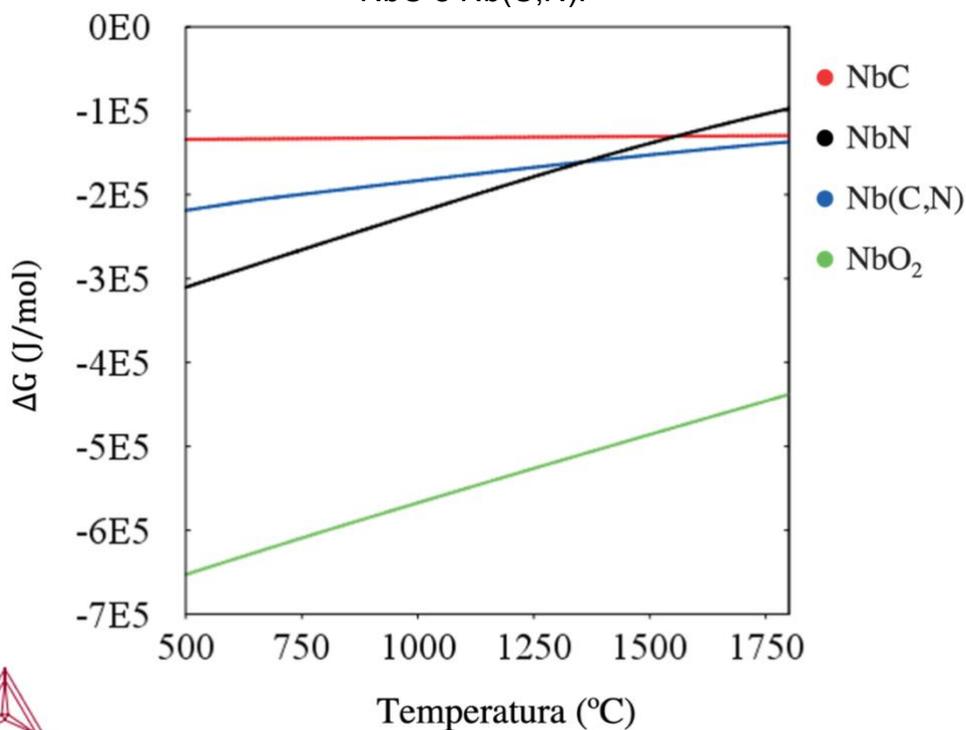
Figura 38 – Teor de nitrogênio na fase Nb(C,N) em função da temperatura.



Fonte: elaborado pela autora.

Isso se deve, provavelmente, à diferença de energia livre de formação entre as duas fases, a qual está descrita pelo gráfico da Figura 39. Segundo a simulação, o NbC passa a ser mais estável que o NbN, partir de 1300 °C.

Figura 39 – Energia livre de Gibbs em função da temperatura das fases NbO₂, NbN, NbC e Nb(C,N).



Fonte: elaborado pela autora.

É interessante comentar que a energia livre de formação do nitreto, da mesma forma que a do óxido, varia mais marcadamente com a temperatura. Isso ocorre porque a equação da variação de energia livre é:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \quad (6)$$

onde K é a constante de equilíbrio, é dada pela seguinte equação:

$$K = \frac{\prod a_{\text{produtos}}^{\text{estequiometria}}}{\prod a_{\text{reagentes}}^{\text{estequiometria}}} \quad (7)$$

assim, a constante K do carboneto se torna:

$$K = \frac{a[\text{NbC}]}{a[\text{Nb}] \cdot a[\text{C}]} \quad (8)$$

As atividades de fases no estado sólido em seu estado de referência podem ser aproximadas para 1, de forma que $K \approx 1$. Assim, sua energia livre de formação em função da temperatura varia valores que tendem a $RT \ln 1$, que é zero.

No caso dos nitretos, a constante de equilíbrio K depende essencialmente da atividade do gás N_2 , que pode ser aproximada por sua pressão parcial, de acordo com a equação:

$$K = \frac{a[NbN]}{a[Nb] \cdot p[N_2]^{1/2}} \quad (9)$$

assim, a energia livre de formação varia com:

$$\Delta G = \Delta G_0 + 1/2RT \ln \frac{1}{p[N_2]} \quad (10)$$

De maneira análoga ao NbN, o mesmo vale para o Nb(C,N). A quantidade de nitrogênio necessária para formação do carbonitreto varia, de modo que a estequiometria da reação de formação varia com a temperatura. A curva de energia livre de Gibbs para o Nb(C,N) calculada através do Thermo-Calc® foi feita para um carbonitreto de razão C/N de 1:1 e também está apresentada na Figura 39

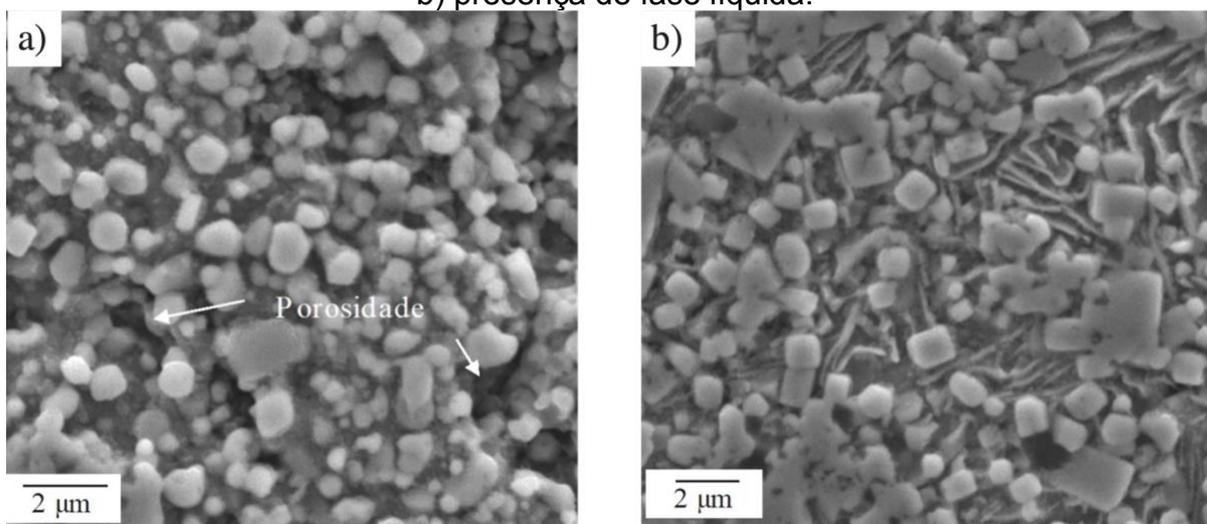
De acordo com as curvas de energia livre de Gibbs em função da temperatura da Figura 39, o nitreto de nióbio é mais estável que o carboneto e o carbonitreto até, respectivamente, 1552° C e 1368 °C. O carbonitreto é mais estável que o carboneto dentro de toda faixa de temperatura simulada. A temperatura na qual o Nb(C,N) prevalece em relação ao nitreto está dentro da faixa de temperatura do diagrama encontrado para o carbonitreto na literatura. É possível que em outras razões de carbono/nitrogênio, a curva de energia livre do carbonitreto se desloque e esta temperatura possa variar.

3.2 CRITÉRIO DE DISSOCIAÇÃO

Além da redução da energia livre de Gibbs, é interessante analisar a quantidade de átomos de Nb, C e N que ficam dissolvidos na matriz no equilíbrio. O limite de solubilidade é alcançado quando a energia livre molar da solução sólida é igual à energia livre molar para a formação do composto.

Uma baixa dissociação das partículas cerâmicas na matriz ajuda a garantir que a quantidade desejada de reforço possa ser formada na sinterização, pois, caso contrário, parte ou todo ele permaneceria dissolvido na matriz. Ademais, uma baixa dissociação ajuda a garantir que a microestrutura permaneça estável mesmo se o material for submetido a altas temperaturas, pois além de garantir a presença do reforço nessas condições, o aumento da solubilidade dos átomos de Nb, C e N promove o coalescimento das partículas de NbC, NbN e Nb(C,N). Pode-se visualizar que a solubilidade dos nitretos e carbonetos é inferior a 1% na matriz sólida usando as *tie-lines* em qualquer região dos campos de fase dos pseudobinários das Figuras 35, 36 e 37. Quando ocorre presença de fase líquida, essa aumenta marcadamente, e resulta em coalescimento acelerado dos reforços. Essa tendência é consistente com o trabalho de (AVILA, 2020), no qual foi observado que a presença de fase líquida em suas amostras causou aumento de tamanho e modificação de estrutura dos reforços para uma morfologia cubóide, conforme apresentado na Figura 40.

Figura 40 – Imagens de MEV da microestrutura dos compósitos do trabalho de (AVILA, 2020) evidenciando a diferença do tamanho dos reforços em compósitos Fe + NbC *in situ*, que durante a sinterização apresentaram a) ausência de fase líquida b) presença de fase líquida.



Fonte: Avila (2020).

3.3 SELEÇÃO DE MATÉRIA-PRIMA

Após confirmar que os conjuntos de matriz e reforço — isto é, Fe + NbC, Fe + NbN e Fe + Nb(C,N)— são compósitos *in situ* viáveis, deve-se selecionar as matérias-primas que se recombinaem para formar o conjunto de fases selecionado. Dependendo dos pós de partida, diferentes caminhos de difusão podem ocorrer na sinterização e a microestrutura resultante irá variar de acordo. Isso afeta a taxa de reação, o tamanho dos reforços e —mesmo se tratando de reforços tipo *in situ*— se haverá presença de defeitos na interface. Ademais, o ΔG para a formação de compósitos *in situ* varia de acordo com os reagentes, de modo que a escolha das matérias primas afeta a força motriz da reação.

Portanto, uma seleção inteligente de matérias-primas implica não apenas em pós e processamento mais baratos, mas também em um potencial aumento da ligação da interface matriz-reforço e refinamento da distribuição do tamanho das partículas. Alguns tipos de sistemas reagentes que podem formar os compósitos tipo visados neste trabalho são comentados abaixo.

3.3.1 Pós elementares: $A + B + C \rightarrow A + BC$

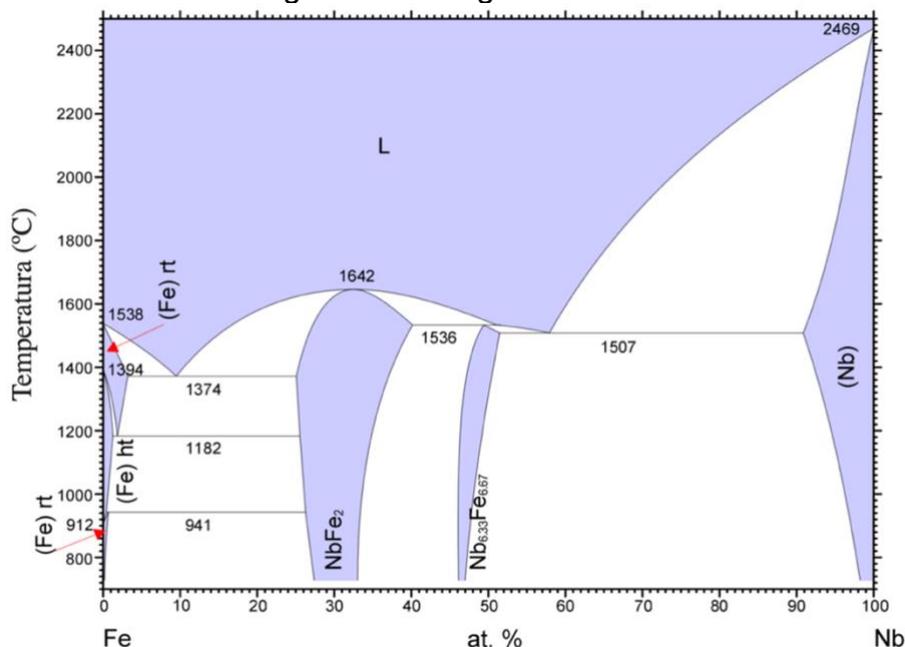
No caso específico da técnica escolhida nesse trabalho, a escolha de pós elementares não viabiliza a produção de pós compósitos, pois não ocorreria formação de um pó compósito contendo os reforços formados *in situ* dentro de cada partícula, e sim de partículas individuais de Fe(C) e de NbC/NbN. A única maneira de produzir pós compósitos a partir dessa técnica seria realizando a moagem de compósitos *bulk* sinterizados.

3.3.2 Compostos menos estáveis: $AB + C \rightarrow A + BC$

Em vez de matérias-primas elementares, compostos menos estáveis podem ser selecionados para a obtenção de compósitos Fe + NbC, Fe + NbN e Fe + Nb(C,N). Um exemplo desse tipo de reação é o trabalho de Avila (2020) que foi discutido na

revisão de literatura (seção 2.5) e produziu compósitos Fe + NbC a partir do sistema de matérias primas $\text{Fe}_2\text{Nb} + \text{C}$.²

Figura 41 – Diagrama Fe-Nb.



Fonte: Khvan et al. (2012).

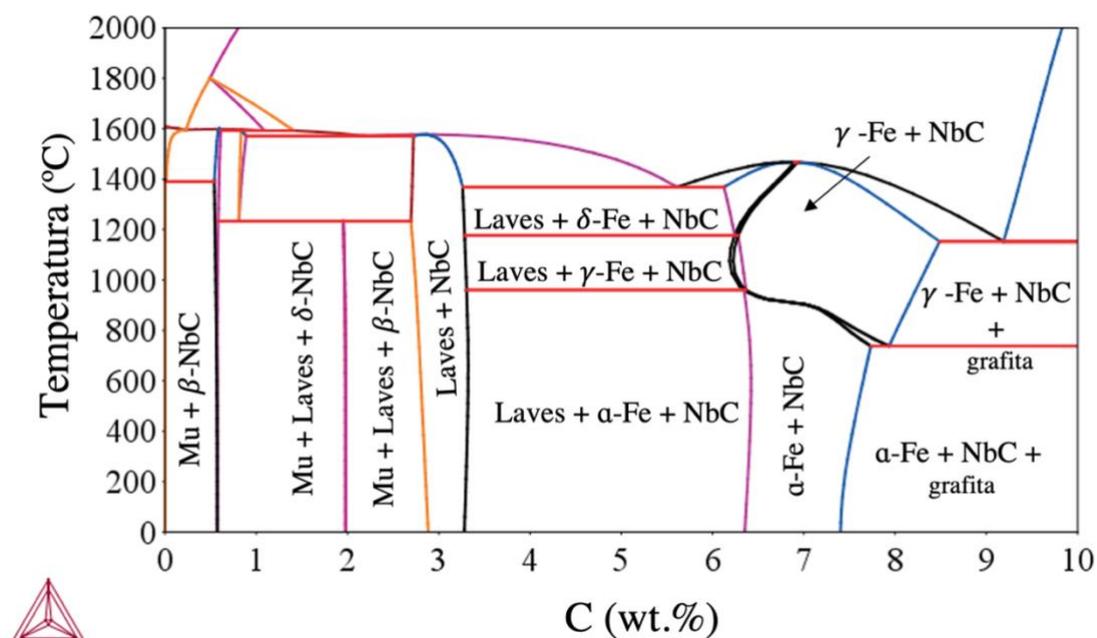
O uso de compostos intermetálicos do sistema Fe-Nb (Figura 41), está portanto alinhado aos objetivos deste trabalho, uma vez que esse sistema abre margem para maior flexibilidade no controle do tamanho dos precipitados formados, pois o reforço —NbN, NbC ou Nb(C,N)— se forma pela reação do carbono ou nitrogênio com o nióbio localizado dentro da rede cristalina de partículas Fe_xNb e precipitam dentro do ferro.

No presente exemplo não é possível, entretanto, projetar uma quantidade arbitrária de reforço, pois a fração de NbC, NbN ou Nb(C,N) é definida pela estequiometria dos compostos FeNb e Fe_2Nb . Assim, embora este sistema compósito tenha mais de dois elementos químicos, há apenas um grau de liberdade que define a fração volumétrica do reforço, a menos que adições de outros pós também sejam feitas, as quais resultariam em zonas livres de reforço.

² É interessante comentar que nem toda reação feita usando um composto menos estável promove a nucleação de precipitados finos. Ao adotar, por exemplo, uma mistura de pós de nitreto de ferro com pó de Nb, as partículas de NbN devem resultar do fluxo de nitrogênio em direção ao nióbio e os reforços de NbN apresentariam tamanho semelhante ao pó de Nb.

A partir dos pseudobinários dos intermetálicos FeNb e Fe₂Nb, respectivamente fases Mu e Laves, com carbono e nitrogênio, é possível comprovar que existem intervalos nos teores de carbono e nitrogênio que promovem formação de um pó compósito contendo somente uma matriz ferrosa e reforços de NbN e NbC. Estes teores estão sumarizados na Tabela 9. Os diagramas pseudobinários podem ser encontrados nas Figuras 42 a 45.

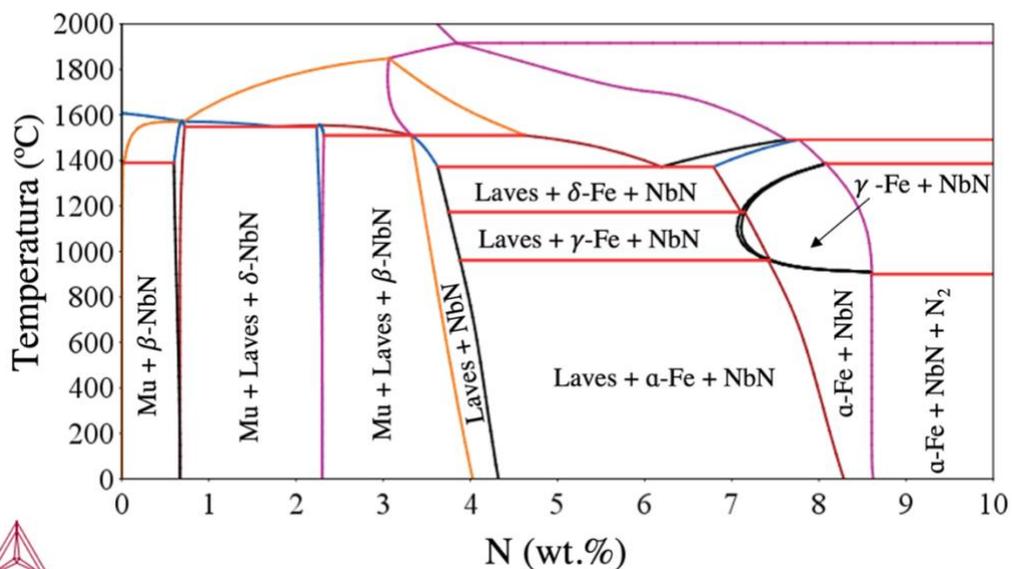
Figura 42 – Diagrama pseudobinário FeNb – C³.



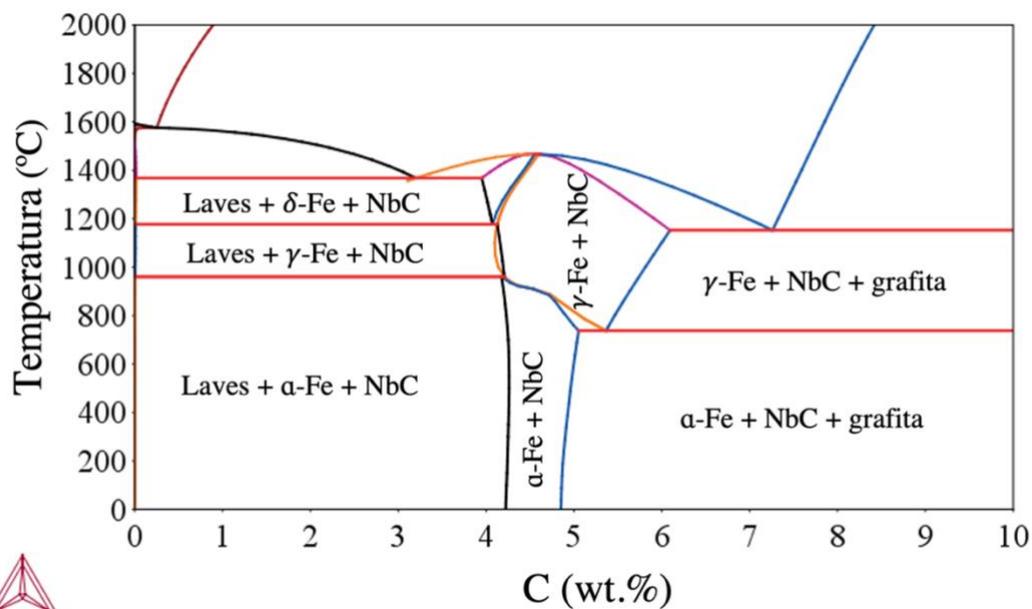
Fonte: elaborado pela autora.

³Nessa simulação, foi deixada a presença de grafita no diagrama, que é a fase mais estável do carbono quando acima do teor possível de se dissolver na austenita e na ferrita. Pode, no entanto, ocorrer formação de fases metaestáveis como cementita e martensita dependendo da taxa de resfriamento da matriz ferrosa a partir do campo austenítico.

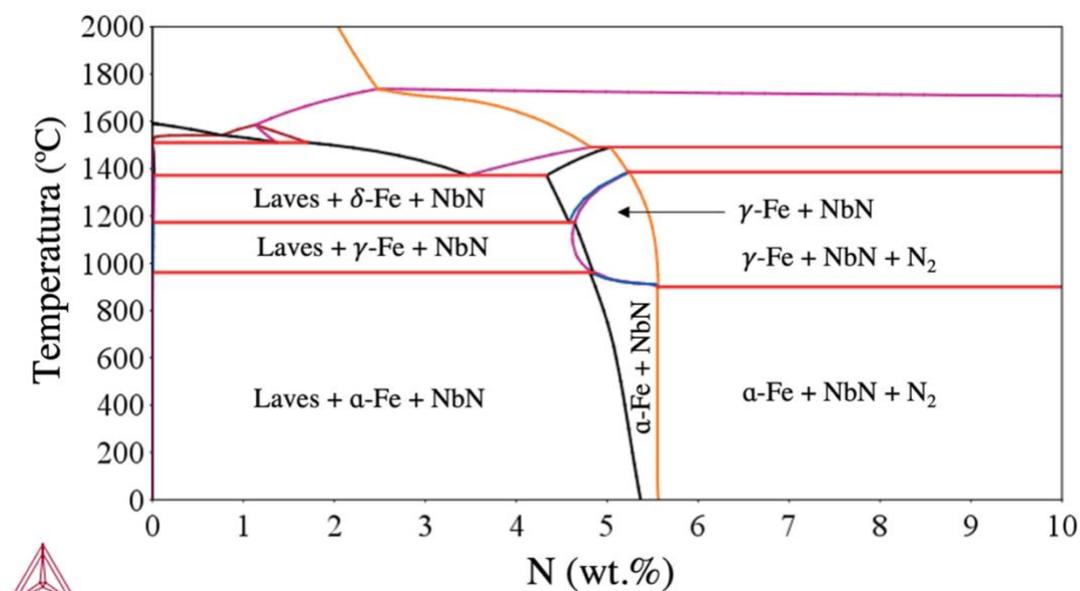
Figura 43 – Diagrama pseudobinário FeNb – N.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 44 – Diagrama pseudobinário Fe₂Nb – C.

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 45 – Diagrama pseudobinário Fe₂Nb – N.

Fonte: elaborado pela autora.

No caso dos nitretos, não é necessário determinar o teor de nitrogênio a ser adicionado, uma vez que este provém da atmosfera. A atividade do nitrogênio gasoso é insuficiente para reagir com o ferro, de tal forma que a matriz —após o esgotamento de todo nióbio que se transforma em reforço— é composta somente de ferro puro e todo nitrogênio excedente permanece não reagido na forma de gás no forno. Por outro lado, o único risco é que a cinética do processo ou o contato limitado com a atmosfera acarretem em uma reação incompleta. Deste modo, é possível usar os pseudobinários para determinar o ganho de massa esperado do material, e assim acompanhar a cinética de tratamento termoquímico de nitretação dos pós de intermetálico.

No caso dos carbonetos, os diagramas pseudobinários são utilizados para determinar o teor de grafita a ser adicionado. Esses teores já foram avaliados por Avila (2020) para o Fe₂Nb. Em seu trabalho, Avila (2020) também optou por fazer testes em que excedeu ligeiramente a quantidade de carbono prevista pelo diagrama. Assim, ao invés de gerar somente Fe-NbC, o autor obteve desde uma matriz completamente ferrítica, até matrizes contendo perlita e grafita pró-eutética.

Tabela 9 – Teores de nitrogênio ou carbono necessários para conversão completa dos intermetálicos em compósitos.

Diagrama	Teor para formação do compósito (wt.%)
Fe₂Nb - N	5,7-6,5
FeNb - N	7,9-8,5
Fe₂Nb - C	4,9-5,7
FeNb - C	6,5-7,5

Fonte: elaborado pela autora.

Do ponto de vista termodinâmico, quando os reforços formados *in situ* ocorrem devido a nucleação de precipitados dentro da matriz, três variáveis atuam na energia livre de nucleação homogênea ΔG_N e compõem a barreira energética associada a formação desse tipo de núcleo a partir de uma fase no estado sólido:

- ΔG_v : componente de redução da energia livre que varia com o volume v , causada pela formação de uma fase termodinamicamente mais estável.
- $A\gamma$: componente de aumento da energia livre devido à criação de uma nova interface, a qual varia com a área de superfície A do precipitado.
- ΔG_s : componente da energia livre associada a variação do volume, em virtude da deformação que o precipitado causa, por não se encaixar perfeitamente no espaço onde outrora estava a fase que lhe deu origem.

No caso da nucleação heterogênea em sólidos, a formação do precipitado ocorre em defeitos presentes no reticulado e resulta na destruição dos mesmos. Ao nuclear sobre o defeito, existe uma redução de energia livre do sistema que favorece a formação da nova fase. Quanto maior o defeito (superfície livre > contorno de grão e interfaces entre fases > falha de empilhamento > discordâncias > vacâncias), maior a força motriz e, portanto, menor a barreira para a nucleação.

Diferentes sítios na nucleação, por sua vez, também estão presentes em quantidades diferentes no material. Por exemplo: todos os átomos são sítios para nucleação homogênea, enquanto apenas átomos localizados nos contornos de grão podem participar desse tipo de nucleação heterogênea. Por esse motivo, quando ΔG_v

diminui devido a redução da temperatura, sítios menos potentes (entretanto mais numerosos), passam a ser viáveis —em outras palavras, a nucleação pode ocorrer em discordâncias, vacâncias ou até de forma homogênea— e, conseqüentemente, aumenta o número de núcleos estáveis. Assim, para um volume fixo de precipitados, as partículas serão mais finas em reações *in situ* que ocorrem em temperatura mais baixa. Portanto, ainda que altas temperaturas e longos períodos de reação, por um lado, possam aumentar a velocidade das reações *in situ*, estas também favorecem a nucleação de reforços maiores e favorecem a cinética de coalescimento. Esses parâmetros serão estudados experimentalmente, visando analisar o efeito da temperatura de reação nas partículas de reforço obtidas.

3.3.3 Solução sólida: $A(B) + C \rightarrow A + BC$

De forma semelhante a seção anterior, se o Nb está dissolvido no Fe, ocorrerá a nucleação e crescimento de precipitados de a base de nióbio a medida que a reação *in situ* entre Fe(Nb) e carbono ocorre. Nesse caso, o teor máximo de reforço está sujeito à solubilidade do nióbio no ferro, a qual é inferior a 1wt.% em quase todo estado sólido, o que pode ser verificado no diagrama de fases Fe-Nb da Figura 41. Essa solubilidade poderia ser, todavia, aumentada através da criação de soluções supersaturadas fora do equilíbrio, por meio de técnicas como *mechanical alloying*, mas a autora considera que está fora do escopo deste trabalho —e da infraestrutura do laboratório— a viabilização de tal processo.⁴

3.3.4 Sumário da seleção da matéria prima

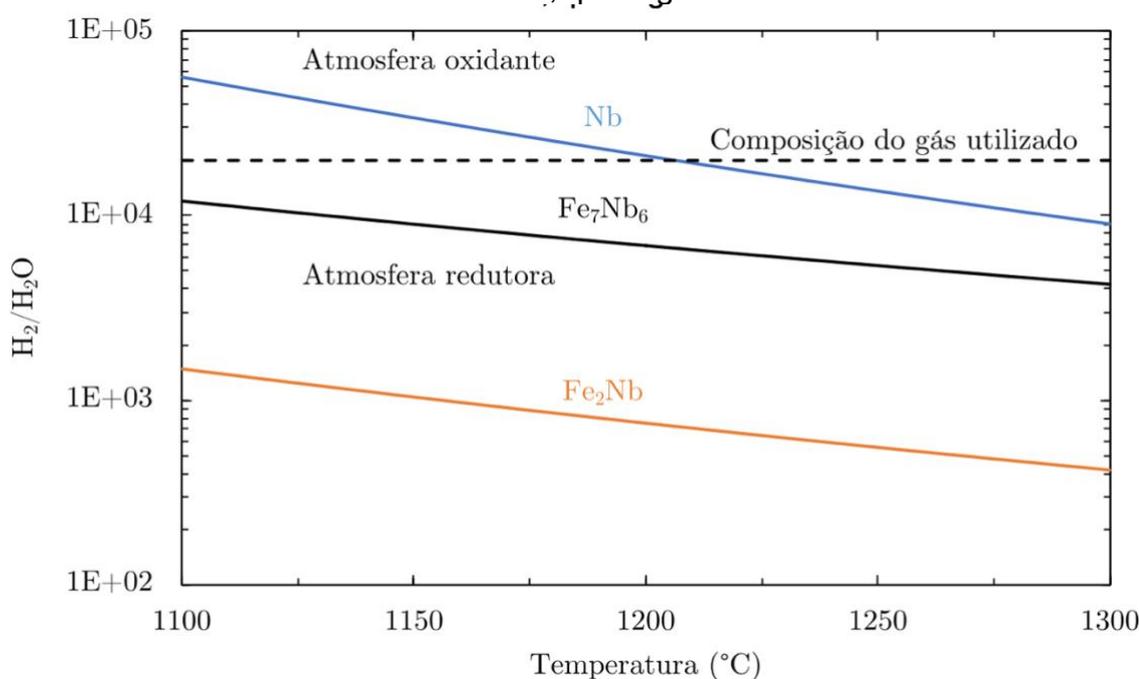
Diante das análises feitas acerca da matéria prima, foi concluído que os precursores que apresentam maior potencial de obtenção da microestrutura desejada são os intermetálicos de ferronióbio, carbono e nitrogênio, nesse caso na forma de grafita e gás N₂, respectivamente.

⁴ De forma análoga ao que foi comentado na seção anterior, nem toda reação feita usando uma solução sólida favorece a nucleação de precipitados finos. Ao usar, por exemplo, uma mistura de pós de Fe(C) com pó de Nb, as partículas de NbC formariam a partir do fluxo de carbono em direção ao nióbio e os reforços de NbC terão um tamanho semelhante ao pó de Nb.

3.4 ATMOSFERA

Em seu trabalho, Avila (2020) analisou a susceptibilidade das diferentes matérias primas à oxidação. Através do resultado apresentado na Figura 46, Avila (2020) demonstrou que os compostos intermetálicos possuem uma tendência menor a serem oxidados que o nióbio puro. Isso também corrobora para a escolha de intermetálicos.

Figura 46 – Ponto de orvalho de Nb em sua forma metálica, no composto Fe_7Nb_6 ⁵ e no composto Fe_2Nb . O cálculo foi baseado na pureza dos gases usados no laboratório, que é grau 5.



Fonte: Avila (2020).

Ademais, a autora considera relevante comentar que tanto o nitreto quanto o carboneto de nióbio possuem energia livre de Gibbs de formação superiores ao óxido, conforme mostrado na Figura 39. Isso significa que pode ocorrer oxidação do nióbio mesmo quando este já foi transformado em pó compósito.

⁵ No trabalho de Avila (2020), o autor designou a fase aqui identificada como FeNb ou “Mu” como “Fe₇Nb₆”. Na literatura, existem menções às duas estequiometrias para se referir a mesma fase e no diagrama de Fe-Nb, é possível observar que existe de fato um intervalo de estequiometria entre Fe e Nb.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia usada na produção dos pós compósitos de Fe + NbN, Fe + NbC e Fe + Nb(C,N) e na prospecção de seu potencial para uso em metalurgia do pó. Estão descritos, no final deste capítulo, os procedimentos de caracterização e processamento que estiveram presentes em mais de uma das etapas deste desenvolvimento.

4.1 MATÉRIA PRIMA

Esta etapa diz respeito ao mapeamento da produção do pó compósito usando diferentes matérias primas. Nessa seção é detalhado o procedimento de obtenção de duas estequiometrias de intermetálicos do sistema Fe - Nb, as quais foram identificadas como potenciais precursores para os pós compósitos nanoestruturados no capítulo anterior.

4.1.1 Caracterização da matéria prima

O principal material de partida usada neste trabalho é um intermetálico de ferriónbio produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As especificações de composição deste material se encontram na Tabela 10.

O material foi adquirido tanto na forma de pó, quanto na forma de pedaços da ordem de alguns milímetros de tamanho. A distribuição de tamanho de partícula do pó comercial foi medida usando espalhamento dinâmico de luz em meio aquoso. Foi feita preparação metalográfica de fragmentos do material na forma de lascas, as quais tiveram sua microestrutura e composição analisadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O objetivo dessa etapa foi de confirmar a composição do material fornecido.

Com o intuito de avaliar quantitativamente a composição química, foi realizado EDS de 10 regiões de 10 imagens usando 15keV, 15mm de distância focal em imagens de aumento de 1000x. Muito embora a precisão dessa técnica seja limitada, tal abordagem foi selecionada devido a dificuldade em mensurar o teor de nióbio em alta quantidade (acima de 10 wt.%) por técnicas como espectrometria de emissão óptica e ICP.

Tabela 10 – Especificações de composição do ferronióbio comercializado pela CBMM.

Espécie	Teor
Nb	63,5 % – 67,5%
Fe	28,0 % – 32,0 %
Si	3,0 % máx.
Al	2,0 % máx.
P	0,22 % máx.
C	0,20 % máx.
Ta	0,20 % máx.
N	0,10 % máx.
S	0,04 % máx.

Fonte: Especificação da CBMM.

Um dos motivos dessa análise detalhada ter sido feita advém do fato de já ter sido constatada em trabalhos anteriores (AVILA, 2020) a presença de regiões de nióbio puro na matéria prima disponibilizada pela CBMM. Essa questão é sobretudo importante em se tratando dos compósitos nanoestruturados formados *in situ* porque a presença de nióbio puro afeta drasticamente o tamanho e forma dos nitretos e carbonetos. Testes de nitretação da matéria prima tal como ela foi recebida estão descritos nas seções seguintes, visando confirmar e aprofundar essa hipótese.

4.1.2 Processamento da matéria prima

A fim de obter diferentes granulometrias e estequiometrias de ferronióbio, foram realizadas etapas de moagem e homogeneização da matéria prima comercial. A etapa de moagem do ferronióbio comercial e a homogeneização em estado sólido usando ferro puro para obter uma estequiometria 2:1 de Fe:Nb estão descritas nas seções a seguir.

4.1.2.1 Moagem da matéria prima

O pó foi moído em bateladas de 400g em um moinho atritor por 24h. O procedimento de moagem do pó de ferronióbio foi elaborado através do tamanho máximo de partícula necessário para garantir a homogeneização completa do material, para assim viabilizar dentro da infraestrutura do laboratório, a obtenção do pó de Fe₂Nb. Detalhes acerca dessa investigação estão descritos no APÊNDICE A – Estudo da cinética de reação entre Fe e ferronióbio (CBMM) para determinação do limite máximo de tamanho de partícula para conversão total da mistura em Fe₂Nb. O mesmo pó moído foi usado também nos testes preliminares para avaliar a possibilidade de se obter um pó compósito a partir dos tratamentos termoquímicos de nitretação e carbonetação diretamente na matéria prima na composição comercialmente disponível.

4.1.2.2 Preparação dos pós de Fe₂Nb

Com o intuito de obter pós dentro das faixas de composição nas quais apenas a fase intermetálica Fe₂Nb esteja presente, foi realizada uma homogeneização em estado sólido. Após a moagem do pó de ferronióbio da CBMM, o mesmo foi misturado com teores de ferro carbonila de alta pureza (Sintez, d₅₀ = 4,5 µm) nas proporções indicadas na Tabela 11.

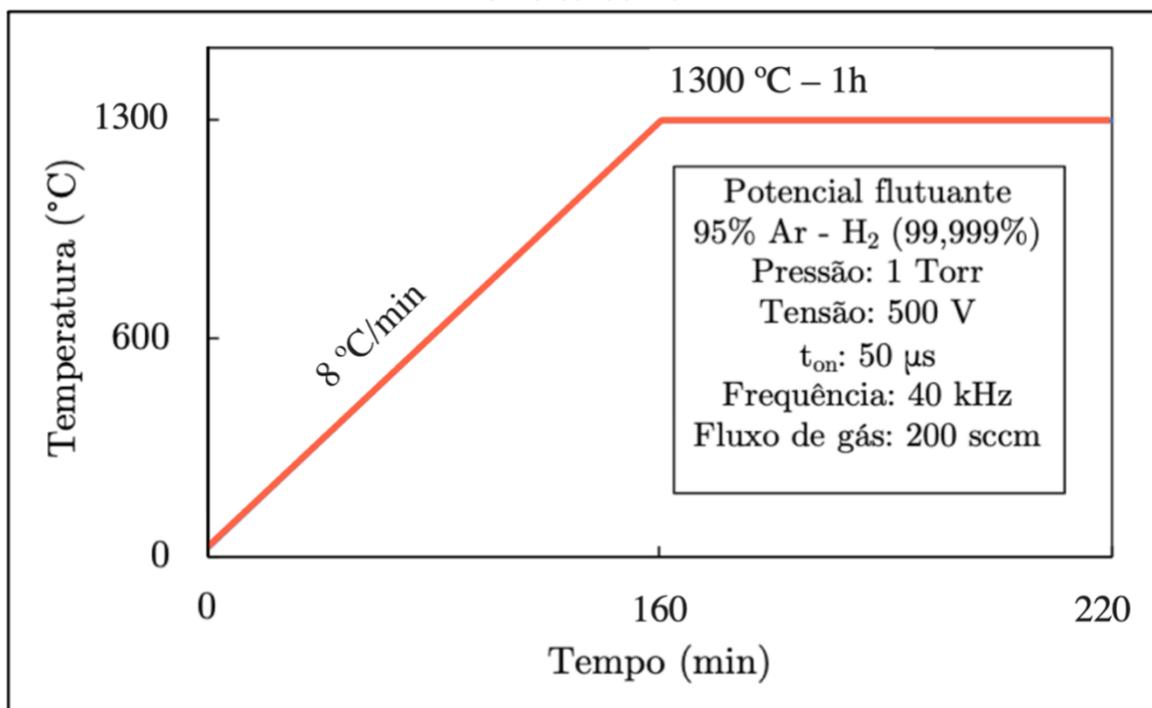
Tabela 11 – Proporção entre os pó usadas para obter Fe₂Nb

Material	Percentual (wt.%)
Ferronióbio CBMM	72,35
Ferro Sintez	27,65

Fonte: elaborado pela autora.

A mistura de pós foi homogeneizada e compactada em uma prensa uniaxial a 400 MPa usando uma matriz cilíndrica de 30 mm, de modo a obter amostras de cerca de 50 mm de altura. As amostras foram aquecidas a 1300 °C a 8 °C/min por 1h em um reator de plasma híbrido tipo PADS —desenvolvido por Hammes (2006)— usando os parâmetros de aquecimento, pressão e atmosfera do gráfico da Figura 47.

Figura 47 – Parâmetros de ciclo usados no aquecimento das misturas de ferronióbio e Fe carbonila.



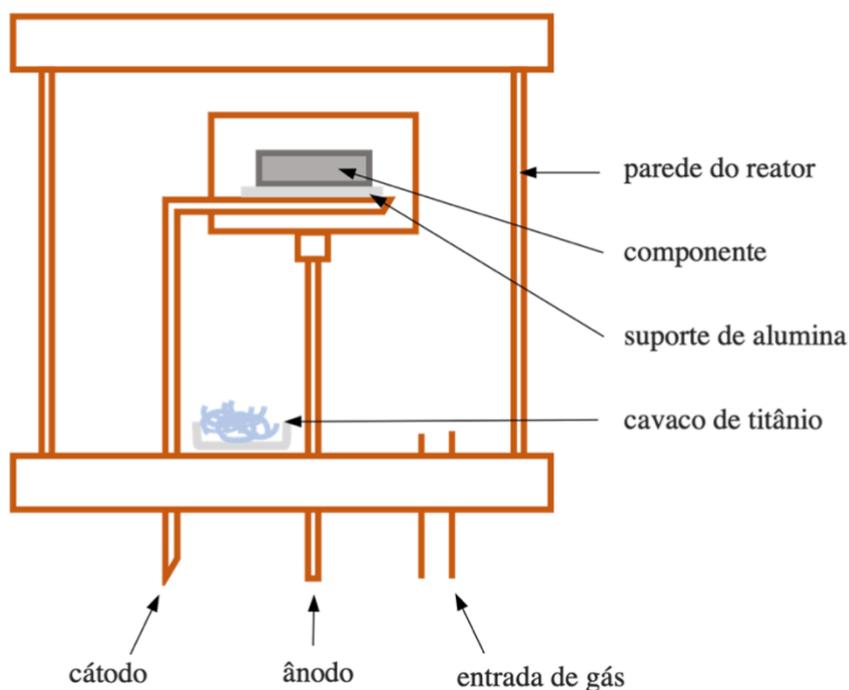
Fonte: elaborado pela autora.

Os materiais foram colocados em potencial flutuante em uma placa de alumina sobre o cátodo. Para prevenir a oxidação, uma navícula de alumina contendo cavaco de titânio foi posicionada em uma região um pouco mais fria do reator. A disposição do equipamento se encontra na

Figura 48.

Após o ciclo, as amostras homogeneizadas foram moídas usando um moinho atritor por 12 h. A distribuição de tamanho de partícula de cada batelada foi medida usando difração a laser (i.e. espalhamento dinâmico de luz em meio aquoso). Para confirmar o sucesso da reação de estado sólido entre as partículas, os pós foram analisados por meio de difração de raios-X para verificar a obtenção da fase Fe₂Nb e confirmar se houve reação incompleta ou oxidação.

Figura 48 – Desenho esquemático do reator de plasma tipo PADS. Neste trabalho, as amostras foram colocadas em potencial flutuante, isto é, posicionadas sobre uma placa de alumina colocada entre o componente e o cátodo. Para aumentar a pureza da atmosfera (diminuir o potencial químico de oxigênio) foi colocado um cadinho de alumina contendo cavaco de titânio como material de sacrifício no interior do reator.



Fonte: elaborado pela autora.

4.1.2.3 Sumário da produção de matéria prima

Foram utilizados nas etapas seguintes, portanto, três tipos de pó de intermetálico, conforme listado na Tabela 12.

Tabela 12 – Sumário de composição e tamanho de partícula dos intermetálicos utilizados como matéria prima nas etapas seguintes.

Material	Teor de Nb	Moagem
Ferronióbio CBMM grosseiro (d50: ~90µm)	63,5 – 67,5 wt.%	não
Ferronióbio CBMM fino (d50: ~3 µm)	63,5 – 67,5 wt.%	sim
Fe ₂ Nb fino (d50: ~3 µm)	45,6 wt.%	sim

Fonte: elaborado pela autora.

4.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Em seguida, foi feita uma avaliação da viabilidade desses intermetálicos enquanto matérias-primas por meio de alguns testes preliminares de nitretação, carbonetação e carbonitretação. A partir das matérias-primas e tratamentos avaliados, foi feita uma análise do efeito de diferentes temperaturas para os tratamentos termoquímicos. Os pós compósitos produzidos que atenderam aos critérios adotados foram produzidos em maior quantidade para serem usados nas etapas de processamento seguintes.

4.2.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram feitos visando validar a premissa do trabalho, isto é, que pós de ferronióbio podem reagir com nitrogênio e/ou carbono para formar pós compósitos de Fe + NbN, Fe + NbC ou Fe + Nb(C,N). Tais testes foram feitos nas condições que se considerou terem maior chance de sucesso. A partir desses resultados, foi feita uma investigação das possibilidades de variação dos parâmetros de tratamento termoquímico na etapa seguinte. Todos os tratamentos termoquímicos de pós foram realizados no forno tubular, pois este processo ainda não foi implementado nos reatores de plasma do laboratório devido a sua complexidade. Todo material produzido nos testes preliminares foi analisado usando difratometria de raios-x.

4.2.1.1 Nitretação

Para avaliação preliminar da nitretação, foram usados pó de ferronióbio da CBMM grosseiro, pó de ferronióbio CBMM moído e pó de Fe₂Nb. Para cada tipo de pó, 10g foram dispostos em navículas retangulares de alumina com dimensões de aproximadamente 30 x 60 mm, de forma a obter uma fina camada, com elevado contato com a atmosfera.

Os pós foram submetidos a um tratamento em um forno tubular por 1h a 1150 °C, com taxa de aquecimento de 10° C/min e atmosfera de nitrogênio em fluxo de 0,4 L/min. Foi selecionada a temperatura mais alta possível do forno em questão, de modo a obter velocidades de difusão do nitrogênio as mais altas possíveis, e assim

aumentar a chance de detecção dos fenômenos de reação do pó. Para evitar a oxidação das amostras —devido a impurezas no gás e na superfície interna do forno— uma navícula contendo cavaco de titânio foi posicionada dentro do forno em uma região um pouco mais fria, próxima às extremidades do mesmo.

4.2.1.2 Carbonetação

O estudo da carbonetação foi realizado com base nas conclusões do trabalho de Avila (2020). No intuito de validar a eficácia da carbonetação de pós soltos, foi feita uma mistura de ferronióbio com grafita nas proporções determinadas por Avila (2020) usando a temperatura de reação que permitiu converter todo o material em Fe + NbC, uma vez que o tamanho de partícula de Fe₂Nb usado neste trabalho se mostrou semelhante e é obtido pelo mesmo processo de reação. Foi, portanto, usado um ciclo térmico em forno tubular a 1150 °C por 1h, com taxa de aquecimento 10 °C/min. As amostras de pó foram colocadas no forno tubular em uma configuração idêntica aos testes preliminares de nitretação descritos na seção anterior, dessa vez usando atmosfera de 95% Ar e 5% H₂ com fluxo de 0,4 L/min e navículas de alumina contendo misturas de 10g de 6 wt.% de grafita Micrograf 99501 UJ (d₅₀ = 0,83 μm, 99,95% de pureza), da Nacional de Grafite e 94 wt.% de Fe₂Nb. Não foram realizados testes usando ferronióbio com composição bruta da CBMM devido aos resultados preliminares obtidos na nitretação.

4.2.1.3 Carbonitretação

Para os testes preliminares de carbonitretação, foram feitos dois tratamentos no forno tubular convencional:

- As amostras foram colocadas em atmosfera de N₂ a 1150 °C por 1h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.
- Foi usado pó previamente nitretado (em atmosfera de N₂ a 1150 °C por 1h), misturado com 2 wt.% grafita e aquecido em atmosfera de argônio até 1400 °C, por 1h, usando taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.1.4 Sumário dos testes preliminares

Nos testes preliminares foram produzidas as amostras listadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Resumo dos parâmetros usados nos testes preliminares

Matéria-prima	Atmosfera	Temperatura	Tempo de Patamar
Ferronióbio CBMM	N ₂	1150 °C	1h
Ferronióbio CBMM moído	N ₂	1150 °C	1h
Fe₂Nb	N ₂	1150 °C	1h
Fe₂Nb + 6 wt.% C	95%Ar + 5%H ₂	1150 °C	1h
Fe₂Nb + 2 wt.% C	N ₂	1150 °C	1h
Fe₂Nb + 2 wt.% C	Ar	1400 °C	1h

Fonte: elaborado pela autora.

4.2.2 Análise dos tratamentos termoquímicos

Após a validação inicial do processo, foi feita uma análise mais aprofundada da cinética dos tratamentos termoquímicos, variando os parâmetros de tempo e temperatura de tratamento.

4.2.2.1 Nitretação

Para investigar o tempo necessário para nitretação em diferentes temperaturas, amostras de pós de Fe₂Nb foram ensaiadas via termogravimetria usando um STA Netzsch modelo Jupiter a 850, 1000 e 1150 °C em atmosfera de nitrogênio. Os parâmetros de teste estão resumidos na Tabela 14.

A partir da análise do resultado dos ensaios de STA, os tempos de patamar estabelecidos para cada tratamento foram, respectivamente 3h, 1h e 30min. Usando esses parâmetros, foram conduzidos tratamentos térmicos de nitretação em bateladas de 40g de pó em navículas de alumina de 90 x 65 mm com temperaturas e patamares conforme a Tabela 14. Para prevenir a oxidação, uma navícula de alumina contendo

cavaco de titânio foi posicionada em uma região um pouco mais fria do forno. Todas as amostras foram aquecidas a taxas de 10 °C/min e foi usada atmosfera de nitrogênio com fluxo de 0,4 L/min. As fases presentes nas amostras foram confirmadas por DRX e o tamanho de partícula dos pós obtidos após do tratamento foi medido por difração a laser.

Tabela 14 – Condições dos ensaios em STA.

Temperatura de tratamento	Tempo de patamar	Taxa de aquecimento
850 °C	3h	10 °C/min
1000 °C	2h	10 °C/min
1150 °C	1h	10 °C/min

Fonte: elaborado pela autora.

4.2.2.2 Carbonetação

O procedimento de análise do tempo de tratamento por termogravimetria não pode ser feito para os pós carbonetados, uma vez que a massa dessas amostras não deve variar. Para tanto, foram carbonetadas misturas em 1000 e 850 °C em diferentes tempos de patamar no forno tubular, conforme a Tabela 15.

Todas as outras condições de ensaio foram idênticas aos testes preliminares. As amostras foram analisadas via DRX para verificar em quais parâmetros houve reação completa do pó.

Tabela 15 – Condições estudadas para carbonetação do pó de Fe₂Nb.

Composição	Temperatura	Patamar
Fe₂Nb + 6 wt.% C	850 °C	3h
Fe₂Nb + 6 wt.% C	1000 °C	2h
Fe₂Nb + 6 wt.% C	1000 °C	6h

Fonte: elaborado pela autora.

Nenhuma dessas amostras, no entanto, apresentou reação completa com o carbono. Por esse motivo, apenas amostras tratadas a 1150 °C por 1h foram produzidas em maior quantidade. Para tanto, o ciclo de carbonetação foi conduzido da mesma forma que na etapa de testes preliminares, salvo que foram feitos lotes de 40g em navículas de alumina de 90 x 65 mm. As fases da amostra já haviam sido confirmadas por DRX na etapa de testes preliminares. O tamanho de partícula do pó foi medido depois do tratamento.

4.2.2.3 Carbonitretação

Apenas o tratamento a 1400 °C foi validado na etapa anterior. Após os testes preliminares, ficou definido que para produção de amostras carbonitretadas, seria feita mediante adição de 1 wt.% grafita aos pós nitretados —nas condições escolhidas na etapa anterior—, compactação do material e sinterização a 1400 °C por 1h em atmosfera de argônio usando taxa de aquecimento de 10 °C/min. Dessa forma, o material carbonitretado não é obtido nesse trabalho por meio do tratamento termoquímico de um pó, e sim durante o processo de reação durante a sinterização de um compactado.

4.2.2.4 Desaglomeração

Foi constatado que todos os pós produzidos nas etapas de nitretação e carbonetação necessitam ser desaglomerados. Esse procedimento foi feito manualmente usando 10g de pó em um almofariz com pistilo de alumina por 10 min. A verificação da eficácia dessa etapa foi feita comparando os resultados de tamanho de partícula do pó desaglomerado com a distribuição de tamanho de partícula do Fe₂Nb antes do tratamento: quando os dois ficam semelhantes, o processo é validado e o pó pode ser usado nas etapas seguintes.

4.2.2.5 Sumário do estudo do processo

Após o estudo dos processos de tratamento termoquímico, foi possível mapear as condições de tempo e temperatura de tratamento que possibilitaram reação

completa e que são possíveis de se desaglomerar manualmente. Assim, estão discriminadas na Tabela 16, os pós compósitos que foram produzidos em maior quantidade para serem usados nas etapas de processamento a seguir.

Tabela 16 – Composições que serão usadas no estudo de processamento dos pós compósitos Fe + NbN, Fe + NbC e Fe + Nb(C,N).

Compósito	Matéria Prima	Atmosfera	Temperatura	Patamar
Fe + NbN	Fe ₂ Nb	N ₂	850 °C	3h
Fe + NbN	Fe ₂ Nb	N ₂	1000 °C	1h
Fe + NbC	Fe ₂ Nb + 6 wt.% C	95%Ar + 5%H ₂	1150 °C	1h
Fe + Nb(C,N)	Fe + NbN (800 °C) + 1wt.% C	Ar	1400 °C	1h
Fe + Nb(C,N)	Fe + NbN (1000 °C) + 1wt.% C	Ar	1400 °C	1h

Fonte: elaborado pela autora.

4.3 PROCESSAMENTO DO PÓ

Depois de produzidos os pós compósitos, foi realizado um estudo visando obter amostras densas a partir dos mesmos. Todas as amostras, tanto antes quanto depois da sinterização, foram medidas e pesadas.

4.3.1 Prensagem uniaxial

4.3.1.1 Estudo preliminar

Foi feito um estudo de compactabilidade dos pós compósitos listados na Tabela 16⁶ usando pressões de 100 a 700 MPa em uma prensa Bovenau® de duplo efeito e moldes de 9,9 mm. Antes de serem prensados, foi adicionado 0,4 wt.% de lubrificante

⁶ exceto os pós nitretados misturados com carbono usados na produção de carbonitretos, pois se supôs que seu comportamento seria semelhante ao pó nitretado propriamente dito.

Kenolube (Höganäs) aos os pós. Foi medida a massa e as dimensões de todas as amostras produzidas.

Foi feito um estudo preliminar do efeito da granulação do pó na densidade sinterizada dos materiais compactados, usando 50g de pó nitretado a 1000 °C desaglomerado. O pó foi misturado com 20mL de hexano contendo 2g de parafina previamente dissolvida. O béquer foi rotacionado manualmente até a evaporação do hexano e formação dos grânulos. O material granulado foi peneirado na faixa de 80 - 500 μm e compactado usando as mesmas condições do parágrafo acima, apenas com pressão de 700 MPa. Para comparação, as amostras com e sem granulação foram sinterizadas usando o ciclo da Figura 49. Foi medida a massa e as dimensões de todas as amostras produzidas antes e depois da sinterização.

Também foi feito um estudo preliminar do uso de cobre para aumentar a densificação dos compactados, através da formação de fase líquida durante a sinterização, tanto por meio de mistura, como de impregnação. Uma vez que os testes foram malsucedidos, a metodologia e os resultados desse desenvolvimento foram alocados no APÊNDICE B – Mistura e impregnação com cobre.

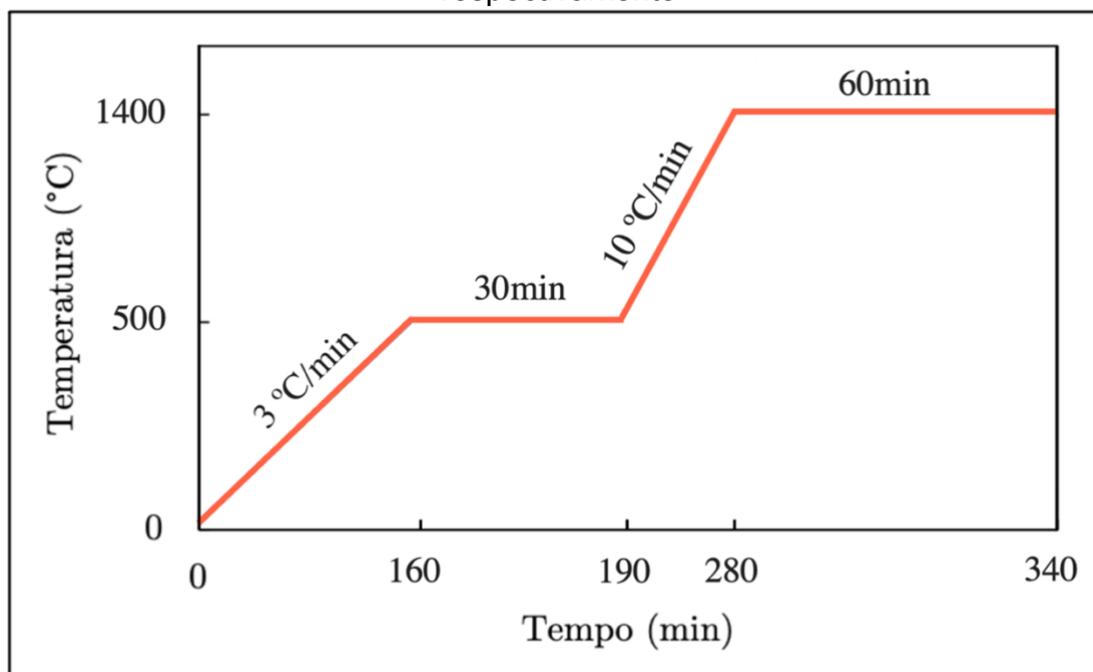
4.3.1.2 Granulação

Depois de validada a etapa de granulação, foi implementado um processo automático usando um equipamento de destilação com rotação e aquecimento usando um balão de fundo redondo conectado a um rotavapor (RV 10 basic, IKA, Alemanha). Nesse balão, foram adicionados 150g de etanol absoluto e 1 wt.% PVB da massa do material a ser granulado. Essa mistura foi então aquecida em um banho a 110 °C e o equipamento foi programado para rotacionar o balão a 40 rpm. Em seguida, 60 g de pó compósito foram adicionados e a mistura foi rotacionada até evaporar todo álcool. Após o resfriamento, os grânulos grosseiros foram moídos com um bastão de vidro. Por fim, o pó foi separado em peneiras de 500 - 80 μm . Os grânulos que não passaram da peneira de 500 μm foram moídos novamente com o bastão de vidro. Os pós que ficaram abaixo de 80 μm não foram utilizados. O processo de otimização do procedimento de granulação foi desenvolvido em um trabalho paralelo a este e está detalhado no APÊNDICE C – Otimização do processo de granulação.

4.3.1.3 Compactação e sinterização

Os pós granulados apresentando tamanho entre 53-500 μ m foram compactados em amostras de 15g a 700 MPa usando uma prensa semiautomática Gabrielli® em um molde flutuante retangular de 12,7x 31,7 mm. As amostras foram sinterizadas em um forno tubular de acordo com o ciclo apresentado na Figura 49. Foi medida a massa e as dimensões de todas as amostras produzidas antes e depois da sinterização.

Figura 49 – Condições de sinterização das amostras compactadas. As taxas 1 e 2 correspondem, respectivamente, às taxas de aquecimento até a temperatura de extração (temperatura 1) e até a temperatura de sinterização (temperatura 2), respectivamente



Fonte: elaborado pela autora.

Além desses testes, foi feita a avaliação do processo de sinterização do material no reator de plasma. Esse procedimento acarretou desnitreção das amostras e não agregou de forma direta para o desenvolvimento do trabalho. Por esse motivo, tanto a preparação como os resultados foram realocados no APÊNDICE D – Sinterização dos pós de Fe + NbN no reator a plasma.

4.3.1.4 SPS

O processo de SPS foi realizado mediante um equipamento da marca Thermal Technology LLC, modelo 10-4. Neste equipamento, os pós compósitos nitretados e carbonetados da Tabela 16 foram colocados em um molde de 30mm de grafite e prensados entre dois punções de grafite. A sinterização foi realizada em vácuo com pressão residual da câmara < 20 Pa. A corrente usada no aquecimento é controlada em função da temperatura, a qual foi monitorada por meio de um pirômetro apontado diretamente na superfície do molde de grafite, usando uma abertura dedicada. Foi feito pré-aquecimento até 600°C e em seguida a temperatura foi elevada a uma velocidade de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1050°C . Como ocorre aquecimento local da amostra acima da temperatura nominal medida pelo pirômetro, foi necessário assegurar uma margem abaixo da temperatura do eutético do ferro para que não houvesse formação de fase líquida devido ao contato da amostra com a grafita do molde. Os pós carbonitretados não foram processados em SPS, pois requerem uma temperatura mais alta que 1050°C para que ocorra formação do $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$. A pressão do molde, por sua vez, foi aumentada utilizando uma taxa de $3,63$ MPa/min até 10 MPa. A temperatura e a pressão de sinterização foram mantidas por 30 min. O resfriamento foi feito usando as mesmas taxas de variação de pressão e temperatura.

4.4 METODOLOGIA DE USO DOS EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO

Aqui estão discriminados os detalhes referentes aos procedimentos e equipamentos que foram mencionados repetidamente ao longo deste capítulo.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Digestão ácida

Foram usados 30ml de ácido clorídrico (concentração 37%) para cada 1g de pó. As amostras foram colocadas em béquers sob agitação constante por um período de cerca de 7 dias, até que a matriz ferrosa fosse completamente consumida. Uma centrífuga de bancada KASVI® 300-4000RPM foi usada para decantação das

partículas e remoção do excesso de ácido através de uma pipeta. As amostras foram diluídas em água, secas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.5.2 Tamanho de partícula

As medidas de tamanho de partícula dos pós foram avaliadas usando espalhamento dinâmico de luz em meio aquoso através do equipamento da marca Cilas, modelo 1190 (40nm - 2500 μ m).

4.5.3 Análise de imagem

Para a quantificação da porosidade, do volume de reforços e do tamanho e da forma dos poros e reforços, foi usado o *software open source* FIJI. O processo de pré-segmentação e segmentação foi feito de acordo com o procedimento descrito por Henriques et al. (2022). Na pré-segmentação foi usado o filtro *non-Local-Means* para remoção de ruídos, o filtro *unsharp-mask* para realce das bordas e o filtro de mediana para remoção de ruídos pontuais. Para segmentação o limiar foi escolhido manualmente, por meio da comparação com a imagem original. Na pós-segmentação dos reforços, foi aplicado o filtro de *watershed + erode*, para obter a fronteira entre os precipitados que apresentaram contiguidade. Os dados referentes a tamanho e forma das partículas, i.e. área, raio equivalente, circularidade, diâmetro de Feret e diâmetro máximo circunscrito foram obtidos através da ferramenta de análise do *plugin* MorpholibJ, usando segmentação morfológica de *catchment basins*.

4.5.4 Difração de raios-X

Para análise das fases dos materiais estudados neste trabalho, foi usado um difratômetro de raios-x Rigaku Miniflex 600 com radiação Cu K α . O difratograma foi adquirido com 2θ entre 20 e 90°, velocidade de varredura de 10°/min e passo de 0,05°. O equipamento foi projetado para análise de materiais na forma de pó, todavia, foi confeccionado um porta-amostras adaptado que comporta amostras sólidas de altura abaixo de 0,5mm.

Os resultados foram interpretados usando o *software* Maud, o qual possibilita indexação de fases e refinamento Rietveld, para assim analisar e quantificar as fases

formadas. No *software*, as fases foram indexadas usando arquivos “.cif” correspondentes a padrões provenientes da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Cada carta usada está referenciada junto ao refinamento apresentado no capítulo de resultados. Para calibração do *software*, foram usadas medidas de amostras de referência de silício policristalino, realizadas nas datas mais próximas possíveis à aquisição dos respectivos refinamentos. O erro nas quantificações de fase foi calculado como sendo o inverso da raiz quadrada do maior pico de cada fase.

4.5.5 Microscopia eletrônica

A microestrutura e a composição química foram analisadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega3 com microsonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) modelo OXFORD acoplada. Os parâmetros específicos de medida referentes a voltagem, aumento, e tipo de elétrons usados estão discriminados nas respectivas imagens do capítulo de resultados.

As amostras —quando não estavam na forma de pó— foram preparadas usando uma sequência de lixamento e polimento, respectivamente, de 200 a 1500 mesh e com alumina de 1 μ m. No caso de amostras de difícil manuseio —devido a altura e diâmetro diminuto— foi feito embutimento em baquelite. Não houve necessidade de realizar ataque em nenhuma das amostras.

4.5.6 Variação de massa, volume e medidas de densidade

Para aferir o tamanho e a massa das amostras, foram usados, respectivamente, um micrômetro Mitutoyo IP65 com resolução de 0,001mm e uma balança de precisão Mettler Toledo XS205 DualRange com resolução de 0,0001 g. A densidade geométrica e a porosidade das amostras foram calculadas a partir dessas medidas. A densidade de Arquimedes das amostras foi medida em etanol usando uma balança de Arquimedes acoplada à balança de precisão.

4.5.7 Caracterização mecânica

4.5.7.1 Dureza

A macrodureza foi medida usando o método Vickers em um equipamento EMCO-TEST M4C250G3. A macrodureza foi avaliada através da média de três indentações em cada amostra utilizando uma carga de 10kgf. Nesse equipamento, é necessário que a amostra esteja embutida para realizar a medida. Para tanto, as amostras foram preparadas de forma idêntica ao microscópio eletrônico, com exceção da etapa de polimento, que pode prejudicar o valor de dureza medido.

Para a medida da microdureza Vickers, foi utilizado o equipamento Leco LM100AT e uma carga de 0,1N. Foram realizadas dez indentações em cada amostra e os resultados representam a média entre os valores encontrados.

4.5.7.2 Resistência à flexão

Os ensaios de flexão foram feitos em uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS Criterion Model 45, usando corpos de prova de $5,0 \pm 0,25 \times 6,25 \pm 0,25 \times 19$ mm (mínimo). As amostras foram cortadas por meio de eletroerosão a fio e lixadas até 2000 mesh para remover a camada oxidada devido ao processo de corte e melhorar o acabamento da superfície, que é muito sensível a este tipo de carregamento. A distância entre os apoios inferiores foi setada para 14,3 mm. A tensão de ruptura por flexão σ_F foi calculada usando a fórmula abaixo:

$$\sigma_F = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (11)$$

Onde P é a carga de fratura, L é a distância entre os apoios, b é a largura do corpo de prova e h, a altura.

4.6 PROCESSAMENTO

4.5.8 Moinho atritor

Todas as moagens foram realizadas em um moinho atritor Netzsch a 300 rpm em um jarro de alumina e com esferas de zircônia de 2mm. A moagem no atritor foi feita em via úmida usando etanol em quantidade suficiente para cobrir o material — para o Fe₂Nb, os corpos sinterizados foram previamente quebrados com um martelo— e as bolas em razão BTP de 1:1. O etanol foi evaporado e o pó peneirado usando uma peneira de 54µm para garantir que não houvessem sobrado pedaços grosseiros após a moagem.

4.5.9 Misturas

Todas as misturas de pós foram feitas em um misturador Alphie® 3D mixer usando velocidade de 40 rpm por 20 minutos, alternando entre sentido horário para anti-horário na metade do tempo de mistura.

4.5.10 Fornos

Em todos os processos realizados em temperatura igual ou menor que 1150 °C, foi usado um forno tubular Fortelab modelo FT 1200/H-3z. Foi usado fluxo de gás de 0,4 L/min tanto no aquecimento e no patamar, como resfriamento. Antes de realizar o ciclo, foram feitas três purgas com o gás da atmosfera escolhida. A pressão dentro do tubo foi mantida durante todo o ciclo a 1 atm.

Nos ciclos de 1400 °C foi usado um forno Fortelab modelo FT-1700/H/GÁS do laboratório Procer. Nesse forno, as únicas atmosferas disponíveis eram argônio e ar sintético, por isso a atmosfera levemente redutora, que auxilia na prevenção da oxidação, não pode ser usada nas sinterizações a 1400 °C.

Nesse trabalho, o reator tipo PADS foi candidato para sinterização pelo seu potencial de remoção mais delicada de aditivos orgânicos, pelo controle refinado de atmosfera e por, dentro da estrutura do laboratório, possibilitar a temperatura mais alta de sinterização possível. O reator foi, com exceção da etapa de remoção dos ligantes, usado essencialmente como forno, sendo a parte de plasma ativada somente para o aquecimento

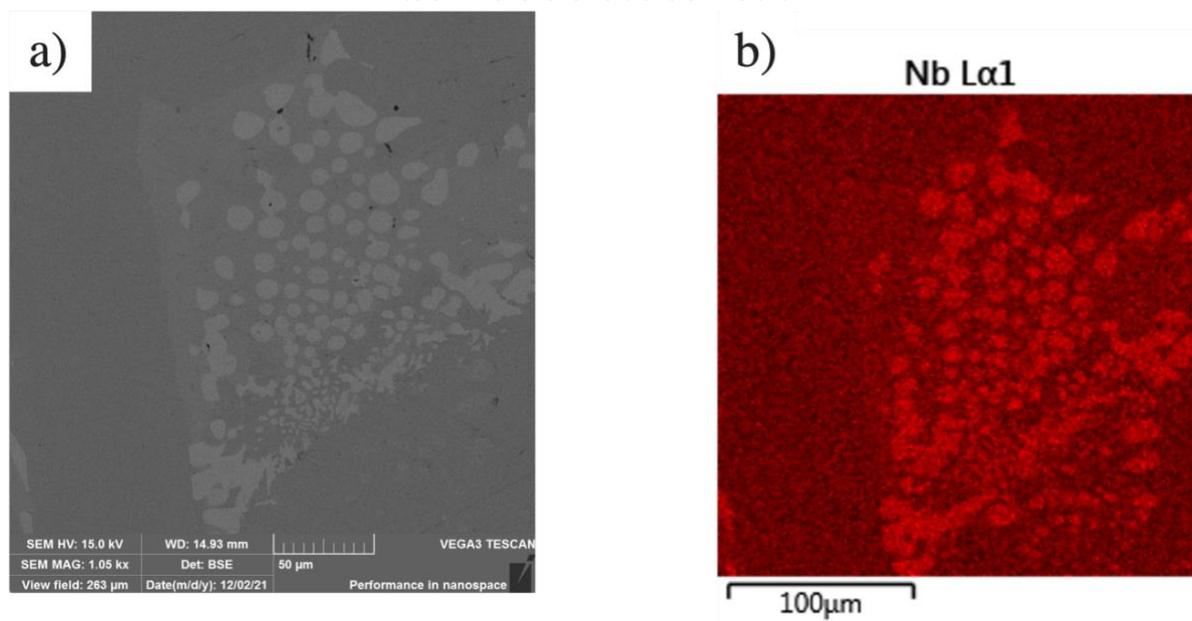
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATÉRIA PRIMA

5.1.1 Caracterização da matéria prima bruta

Conforme abordado na validação teórica, uma forma de se obter partículas nucleadas dentro da matriz é usar compostos intermetálicos. Essa escolha é necessária no caso do nióbio pois este apresenta solubilidade muito baixa no ferro e, portanto, não poderia ser usada uma solução sólida para obter grandes teores de reforço, a menos que uma moagem de alta energia extremamente severa —além de morosa e complexa do ponto de vista de contaminação e equipamentos disponíveis— fosse previamente realizada. Por esse motivo, optou-se por adquirir e caracterizar o único ferronióbio comercialmente disponível que encontramos, que é comercializado pela CBMM.

Figura 50 – a) Imagem de BSE/MEV da microestrutura de uma partícula grosseira de ferronióbio fornecido pela CBMM b) mapa EDS dos teores de nióbio na microestrutura da amostra, evidenciando que as regiões mais claras apresentam teor mais elevado de nióbio.

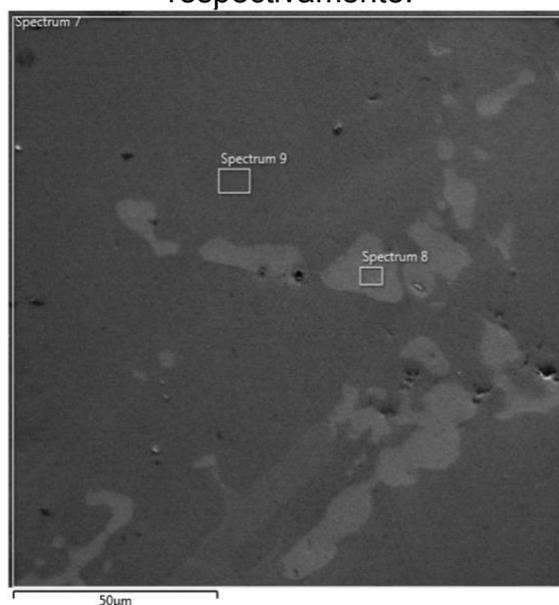


Fonte: elaborado pela autora.

Lascas de ferronióbio da CBMM foram embutidas, lixadas e polidas e levadas ao microscópio eletrônico. Na imagem de MEV da Figura 50 a), é possível observar

que existem heterogeneidades de composição na amostra, evidenciadas pela cor mais clara em algumas regiões na imagem de elétrons retroespalhados. Na Figura 50 b), conforme mostrado por meio de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é possível identificar que as regiões mais claras apresentam teores mais elevados de nióbio. Na Figura 51, foram feitas quantificações por EDS das diferentes regiões da amostra e as fases FeNb e Nb foram detectadas.

Figura 51 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (BSE/MEV) da microestrutura mostrando a regiões analisadas (*spectrum 7* e *spectrum 8*), que correspondem às fases FeNb e Nb, respectivamente.

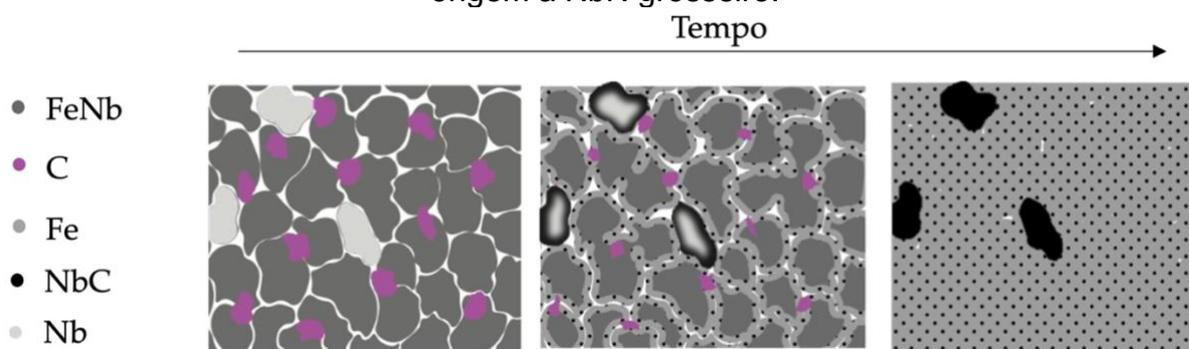


Fonte: elaborado pela autora.

Na Tabela 17 estão listadas as medidas de composição feitas em diferentes regiões da amostra. O aumento de 1000x foi escolhido, pois permite medir uma mistura de todas as fases presentes, de modo a obter a composição média do material, e não das fases individuais que o compõe. Assim, é possível avaliar o teor médio de nióbio presente na amostra e comparar a microestrutura encontrada com as fases de equilíbrio previstas pelos diagramas da literatura. A composição média medida foi de 69,2 wt.% de nióbio na amostra, com desvio padrão de 3,1 wt.%. Considerando o intervalo inferior da média com o desvio padrão, o valor de composição mensurado por essa análise está dentro do intervalo da especificação, que é entre 63,5 e 67,5 wt.%. De acordo com o diagrama de fases experimental da

Figura 41, existe nióbio livre a partir de 47% atômico, em torno de 60 wt.%⁷. Desta forma, mesmo que a composição média esteja dentro do especificado, é esperado que esse intermetálico apresente ilhas de nióbio puro com uma pequena quantidade (menor de 3 wt.%) de ferro em solução sólida. Esta microestrutura pode ser inadequada para processo, pois estas regiões de nióbio puro tendem a se tornar reforços grosseiros, conforme esquematizado na Figura 52.

Figura 52 – Esquema exemplificando como a presença de regiões de nióbio puro (cinza claro) misturadas ao ferronióbio (cinza escuro) podem dar origem a partículas grosseiras de NbC após a reação com carbono. De forma análoga, o mesmo aconteceria com gás nitrogênio e ilhas de nióbio puro dentro do ferronióbio, dando origem a NbN grosseiro.



Fonte: elaborado pela autora.

Em outras palavras, se houver nióbio em sua forma elementar durante a reação *in situ*, a tendência é que átomos de carbono e nitrogênio difundam rapidamente em direção ao mesmo, formando grandes partículas de NbC e de NbN, o que por sua vez é indesejável pois, conforme discutido na revisão da literatura, se deseja partículas finas para obter melhores propriedades mecânicas no material.

Conforme mencionado anteriormente, foi adquirido material na forma de lascas e de pó. A distribuição de tamanho de partícula do pó de ferronióbio adquirido está apresentada na Figura 53. O pó possui d_{10} , d_{50} e d_{90} de, respectivamente, 22,16, 93,38 e 335,62 μm . Devido a dureza do material, não foi possível viabilizar a preparação metalográfica através de embutimento e lixamento das partículas, pois elas são arrancadas da resina durante o processo de preparação metalográfica. Deste modo,

⁷ A composição foi avaliada em 700 °C, que corresponde a temperatura mais próxima da ambiente do diagrama da Figura 41.

foi inviável caracterizar o pó usando EDS⁸, mas, salvo exista muita diferença entre um lote e outro do produto, acredita-se que este possua composição muito semelhante às lascas.

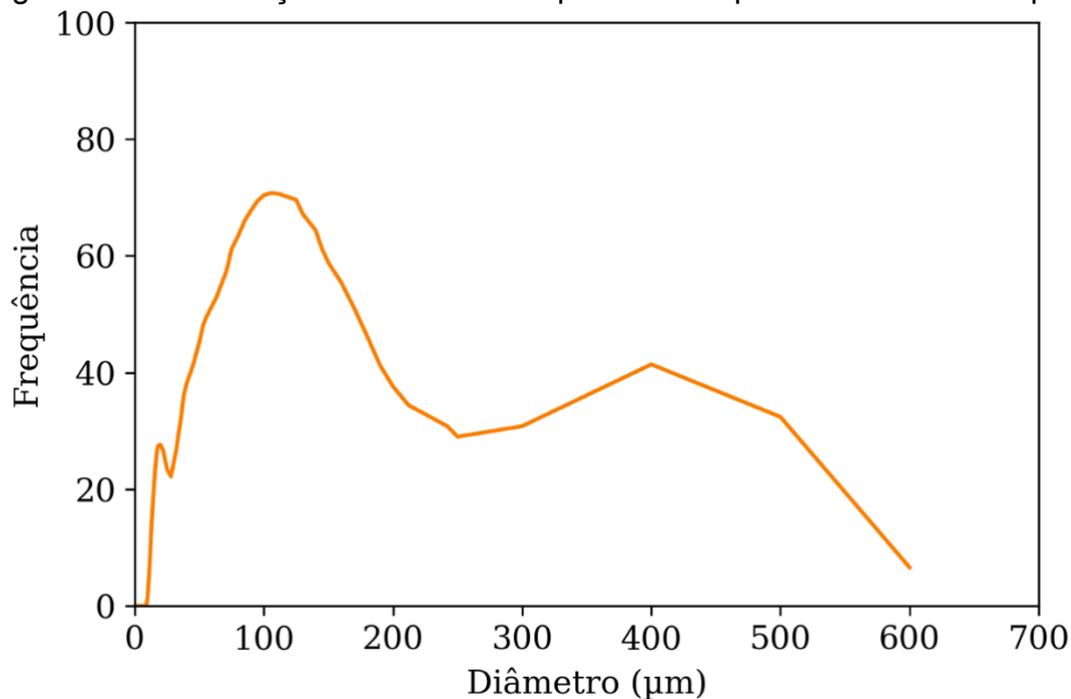
Tabela 17 – Percentual em massa dos elementos detectados via EDS de regiões aleatórias das amostras de ferronióbio da CBMM usando aumento de 1000x.

Imagem	Nb (%wt.)	Fe (%wt.)	Si (%wt.)	Al (%wt.)
1	70,1	28,0	1,8	0,0
2	69,9	28,1	2,0	0,0
3	70,1	27,9	1,9	0,0
4	72,0	26,3	1,7	0,1
5	67,4	29,9	2,2	0,5
6	67,0	30,4	2,2	0,4
7	65,4	32,3	2,3	0,1
8	74,0	23,7	2,3	0,0
9	72,0	25,4	2,6	0,0
10	64,3	32,0	3,5	0,2
Média (% wt.)	69,2	28,4	2,2	0,1
Desvio padrão (%wt.)	3,1	2,8	0,5	0,2
Especificado	63,5 - 67,5	28,0 - 32,0	3,0 máx.	2,0 máx.

Fonte: elaborado pela autora.

⁸ É muito impreciso fazer medidas quantitativas de EDS de superfícies rugosas como a de partículas de pó coladas em um *stub*.

Figura 53 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de ferronióbio adquirido.



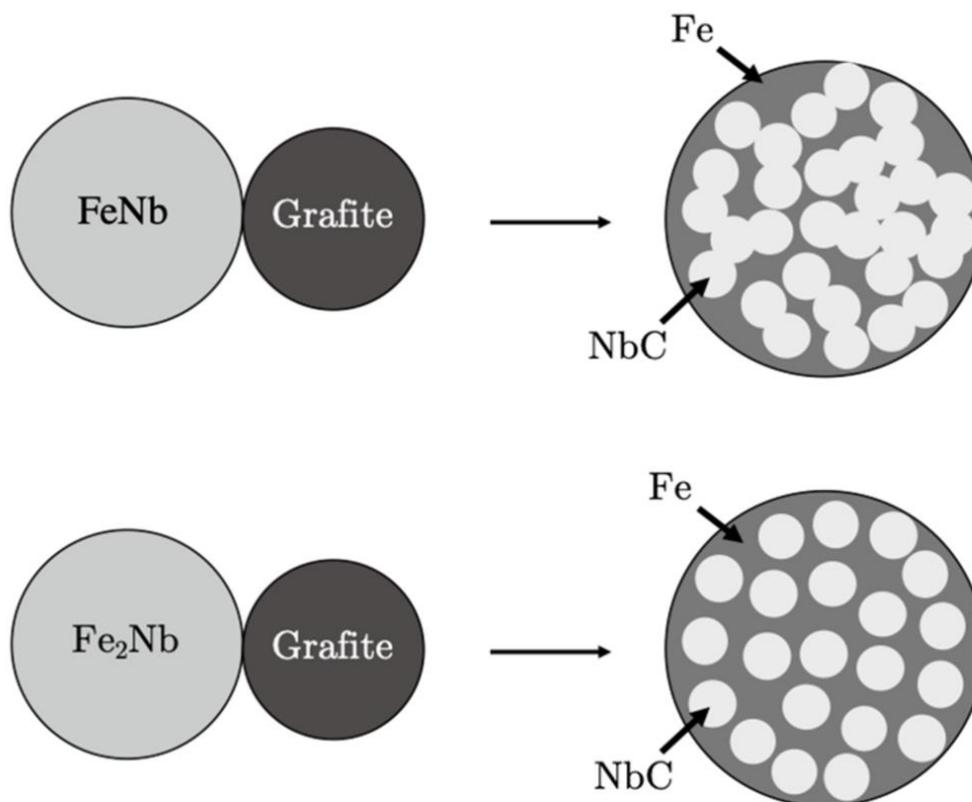
Fonte: elaborado pela autora.

5.2 PROCESSAMENTO DA MATÉRIA PRIMA BRUTA

5.2.1 Moagem

A moagem da matéria prima foi realizada por dois motivos: primeiramente porque pó comercial é muito grosseiro e se suspeitava que não reagisse completamente nos tratamentos termoquímicos, mesmo após longos períodos. Em segundo lugar, optou-se por preparar um intermetálico com outra estequiometria, conforme o discutido por Avila (2020) em sua dissertação. Em seu trabalho, o autor destaca a importância de escolher uma matéria-prima que possibilite gerar um compósito com partículas discretas de reforço—no seu caso carboneto de nióbio—dispersas fina e homogênea na matriz ferrosa. Durante o delineamento experimental, o autor argumenta que no caso de intermetálicos com altos teores de nióbio, é provável que não haja ferro suficiente para formar uma matriz contínua entre as partículas de reforço. Quando isso ocorre, o desempenho mecânico do compósito é prejudicado pois aumenta a chance de ocorrer falha prematura devido a continuidade da fase frágil, conforme ilustrado Figura 54.

Figura 54 – Diferenças de continuidade da fase de reforço em função da quantidade de nióbio presente no intermetálico.



Fonte: Adaptado de Avila (2020).

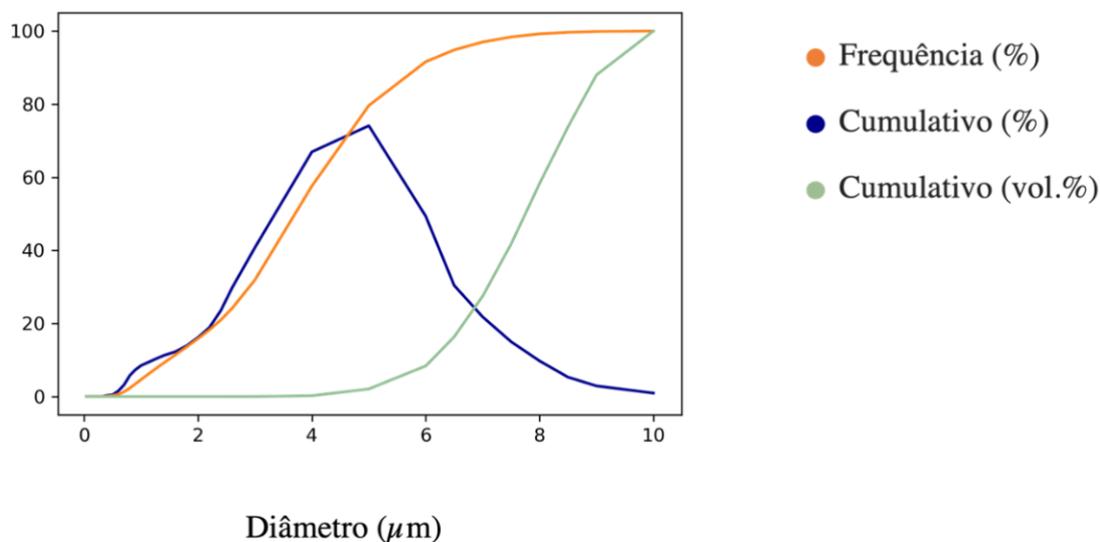
Por esse motivo, (AVILA, 2020) escolheu produzir o intermetálico Fe₂Nb, que por sua vez, dá origem a cerca de 48 vol.% de carboneto de nióbio, ou 47 vol.% de nitreto. Nesse caso, aumenta a chance de haver ferro suficiente para garantir a continuidade da matriz e a tenacidade do material, conforme também ilustrado na Figura 54.

Para validar experimentalmente as questões levantadas no trabalho de Avila (2020), o material moído foi usado tanto diretamente nos testes preliminares, quanto na produção de Fe₂Nb, usando uma rota semelhante à desenvolvida por ele. A distribuição de tamanho de partícula do ferronióbio comercial após a moagem se encontra na Figura 55.

Conforme indicado na Figura 55, a distribuição de tamanho de partícula possui, d₁₀, d₅₀ e d₉₀ respectivamente igual a 1,92, 3,47 e 5,51 μm. Em termos de tempo de reação, a parte mais relevante da distribuição de tamanho de partícula é a cauda

direita, uma vez que as partículas de maior diâmetro são as que demoram mais tempo tanto para reagir com carbono e nitrogênio por completo quanto para reagir com ferro para formar Fe_2Nb .

Figura 55 – Distribuição de tamanho de partícula do ferronióbio (CBMM) moído.



Fonte: elaborado pela autora.

Isso fica ainda mais relevante se analisado do ponto de vista que as partículas maiores apresentam maior volume de material e, portanto, mesmo que uma quantidade pequena de partículas grosseiras não reaja, isso pode ainda representar um percentual elevado de material não reagido como um todo. Na Figura 55, junto da distribuição cumulativa da frequência, foi plotada também a distribuição cumulativa de volume das partículas.

Conforme mencionado no capítulo de materiais e métodos, os parâmetros de moagem do pó de ferronióbio (CBMM) foram escolhidos buscando viabilizar a homogeneização completa do intermetálico com o ferro e garantir que a única fase presente após esse ciclo fosse Fe_2Nb . Os experimentos usados na investigação para definir o tamanho máximo de partícula necessário para assegurar formação completa de Fe_2Nb nas condições de forno estabelecidas se encontram no APÊNDICE A – Estudo da cinética de reação entre Fe e ferronióbio (CBMM) para determinação do limite máximo de tamanho de partícula para conversão total da mistura em Fe_2Nb .

Muito embora uma otimização aprofundada dos parâmetros de moagem — como por exemplo, estudos sobre a influência da velocidade de rotação, volume útil do jarro e razão bola/pó— não faça parte do escopo deste trabalho, é importante destacar que o tamanho e morfologia das partículas tem grande influência sobre muitas etapas subsequentes de processamento. Por esse motivo, algumas considerações sobre moagem, usando moinho tipo “atritor” em particular, possuem mérito de serem aqui colocadas, já que ajudam a justificar limitações de alguns resultados provenientes dessa técnica.

Moinhos do tipo atritor consistem em um recipiente contendo uma mistura de corpos de moagem e material a ser moído. Esse conjunto é agitado por um eixo giratório com braços, o qual é acionado por um motor, que rotaciona a mistura a uma velocidade controlável. Em comparação com moinhos tradicionais de bolas, estes costumam ser caracterizados por um menor consumo de energia e maior eficiência de redução de tamanho (DARAIO et al., 2020a).

Investigações realizadas por Raghuraman et al. (2000) concluíram que o tamanho de partícula, para uma determinada configuração de moagem no atritor, chega a um valor praticamente constante depois de um determinado intervalo de tempo. Após atingir esse valor limite, a distribuição sofre ainda um certo estreitamento, mas a redução de tamanho só evolui significativamente se for feita uma troca da configuração de moagem —tamanho e razão mássica entre bolas e pó, volume de material, etc. Os autores atribuem esse fenômeno ao fato de que, conforme diminui o tamanho da partícula, diminui também a razão entre o número de corpos de moagem/partículas. Por consequência, diminui a densidade de pontos de contato entre esferas e partículas e a taxa de moagem, que depende do atrito entre essas superfícies, cai significativamente. Os autores observaram que esferas maiores, nesse caso de 3mm, aumentam a taxa de moagem em relação a esferas de 1mm, mas o tamanho final das partículas é menor para esferas menores, que possuem maior razão bola/partícula, mesmo quando o pó já está muito fino.

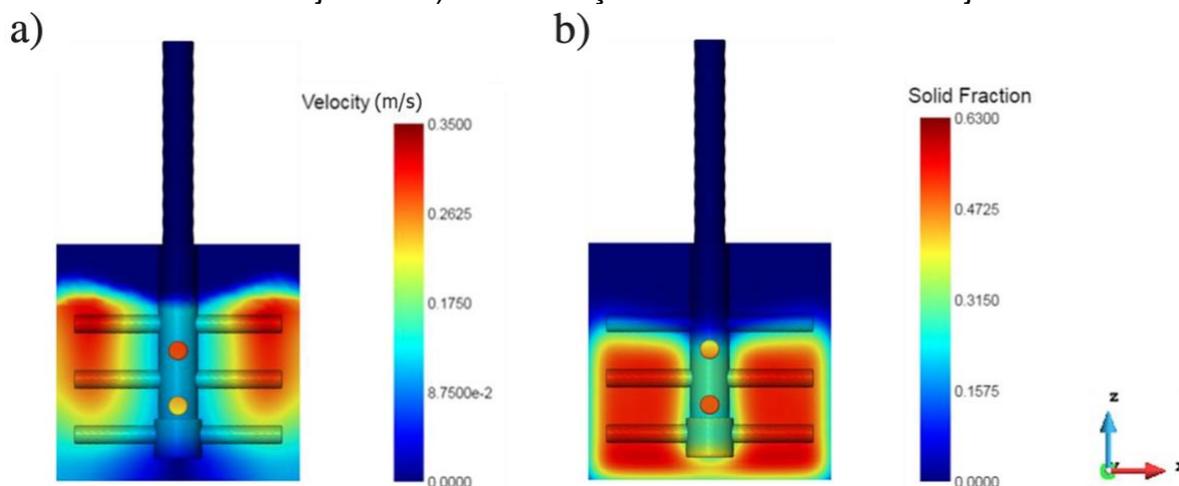
No presente trabalho foi observado que, depois de decorridas algumas horas de moagem, o pó moído a partir de lascas do ferronióbio comercializado pela CBMM apresenta uma distribuição de tamanho de partícula bimodal, sendo que a distribuição de maiores tamanhos de partícula apresenta uma média muito grosseira —da ordem de milímetros, a qual não é possível de ser medida usando nosso equipamento de difração a laser— composta pelos fragmentos que ainda não foram completamente

desgastados pelo atrito com as bolas; e uma distribuição com média muito menor, composta pelo pó que é produto do desgaste com as esferas. À medida que o tempo moagem decorre, aumenta o número de partículas que fazem parte da distribuição mais fina, sem que, no entanto, a média dessa gaussiana diminua significativamente, i.e., que as estas partículas mais finas sigam diminuindo. Isso está de acordo com o que foi encontrado na literatura, no sentido de a moagem chegar em um platô de tamanho, e apenas a amplitude da distribuição se tornar mais estreita. Em outras palavras, se observou no processo de moagem um salto discreto entre tamanhos da ordem de milímetros para os tamanhos finais, e por esse motivo, não foi possível obter diferentes distribuições de tamanho de partícula através desse processo de moagem. Também foi observado um acúmulo das partículas mais finas no fundo do moinho no decorrer do processo. Segundo Daraio et al. (2020b) nesse tipo de moinho é comum a presença de regiões nas quais as esferas têm menor mobilidade, que, por sua vez, resultam em acúmulo dos pós mais finos (2020b). Esses acúmulos, além de não sofrerem redução de tamanho de partícula, atrapalham a recirculação do pó e reduzem o rendimento da moagem como um todo. Na Figura 56 a), estão ilustradas algumas dessas zonas de baixa rotação. Essa imagem é proveniente de um estudo de elementos discretos da rotação das bolas de um moinho atritor convencional. Nas regiões azuis escuras da Figura 56 a), fica evidente que praticamente não ocorre rotação. Essa zona coincide com alta densidade de sólidos, conforme evidenciado pela Figura 56 b). Isso se traduz em um acúmulo de partículas no fundo do moinho, conforme foi constatado durante os experimentos. Acredita-se que este fator também contribua para que a redução das partículas mais finas cesse no presente trabalho, enquanto as partículas maiores, que têm maior facilidade de circular dentro do jarro, conseguem ficar localizadas em zonas mais acima e seguem sendo moídas.

Ademais, foi observado que, ao moer o pó grosseiro fornecido pela CBMM (Figura 53) usando os mesmos parâmetros, não houve redução significativa do tamanho das partículas, mesmo após muitas horas de moagem. A autora credits isso ao acúmulo do pó diretamente no fundo do recipiente, agravado pelo fato de o material ter densidade maior que as esferas de zircônia utilizadas. Com o efeito dessa segregação, a moagem não ocorre e a ausência de lascas maiores faz com que haja baixa recirculação do material e das bolas dentro do jarro de moagem. Em suma, foi concluído que o equipamento de que dispomos é capaz de produzir apenas um tipo

de distribuição de tamanho de partícula e que a cominuição de pedaços grosseiros é mais eficaz que a de pó nessa configuração.

Figura 56 – Simulação de elementos discretos de um jarro de moinho atritor, cuja haste está rodando a 50rpm, que descreve a) a velocidade de rotação do material dentro do jarro e b) a distribuição de material dentro do jarro.



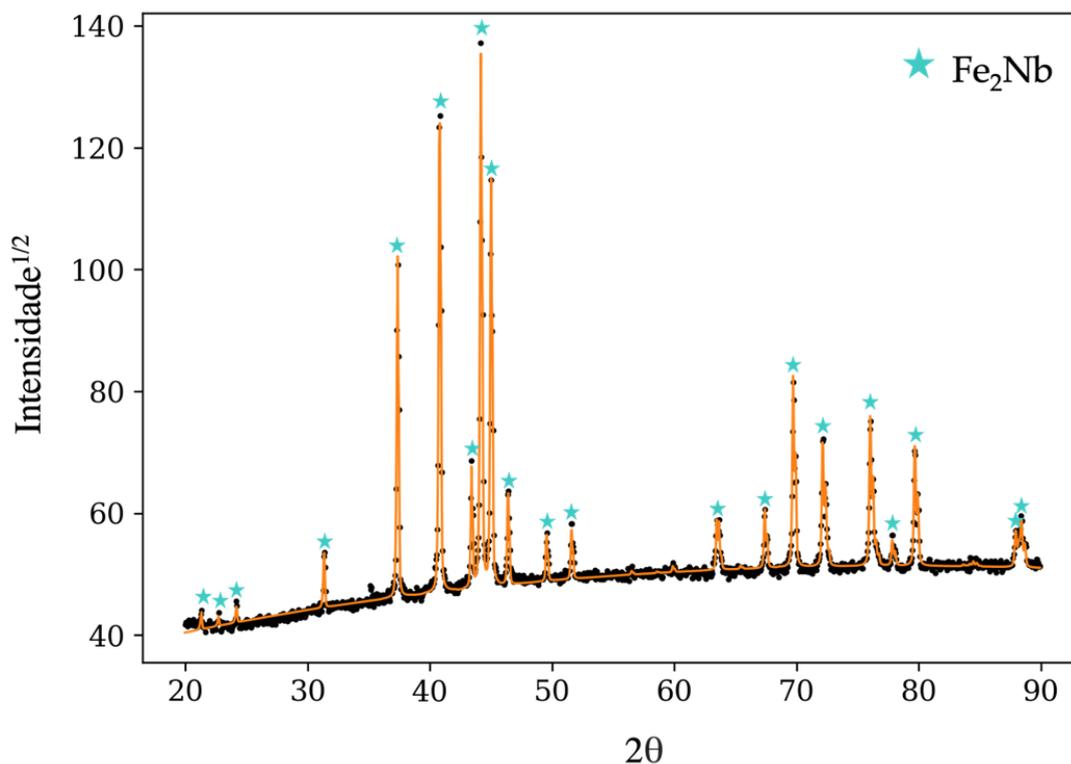
Fonte: Daraio et al. (2020b).

5.2.2 Preparação dos pós de Fe_2Nb

A indexação dos picos correspondentes a Laves- Fe_2Nb no difratograma da Figura 57, que corresponde ao pó produzido a partir da reação entre o material CBMM moído com ferro puro, confirma o sucesso na preparação do intermetálico com estequiometria 2:1.

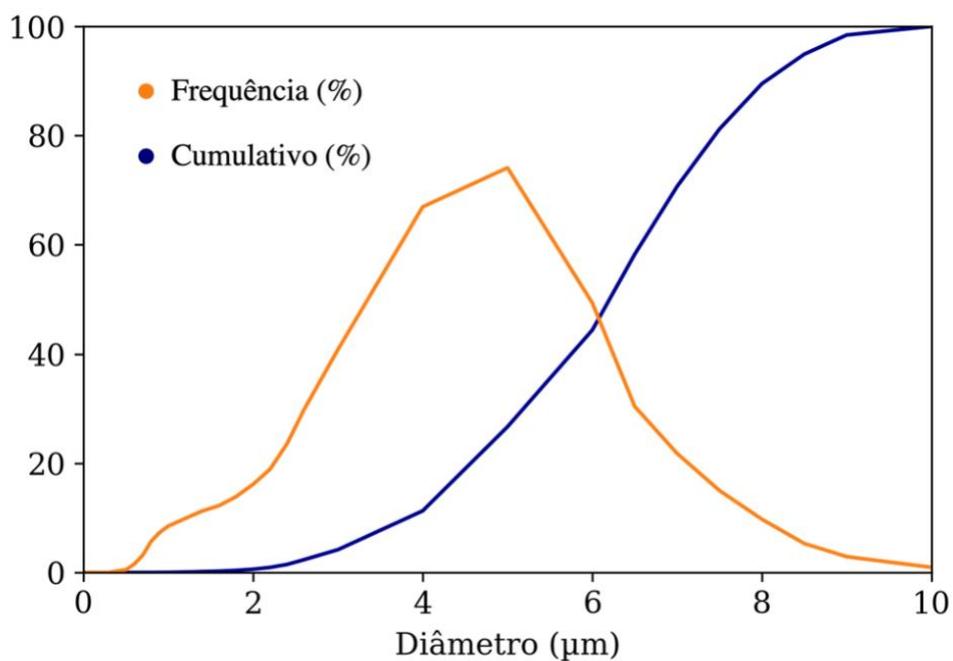
O processo de moagem de 12 horas, por sua vez, foi capaz de transformar todos os compactados de Fe_2Nb em pó. Conforme discutido por Avila (2020), apesar da fase que corresponde ao produto final ser mais densa, os compactados expandem durante o ciclo no reator de plasma, provavelmente devido aos processos difusivos que ocorrem durante a homogeneização do mesmo, o que por sua vez facilita muito a etapa de moagem. A distribuição de tamanho de partícula do pó obtido se encontra na Figura 58.

Figura 57 – Difratoograma do material comercial após a adição de ferro e ciclo de homogeneização, evidenciando a formação completa de Fe_2Nb , conforme o padrão da carta correspondente a fase Laves ICSD 197487.



Fonte: elaborado pela autora.

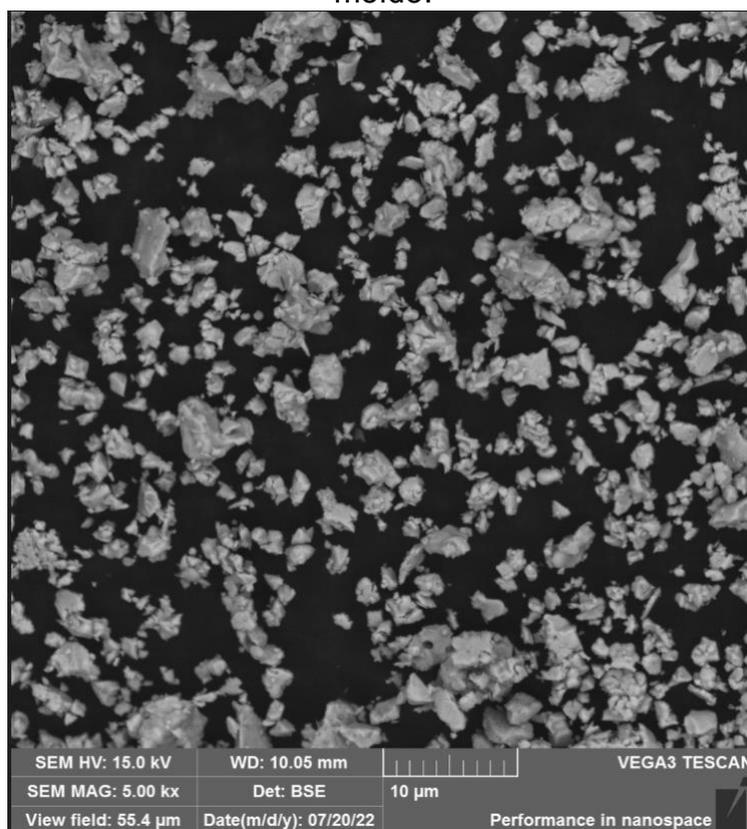
Figura 58 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de Fe_2Nb



Fonte: elaborado pela autora.

De acordo com este resultado, a amostra tem tamanho de partícula médio de 3,74 μm . As partículas estão distribuídas de forma monomodal, com d_{90} , d_{50} e d_{10} de respectivamente 5,85, 3,67 e 1,47 μm , semelhante ao obtido na moagem das lascas de ferronióbio da CBMM da etapa anterior, o que reitera a teoria acerca do limite mínimo de tamanho e do salto discreto de redução das partículas de pó, previamente constatada e discutida na seção 5.2.1, sobretudo se for levado em conta que os ciclos de moagem foram realizados por intervalos de tempo diferentes. Também conforme discutido nos parágrafos anteriores, a técnica de moagem disponível não possibilita diferentes distribuições de tamanho de partícula de Fe_2Nb para os testes preliminares. A presente distribuição corresponde a partículas bastante finas—abaixo do ideal para compactação, por exemplo— e com distribuição estreita. Inspeções realizadas no MEV na Figura 59 mostram que o pó apresenta morfologia irregular, como é normalmente o caso de pós frágeis que são obtidos por moagem.

Figura 59 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados, com escala de 10 μm , evidenciando a morfologia do pó de Fe_2Nb moído.



Fonte: elaborado pela autora.

5.3 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram feitos visando, em primeiro lugar, validar uma das premissas do trabalho, isto é: confirmar que a reação entre pós de ferronióbio com nitrogênio gasoso e/ou grafita são possíveis e que de fato geram as fases previstas através do Thermo-Calc®: Fe + NbN, Fe + NbC, e Fe + Nb(C,N). Em segundo lugar, o objetivo destes testes é avaliar a microestrutura dos dois tipos de pó compósito: os preparados usando ferronióbio com a composição bruta da CBMM e os feitos com o ferronióbio que foi transformado em Fe₂Nb. Foram testadas as duas granulometrias de ferronióbio da CBMM — a comercialmente disponível e a moída no LabMat—, para se ter uma noção preliminar da relação entre o tempo de reação e o tamanho de partícula de pó usado. Conforme mencionado na seção 5.2.2 deste capítulo, não foram testadas outras granulometrias de Fe₂Nb pois o método de moagem escolhido possibilitou apenas um tipo de distribuição de tamanho de partícula.

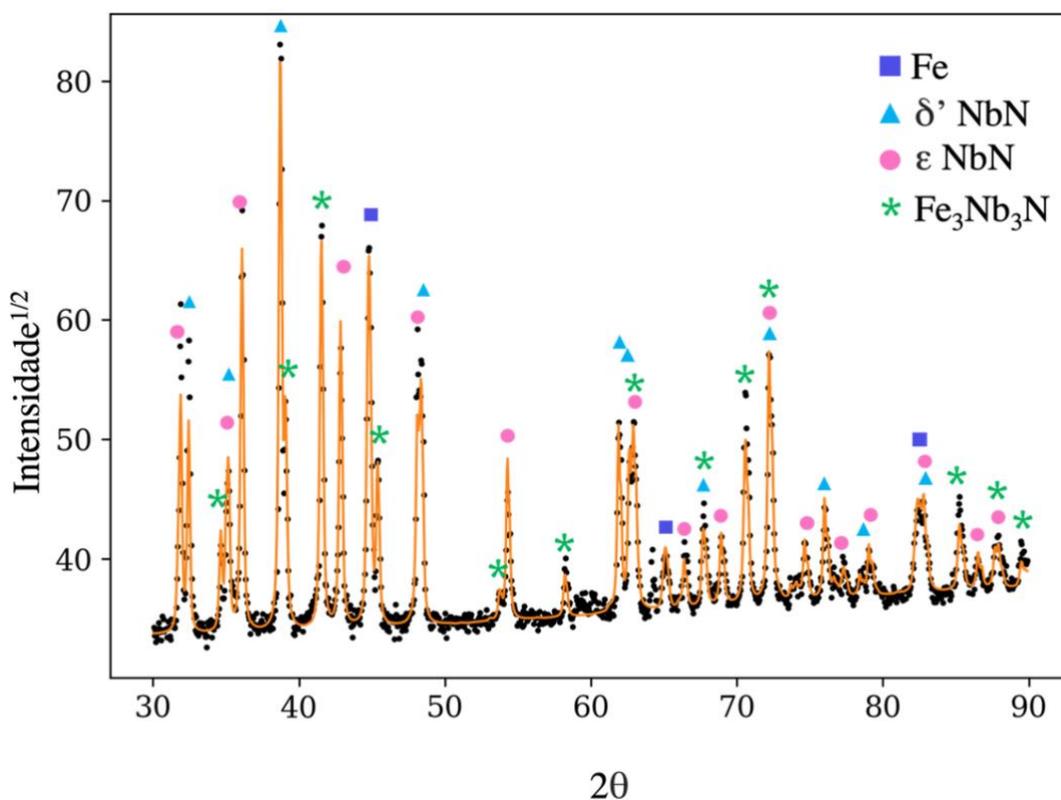
5.3.1 Nitretação

Pela indexação dos picos obtidos nos difratogramas das Figuras 60, 61 e 62, pode-se verificar que os pós finos, (Figuras 61 e 62), reagiram completamente após serem nitretados por 1h. O pó mais grosseiro (Figura 60) não nitretou completamente, provavelmente devido ao maior percurso de difusão do nitrogênio até o centro das partículas maiores, já que seu d_{90} é de 335,62 μm , cerca de duas ordens de grandeza maior que o pó fino. Muito embora não tenham sido indexados picos de FeNb e Fe₂Nb no pó de maior tamanho, foi detectada a fase Fe₃Nb₃N em teores acima de 20%. Segundo Lü et al. (1985) essa fase corresponde ao ferronióbio com nitrogênio intersticial e, nos estudos apresentados nesse artigo, se formou quando o ferronióbio entrou em contato com resíduos de nitrogênio em uma atmosfera de H₂ a temperaturas entre 1000 e 1200 °C. A partir do exposto por estes autores, é possível presumir que, no sistema estudado neste trabalho, esta fase corresponda a um estado intermediário de nitretação, na qual a quantidade de nitrogênio presente não é ainda suficiente para formar NbN e Fe. A partir dessa suposição, é razoável admitir que a fase Fe₃Nb₃N corresponda a regiões pobres em nitrogênio localizadas no centro das partículas de maior tamanho, regiões estas que correspondem a maiores profundidades na partícula de ferronióbio. Ademais, a profundidade de penetração dos

raios-x na ferrita, por exemplo, varia entre 9,8 μm e 2,4 μm usando radiação $\text{CuK}\alpha^9$ em 2θ entre 20 e 90°, de modo que é possível que haja até mesmo regiões de ferronióbio isento de nitrogênio no interior das partículas com tamanho superior ao limite de penetração.

Nos pós que reagiram completamente, foi constatada apenas a presença de nitrato de nióbio e ferro nos difratogramas. Os nitratos indexados no diagrama são as fases ϵ e δ' . Como esperado, ambas as fases têm estrutura cristalina hexagonal, típica de nitratos formados abaixo de 1300 °C e apresentam estrutura cristalina hexagonal do tipo P6/mmc, sendo a principal diferença entre elas que fase δ' possui estequiometria $\text{NbN}_{0.95}$, enquanto a fase ϵ , NbN .

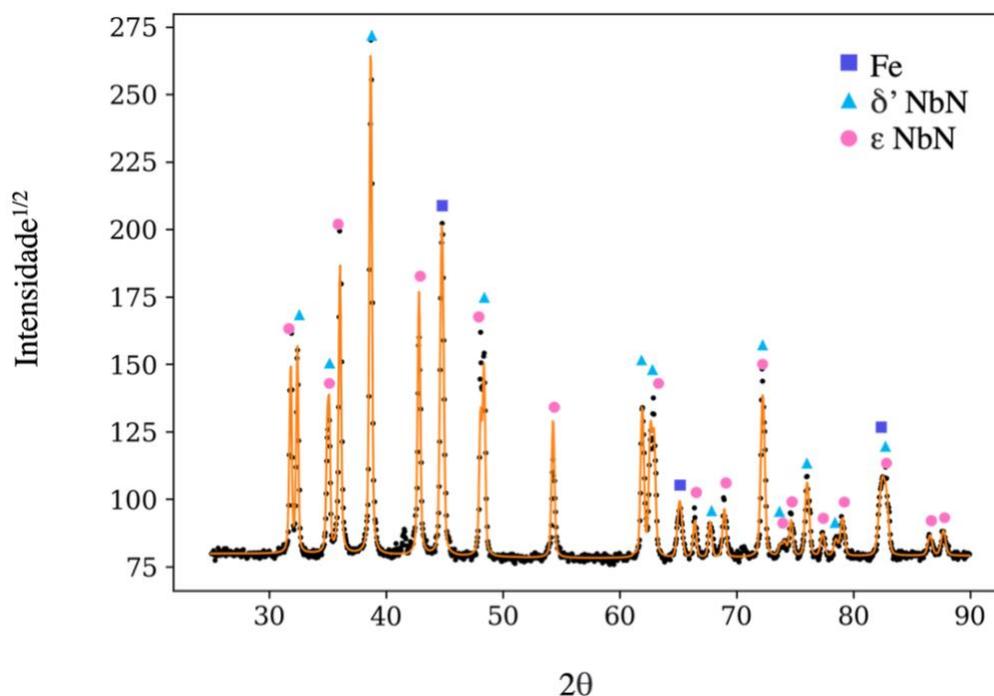
Figura 60 – Difratograma de raios-x do pó de ferronióbio comercializado pela CBMM em granulometria grosseria depois do processo de nitretação usando gás N_2 por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ϵ -NbN, δ' -NbN, α -Fe e $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{N}$, que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007, 5345 e 632692, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

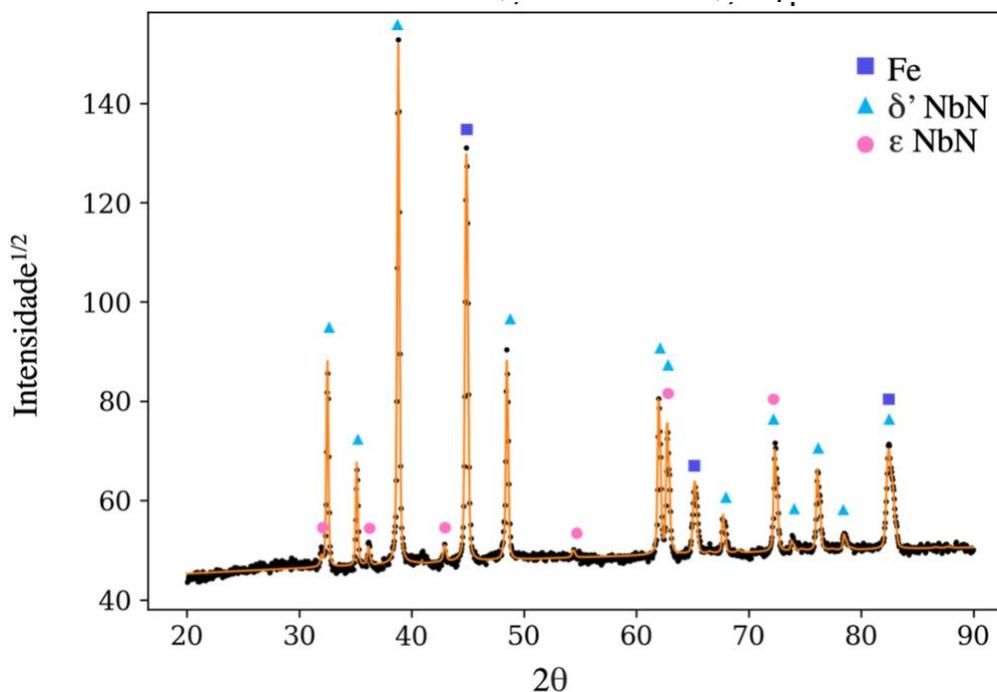
⁹ Intervalo estimado usando o software Philips 'Xpert

Figura 61 – Difratoograma de raios-x do pó de ferronióbio comercializado pela CBMM após moagem e nitretação usando gás N_2 por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ϵ -NbN, δ' -NbN e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007 e 5345, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 62 – Difratoograma de raios-x do pó de Fe_2Nb nitretado usando gás N_2 por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases ϵ -NbN, δ' -NbN e α -Fe, que correspondem as cartas ICSD de número 76008, 76007 e 5345, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

As quantidades estimadas pelo refinamento Rietveld foram de, aproximadamente, 74,5 e 54,5 wt.% de NbN para, respectivamente, o intermetálico com maior (ferronióbio bruto da CBMM) e o intermetálico com menor teor de nióbio (Fe_2Nb), conforme a Tabela 18.

Tabela 18 – Quantificação percentual de fases por meio do método Rietveld dos pós que nitretaram completamente no teste preliminar, i.e., os pós de ferronióbio (CBMM) e Fe_2Nb de granulometria fina, que correspondem aos difratogramas das Figura 61 e Figura 62.

Ferronióbio da CBMM fino nitretado por 1h em 1150 °C				
ϵ -NbN (wt.%)	δ' -NbN(wt.%)	α - Fe (wt.%)	Rwp	σ
36,52 ± 0,82	38,00 ± 0,52	25,48 ± 0,8	6,34	5,59
Fe_2Nb nitretado por 1h em 1150 °C				
ϵ -NbN (wt.%)	δ' -NbN (wt.%)	α – Fe (wt.%)	Rwp	σ
2,53 ± 14,9	53,00 ± 0,93%	44,46 ± 1,17	3,40	1,78

Fonte: elaborado pela autora.

O ganho de massa das duas amostras foi de, respectivamente, 9,35 wt.% e 6,52 wt.%. O ganho de massa teórico para ferronióbio da CBMM, que contém 69,2 wt.% de nióbio, se for convertido inteiramente em nitreto de nióbio nas proporções $\text{NbN}_{0.95}/\text{NbN}$ encontradas no refinamento, é de 10,06 wt.%. Por sua vez, o ganho de massa teórico para o Fe_2Nb , que contém 45,4 wt.% de nióbio é aproximadamente 6,69 wt.%.

Existe diferença no tipo de nitreto formado dependendo do teor de nióbio nas amostras. Enquanto o pó da CBMM nitretado apresenta nitretos δ' e ϵ em teores semelhantes, no pó de Fe_2Nb nitretado existe predominantemente a fase δ' , enquanto

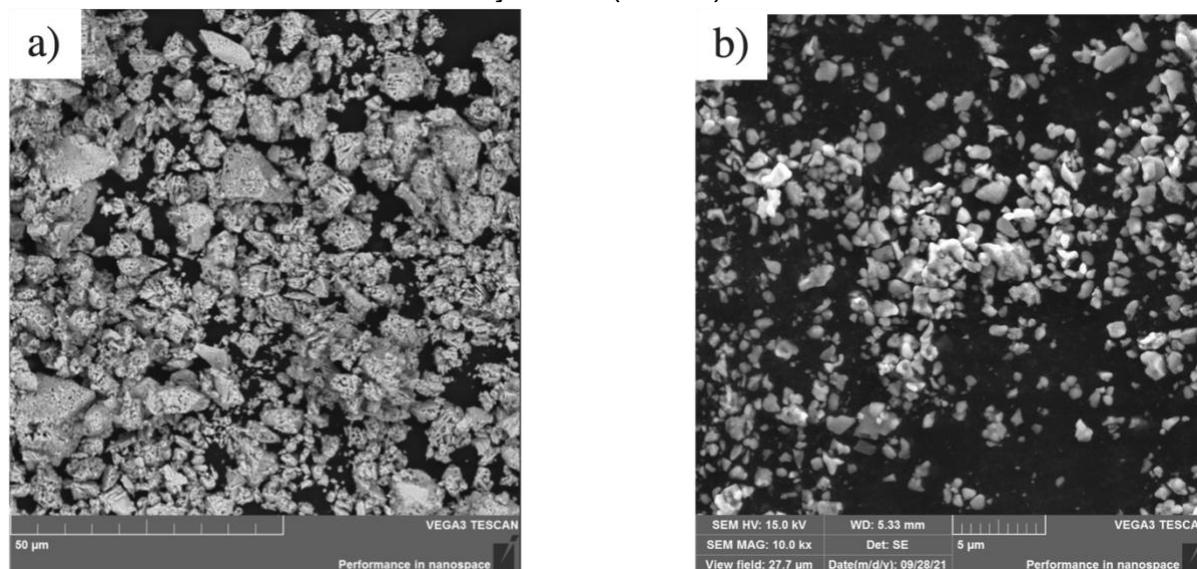
que a fase ϵ corresponde a apenas 2,61 wt.%¹⁰, conforme indicado na Tabela 18. Como pode ser visualizado no diagrama Nb-N na seção 2.4.1.1 da revisão de literatura, a fase δ' é estável entre ~730 - 1245 °C, que abrange as temperaturas de todos os tratamentos de nitretação estudados. Dessa forma, é provável que o nitreto precipite em fase δ' e que essa estrutura fique retida durante o resfriamento. Em termos de dureza, a presença da fase δ' é interessante pois, de acordo com a literatura, a dureza da fase ϵ fica no intervalo de 22-30 GPa (ZOU et al., 2016), enquanto a fase δ' possui dureza de cerca de 40 GPa (SANDU et al., 2006). Ademais, em nenhuma das amostras dos testes preliminares foram detectados picos que correspondam a nenhum tipo de óxido de nióbio ou óxidos mistos de ferro e nióbio.

Os nitretos obtidos na reação completa com os pós mais finos foram extraídos da matriz ferrosa com ácido clorídrico para melhorar a visualização do seu tamanho e forma. Na Figura 63 a) os nitretos correspondem ao compósito feito a partir da nitretação do intermetálico que possui a composição disponibilizada pela CBMM. Na segunda imagem, a matéria prima foi ajustada para a composição de Fe₂Nb antes da etapa de nitretação. Pode-se perceber pelas imagens que os nitretos apresentam uma diferença de tamanho de cerca uma ordem de grandeza. Acredita-se que o excesso de Nb (Figura 50 a) na matéria prima bruta acarreta a formação de *clusters* de nitretos, os quais tendem ainda a consumir os nitretos menores por efeito de *Ostwald ripening*. Conforme discutido na seção 2.2.1, que aborda mecanismos de endurecimento de materiais compósitos, a presença de partículas grosseiras —sobretudo as interconectadas, como é o caso das aqui apresentadas— é bastante prejudicial para o desempenho mecânico do compósito.

Ademais, foi constatada fratura dos recipientes de alumina que continham o pó com maior teor de nióbio, provavelmente devido ao caráter exotérmico da reação de formação do NbN, que se intensifica conforme aumenta a quantidade de nitretos formados. Isso, por sua vez, acarreta aumento da temperatura local e provavelmente contribui para o crescimento da fase de reforço e para uma maior dificuldade de controle do processo.

¹⁰ Pelo fato de essa fase ter baixas intensidades de pico, ela está associada a uma grande margem de erro. O valor de 2,61% é meramente ilustrativo da predominância da fase δ' em detrimento da fase ϵ .

Figura 63 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de a) nitretos obtidos a partir do tratamento termoquímico de nitretação da matéria prima com composição da CBMM (moída) e b) nitretos obtidos a partir da matéria prima com composição ajustada (Fe_2Nb).



Fonte: elaborado pela autora.

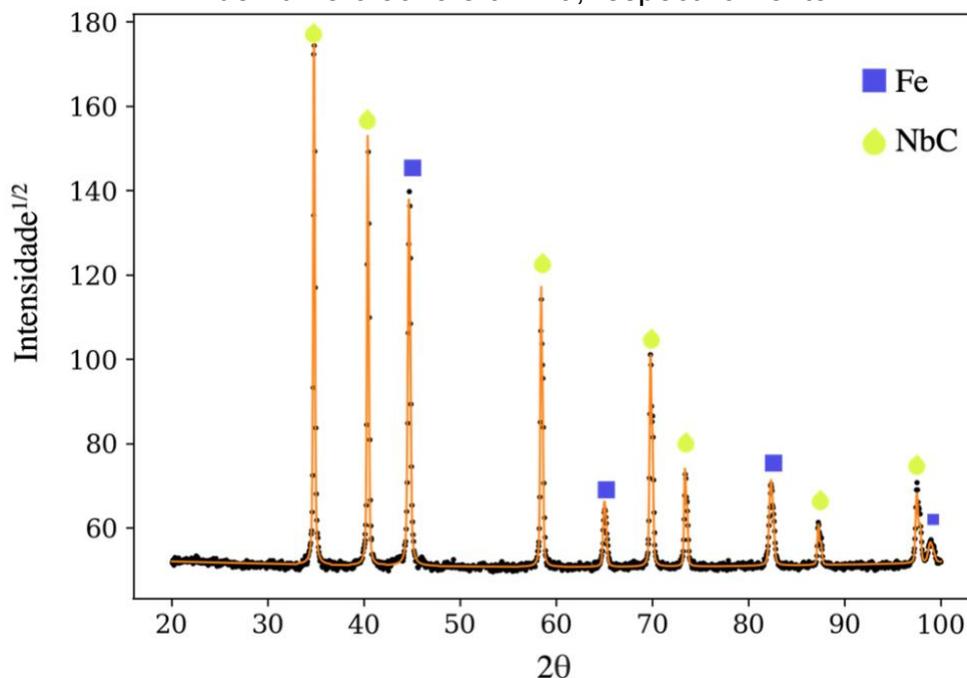
Pelos motivos discutidos acima, optou-se por estudar neste trabalho a composição do intermetálico com o teor mais baixo de nióbio. Também por este motivo, testes preliminares de carbonetação e carbonitretação em matérias primas com teor mais alto de nióbio não foram feitos. Como não foi realizado um estudo no sentido de viabilizar diferentes tamanhos de partícula para o ferronióbio de estequiometria 2:1, foi analisada apenas uma distribuição de tamanho de partícula nos estudos subsequentes.

5.3.2 Carbonetação

De forma análoga à seção anterior, foi confirmado que a reação entre uma mistura de pós de grafita e Fe_2Nb ocorre depois de 1h em 1150 °C, através da indexação do difratograma da Figura 64. Este resultado já era de certa forma esperado, pois foi relatado na dissertação de Avila (2020) que compactados apresentando a mesma composição reagem completamente após 1h em 1150 °C. Essa temperatura foi inclusive escolhida porque corresponde à mínima necessária para a completa conversão do Fe_2Nb em $\text{Fe} + \text{NbC}$. Acima dessas temperaturas, Avila

(2020) reportou crescimento excessivo dos carbonetos devido a formação de fase líquida transiente.

Figura 64 – Difratoograma de raios-x do pó de Fe₂Nb, reagido com grafita por 1h a 1150 °C. Foram detectadas as fases NbC e α-Fe, que correspondem as cartas ICSD de número 5345 e 94449, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Pela indexação dos picos do difratograma da Figura 64, pode-se observar apenas a presença das fases α -Fe e NbC cúbico tipo NaCl (Fm-3m). Por meio do refinamento Rietveld deste resultado, se estima que foram obtidos cerca de 58 wt% de NbC, conforme a Tabela 19. De acordo com os diagramas encontrados na literatura, esse carboneto possui uma ampla faixa de estequiometria, o que dificulta a estimativa do teor de fase formada em função da quantidade de carbono adicionado, que está fixo em 6 wt.%. Ao contrário do nitreto, que reage com a atmosfera e aumenta sua massa conforme a formação de NbN, o NbC apresenta faixas bem largas de composição para cada fase. De acordo com Kempter (1960), o valor do parâmetro de rede medido para esse carboneto, apresentado na Tabela 19, corresponde a uma estequiometria de 0,85 C/Nb. Baseado nessa estequiometria, e partindo do pressuposto de que a amostra tem 45,4% de nióbio, seria esperado um teor de apenas

50,39 wt. % de NbC. Mesmo que todos os 6 wt. % de carbono sejam convertidos em carboneto, esse aumento de massa seria de apenas 51,4%. É, portanto, possível que:

a) haja um erro tanto de calibração que acarreta imprecisões tanto na estimativa do parâmetro de rede, quanto de quantificação de fases

b) exista um teor maior de nióbio que o esperado nesse lote de Fe₂Nb.

Tabela 19 – Quantificação percentual de fases através do método Rietveld do pó de Fe₂Nb reagido com grafita por 1h em 1150 °C.

NbC (wt.%)	α – Fe (wt.%)	a	Rwp	σ
57,96 ± 0,80	42,04 ± 1,10	4,46	2,46	1,35

Fonte: elaborado pela autora.

Além disso, houve a confirmação de que o pó reage sem a necessidade de ter sido previamente compactado. Essa descoberta é interessante dos seguintes pontos de vista: primeiramente, não há necessidade de usar um gás de alto custo, como metano, para formar o pó compósito de Fe + NbC. Em segundo lugar, não é necessário compactar o material para garantir maior contato entre os reagentes. Isso é sobretudo relevante porque mostra que a reação é possível sem que seja necessário realizar uma etapa de moagem de um corpo poroso como o obtido na dissertação de Avila (2020) —que apresenta dureza acima de 952 HV_{0,05}— para produção do pó compósito. Além disso, vale mencionar que uma das desvantagens inerentes ao processo desenvolvido por Avila (2020) está no fato de que o Fe₂Nb tem densidade de 8,52 g/cm³ e a mistura de Fe + NbC tem densidade de aproximadamente 7,84 g/cm³. É razoável assumir que a grafita, por seu caráter de fácil cisalhamento, se acomode entre as partículas de Fe₂Nb durante a compactação. Assim, à medida que o carbono penetra nas partículas de ferronióbio, ocorre uma retração de 7,9 vol.%, que por sua vez gera porosidade adicional no corpo verde e dificulta ainda mais a produção de um corpo denso. Ao separar as duas etapas, isto é, ao gerar o reforço *in situ* em um momento diferente do da etapa de consolidação do pó, é possível aumentar as chances de obter uma densificação satisfatória do material para uso em componentes mecânicos.

Não foram realizados testes usando a matéria prima com composição bruta da CBMM devido aos resultados preliminares obtidos na nitretação, que resultaram em uma microestrutura incompatível com os objetivos do presente trabalho.

5.3.3 Carbonitretação

Para os testes preliminares de carbonitretação, foram escolhidas duas temperaturas: 1150 °C, que foi a temperatura que possibilitou tanto a nitretação quanto a carbonetação do pó de Fe₂Nb nos testes preliminares das seções anteriores, e a temperatura de 1400 °C, que, de acordo com as simulações e a literatura, é uma temperatura na qual:

- a) o carbonitreto de nióbio é mais estável que o nitreto;
- b) o NbC e o NbN apresentam a mesma estrutura cristalina e os átomos de carbono e nitrogênio podem ocupar os mesmos interstícios¹¹

O Fe₂Nb foi misturado com 2 wt.% de grafita e colocado em atmosfera de nitrogênio por 1h a 1150 °C. Pelo fato de o forno tubular que possibilita a temperatura de 1400 °C não estar acoplado a uma garrafa de nitrogênio, o mesmo pó do teste de carbonitretação a 1150 °C foi colocado em 1400 °C por 1h em atmosfera de argônio. As indexações dos picos de difração do material a 1150 °C e 1400 °C, se encontram, respectivamente na Figura 65 e Figura 66. As quantidades de cada fase estão listadas na Tabela 20.

É possível identificar que, no teste com temperatura mais baixa, o material é composto por ferro, grafita e nitreto de nióbio com estrutura hexagonal e pequenas quantidades de NbC cúbico. Já que os 2 wt.% de grafita não reagiram completamente com o nióbio, os mesmos devem ter difundido pelo ferro e o pico de grafita é provavelmente resultado da formação estrutura ledeburítica, pois essa quantidade de grafita representam cerca de 4 wt.% do teor de matriz ferrosa. A formação preferencial de nitreto, por sua vez está de acordo com as energias livres de formação do NbN e

¹¹ Segundo a literatura, o carbonitreto é estável a partir de 1250 °C. No entanto, de acordo com as simulações, a temperatura é de 1368 °C. Se optou por uma temperatura que atendesse às duas previsões com um pouco de margem.

NbC calculadas nas simulações feitas no Thermo-Calc® na seção 3.1. O ΔG mais negativo do nitreto implica em uma maior força motriz para formação do mesmo e pode justificar sua formação majoritária.

Tabela 20 – Quantificação percentual de fases por meio do método Rietveld formadas no processo de carbonitretação a 1150 °C e 1400 °C.

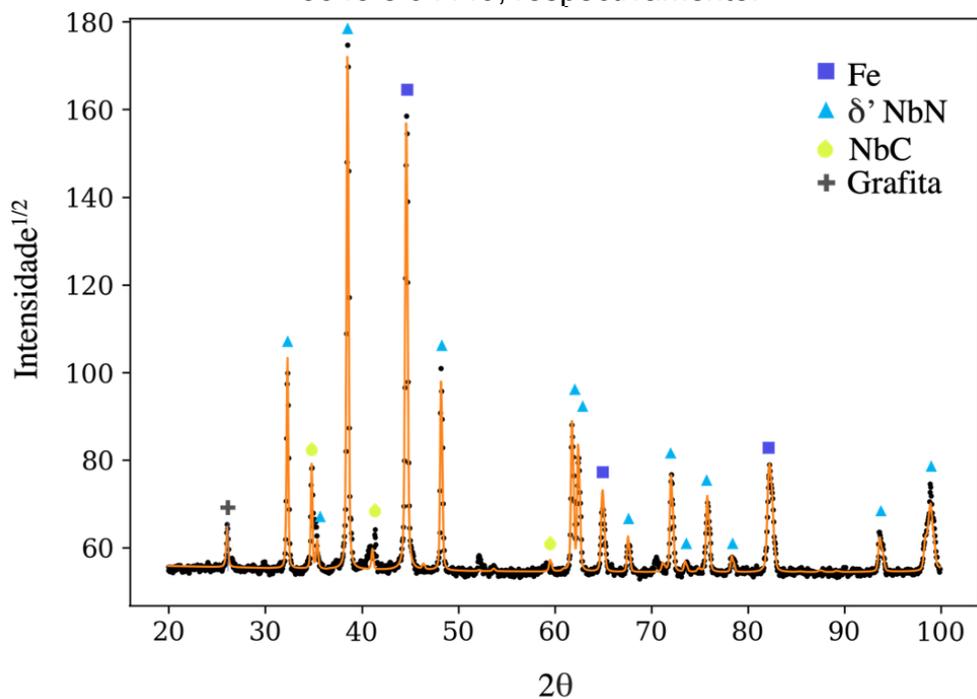
Fe₂Nb + 2 wt.% grafita em atmosfera de N₂ a 1150 °C por 1h					
NbC (%)	δ'-NbN	Grafita	Fe (%)	Rwp	σ
15,50 ± 4,21	38,93 ± 0,84	**12	45,57 ± 1,01	4,02	2,14
Pó carbonitretrado na etapa anterior aquecido a 1400 °C por 1h em atmosfera de argônio					
Nb(C,N) (%)	α - Fe(%)	Rwp		σ	
55,40 ± 1,58	44,60 ± 1,55	4,76		2,03	

Fonte: elaborado pela autora.

Após o tratamento a 1400 °C, os picos correspondentes ao nitreto hexagonal e à grafita dão lugar a picos tipo Fm-3m, que podem corresponder a nitreto ou carboneto de nióbio cúbicos. É provável que a fase identificada seja um carbonitreto, já que, pelas simulações, a energia livre de Gibbs do nitreto e do carboneto são semelhantes nessa temperatura. A ausência do pico de grafita demonstra que o carbono foi consumido pelo nióbio, mas a quantidade de carbono adicionada não seria suficiente para converter todo o nióbio da amostra em NbC, de modo que parte do nitrogênio deve permanecer ligado ao Nb.

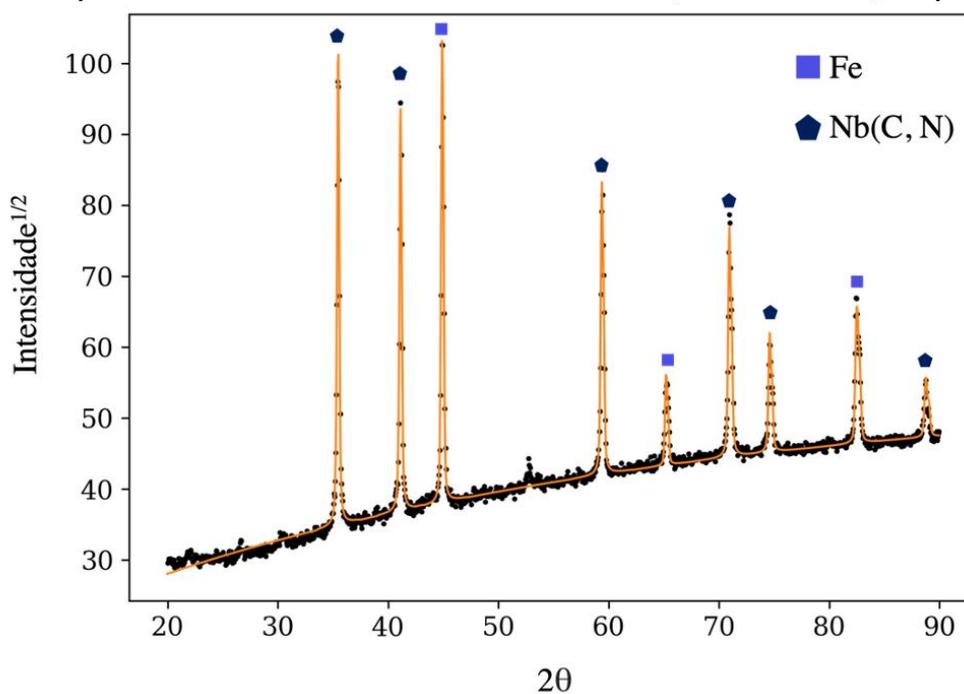
¹² A grafita foi suprimida do refinamento, pois o tamanho de pico muito reduzido induz uma margem de erro muito grande na quantificação como um todo. Desta forma, 100% correspondem ao somatório das demais fases.

Figura 65 – Difratoograma do material carbonitretado a 1150 °C usando pó de Fe_2Nb + 2wt.% de grafita em atmosfera de N_2 por 1h. Foram detectadas as fases Grafita, δ' -NbN, NbC e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 76767, 76007, 5345 e 94449, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 66 – Difratoograma do material da Figura 65, que foi aquecido a 1400 °C em atmosfera de argônio por 1h. Foram detectadas as fases NbC ou δ -NbN e e ferro- α , que correspondem as cartas ICSD de número 5345, 982 e 94449, respectivamente



Fonte: elaborado pela autora.

5.3.4 Conclusão dos testes preliminares

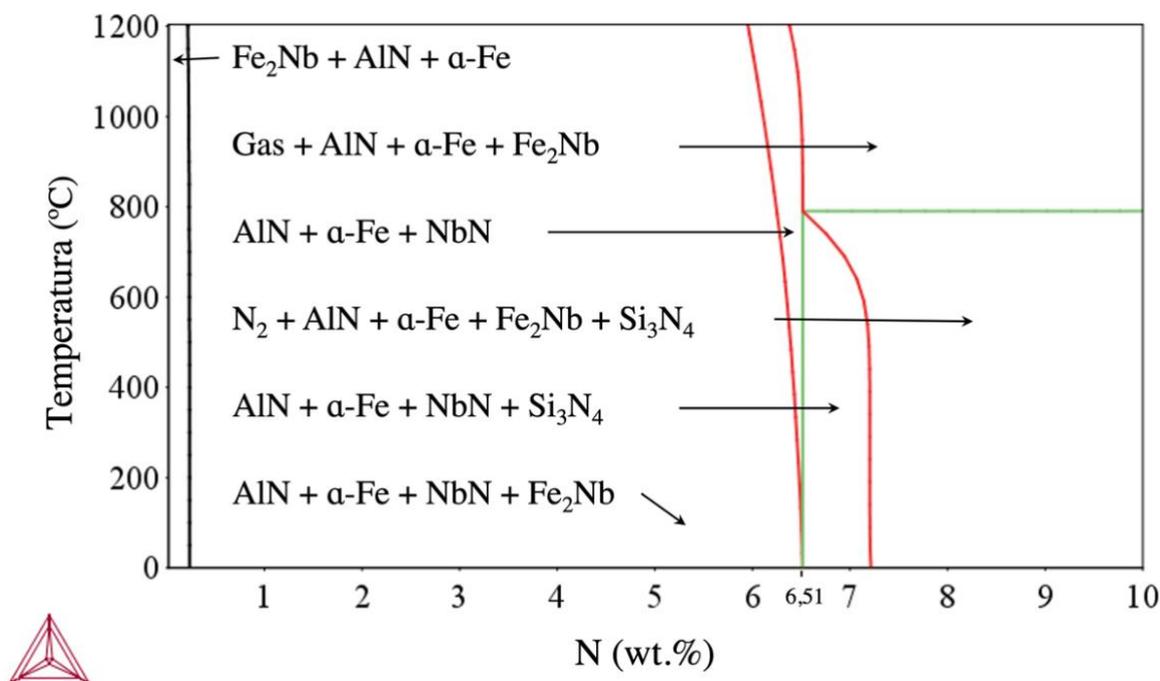
A partir dos testes preliminares, foi confirmada a premissa do trabalho, que é a formação de nitretos, carbonetos e carbonitretos de nióbio a partir de reações de pó de ferronióbio com gás N_2 e/ou grafita. Através dos resultados obtidos, foi também possível selecionar o Fe_2Nb como a matéria prima a ser usada no restante da pesquisa, devido ao tamanho grosseiro dos nitretos obtidos a partir do ferronióbio comercialmente disponível (CBMM).

5.4 ESTUDO DO PROCESSO

5.4.1 Nitretação

Através do *software* Thermo-Calc®, foi simulado um diagrama pseudobinário Fe_2Nb-N levando em consideração as impurezas de alumínio e silício encontradas na matéria prima durante a caracterização por EDS (seção 5.1.1). O diagrama está apresentado na Figura 67. O teor de impurezas foi calculado a partir dos percentuais encontrados na matéria prima bruta da CBMM e levando em consideração de que foi adicionado ferro suficiente para chegar a um teor de 45,4% de Nb. Os teores de Si e Al são, respectivamente, 0,045 e 1,19 wt.%. Pelo diagrama, é possível observar que o ganho de massa esperado é de 6,52 wt.% em temperatura ambiente, o qual também corresponde ao valor máximo de nitrogênio na fase δ - NbN, segundo a simulação. O *software* apontou para a possibilidade de formação de nitretos de alumínio e silício, mas devido as quantidades diminutas desses metais no Fe_2Nb , essas fases não foram detectadas em nenhuma das análises realizados ao longo desse trabalho. Também é interessante mencionar que as impurezas presentes estabilizam a fase alfa em todo intervalo de temperatura estudado. Na base de dados usada no Thermo-Calc®, entretanto, existe apenas a fase δ , que pode ser fonte de divergência com os resultados experimentais.

Figura 67 – Diagrama pseudobinário Fe₂Nb-N incluindo as impurezas de Si e Al encontradas na fase Laves usada.

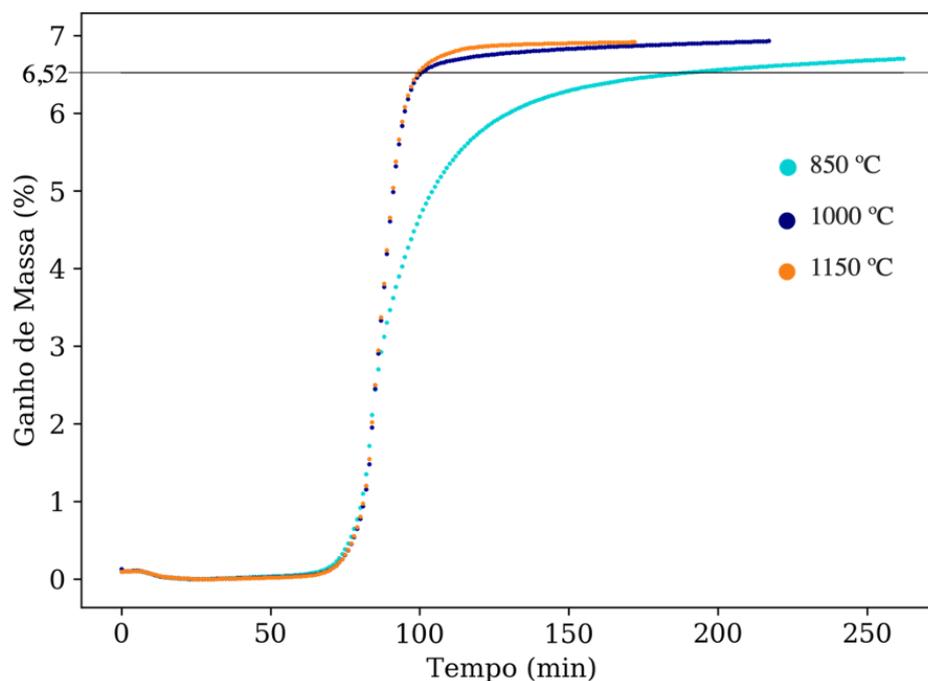


Fonte: elaborado pela autora.

O processo de nitretação foi mapeado usando testes de termogravimetria, que estão apresentados na

Figura 68. Em todas as amostras, ocorre redução de massa nos momentos iniciais do ensaio —até cerca de 270 °C— que corresponde provavelmente à eliminação de umidade adsorvida no pó. A massa de Fe₂Nb é tomada como o valor após a eliminação da umidade. A partir de cerca de 775 °C, é possível observar ganho de massa das amostras, que corresponde ao início do processo de nitretação e ocorre antes do patamar. O aumento de massa esperado para amostras Fe₂Nb, considerando que todo nióbio seja convertido em NbN, é igual ao medido nos testes preliminares: 6,52%.

Figura 68 – Ganho de massa em função do tempo. A linha preta destaca o ganho de massa esperado de 6,52 wt.%.



Fonte: elaborado pela autora.

No entanto, todas as amostras apresentaram ganho de massa superior a esse valor ao longo do ensaio, 6,70%, 6,92% e 6,91% para respectivamente para 850, 1000 e 1150 °C.¹³ Alguns aspectos principais podem ser apontados como razão para esse resultado:

- Apesar do nitrogênio de alta pureza e da série de purgas feitas na atmosfera de ensaio, é usada uma quantidade de pó muito diminuta no porta amostras, que faz com que mesmo contaminações muito pequenas de oxigênio sejam capazes de oxidar percentuais razoáveis da amostra.
- Conforme pontuado anteriormente, não foi possível viabilizar a determinação do teor de nióbio com precisão adequada e variações nesses percentuais impactam na massa de nitrogênio incorporada na amostra.

¹³ Em relação ao ganho de massa dos testes preliminares da seção 5.3.1, que batia com os valores previstos, não foi subtraída a perda de massa inicial devido a umidade adsorvida, de modo que aquele ganho de massa também pode ter sido subestimado

- Pode ter ocorrido formação dos nitretos AlN e Si₃N₄, os quais foram previstos no diagrama pseudobinário construído no Thermo-Calc®. A presença desses nitretos pode corresponder a um aumento de até 0,023 e 0,791 wt.% de massa do material, respectivamente. Numa lógica semelhante, pode ter ocorrido formação de óxidos dessas impurezas durante o ensaio.

Devido à inesperada dificuldade de determinar os intervalos de tratamento termoquímico dos pós apenas usando a termogravimetria, foram estipulados tempos de patamar de 3h, 1h e 30min para as temperaturas de 850, 1000 e 1150 °C, respectivamente. Para o pó de 850, o intervalo de 3h foi selecionado como tempo de patamar de nitretação para que houvesse uma pequena margem após o ganho de massa esperado de 6,52%. No caso das amostras analisadas em 1000 e 1150 °C, o ganho de massa de 6,52% foi atingido durante o aquecimento. Os tempos de patamar escolhidos foram selecionados de modo que pudessem ser feitas comparações com o teste preliminar —o qual foi realizado a 1150 °C por 1h— variando apenas um parâmetro: dessa forma, foi escolhido um patamar de tempo igual para uma temperatura inferior (1h a 1000 °C), e uma temperatura igual, com tempo inferior (30 min a 1150 °C). A priori, ambos podem, de acordo com a termogravimetria, corresponder a nitretação total do material.

Os pó foram então nitretados no forno de acordo com as condições estipuladas e analisados por difratometria de raios-x. Pela indexação dos picos do difratograma da Figura 69 e quantificação das fases do pó tratado a 850 °C, discriminada na Tabela 21, é possível concluir que a reação foi incompleta. Pela granulometria dos pós (<10µm), é razoável assumir que os raio-x penetram completamente no material. Assim, é possível concluir que 16,94 ± 2,81 wt.% do material, correspondentes a fase Fe₃Nb₃N, não foram convertidos em compósito. Isso corresponde a mais de 8 wt.% do nióbio que não foi convertido em compósito.

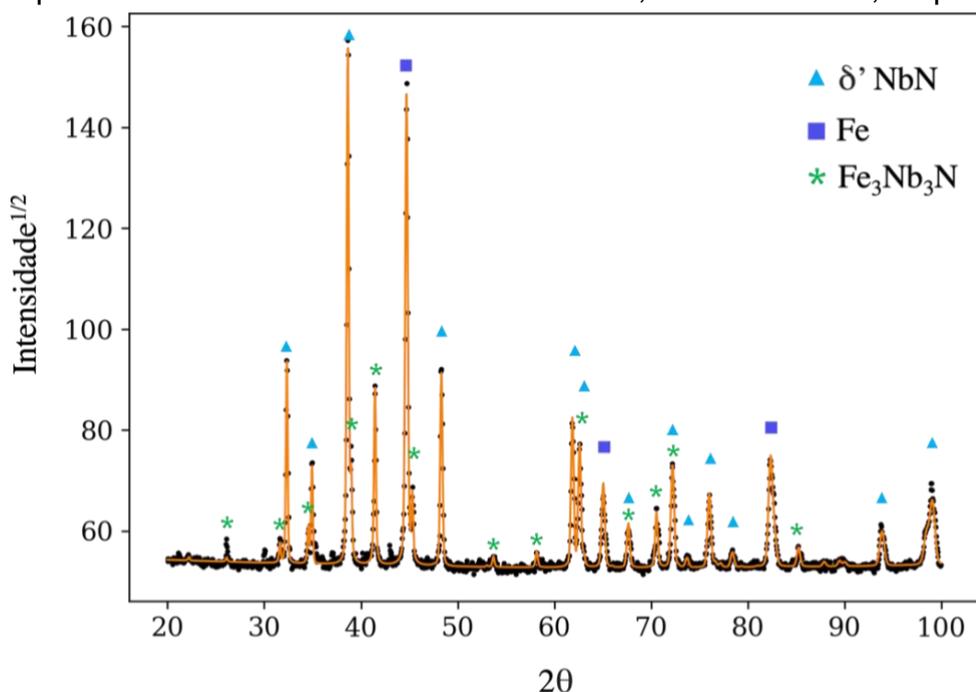
Por outro lado, a indexação dos picos dos difratograma das Figuras 70 e 71, confirma que ocorreu conversão completa do ferronióbio em Fe e NbN para as temperaturas de 1000 e 1150 °C. Na Tabela 21 também se encontram sumarizadas as quantificações de fase para essas amostras. É interessante comentar que não foi detectada em nenhuma dessas amostras a presença da fase ε.

Tabela 21 – Quantificação de fases das amostras de pó de Fe₂Nb nitretadas a 850 °C por 3h, 1000 °C por 1h e 1150 °C por 30 min.

	1150 °C	1000 °C	850 °C
δ'-NbN (wt.%)	54,21 ± 1,23	53,85 ± 1,08	40,32 ± 0,95
Fe (wt.%)	44,79 ± 1,42	46,15 ± 1,22	42,74 ± 1,03
Fe₃Nb₃N (wt.%)	-	-	16,94 ± 2,81
RWP(%)	3,61	3,37	3,06
Sigma	1,82	1,75	1,74

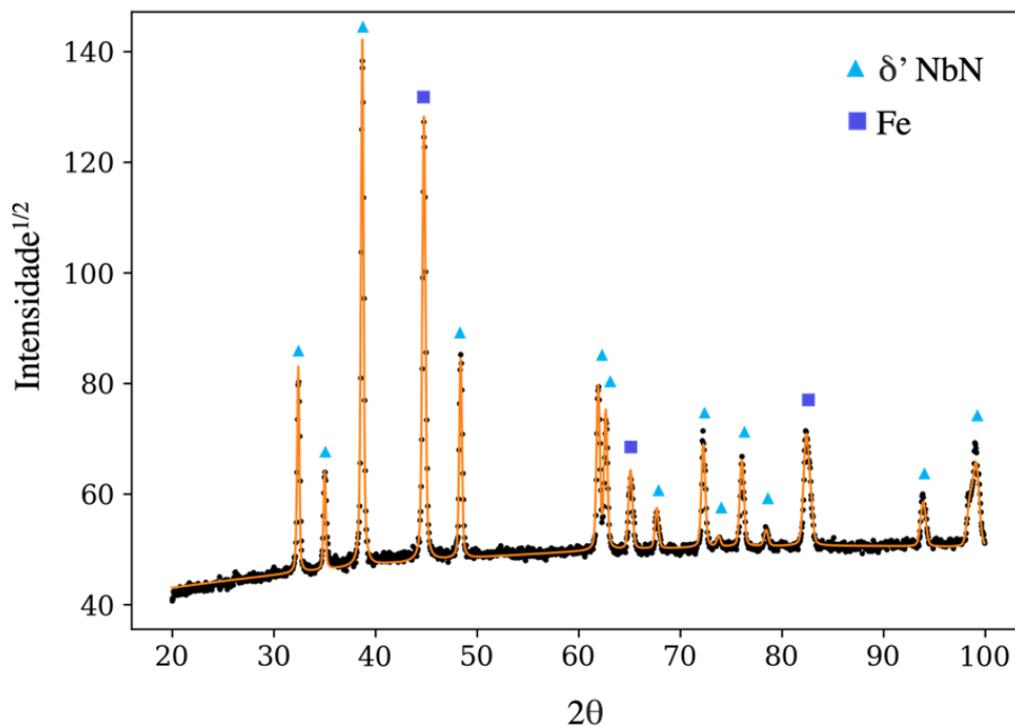
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 69 – Difratoograma do material nitretado a 850 °C por 30 min, usando pó de Fe₂Nb em N₂. Foram detectadas as fases δ'-NbN, ferro-α e Fe₃Nb₃N, que correspondem as cartas ICSD de número 76007, 5345 e 632692, respectivamente.



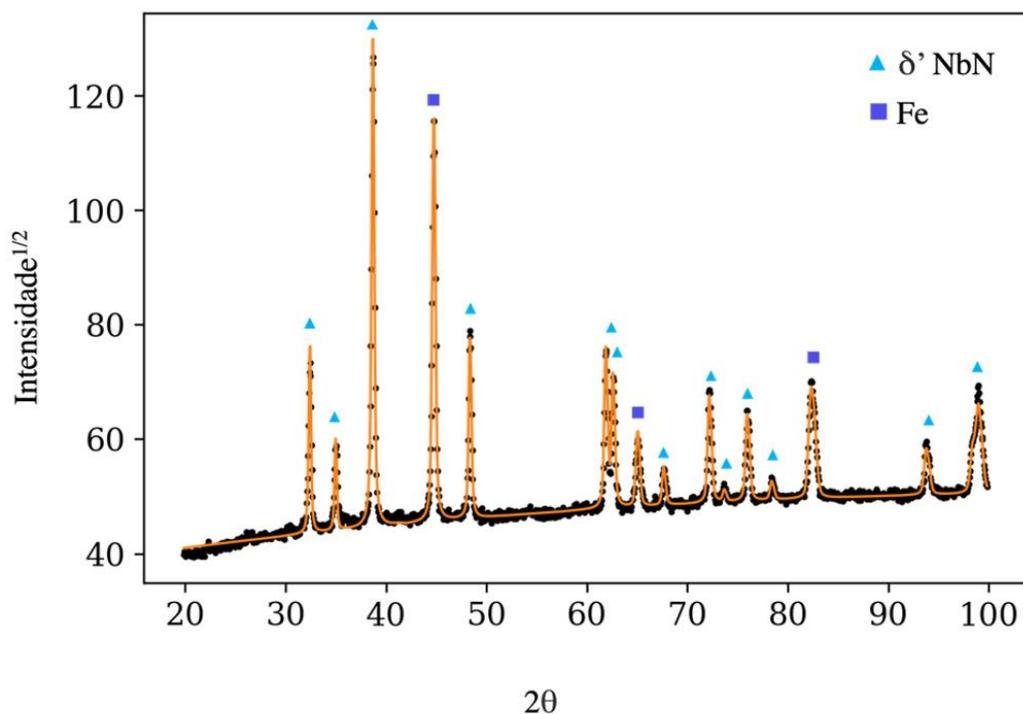
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 70 – Difratoograma do material nitretado a 1000 °C por 1h, usando pó de Fe₂Nb em N₂. Foram detectadas as fases δ'-NbN e ferro-α, que correspondem as cartas ICSD de número 76007 e 94449, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 71 – Difratoograma do material nitretado a 1150 °C por 30min, usando pó de Fe₂Nb em N₂. Foram detectadas as fases δ'-NbN e ferro-α, que correspondem as cartas ICSD de número 76007 e 94449, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Além dos ensaios usando apenas atmosfera de nitrogênio, foi feita uma termogravimetria usando ureia misturada ao pó de Fe_2Nb , no intuito de aumentar o potencial nitretante e reduzir o tempo e a temperatura da reação *in situ*. Entretanto, conforme mencionado na seção 2.4.1, frequentemente ocorre que a ureia perde seu potencial nitretante devido a sua decomposição, que ocorre muito antes de que a formação do nitreto se torne cineticamente viável, como foi o caso. Visando manter as discussões desse trabalho o mais concisas possível, desenvolvimentos paralelos que não apresentaram bons frutos, como é o caso deste, foram colocados nos Apêndices (APÊNDICE E – Nitretação com ureia).

Ademais, também foi medida a distribuição de tamanho de partícula dos pós tratados. Foi possível observar que as distribuições apresentam formato bimodal, sendo que o percentual de partículas que pertence à gaussiana de maior média aumenta com a temperatura. Essa característica se deve ao fato de que as partículas de pó compósito, que apresentam tamanho bastante reduzido, tendem a sinterizar umas nas outras durante o tratamento térmico no forno. Essa hipótese foi confirmada por meio de inspeções feitas no microscópio ótico (Figura 72).

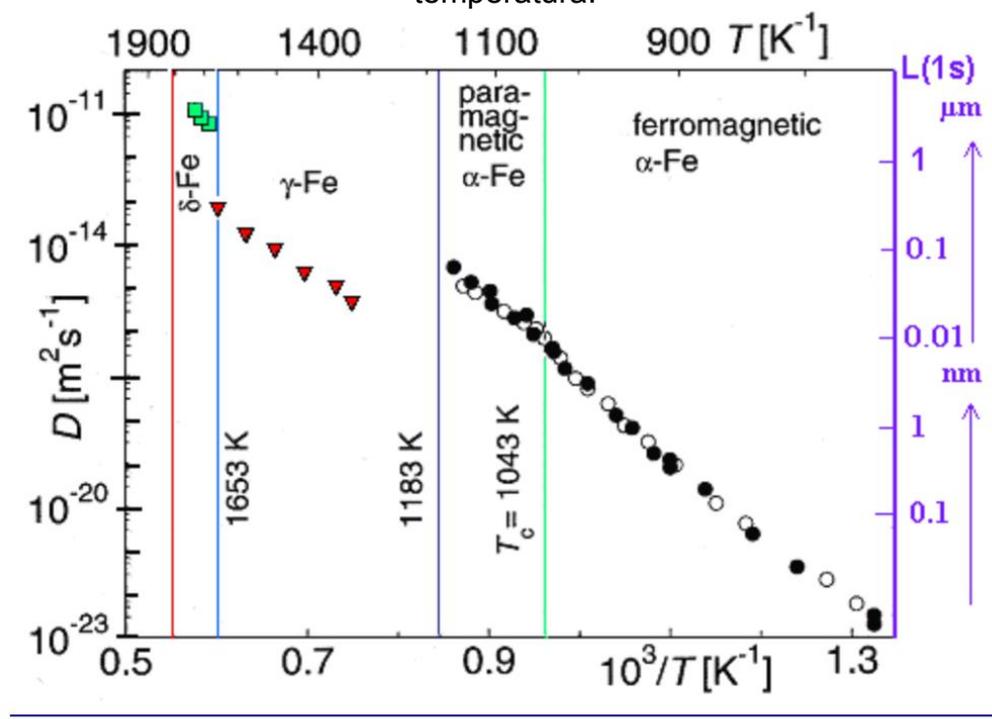
Figura 72 – Imagem de microscopia ótica de uma amostra de pó que sofreu tratamento termoquímico de nitretação a 1150 °C por 30 min, evidenciando os aglomerados formados.



Fonte: elaborado pela autora.

Os aglomerados são prejudiciais para qualquer modalidade de conformação de pós, pois apresentam formatos extremamente irregulares e dificultam a acomodação do pó e o rearranjo das partículas durante a conformação. Isso, por sua vez, acarreta em baixa densidade a verde e grande quantidade de poros secundários, os quais, por sua vez, resultam em baixa densificação. Isto é agravado pelo fato de que, segundo o pseudobinário obtido através de simulação (Figura 67) a matriz apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (ferrita) para todas as temperaturas de tratamento termoquímico testadas. A ferrita possui coeficiente de autodifusão duas ordens de grandeza mais alto que a austenita (conforme apresentado na Figura 73) e, apesar dessa característica ser conveniente em uma etapa posterior de sinterização, a autodifusão durante o tratamento termoquímico dos pós faz com que os mesmos tenham maior propensão a se aglomerarem.

Figura 73 – Plot de Arrhenius do coeficiente de autodifusão D do ferro em função da temperatura.



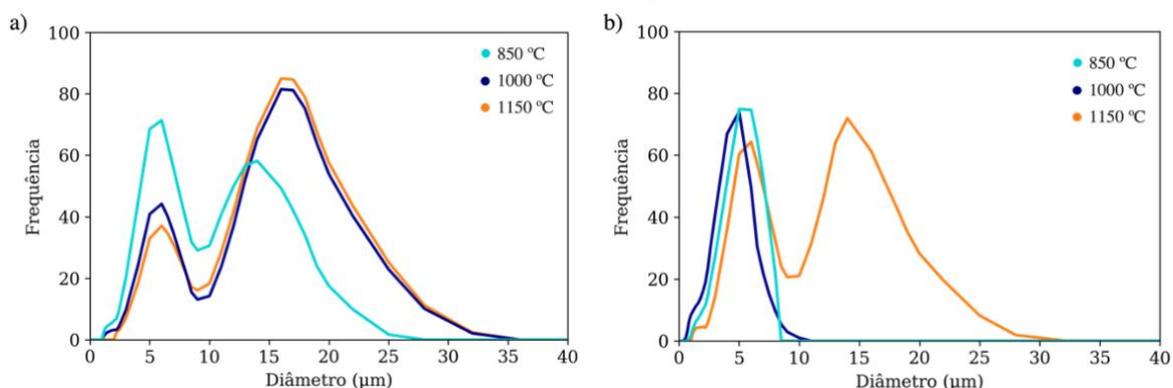
Self-diffusion data for iron.

Fonte: Mehrer (2007).

Por conta da aglomeração, os pós foram colocados em um almofariz com pistilo e moídos manualmente por 10 min. Assim, foi obtida para os pós preparados a 850 e 1000 °C uma granulometria semelhante ao pó de Fe_2Nb , que comprova que é possível

desagregar as partículas. A autora acredita que se um procedimento manual foi eficaz para desaglomerar as partículas, então é possível desagregar as mesmas em qualquer processo de moagem leve. O pó preparado a 1150 °C não foi possível de desaglomerar completamente, mesmo repetindo o processo no almofariz. Por esse motivo, este parâmetro não foi utilizado nos testes de processamento subsequentes.

Figura 74 – Distribuição de tamanhos de partícula após o tratamento térmico feito em 1150 °C b) 1000 °C e 850 °C a) antes e b) depois de feita a desaglomeração usando um graal.

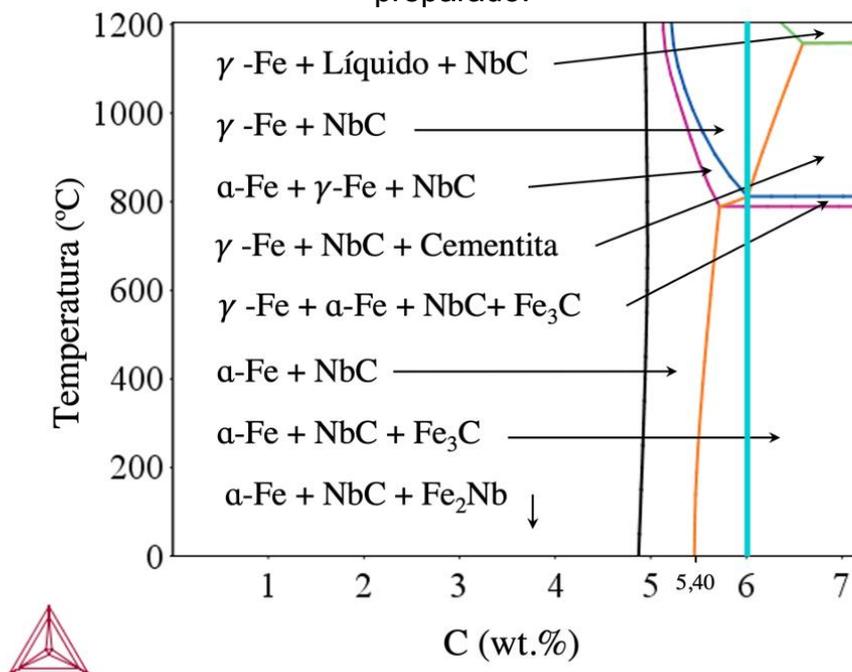


Fonte: elaborado pela autora.

5.4.2 Carbonetação

Através do *software* Thermo-Calc®, foi simulado um diagrama pseudobinário Fe₂Nb-C, análogo ao da Figura 67, levando em consideração as impurezas de alumínio e silício encontradas na matéria prima. O diagrama está apresentado na Figura 75. Pelo diagrama, é possível observar que acima de 5,4 wt.% C é possível converter todo o nióbio em carboneto. 6 wt.% corresponde exatamente ao ponto eutetóide, no qual ocorre formação de austenita acima de 800 °C e todo carbono excedente deve se transformar em cementita após o resfriamento do pó. Uma vez que a cementita é uma fase metaestável, as fases de grafita e diamante foram suspensas. Segundo o *software*, a estequiometria do NbC quando existe carbono em excedente é 1:1.

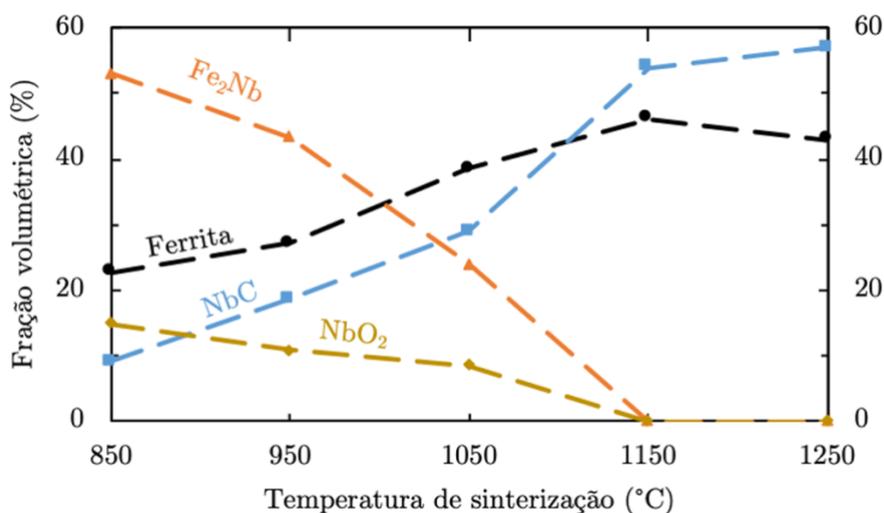
Figura 75 – Diagrama pseudobinário Fe₂Nb-C incluindo as impurezas de Si e Al encontradas na fase Laves Fe₂Nb. A linha azul mostra a composição do pó preparado.



Fonte: elaborado pela autora.

Não faz sentido realizar um ensaio de termogravimetria para os pós carbonetados, uma vez que a massa dessas amostras não varia. Em vez disso, foram feitos testes baseados nos resultados de Avila (2020).

Figura 76 – Percentual de fases formadas após a sinterização reativa de cilindros compactados de misturas de pós de Fe₂Nb + 6,5 wt.% C.



Fonte: Avila (2020).

Pelo resultado apresentado na Figura 76, uma hora de sinterização não é suficiente para completar a reação nem a 850 °C, nem a 1000 °C. Foram, portanto, arbitrariamente escolhidos os tempos de patamar de, respectivamente, 3h e 2h. Em ambos os casos, a reação *in situ* não foi completada: o teor de NbC formado e Fe₂Nb não reagido foram obtidas por refinamento Rietveld e estão apresentados na Figura 77. Também foram detectadas outras fases, como α -Fe e óxido de nióbio, óxido de ferronióbio e grafita, que foram contabilizadas no refinamento¹⁴, mas não foram apresentadas pois não agregam à discussão. Em nenhum dos casos foi detectada a presença de picos de grafita não reagida.

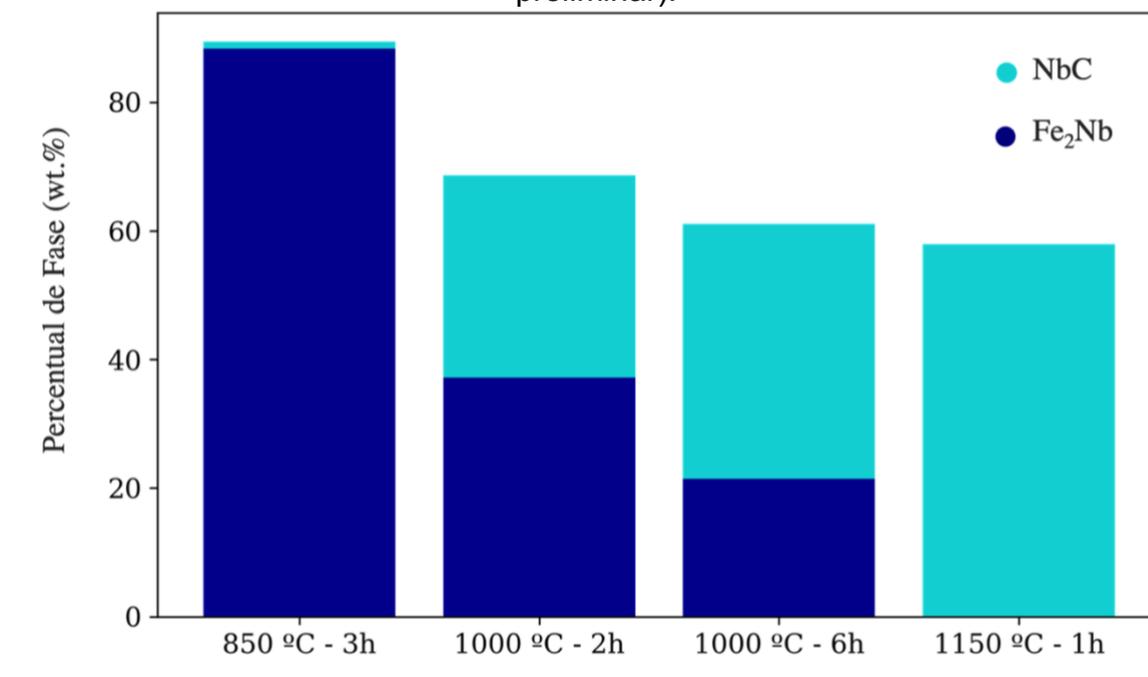
Não obstante, foi observado que a reação do pó em 850 °C por 3h, gerou quantidades de NbC muito inferiores às relatadas por Avila (2020) em um ciclo de reação de 1h. Uma das possíveis causas para isso pode ser o contato mais próximo entre a grafita e o Fe₂Nb que amostras compactadas possibilitam. A mesma redução da quantidade de NbC formado no pó solto ocorreu, em menor grau, nas amostras preparadas a 1000 °C em relação às preparadas mediante compactação por Avila (2020). Por esse motivo, optou-se por realizar um novo teste com patamar de 6h para a amostra de 1000 °C e, conforme a Figura 77, não houve conversão completa no compósito de interesse.

A autora considera que, para mapear esta transformação, o mais adequado seria realizar uma análise de DRX em um equipamento que possibilite o aquecimento simultâneo da amostra à análise por difração. Assim, seria possível avaliar o tempo de transformação do material em um único ciclo de patamar prolongado, o qual se dá quando ocorre a conversão completa do difratograma em picos de Fe + NbC. No entanto, não foi possível ter acesso a um difratômetro desse tipo durante o desenvolvimento deste trabalho. Pode ser interessante explorar, assim como foi feito na nitretação, as propriedades de um compósito no qual haja propositalmente a fase Laves não reagida, mas faz mais sentido atuar nessa variável através da escolha do teor de carbono do que por meio de uma reação incompleta, que acarreta em grafita residual e que pode interferir em outras etapas do processo do pó. Ademais, assim

¹⁴ Devido ao fato de que várias das fases quantificadas apresentam picos de intensidade muito baixa, os teores de fases obtidos são bastante imprecisos. De todo modo, tais resultados servem sobretudo para confirmar que o parâmetro de tratamento testado não atendeu o critério de seleção.

como no caso da nitretação, poderiam ser usados agentes carbonetantes de maior atividade, como gás metano.

Figura 77 – Teor de NbC e Fe₂Nb encontrados nos difratogramas das amostras carbonetadas a 850 °C por 3h, 1000 °C por 2h e 1000 °C por 6h. O teor de NbC obtido a 1150 °C por 1h dos testes preliminares foi incluído para servir de comparação (não foi detectado Fe₂Nb remanescente depois do tratamento no teste preliminar).

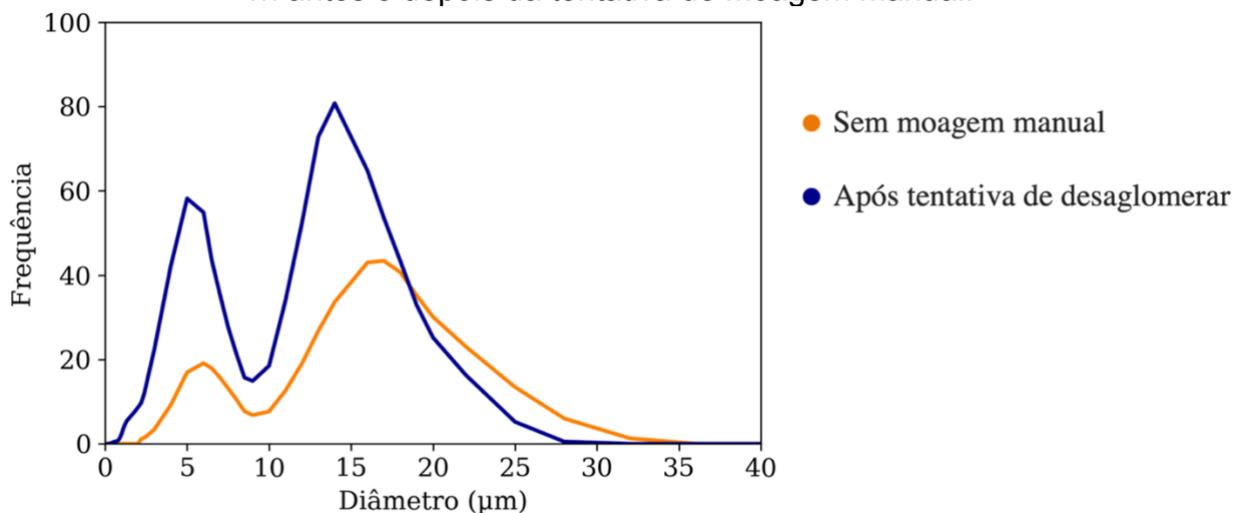


Fonte: elaborado pela autora.

Foi feita a medição da distribuição de tamanho de partícula do material carbonetado a 1150 °C por 1h. Conforme demonstrado pela curva laranja da Figura 78, também foi constatada aglomeração do material. Assim, também foi efetuado o procedimento de moagem manual no almofariz. Entretanto, o pó se manteve parcialmente agregado, como pode-se inferir pela curva azul marinho da

Figura 78, que corresponde a distribuição de tamanho de partícula após o procedimento de moagem manual. Pelo fato de este ser o único pó carbonetado que apresentou reação completa, optou-se por analisar sua processabilidade mesmo não tendo sido possível desfazer os aglomerados formados no tratamento de carbonetação.

Figura 78 – Distribuição de tamanho de partícula do pó carbonetado a 1150 °C por 1h antes e depois da tentativa de moagem manual.



Fonte: elaborado pela autora.

5.4.3 Carbonitreção

Não foi identificada formação expressiva de carbonetos nos testes preliminares de carbonitreção em 1150 °C, devido à maior força motriz para formação do NbN em detrimento do NbC. À medida que a temperatura é reduzida, esse efeito se intensifica, de modo que não faz sentido operar testes de estudo de processamento em temperaturas mais baixas. Uma possibilidade para equilibrar o teor de carbonetos e nitretos, sem grafita residual, seria fazer uma troca de atmosfera durante o tratamento, de forma a separar as etapas: primeiro a reação com carbono em atmosfera inerte e posterior decréscimo de temperatura e mudança para uma atmosfera de nitrogênio. Este estudo, entretanto, está fora do escopo desse trabalho.

Por outro lado, o pó que foi tratado em 1400 °C, muito embora tenha formado carbonitretos cúbicos, se tornou um corpo poroso devido a alta temperatura e diâmetro diminuto das partículas. Por esse motivo, o procedimento de preparação de pós carbonitretados ficou definido da seguinte forma: primeiro, é feita a nitreção completa do pó, de acordo com os parâmetros definidos na seção 4.2.1.1. Em seguida, é adicionada grafita ao pó nitretado e a amostra é compactada e sinterizada a 1400 °C. A autora espera que a presença de grafita na sinterização possa inclusive intensificar a densificação, graças a difusão promovida pela diferença de potencial

químico das partículas de grafita. Além disso, a adição de grafita auxilia na etapa de compactação, levando a uma densidade a verde maior, uma vez que a grafita é lubrificante sólido.

Para evitar a formação de fase líquida durante o processo, a quantidade de grafita adicionada foi ajustada para 1 wt.%. No trabalho de Avila (2020), teores de grafita acima de 1 wt% foram causadores de fase líquida transiente em 1250 °C. Muito embora o sistema de reação fosse completamente diferente, pois no presente trabalho o Fe₂Nb já se encontra reagido com o nitrogênio e a microestrutura é composta somente por ferro e nitreto de nióbio, é provável que a presença de fase líquida também cause coalescimento acelerado dos nitretos, já que promove aumento da difusão de nitrogênio e nióbio. No presente sistema, é provável que todo o carbono se dissolva na matriz muito antes da temperatura da formação do carbonitreto em 1245 °C. Assim, partindo do pressuposto de que a matriz ferrosa do pó compósito corresponde a 55,6 wt% é interessante que o teor de carbono fique abaixo do eutético, para que a matriz não se converta completamente em fase líquida antes do início da formação dos carbonitretos. Segundo as simulações no Thermo-Calc® considerando a matriz com as impurezas dissolvidas, 2 wt.% C (que corresponde a 3,6 wt.% de carbono na matriz) resulta em fusão completa da matriz a 1170 °C, muito antes da temperatura mínima na qual, segundo a literatura, o carbonitreto é estável (1250 °C).

Ademais, no caso das amostras nitretadas a 850 °C, é possível que não ocorra formação de fase líquida, uma vez que existe Fe₂Nb não reagido no interior das partículas de pó compósito, o qual pode reagir com o carbono durante o aquecimento, antes da formação do eutético.

5.4.4 Conclusões do Estudo do Processamento

Na etapa de estudo do processamento foi analisada a nitretação, carbonitretação e carbonetação de pós de Fe₂Nb em diferentes condições. Foram selecionados os parâmetros da Tabela 22 para se produzir maiores quantidades de pós compósitos para serem consolidados em corpos de prova através de técnicas de metalurgia do pó.

Tabela 22 – Parâmetros de tratamento dos pós que foram produzidos em maior quantidade e consolidados nas etapas seguintes.

Pó compósito	Matéria prima	Temperatura de reação (°C)	Patamar (h)
Fe + NbN	Fe ₂ Nb	1000	1
Fe + NbN	Fe ₂ Nb	850	3
Fe + NbC	Fe ₂ Nb	1150	1
Fe + Nb(C,N)	Fe ₂ Nb (1000) +1 wt.% C ¹⁵	1400	1
Fe + Nb(C,N)	Fe ₂ Nb (850) +1 wt.% C ¹⁶	1400	1

Fonte: elaborado pela autora.

5.4.5 Mecanismos de reação

Foi confirmado que, apesar do carboneto de nióbio e do nitreto de nióbio apresentarem energia livre de formação negativa em todas as temperaturas testadas nesse estudo, a conversão completa do Fe₂Nb em Fe reforçado por NbN é mais rápida. Existe inclusive formação preferencial dos nitretos em detrimento dos carbonetos no processo de carbonitretação a 1150 °C. A formação de carbonitretos ocorre quando ambas as fases passam a ter energia livre de Gibbs semelhante, graças ao aumento da energia livre do nitreto com a temperatura.

O trabalho de Ladines et al. (2017) oferece algumas pistas sobre o motivo dessa diferença. Os autores fizeram simulações da solubilidade do carbono e do nitrogênio na fase Laves do ferronióbio, o Fe₂Nb, usando simulações baseadas em teoria do Funcional da Densidade (DFT). Segundo os autores, o nitrogênio consegue se dissolver em interstícios do reticulado da fase Laves, enquanto o carbono possui

¹⁵ Conforme a seção 5.4.3, o carbonitreto não foi preparado em pó propriamente dito, ao invés disso, foi preparado em maior quantidade o pó nitretado a 1000 °C e misturado com 1 wt.% de grafita

¹⁶ Conforme a seção 5.4.3, o carbonitreto não foi preparado em pó propriamente dito, ao invés disso, foi preparado em maior quantidade o pó nitretado a 850 °C e misturado com 1 wt.% de grafita

baixíssima solubilidade e uma forte tendência a ligar-se a átomos de Nb. Isso foi comprovado através do cálculo dos valores de energia de solução para todos os interstícios da fase Laves para o C e o N, os quais se encontram listados abaixo:

Figura 79 – Energia de dissolução para os interstícios da fase Laves Fe₂Nb para o carbono e nitrogênio, com ênfase pra os átomos de nitrogênio, que apresentam posições de energia de solução negativa.

Site	Mult.	Coord.	vol.(Å ³)	Coordinates			E _{sol} (eV)	
				x	y	z	C	N
<i>tet</i>								
1	4	FFFF	5.29	0.000	0.000	0.188	2.84	1.52
2	4	FFFN	6.40	0.667	0.333	0.171	1.57	0.52
3	12	FFFN	6.50	0.748	0.874	0.142	0.90 ^u	1.52 ^u
4	6	FFNN	6.93	0.581	0.791	0.250	1.63	0.55 ^u
5	12	FFNN	7.07	0.915	0.457	0.125	1.21 ^u	0.05
6	6	FFNN	7.09	0.081	0.541	0.250	1.96	0.83
7	24	FFNN	7.16	0.707	0.043	0.063	0.90 ^u	0.09 ^u
<i>tri</i>								
1	2	FFFFF	5.17	0.000	0.000	0.250	3.37	1.43
2	12	FFFFN	5.67	0.886	0.943	0.167	0.90 ^u	-0.13 ^u
3	2	FFFN	5.91	0.667	0.333	0.250	2.66	1.95
4	12	FFNFN	6.75	0.613	0.388	0.145	1.45	0.25 ^u
5	12	FFNFN	6.78	0.664	0.832	0.189	1.25	0.15 ^u
6	24	FFNFN	6.85	0.721	0.775	0.105	0.90 ^u	0.17 ^u
7	12	FFNNN	7.05	0.997	0.499	0.189	1.21 ^u	-0.07
8	12	FNNFF	7.18	0.165	0.664	0.250	1.43 ^u	0.20 ^u
9	12	FFNNN	7.20	0.832	0.168	0.061	0.90 ^u	0.43
10	24	FNNFF	7.31	0.610	0.057	0.083	0.91	0.13 ^u
11	12	FNNFF	7.34	0.667	1.000	0.000	1.27 ^u	0.09

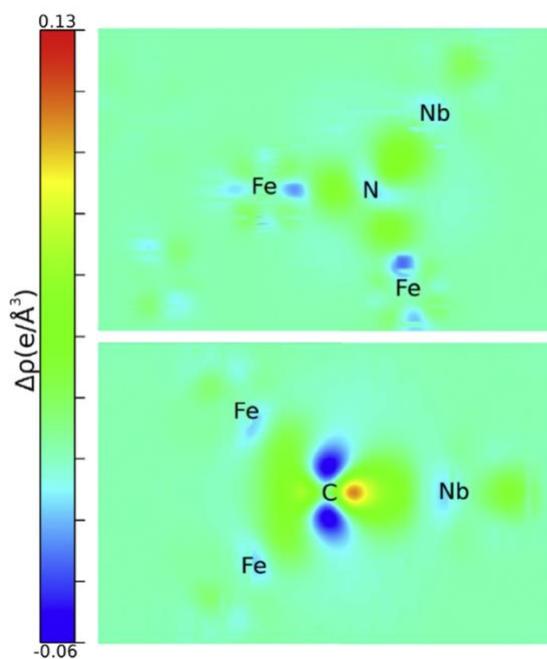
Fonte: Ladines et al. (2017).

De acordo com estes cálculos, as energias de solução mais baixas que o carbono possui apresentam valores da ordem de 1 eV. A energia de solução mínima do N, em contrapartida, é próxima de zero, o que implica que o nitrogênio consegue se dissolver com relativa facilidade no Fe₂Nb. Essa constatação é apoiada também pela existência de uma fase Fe₃Nb₃N, que corresponde a um ferronióbio com nitrogênio dissolvido, muito embora seja o de estequiometria 1:1. Nenhuma fase análoga de ferronióbio com carbono dissolvido foi encontrada na base de dados da ICSD.

Ademais, Ladines et al. (2017) simularam as diferenças de densidade de carga induzidas pelos átomos intersticiais de nitrogênio e carbono. Conforme mostrado na Figura 80, existe presença de uma ligação direcional entre C e Nb que ajuda a explicar a preferência de C por apenas um vizinho Nb e que reitera sua baixa solubilidade e

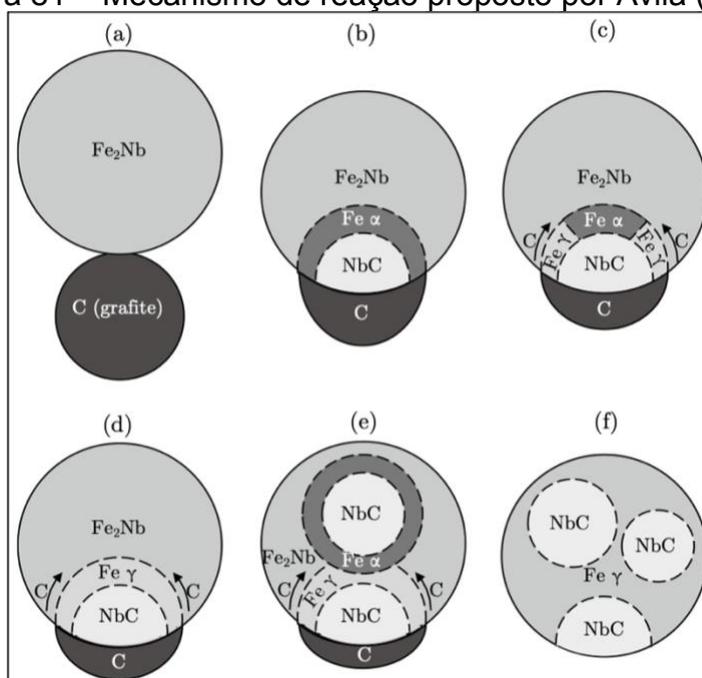
maior afinidade por precipitar diretamente a fase NbC. Segundo os autores, isso leva a concluir que o carboneto de nióbio precipita sem difusão de C na fase Laves.

Figura 80 – Diferença de densidade de cargas induzida por N intersticial e C, projetada no plano (103).



Fonte: de Ladines et al. (2017).

Figura 81 – Mecanismo de reação proposto por Avila (2020).



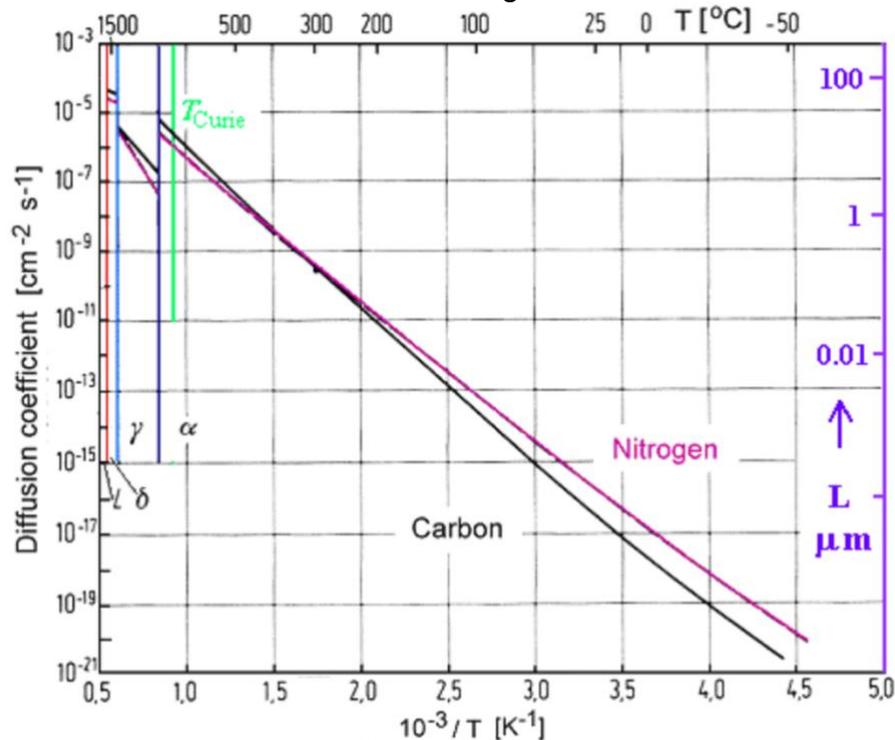
Fonte: Avila (2020).

Primeiramente, é interessante comentar que em todos os casos foi possível superar a barreira de ativação para nucleação *in situ* dos reforços, uma vez que foi possível constatar presença de carbonetos e nitretos em todas as temperaturas testadas. Essa evidência leva à conclusão que a diferença nos processos de reação *in situ* deve ser de caráter cinético.

Em seu trabalho, Avila (2020) propõe um mecanismo de reação para o intermetálico e a grafita. Como o carbono não se dissolve na matriz, a reação deve ocorrer exclusivamente na interface, na região de contato entre as partículas de grafite e de Fe_2Nb , conforme esquematizado na Figura 81. À medida que o processo evolui, ocorre a formação de uma camada de compósito entre a fase Laves e a grafita. Para que a reação que ocorre na superfície do Fe_2Nb continue, é necessário que haja carbono disponível, o qual necessita difundir através do ferro. Avila (2020) postulou, conforme ilustrado pela Figura 81, que, devido a sua solubilidade duas ordens de grandeza menores —respectivamente 0,002 e 0,8 na ferrita e austenita— a difusão do carbono fosse mais lenta através da ferrita. Assim, o gradiente seria tal que se formariam regiões com austenita estabilizada mesmo antes da formação completa do NbC . Segundo o autor, a presença de ferrita atrasaria o processo de reação, e a austenita seria responsável pelo aumento de fornecimento de carbono na interface de reação com o Fe_2Nb , naquela região. Por esse motivo, Avila (2020) considerou que a presença de impurezas estabilizadoras de fase alfa do ferro prejudicaria o processo de formação do compósito *in situ*.

No entanto, apesar da solubilidade do carbono ser inferior na ferrita, o coeficiente de difusão do carbono na ferrita é cerca de duas ordens de grandeza maior que a austenita, conforme pode ser verificado no canto esquerdo do gráfico de Arrhenius da Figura 82. É, portanto, difícil estimar apenas baseado na solubilidade e na difusividade em que fase o carbono difundiria mais rápido.

Figura 82 – Curva de Arrhenius evidenciando o coeficiente de difusão do nitrogênio e do carbono nas fases alfa, gama e delta do ferro.

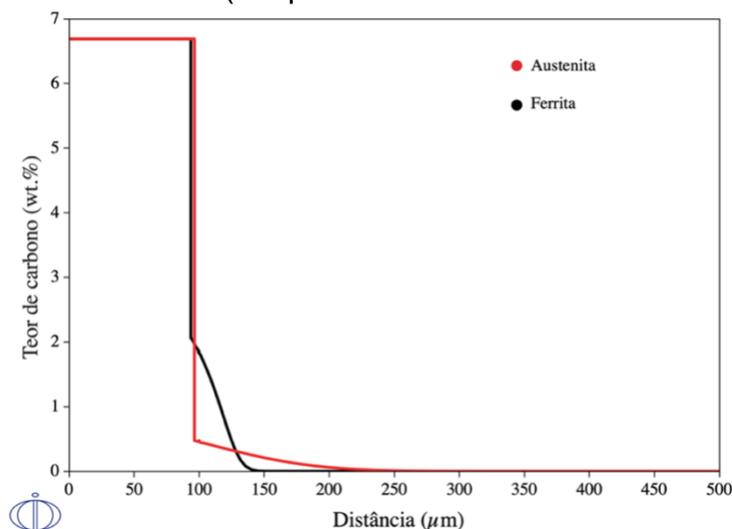


Fonte: Mehrer (2007).

Foi feita uma simulação no Thermo-Calc® visando entender como essas características se sobrepõem em termos de distância que o carbono difunde em cada fase da matriz ferrosa. Foi criada uma região rica em carbono (cementita) ao lado de ferro puro em fases alfa e gama. Segundo a simulação da Figura 83, o carbono difunde maiores distâncias através da ferrita, muito embora seja mais solúvel na austenita. Essa evidência rebate a teoria de que a fase α -Fe prejudica a transformação do ferronióbio em compósito.

Segundo o diagrama pseudobinário da Figura 67, devido a presença de impurezas, a ferrita permanece estável em todos os tratamentos termoquímicos de nitretação dos pós. Também pode-se verificar que a difusão do nitrogênio é maior na ferrita, muito embora seja levemente inferior a do carbono. Por outro lado, a solubilidade no nitrogênio na ferrita é maior: de acordo com o Thermo-Calc® é de 0,089 wt.% para o nitrogênio no α -Fe, enquanto a solubilidade do carbono é de apenas 0,002 wt.%. Dessa forma, é provável que o comportamento do nitrogênio na ferrita e da austenita siga a mesma tendência do carbono, em termos de distância de difusão em função do tempo.

Figura 83 – Teor de carbono em função da distância na ferrita (α -Fe) e austenita (γ -Fe) após 1s em 1150° C (temperatura do tratamento de carbonetação).

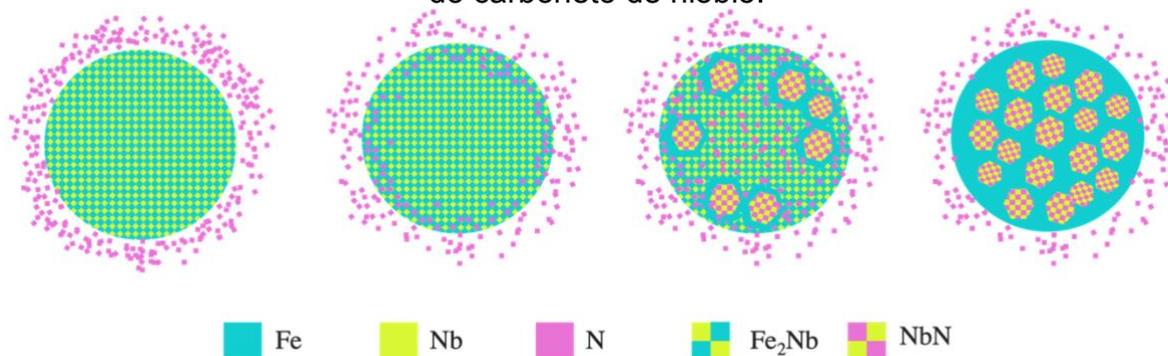


Fonte: elaborado pela autora.

Ademais, graças a solubilização do nitrogênio na fase Laves, é provável que a reação de precipitação do composto ocorra no volume do Fe_2Nb . Isso faz com que existam muito mais sítios de nucleação para o NbN e deixa dúvidas quanto a reação ser controlada pela difusão através do Fe_2Nb , ou da matriz de Fe que é formada à medida que a reação avança.

A título de visualização e comparação, o esquema da Figura 84 representa o processo de reação proposto para o pó nitretado.

Figura 84 – Esquema de reação do pó de Fe_2Nb reagindo com a atmosfera de N_2 , evidenciando a difusão do nitrogênio para dentro da fase Laves e a nucleação dos nitretos de nióbio no volume do material, e não somente na interface, como é o caso do carboneto de nióbio.



Fonte: elaborado pela autora.

No caso do pó carbonitretado, ocorrem duas etapas para obtenção do carbonitretos: primeiro, a difusão do carbono através da matriz ferrítica, ao encontro

das partículas de NbN. Em seguida, o carbono deve difundir para dentro do reticulado do nitreto e assumir posições substitucionais em relação aos átomos de nitrogênio. Não foi possível, no entanto, quantificar o teor de carbono, muito menos sua localização dentro dos carbonitretos. Além disso, não foram encontrados na literatura dados acerca da solubilidade e difusividade do carbono nos nitretos de nióbio. Assim, não é possível fazer estimativas sobre a cinética de transformação do material, nem sobre como ocorre a saída do nitrogênio que é substituído pelo carbono dentro das partículas de reforço.

5.5 PROCESSAMENTO DO PÓ

Após a produção dos pós compósitos, foi feito um estudo de processamento visando obter amostras densas destes. Isso se deve primeiramente ao fato de que o principal objetivo da autora nessa seção é avaliar como os diferentes parâmetros de tratamento refletem na processabilidade, microestrutura e propriedades mecânicas. Em segundo lugar, objetivou-se prospectar o potencial e os desafios encontrados para consolidar os pós desenvolvidos em diferentes técnicas de fabricação.

Além desses testes, foi feita a avaliação do processo de impregnação do material sinterizado com cobre para aumento de densificação e testes de sinterização do material no reator híbrido assistido por plasma do laboratório. Ambas as abordagens não tiveram sucesso, pois, respectivamente, o cobre não infiltrou o compósito e o vácuo do plasma em amostras em potencial flutuante foi responsável pela decomposição dos nitretos do material. Os detalhamentos dos resultados relativos a essas tentativas se encontram, respectivamente, no APÊNDICE B – Mistura e impregnação com cobre e no APÊNDICE D – Sinterização dos pós de Fe + NbN no reator a plasma.

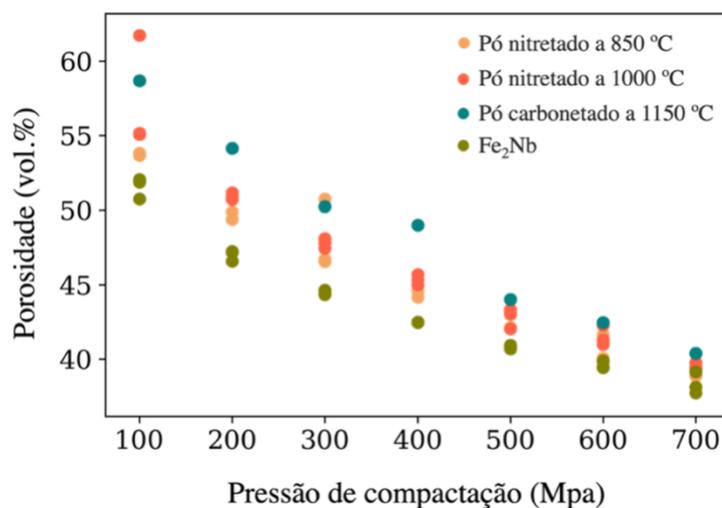
5.5.1 Testes preliminares

5.5.1.1 *Estudo de compactabilidade*

Foi feito um estudo de compactabilidade dos pós compósitos. Para o estudo de compactabilidade, foi analisada a densidade a verde do material em função da pressão de compactação. Nessa primeira avaliação, foram feitas amostras usando os

pós compósitos nitretados e carbonetados¹⁷ e 0,4 wt.% de kenolube como lubrificante para a compactação. A porosidade do material em função da pressão de compactação está descrita na Figura 85.

Figura 85 – Porosidade em função da pressão de compactação. Todos os pós testados apresentam aproximadamente o mesmo tamanho de partícula.



Fonte: elaborado pela autora.

Pode-se observar que em todos os casos a porosidade diminui com a pressão de compactação e a maior densidade a verde é obtida para a pressão máxima de compactação, de 700 Mpa, que corresponde a cerca de 40% de porosidade. Apesar de haver pouca diferença entre as porosidades dos pós que sofreram tratamento termoquímico, o pó carbonetado apresentou a menor densidade a verde, provavelmente devido ao fato de apresentar aglomerados e de que sua matriz apresenta maior dureza devido ao fato de conter carbono. A título de comparação, sobretudo com o trabalho de Avila (2020), foi também plotada a porosidade do Fe₂Nb em função da pressão de compactação. Foi observado que a fase Laves apresenta a menor porosidade a verde, provavelmente devido ao fato de ter dureza inferior ao pó compósito já reagido. Talvez por esse motivo o pó nitretado a 850 °C, que tem regiões não reagidas, compostas por ferronióbio, tenha apresentado compactabilidade ligeiramente maior que o pó nitretado a 1000 °C.

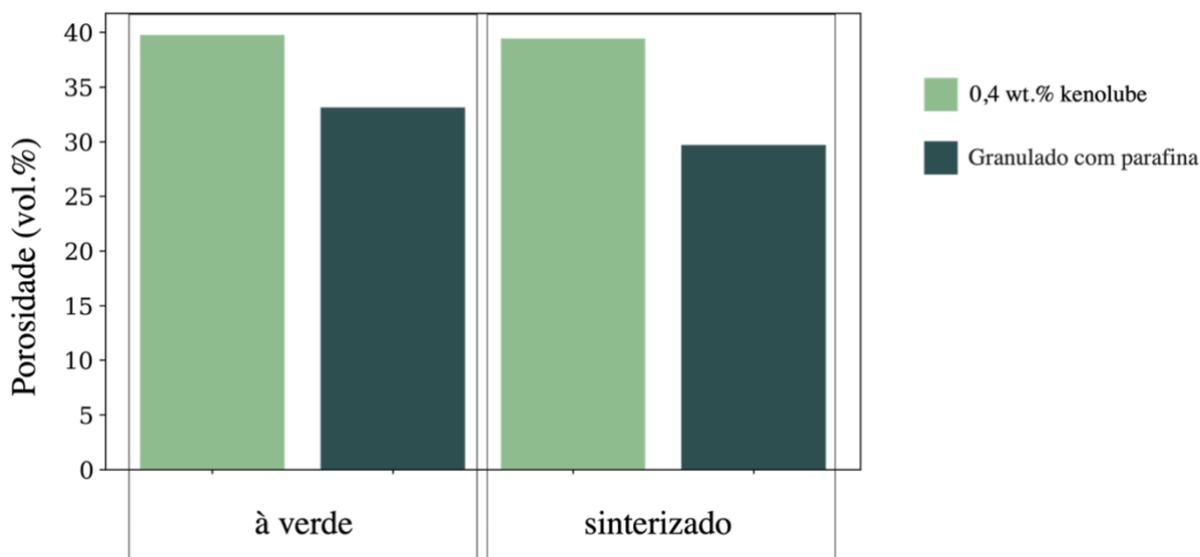
¹⁷ Não faz sentido analisar a compactabilidade do pó carbonitretado, pois nesse momento do processo o pó consiste de pós nitretados e grafita, sendo a compactabilidade muito semelhante à desses últimos.

Em todos os casos a porosidade obtida é bastante significativa. A título de ilustração, pós de ferro desenvolvidos especificamente para metalurgia do pó apresentam porosidade a verde na ordem de 8% na mesma pressão de compactação. Ademais, pressões elevadas e pós finos, de alta área de superfície costumam gerar gradientes de densidade que podem prejudicar a eliminação dos poros durante a sinterização, bem como acarretar deformação do componente, conforme abordado na seção 2.2.3.1.

5.5.1.2 Granulação

Devido a alta porosidade a verde observada nas amostras, a granulação dos pós foi levantada como estratégia para aumento da densidade das mesmas. Para avaliar a eficácia do processo, o pó nitretado em 1000 °C foi granulado manualmente e compactado usando 700 MPa. No gráfico da Figura 86, está apresentada a comparação entre a porosidade das amostras com e sem granulação antes e depois da sinterização a 1400 °C.

Figura 86 – Comparação entre a porosidade a verde e sinterizada (1400 °C) do mesmo pó (nitretado a 1000 °C por 30 min) de compactados (usando 700 MPa) apenas com lubrificante 0,4 wt.% Kenolube e com granulação usando 1 wt.% parafina.



Fonte: elaborado pela autora.

Por meio desse resultado, é possível observar que, muito embora as densidades a verde sejam parecidas, o gradiente de densidade mais uniforme do

material compactado obtido através do processo de granulação —ainda que manual— promove uma redução adicional de porosidade de 4% após a sinterização.

5.1.3 Conclusão dos testes preliminares

Através dos testes preliminares se confirmou o que já era esperado: um pó fino e de alta dureza é bastante desafiador de se compactar. Para mitigar essas dificuldades, foi feito um estudo do efeito da pressão de compactação e do processo de granulação na densidade do material compactado e sinterizado. Assim, o processo de granulação foi validado e implementado de forma automatizada na produção de maiores lotes de pó granulado e a pressão de compactação escolhida para todas as amostras subsequentes foi de 700 Mpa.

5.6 COMPÓSITOS SINTERIZADOS

Os materiais sinterizados foram analisados quanto a sua microestrutura, densidade, dureza e resistência a flexão. Na Tabela 23 estão listados os valores de porosidade geométrica das amostras produzidas por compactação uniaxial antes e depois da sinterização a 1400 °C.

Pode-se observar, primeiramente, que o procedimento automatizado de granulação viabilizou um aumento da densidade a verde para além dos testes preliminares. Além disso, as amostras nitretadas que foram misturadas com grafita apresentaram uma densidade a verde maior que as amostras contendo apenas pó nitretado.

Após a sinterização, todas as amostras, com exceção da que foi produzida usando somente pó nitretado a 1000 °C apresentaram redução bastante significativa da porosidade. Existe um eutético Fe + Fe₂Nb a 1400 °C, então é possível que essa fase também tenha fundido durante a sinterização e promovido aumento da densificação do pó compósito produzido a 850 °C. No caso das amostras produzidas usando grafita, os gradientes de composição e a formação de fase líquida transiente causada pela presença de carbono podem ter promovido aumento da densificação em relação ao mesmo pó isento de grafita. Muito embora as amostras produzidas usando pó carbonetado tenham apresentado a menor porosidade, as mesmas tiveram

deformação muito severa depois da sinterização a 1400 °C¹⁸. O desvio padrão da porosidade das amostras Fe + NbC sinterizadas aumentou em relação as amostras verdes, o que se atribui à deformação das amostras após a sinterização e os erros associados a determinação da porosidade geométrica. A Figura 87 apresenta imagens de MEV da microestrutura de cada uma das amostras produzidas por compactação uniaxial e sinterização.

Tabela 23 – Porosidade das amostras produzidas por prensagem uniaxial e sinterização a 1400 °C.

	Porosidad e a verde (%)	Desvio padrão	Porosidade sinterizada (%)	Desvio padrão
Fe + NbN 1000 °C	38,30	1,05	31,05	2,50
Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C	33,30	0,05	14,01	0,85
Fe + NbN 850 °C	37,14	0,05	15,42	1,08
Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C	33,92	0,48	14,14	0,50
Fe + NbC 1150 °C	33,11	0,13	8,15	1,36

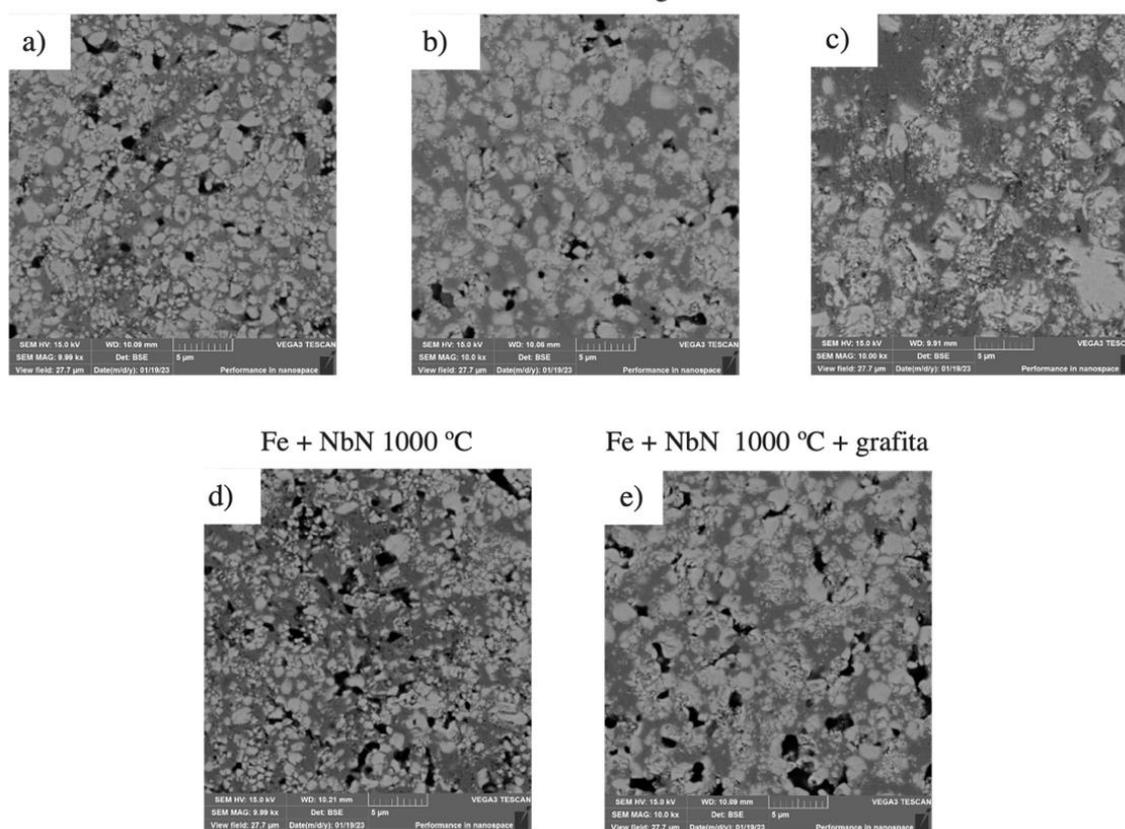
Fonte: elaborado pela autora.

Pode-se também observar que as amostras produzidas usando pós carbonetados não apresentaram reforços com morfologia cúbica, como ocorreu no trabalho de (AVILA, 2020). É possível que a formação de carbonetos cuboides esteja, portanto, relacionada a nucleação do carboneto dentro da fase líquida.

A amostra que apresentou a pior densificação —Fe + NbN nitretado a 1000 °C— também foi a que teve o maior desvio padrão entre as densidades a verde e sinterizadas.

¹⁸ Optou-se pela temperatura de sinterização em 1400 °C, mesmo para as amostras carbonetadas, com objetivo de reduzir a porosidade das amostras, já que apresentaram a menor densidade a verde e, mesmo no trabalho de (AVILA, 2020), que partiu de amostras com maior densidade a verde foi obtido no mínimo, 16% de porosidade para 1250 °C.

Figura 87 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados das amostras a) Fe + NbN 850 °C b) Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C c) Fe + NbN 1000 °C, d) Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C. e e) Fe + NbC 1150 °C



Fonte: elaborado pela autora.

Numa observação preliminar qualitativa das imagens de microscopia eletrônica dos pós compósitos nitretados a 850 °C, não foi possível encontrar regiões de Fe_2Nb não reagido, mesmo na amostra preparada usando pó nitretado a 850 °C sem carbono. Os resultados de DRX, sumarizados na Tabela 24 confirmam essa constatação. Isso pode ter ocorrido devido a formação de $\delta\text{-NbN}$, já que essa fase é estável na temperatura de sinterização. O nitreto delta possui estequiometria 0,9, conforme sinalizado na Tabela 6, da seção 2.4.1.1. Assim, menos nitrogênio seria necessário para estabilizar essa fase e o restante do ferronióbio poderia ser convertido em nitreto.

Tabela 24 – Quantificação das fases encontradas nos pós compósitos processados por prensagem uniaxial e sinterização¹⁹.

Fe + NbN produzido a 1000 °C, sinterizado a 1400 °C			
α - Fe (wt.%)	δ' -NbN (wt.%)	δ -NbN(wt.%)	FeNb ₂ O ₆ (wt.%)
40,47	51,25	5,28	3,0
Fe + NbN produzido a 850 °C, sinterizado a 1400 °C			
α - Fe (wt.%)	δ' -NbN(wt.%)	FeNb ₂ O ₆ (wt.%)	
44,01	54,98	1,01	
Fe + NbN produzido a 850 °C + 1wt. C%, sinterizado a 1400 °C			
α - Fe (wt.%)	δ -NbN(wt.%)		
48,52	51,48		
Fe + NbN produzido a 1000 °C + 1wt. C%, sinterizado a 1400 °C			
α - Fe (wt.%)	δ -NbN(wt.%)		
48,79	51,21		
Fe + NbC produzido a 1150 °C, sinterizado a 1400 °C			
α - Fe (wt.%)	NbC (wt.%)		
43,18	56,82		

Fonte: elaborado pela autora.

¹⁹ Os difratogramas completos podem ser encontrados no APÊNDICE F – Difratograma de Raios-X dos pós sinterizados.

Foi, no entanto, constatada a presença, muito embora minoritária, de FeNb_2O_3 nas amostras sem carbono. Conforme mencionado anteriormente, os compósitos estão sujeitos a eventuais contaminações do forno, mesmo quando uma atmosfera muito pura é adotada. O forno que possibilitava sinterização a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ não dispunha da possibilidade de adicionar pequenos teores de hidrogênio, para reduzir o potencial químico de oxigênio presente devido a eventual umidade adsorvida no interior do forno ou contaminações causadas pelo modelo de saída de gás do forno em questão. Apesar disso, a autora julga que teores tão pequenos de óxido podem inclusive contribuir para o aumento da dureza dos materiais obtidos.

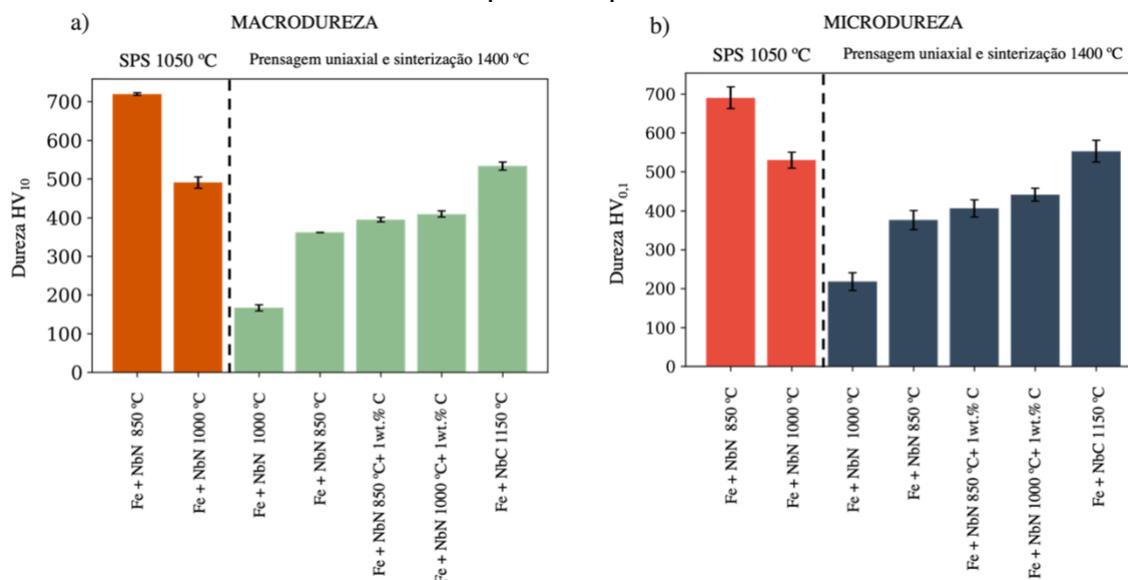
Ademais, é possível verificar por meio da quantificação de fases feita mediante DRX que, entre as amostras de pó nitretado, somente o pó compósito que foi misturado com grafita resultou em reforços de estrutura cristalina cúbica, que corrobora com a hipótese de que carbonitreto foram formados. As amostras compostas de pó nitretado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ isentas de carbono apresentam um teor residual de fase $\delta\text{-NbN}$, que deve ter ficado retida mesmo após o resfriamento. Isso sugere que em amostras que não contém carbono também ocorre a transformação dos nitretos para estrutura cúbica, mas que a maioria deles retornam a fase hexagonal mediante o resfriamento.

As durezas macro e micro das amostras produzidas por compactação uniaxial e sinterização, bem como as de SPS (*Spark Plasma Sintering*) podem ser encontradas nos gráficos da Figura 88.

Dentre as amostras produzidas por compactação uniaxial e sinterização, a que apresentou os maiores valores de macro e microdureza foi a amostra contendo carboneto de nióbio. A redução drástica de porosidade causada pelos elevados teores de fase líquida possibilitou porosidades mais baixas que as obtidas na dissertação de Avila (2020): neste trabalho, as amostras apresentam de $8,15\% \pm 1,37\%$ de porosidade média, enquanto as de Avila (2020) tiveram valor mínimo de $19,5 \pm 0,7\%$. Apesar disso, as amostras produzidas por Avila (2020) apresentaram valores significativamente maiores de microdureza, chegando a um máximo de $952 \pm 82\text{ HV}_{0,05}$. A elevada porosidade, no entanto, fez com que esse valor não se refletisse em macrodureza, que foi de apenas $466 \pm 17\text{ HV}_{10}$. No presente trabalho, os valores de macro e microdureza se aproximam mais, devido a redução de porosidade. No entanto, o coalescimento dos reforços causado pelo aumento da temperatura de

sinterização, reduziu significativamente o valor de microdureza, que caiu para 553 HV \pm 27,9 HV_{0,05}.

Figura 88 – a) Macro dureza e b) microdureza das amostras produzidas usando os pós compósitos.



Fonte: elaborado pela autora.

Existem algumas ressalvas que devem ser feitas ao se fazer uma comparação tão direta entre os dois trabalhos, por alguns motivos: conforme mencionado anteriormente, a quantificação do teor de nióbio nas amostras ainda é bastante rudimentar. Dessa forma, é possível que haja variação entre os teores de carboneto entre os dois trabalhos. Pelo mesmo motivo, não é possível afirmar com precisão que exista o mesmo teor de carbono na matriz e essa variável pode ter impacto significativo na dureza final do compósito. Por último, as amostras sinterizadas e 1400 °C apresentam deformação tão acentuada, que inviabiliza a produção de componentes devido a perda de forma. Isso pode ter ocorrido não só pela presença de fase líquida, como também pela presença de gradientes de densidades causados pelo pó que não foi possível de desaglomerar.

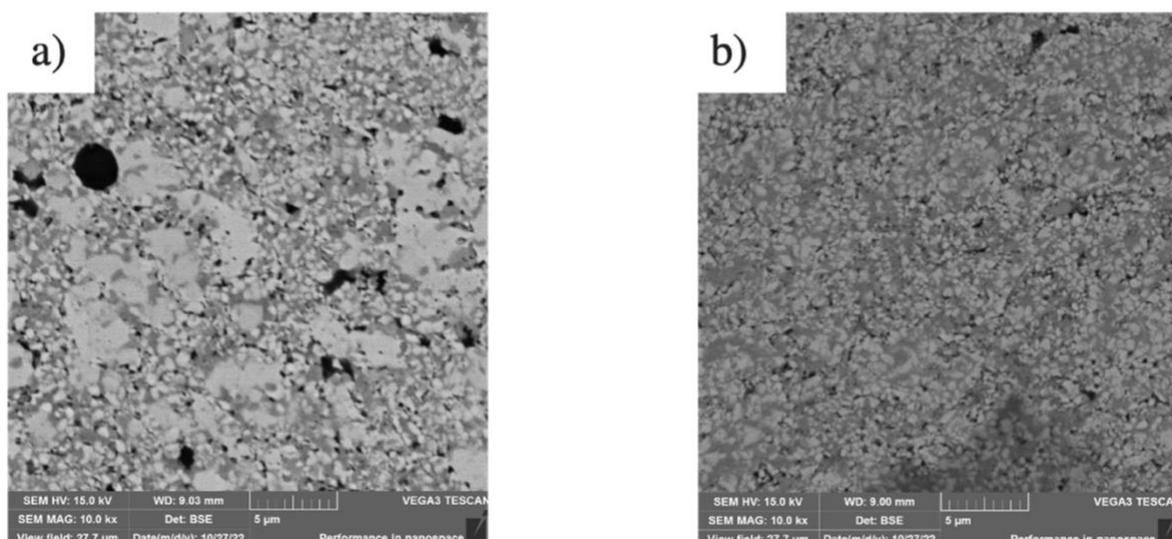
Devido ao fato de que a produção de amostras via SPS e o corte de amostras de flexão são terceirizados e apresentam alto custo, a autora julgou que as amostras carbonetadas ainda não se encontram em um estágio de desenvolvimento que justifique a fabricação de tais amostras. Seu desenvolvimento foi pausado nesse estágio e novas investigações foram listadas nas sugestões de desenvolvimentos

futuros desse trabalho. Foram produzidas somente amostras via SPS dos pós nitretados isentos de carbono. Também não foram produzidas amostras de carbonitretos porque a temperatura usada no SPS não é suficiente para formação dos mesmos. A microestrutura obtida nas amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e está apresentada na Figura 89.

Figura 89 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados das amostras consolidadas por SPS usando pós anteriormente nitretados a a) 850 °C por 3h e b) 1000 °C por 1h.

SPS: Fe + NbN 850 °C

SPS: Fe + NbN 1000 °C



Fonte: elaborado pela autora.

Pode-se observar que a amostra de pó nitretado a 850 °C apresenta regiões não reagidas. A porosidade sinterizada dessas amostras está listada na Tabela 25²⁰. As amostras não possuem densidade a verde, pois o pó é inserido diretamente na matriz do equipamento de SPS para sinterização.

A microdureza das amostras produzidas usando SPS apresentou aumento significativo em relação às amostras sinterizadas de maneira convencional, sobretudo se comparadas aos pós de mesma composição: as durezas foram de 361,5 para 719,63 HV e 166,7 e 490,6 HV.

²⁰ A porosidade da amostra feita com pó nitretado a 850 °C foi calculada considerando o percentual de Fe₂Nb não reagido determinado pelo refinamento Rietveld na seção 5.4.1.

Tabela 25 – Porosidade das amostras sinterizadas por SPS.

Amostra	Porosidade (%)²¹
Fe + NbN produzido a 850 °C, sinterizado em SPS a 1050 °C	19,66
Fe + NbN produzido a 1000 °C, sinterizado em SPS a 1050 °C	24,53

Fonte: elaborado pela autora.

Apesar da porosidade elevada dessas amostras produzidas por SPS, que é inclusive maior que a maioria dos compósitos sinterizados a 1400 °C, é nítida a diferença entre os tamanhos dos reforços dessas fases em relação as sinterizadas de forma convencional: as amostras produzidas por SPS apresentam reforços muito mais finos, graças à temperatura de sinterização adotada e ao tempo mais curto de sinterização. Ademais, vale destacar que as matrizes dessas amostras não possuem carbono —salvo contaminação do molde de grafita—e que a macro e microdureza das amostras de SPS são cerca do dobro das amostras de mesma composição, sinterizadas de forma convencional. A adição de carbono a essas amostras, mesmo que não resulte na formação de carbonitreto devido a temperatura de sinterização, pode resultar em um incremento ainda maior na dureza dos compósitos produzidos por SPS.

De maneira geral, tanto no caso das amostras sinterizadas via SPS quanto as sinterizadas de forma convencional, embora os valores de microdureza sejam levemente superiores a dureza macro, as amostras seguem a mesma tendência. Inclusive, essa proximidade entre as durezas está provavelmente associada ao tamanho diminuto dos poros, que influenciam a resistência do material mesmo em pequena escala. Ademais, o desvio padrão relativamente baixo entre todas elas é um indicativo da homogeneidade da microestrutura ao longo das amostras.

É interessante destacar que, mesmo com os valores não tão expressivos de dureza desses materiais, ainda existe margem para aumento significativo da dureza

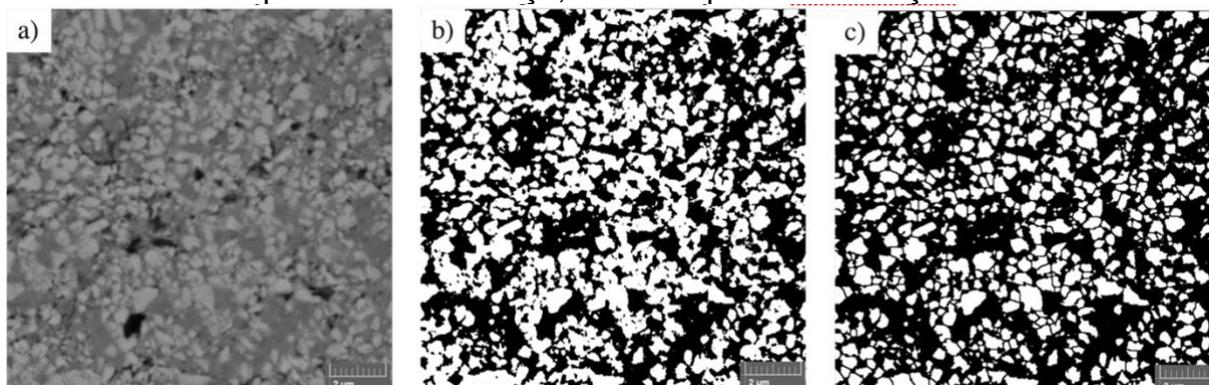
²¹ A porosidade geométrica das amostras não possui desvio padrão, pois o ciclo de sinterização via SPS produz somente um corpo sinterizado por ciclo e, devido a morosidade e custo do procedimento, foi produzida apenas uma amostra de cada tipo de pó.

—e da resistência ao desgaste, como consequência— com a redução da porosidade e através da melhora das propriedades da matriz. No trabalho de Santos (1990), que foi um dos pioneiros a estudar a fabricação de metal duro com matriz de níquel, foi levantado que a matriz deve ter uma dureza na ordem de 800 HV. Isso corresponde a uma ordem de grandeza a mais que o ferro puro. Fazendo uma extrapolação para uma matriz com a mesma dureza, pode-se obter valores de dureza entre 1000-1100 HV para as amostras fabricadas por SPS e de até 900 HV para as amostras carbonitretadas, sem sequer reduzir a porosidade. Esses valores passam a ser competitivos com os de 1100-1500HV reportados para carboneto de tungstênio com 12 wt.% Co, ainda mais se levado em consideração que a resistência em alta temperatura é maior para os carbonetos e nitretos de nióbio e que os compósitos aqui desenvolvidos apresentam cerca do dobro de volume de fase de ligante.

Dez imagens de MEV de cada compósito produzido por compactação uniaxial e sinterização, bem como via SPS, respectivamente, com aumento de 10.000 e 20.000 vezes, foram analisadas usando o *software* FIJI. Esses aumentos foram escolhidos pois possibilitaram boa visualização e identificação dos reforços. Não foi possível quantificar o tamanho dos reforços da amostra fabricada por SPS usando pó de Fe + NbN produzido a 850 °C através de análise de imagem, já que esta apresenta regiões não nitretadas que possuem quase o mesmo contraste que os reforços. Assim, durante a etapa de segmentação essas duas fases se confundem. É, no entanto, possível observar que as partículas de nitreto têm tamanho na ordem de grandeza das nitretadas a 1000 °C e consolidadas por SPS (~0,8 µm).

Durante o tratamento das imagens, foi identificado que várias partículas de reforço estão aglomeradas e eram contabilizadas pelo *software* como uma partícula só. Por esse motivo, foi usado o filtro de “*watershed*”, para estabelecer fronteiras entre as partículas de maneira mais fidedigna, conforme pode ser observado no exemplo da Figura 90.

Figura 90 – Processo de tratamento de a) imagem de elétrons retroespalhados usando b) segmentação seguida de c) filtro *watershed*. A comparação entre as figuras a) e c) evidencia que tal algoritmo preserva o tamanho e a forma das partículas de reforço, mesmo após a binarização.



Fonte: elaborado pela autora.

As distribuições de tamanho de partícula calculadas através das distribuições dos diâmetros equivalentes medidos na análise de imagens estão apresentadas no gráfico da Figura 91. O diâmetro equivalente corresponde ao diâmetro calculado a partir da área medida para cada partícula, supondo que essa fosse um círculo. Os tamanhos médios dos reforços de cada um dos compósitos sinterizados estão listados na Tabela 26.

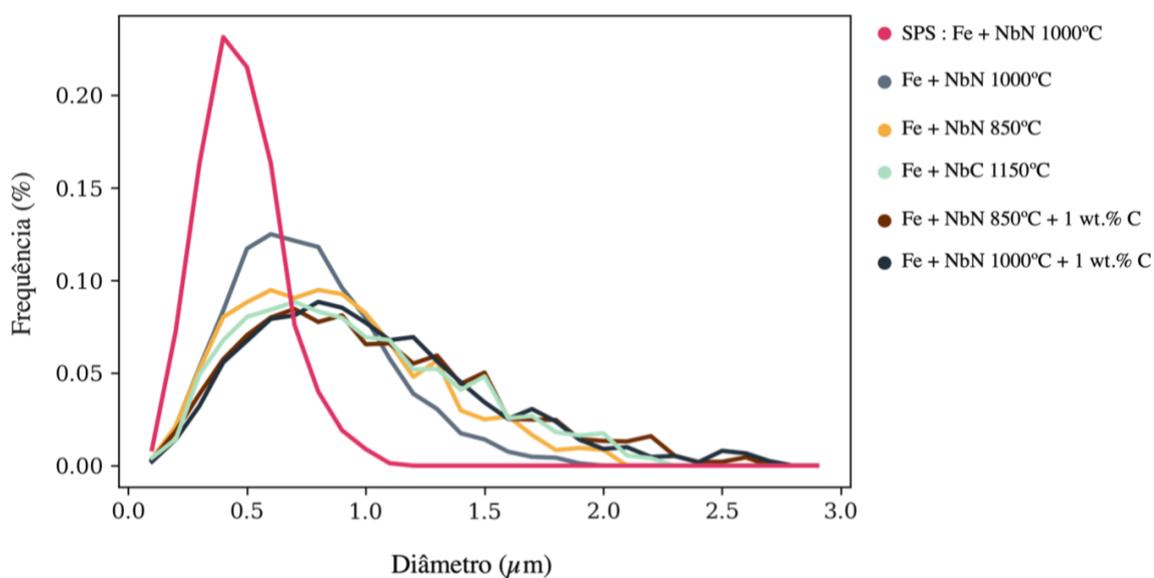
A análise de imagens permite concluir que todas as amostras possuem tamanhos médios de reforços submicrométricas. As amostras contendo carbono na matriz, isto é, Fe + NbC e as amostras carbonitretadas —Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C e Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C— apresentam reforços maiores. Isso deve ter ocorrido devido a presença de fase líquida induzida pelo carbono durante a sinterização. Apesar disso, conforme pode-se observar pelas medidas de macro e microdureza da Figura 88, as amostras que contêm carbono apresentam maior dureza. Isso pode se dar por uma combinação de vários fatores: maior densificação promovida pela adição de carbono, maior dureza da matriz —devido ao endurecimento por solução sólida intersticial pela presença de carbono— e, no caso das amostras carbonitretadas, potencial aumento da dureza do reforço graças à formação de Nb(C,N).

Tabela 26: Tamanho médio das partículas de reforço dos compósitos sinterizados descrito por meio do diâmetro equivalente médio.

	Diâmetro equivalente médio (μm)	Desvio padrão
Fe + NbN 1000 °C	0,835	0,372
Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C	0,945	0,445
Fe + NbN 850 °C	0,803	0,342
Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C	0,933	0,435
Fe + NbC 1150 °C	0,903	0,438
SPS: Fe + NbN 1000 °C	0,505	0,204

Fonte: elaborado pela autora.

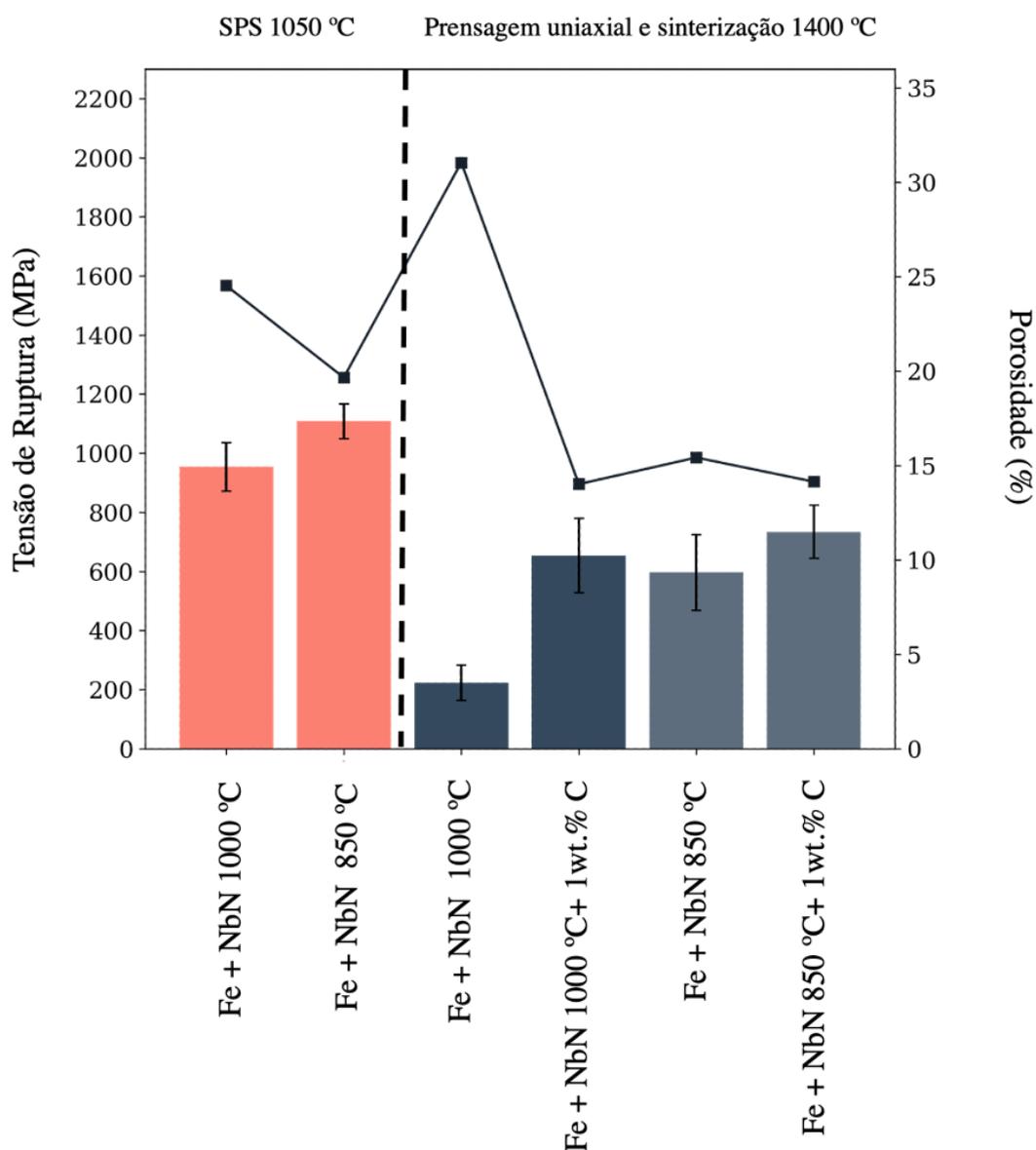
Figura 91 – Distribuição de tamanho de partícula dos compósitos sinterizados cujos tamanhos dos reforços foram quantificados por análise de imagem.



Fonte: elaborado pela autora.

As amostras sinterizadas foram transformadas em corpos de prova de flexão. A resistência à flexão e respectiva porosidade geométrica média das amostras estão apresentadas na Figura 92. Todas as amostras fraturaram com deformação próxima de zero, que é razoável de se esperar de um compósito com uma fração volumétrica de reforço tão elevada. Pode-se observar que as amostras produzidas por SPS também possuem as maiores resistências a flexão —992 e 1108 MPa —, embora apresentem porosidade semelhante e até superior a algumas amostras produzidas por prensagem uniaxial.

Figura 92 – Resistência à flexão das amostras sinterizadas.



Fonte: elaborado pela autora.

Para tentar entender melhor os mecanismos de endurecimento atuando nos compósitos produzidos nesse trabalho, foram calculadas individualmente as contribuições para aumento do limite de escoamento de compósitos particulados discutidas na seção 2.2.1. O valor total foi estimado para avaliação da aderência do modelo com os resultados obtidos. Na equação (1), usada no cálculo da tensão de escoamento e repetida abaixo, existe um termo n que corresponde ao formato dos poros, e é calculado a partir das dimensões máxima e mínima de cada poro, conforme a equação (13). O valor de n avaliado para cada amostra está listado na Tabela 27. Para tanto, foi feita uma quantificação morfológica dos poros através de análise de imagens, também usando a biblioteca MorpholibJ a partir da segmentação por meio de *catchment basins*, é possível avaliar o diâmetro máximo de Feret e o diâmetro circunscrito de cada um dos poros, que correspondem a respectivamente a d_c e l da equação (13).

$$\sigma_{YC} = \sigma_{Ym}(1 + f_l)(1 + f_{Taylor})(1 + f_{Orowan})(1 + f_{HP})(e^{-nP}) \quad (12)$$

$$n = 0,405 \frac{l}{d_c} + 0,318 \frac{d_c}{l} + 1,22 \quad (13)$$

É bastante desafiador encontrar dados de flexão para ligas ferrosas, sobretudo as que não são frágeis. O valor de Y_m adotado para as amostras sem carbono foi o ferro puro MPIF F-0000-20 e para as amostras com carbono foi usada a resistência à flexão do aço MPIF F-0005-60(HT), que são, respectivamente, 655 e 965 MPa (MATWEB, 2023).

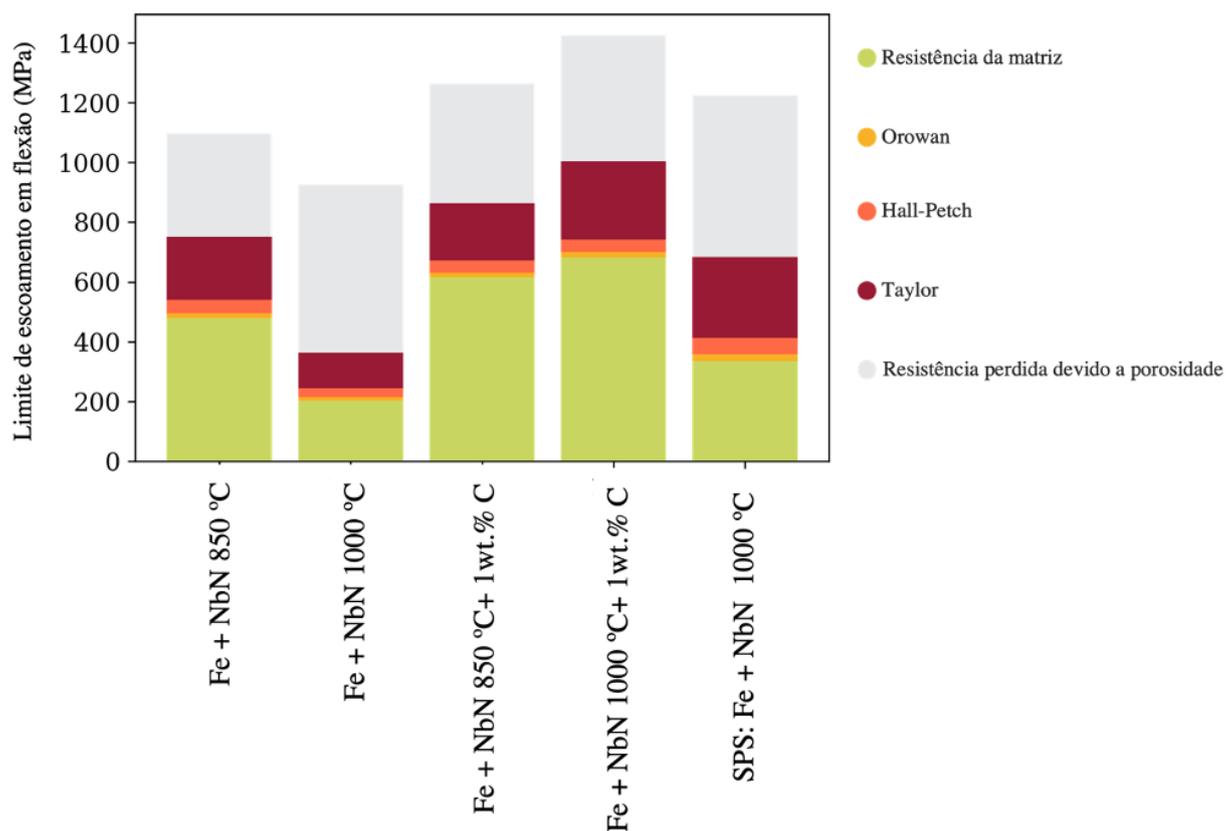
Os resultados, separando a contribuição individual de cada mecanismo, estão listados no gráfico da Figura 93. No gráfico de barras também é possível visualizar a resistência que o material perde devido a porosidade, isto é, o topo das barras empilhadas corresponde a resistência que o compósito apresentaria caso não tivesse porosidade, e a soma dos mecanismos (sem a barra cinza-claro) corresponde a resistência estimada para o material incluindo a porosidade.

Tabela 27: Valores de n calculados para as amostras, com base nos resultados da análise de imagens.

Amostra	n
Fe + NbN 850 °C	2,58
Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C	2,62
SPS: Fe + NbN 1000 °C	2,59
Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C	2,56
SPS: Fe + NbN 1000 °C	2,59

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 93 – Limite de escoamento em flexão calculado por meio do modelo proposto por Mirza e Chen (2015). A parte cinza-clara das barras do gráfico corresponde à resistência que o material perdeu devido a porosidade. As demais barras, correspondem a contribuição da matriz e de cada mecanismo na resistência prevista pelo modelo. Não foi calculado o limite de escoamento previsto para a amostra de pó nitretado a 850 °C consolidada por SPS devido a impossibilidade de quantificar o tamanho da fase de reforço da mesma por análise de imagens.



Fonte: elaborado pela autora.

Pela comparação entre a Figura 92 e a Figura 93, pode-se observar que as simulações não possuem boa aderência com os resultados experimentais. No caso das amostras sinterizadas de forma convencional, a resistência à flexão medida está abaixo dos valores previstos, enquanto a amostra por SPS foi subestimada pelo modelo. A porosidade quantificada por análise de imagens para todas as amostras pode oferecer pistas do motivo pelo qual a resistência à flexão medida foi diferente do modelo. Conforme é possível observar pelos valores apresentados na Tabela 28, as porosidades quantificadas por análise de imagem são muito inferiores às medidas por densidade geométrica. Considerando que não houve erro de processamento das imagens e que —conforme apontado pelas medidas de dureza da amostra— a amostra é homogênea, devem existir poros em escalas (maiores e/ou menores) que não são retratadas pelas imagens, muito embora tenham sido feitas análises da microestrutura com aumentos de 1000x até 20.000x, sem encontrar porosidade significativa em nenhuma delas. A porosidade contabilizada no modelo atua no sentido de reduzir as contribuições dos mecanismos, e não de causar falha do material, como pode ser o caso de poros grandes no volume do compósito. Assim, seria uma aproximação possivelmente mais realista considerar que todas as amostras têm um comportamento mecânico equivalente à porosidade mensurada pela análise de imagens, mas que também apresentam poros grandes que podem causar fratura frágil do material antes que o limite de escoamento seja alcançado. Se essa consideração é aplicada ao modelo, a tensão de escoamento prevista para o compósito produzido por SPS passa a ser 1012 Mpa, valor este que se aproxima muito mais do valor médio medido de 991 MPa. Nesse caso, o material foi suficientemente resistente para evitar fratura súbita devido aos poros maiores.

No caso das amostras produzidas por sinterização convencional, as regiões da matriz que apresentam poros pequenos poderiam até apresentar uma resistência maior que a que foi medida, mas a presença de poros grandes —grandes demais para serem detectados com facilidade em aumentos de 1000x— pode ter causado falha prematura dos materiais, conforme levantado na seção 2.2.1.2 da revisão de literatura.

Tabela 28 – Porosidade obtida por análise de imagens versus a porosidade geométrica medida para as amostras sinterizadas.

	Porosidade análise de imagens (%)	Porosidade geométrica
Fe + NbN 1000 °C	13,4	31,0
Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C	4,4	14,0
SPS: Fe + NbN 850 °C	8,3	15,42
Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C	4,7	14,1
SPS: Fe + NbN 1000 °C	5,5	24,5

Fonte: elaborado pela autora.

Apesar do desempenho em flexão abaixo do esperado, essa hipótese sugere que, endereçadas as questões relacionadas ao processo, pode-se esperar uma resistência muito maior dos componentes sinterizados de forma tradicional e que possivelmente a vantagem oferecida pelo SPS seja majoritariamente devido a maior resistência contra defeitos grandes e possivelmente ao tipo de defeito grande oriundo de cada técnica de consolidação.

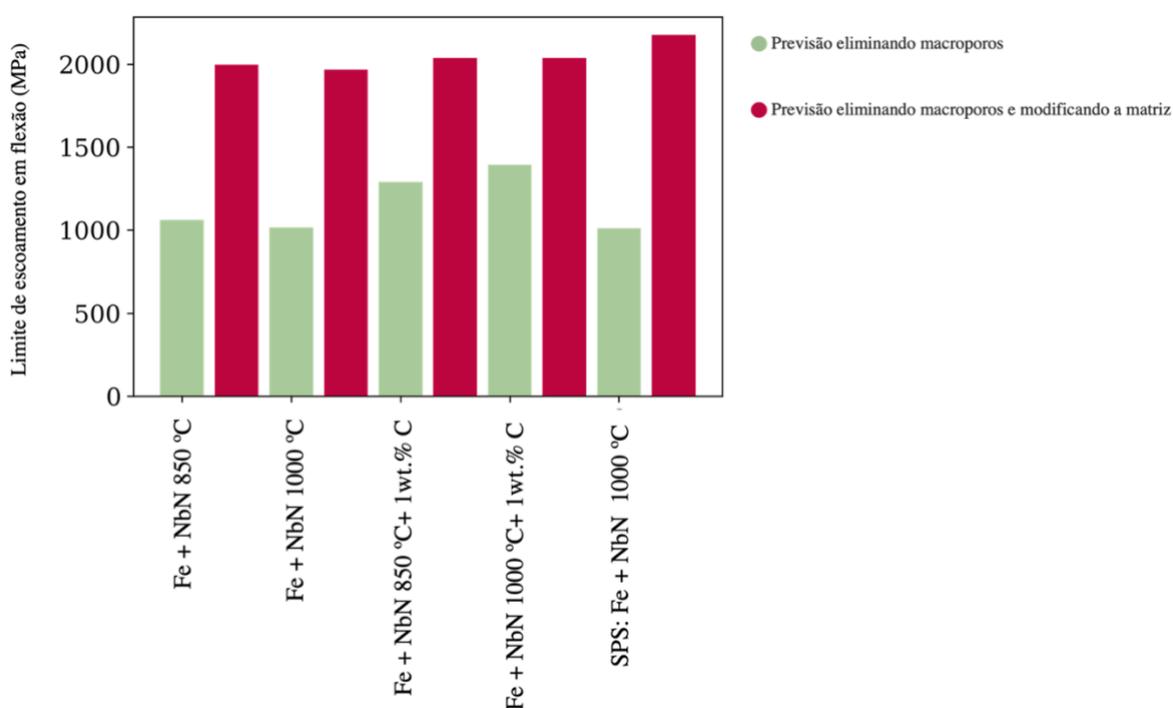
Foi feita uma projeção de qual seria a resistência dos compósitos se eles apresentassem apenas porosidade em escala micro. Os resultados estão apresentados na Figura 94. Esses valores já coincidem com os limites inferiores dos resultados obtidos para metal duro contendo 13,65 wt.% de níquel de Santos (1990), conforme indicado na Figura 95.

Entretanto, no âmbito da redução ainda mais significativa da porosidade, isto é, eliminação da porosidade em escala micro, existem desafios tecnológicos maiores. As regiões de contato entre as fases de reforço de duas partículas de pó adjacentes dificultam a eliminação de poros, pois há pouco transporte de massa entre fases cerâmicas na temperatura de sinterização adotada. Muito embora 1400 °C seja uma temperatura alta de sinterização para a matriz em questão, a temperatura de fusão do

carboneto e do nitreto são, respectivamente 3490 °C e 2573 °C (KARL et al., 2020). Em geral, materiais particulados precisam estar em temperaturas próximas a 80% de seu ponto de fusão para serem sinterizados e, mesmo essa temperatura sendo mais baixa para materiais nanométricos, é provável que a interface de, por exemplo, dois nitretos localizados na superfície de partículas de pó compósito adjacentes não sinterizem bem. Essas interfaces reforço-reforço são fracas, e são provavelmente as maiores responsáveis pela porosidade em escala micro.

É interessante mencionar também que a maioria das imagens analisadas evidenciou muitas partículas aglomeradas —justamente daí a necessidade de usar o filtro *watershed*— e que essa característica poderia ter um impacto bastante deletério na resistência final de alguns compósitos. Isto é, mesmo que as partículas sejam nanométricas, elas podem ter comportamento mecânico igual (ou inferior) a um compósito de microestrutura mais grosseira. Nesse caso, no entanto, pode-se observar na Figura 93 que o mecanismo de Hall-Petch e Orowan correspondem a contribuições diminutas para a resistência, de modo que nesse compósito em particular, os aglomerados não geram um efeito tão negativo nas propriedades finais.

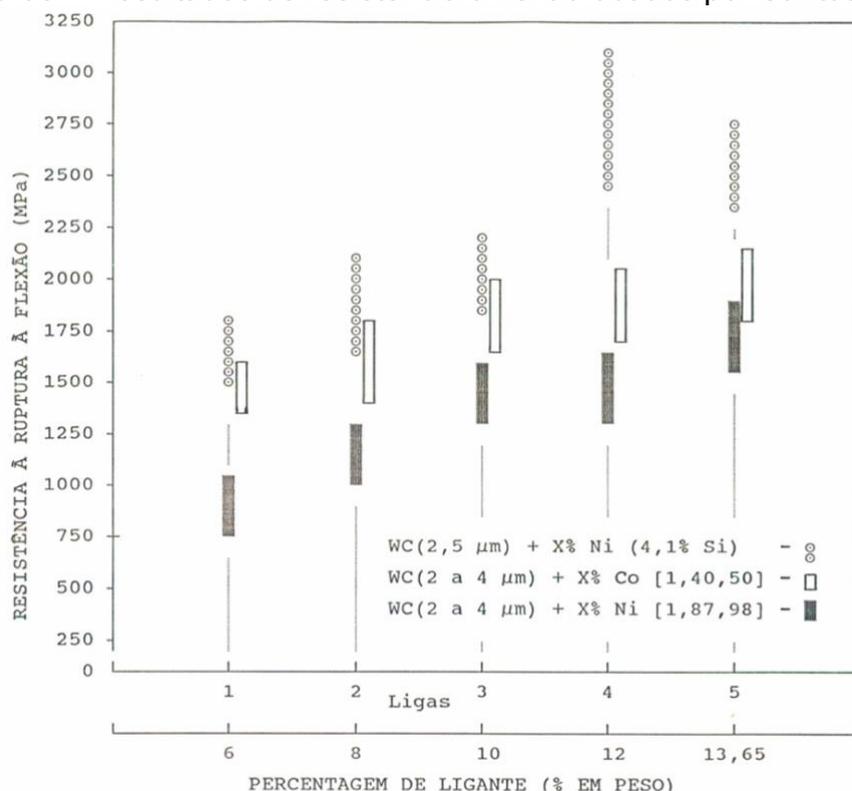
Figura 94 – Projeções de aumento de resistência por meio da eliminação da porosidade e melhora das propriedades da matriz ferrosa.



Fonte: elaborado pela autora.

Vale ainda comentar que no trabalho de Santos (1990), a composição da fase ligante que deu origem aos maiores valores de resistência, possui, por si só, resistência à flexão muito superior à do ferro puro ou de aços contendo somente carbono e nenhum tratamento térmico. Extrapolando ainda mais as previsões feitas pelo modelo usado nesse trabalho, foi calculada a resistência a flexão dos compósitos considerando uma matriz com resistência equivalente a uma liga convencional de níquel FN-262-T(HT) (MATWEB, 2023). Conforme mencionado na revisão de literatura, embora os compósitos de carboneto de tungstênio não apresentem grande compatibilidade com ligas a base de ferro, as cerâmicas a base de nióbio abrem margem para uso de matrizes ferrosas com tecnologia siderúrgica de ponta. Essas projeções, por sua vez, correspondem a valores da ordem de 2000 MPa, os quais são comparáveis inclusive com metal duro convencional e o material desenvolvido por Santos (1990). Ainda que exista uma série de melhorias e desenvolvimentos a serem agregados sobre esse compósito até ser possível almejar propriedades dessa magnitude, existem indícios teóricos razoáveis para essa possibilidade.

Figura 95 – Resultados de resistência à flexão obtidos por Santos (1990).



Fonte: Santos (1990).

CONCLUSÃO

A partir dos testes preliminares, foi confirmada a premissa do trabalho, que é a formação de nitretos, carbonetos e carbonitretos de nióbio a partir de reações de pó de ferronióbio com gás N_2 e/ou grafita. Através dos resultados obtidos, foi também possível selecionar o Fe_2Nb como a matéria prima a ser usada no restante da pesquisa, devido ao tamanho grosseiro dos nitretos obtidos a partir do ferronióbio comercialmente disponível (CBMM).

Através da etapa de estudo do processo, foi analisada a nitretação, carbonitretação e carbonetação de pós de Fe_2Nb em diferentes condições. As condições de nitretação escolhidas foram: Fe_2Nb nitretado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h e Fe_2Nb nitretado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. O pó nitretado em $850\text{ }^\circ\text{C}$ foi deliberadamente escolhido, mesmo sem que a reação de transformação do Fe_2Nb em $Fe + NbN$ tenha sido completa. O pó carbonetado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ foi o único a apresentar formação completa de $Fe + NbC$ nas temperaturas testadas e, mesmo não havendo sido possível desaglomerar suas partículas como foi feito nos pós nitretados, esse parâmetro foi escolhido para produção de pós para testes de consolidação. Foram propostos mecanismos de formação do compósito *in situ* para os dois sistemas de reação. Foi concluído, através de simulações e dados bibliográficos (simulações *ab initio* e experimentais), que a reação do Fe_2Nb com carbono ocorre apenas na interface, enquanto o nitrogênio consegue se difundir dentro da fase Laves e pode precipitar NbN dentro do volume. Esse motivo, juntamente com a energia livre de Gibbs mais negativa do nitreto nas temperaturas de tratamento, foi apontado como responsável pela maior rapidez na formação de nitretos *in situ* a partir do Fe_2Nb . As amostras carbonitreçadas foram produzidas na etapa de sinterização, através de misturas de pó nitretado nas duas condições supracitadas e 1 wt.% grafita. Os compósitos obtidos estão de acordo com o que foi simulado pelo método CALPHAD durante a etapa de elaboração do conceito desse trabalho.

Os pós compósitos foram consolidados via SPS e por compactação uniaxial seguida de sinterização. As amostras sinterizadas pelo método convencional apresentaram porosidade entre 30 e 8%. Foi constatada grande deformação das amostras produzidas usando pó carbonetado, o que foi atribuído a presença de grandes quantidades de fase líquida e à gradientes de densidade na peça causados pela presença de pós aglomerados. Optou-se por consolidar por SPS apenas os pós

compósitos nitretados isentos de carbono. As amostras sinterizadas apresentaram porosidade entre 19 e 20%. Mesmo assim, as amostras produzidas por SPS possuem dureza e resistência a flexão superiores às amostras produzidas de forma convencional. A resistência à flexão máxima das amostras obtidas por SPS foi de 1108 MPa. Foram obtidas amostras com microdureza de 719 HV_{0,05} e macrodureza de 690 HV₁₀.

Entre as amostras produzidas de forma tradicional, as cabonitretadas apresentaram a maior resistência a flexão, no caso 735 MPa. Amostras carbonetadas produzidas por compactação uniaxial e sinterização apresentaram porosidade residual de 8%, macrodureza de 533 HV₁₀ e microdureza de 553 HV_{0,05}, respectivamente. Essas características foram atribuídas à menor porosidade promovida pela presença de carbono —gradientes de composição e fase líquida— e pela presença de solução sólida intersticial na matriz.

Através do estudo de modelos analíticos, foi constatada ainda uma grande margem de aumento de propriedades através do refinamento das técnicas de processamento e ajustes na matriz ferrosa, especialmente por meio da redução da macroporosidade e do maior controle do processamento do material.

Esses resultados ainda não confirmam a competitividade do material perante compósitos de matriz de cobalto e níquel reforçadas por tungstênio. Entretanto, ainda existe grande margem de aumento de propriedades, mediante redução da macroporosidade através de um maior controle do processo. Levantamentos de melhorias surgiram ao longo desse trabalho e estão listados na seção que propõe trabalhos futuros. Dentre eles se destaca o tamanho e a morfologia das partículas de pó compósito. Ademais, a matriz ainda pode oferecer aumento adicional da resistência, se for estudada com esse direcionamento.

De forma geral, no âmbito de um trabalho de desenvolvimento de um novo material compósito e prospecção de propriedades e processabilidade, houve confirmação e compreensão de muitos fenômenos acerca do objeto de estudo.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do comportamento tribológico do material desenvolvido neste trabalho.
- Elaboração de modelos para a cinética de nitretação e carbonetação através da medida da profundidade de reação usando lingotes densos de Fe_2Nb em diferentes condições de tempo e temperatura
- Estudo da utilização de outros gases para o tratamento termoquímico dos pós.
- Estudo da nitretação em gases mais reativos como plasma de nitrogênio para favorecer o tratamento termoquímico em temperaturas mais baixas
- Projetar uma adaptação que possibilite proteger a amostra do molde de grafita usado no SPS e assim viabilizar a sinterização de amostras em mais alta temperatura, que deve promover redução da porosidade.
- Alternar o tipo de gás durante o ciclo de tratamento termoquímico de pós, para formar quantidades arbitrárias de carbetos e nitreto em um único ciclo.
- Conformer os pós compósitos através de moldagem de pós por injeção e/ou manufatura aditiva.
- Usar os pós compósitos como revestimento através de *cladding*, por exemplo.

REFERÊNCIAS

ABENOJAR, J. et al. Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 335, n. 1–2, p. 1–5, set. 2002.

AKHTAR, F. Processing, microstructure, properties and wear behavior of in situ synthesized TiB₂ and TiC thick films on steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 24, p. 9603–9609, out. 2007.

AKHTAR, F. Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, n. 1–2, p. 491–497, jul. 2008.

AKHTAR, F.; HASAN, F. Reactive sintering and properties of TiB₂ and TiC porous cermets. **Materials Letters**, v. 62, n. 8–9, p. 1242–1245, mar. 2008.

ARCHARD, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, ago. 1953.

AVILA, D. DOS S. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carvão de nióbio formado in situ durante a sinterização**. Dissertação de Mestrado—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

BAHRAINI, M. et al. Activated pressureless infiltration of metal-matrix composites with graded activator content. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 10, p. 1566–1572, out. 2009.

BAI, H. et al. A novel iron matrix composite fabricated by two-step in situ reaction: Microstructure, formation mechanism and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, p. 157442, fev. 2021a.

BAI, H. et al. A novel iron matrix composite fabricated by two-step in situ reaction: Microstructure, formation mechanism and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, p. 157442, fev. 2021b.

BAI, H. et al. A novel iron matrix composite fabricated by two-step in situ reaction: Microstructure, formation mechanism and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, 25 fev. 2021c.

BAINS, P. S.; SIDHU, S. S.; PAYAL, H. S. Fabrication and Machining of Metal Matrix Composites: A Review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 31, n. 5, p. 553–573, 3 abr. 2016.

BALAJI, V. S.; SURENDARNATH, S. High-Temperature Wear Behavior of Spark-Plasma-Sintered Titanium/(TiB + TiC) In Situ Composites. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 72, n. 6, p. 1669–1673, 1 jun. 2019.

BALOG, M. et al. Industrially fabricated in-situ Al-AlN metal matrix composites (part A): Processing, thermal stability, and microstructure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 883, p. 160858, nov. 2021.

BERNS, H.; WEWERS, B. Development of an abrasion resistant steel composite with in situ TiC particles. **Wear**, v. 251, n. 1–12, p. 1386–1395, out. 2001.

BRAUER, G. Nitrides, carbonitrides and oxynitrides of niobium. **Journal of the Less Common Metals**, v. 2, n. 2–4, p. 131–137, abr. 1960.

BRAUER, G.; ESSELBORN, R. Nitridphasen des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 309, n. 3–4, p. 151–170, abr. 1961.

BRAUER, G.; LESSER, R. Karbonitride des Niobs. **International Journal of Materials Research**, v. 50, n. 8, p. 487–492, 1 ago. 1959.

BRAUER, G.; RENNER, H.; WERNET, J. Die Carbide des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 277, n. 5, p. 249–257, dez. 1954.

CAI, C. et al. In-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: Microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, p. 546–558, 1 maio 2019.

CAI, X. et al. Kinetics of niobium carbide reinforced composite coating produced in situ. **Vacuum**, v. 119, p. 239–244, 15 jun. 2015a.

CAI, X. et al. Kinetics of niobium carbide reinforced composite coating produced in situ. **Vacuum**, v. 119, p. 239–244, set. 2015b.

CAI, X.; ZHONG, L.; XU, Y. Mechanical Properties and Tribological Behavior of In Situ NbC/Fe Surface Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 1, p. 292–299, 1 jan. 2017.

CAMPILLO, B. et al. Precipitation of niobium nitrides in a high nitrogen HSLA steel. **Scripta Metallurgica**, v. 23, n. 8, p. 1363–1368, ago. 1989.

CAO, Y. BIN et al. In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser cladding coatings. **Materials Letters**, v. 147, p. 61–63, 15 maio 2015a.

CAO, H.; ZHAN, Z.; LV, X. Microstructure Evolution and Properties of an In-Situ Nano-Gd₂O₃/Cu Composite by Powder Metallurgy. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 5021, 2 set. 2021.

CAO, Y. et al. In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser cladding coatings. **Materials Letters**, v. 147, p. 61–63, maio 2015b.

CARPEN, L. G. et al. The Interaction of Tungsten Dust with Human Skin Cells. Em: **Nanomaterials - Toxicity, Human Health and Environment**. [s.l.] IntechOpen, 2020.

CHEN, F. et al. Microstructures and properties of Cu-10Sn oil bearings reinforced by Al₂O₃ nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 3, p. 710–717, mar. 2021a.

CHEN, L. et al. In-situ NbC reinforced Fe-based coating by laser cladding: Simulation and experiment. **Surface and Coatings Technology**, v. 412, 25 abr. 2021b.

CHEN, X. et al. Fabrication of Cr₂AlC-Fe Based Composites by in-situ Reaction Technique. **The Chinese Ceramic Society**, v. 41, n. 3, p. 309–313, mar. 2013.

CHIKER, N. et al. Microstructure and Tribological Behavior of In Situ TiC-Ni(Si,Ti) Composites Elaborated from Ni and Ti₃SiC₂ Powders. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 3, p. 1995–2005, 1 mar. 2020.

CHO, H.-R.; KIM, J.-S.; CHUNG, K.-H. Microstructure, mechanical, and tribological properties of pressureless sintered and spark plasma sintered Fe TiB₂ nanocomposites. **Tribology International**, v. 131, p. 83–93, mar. 2019.

CHRISTENSEN, A. N. et al. Preparation and Crystal Structure of beta-Nb₂N and gamma-NbN. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 30a, p. 219–224, 1976.

CHRISTENSEN, A. N. et al. The Temperature Factor Parameters of Some Transition Metal Carbides and Nitrides by Single Crystal X-Ray and Neutron Diffraction. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 32a, p. 89–90, 1978.

CHRISTENSEN, A. N. et al. An X-Ray and Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structure of gamma-NbN. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 35a, p. 111–115, 1981.

CUI, C. et al. Review on fabrication methods of in situ metal matrix composites. **Journal of Materials Science and Technology - Shenyang**, v. 16, n. 6, 2000.

DA COSTA, C. E. et al. Wear behaviour of aluminum reinforced with nickel aluminide MMCs. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, n. 1999, p. 66–70, 1999.

DARAIO, D. et al. Investigating grinding media dynamics inside a vertical stirred mill using the discrete element method: Effect of impeller arm length. **Powder Technology**, v. 364, p. 1049–1061, mar. 2020a.

DARAIO, D. et al. Investigating grinding media dynamics inside a vertical stirred mill using the discrete element method: Effect of impeller arm length. **Powder Technology**, v. 364, p. 1049–1061, mar. 2020b.

DE ARAÚJO FILHO, O. O. et al. Processing of AISI M2 HSS with Addition of NbC by Mechanical Alloying Using two Different Types of Attritor Mills. **Materials Science Forum**, v. 660–661, p. 17–22, out. 2010.

DEGNAH, A.; DU, J.; RAVI CHANDRAN, K. S. CALPHAD Approach and processing of a multicomponent titanium matrix composite for high strength and fracture toughness. **Materials Science and Engineering: A**, v. 781, p. 139210, abr. 2020a.

DEGNAH, A.; DU, J.; RAVI CHANDRAN, K. S. CALPHAD Approach and processing of a multicomponent titanium matrix composite for high strength and fracture toughness. **Materials Science and Engineering A**, v. 781, 20 abr. 2020b.

DORHMI, K. et al. A homogenization-based damage model for stiffness loss in ductile metal-matrix composites. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 137, p. 103812, abr. 2020.

ECHA, E. C. A. Substance Inforcards. 2023.

ELLIOTT, R. P. COLUMBIUM-OXYGEN SYSTEM. **Trans. Am. Soc. Metals**, v. 52, 1960.

ESTEBAN, P. G.; GORDO, E. Development of Fe–NbC cermet from powder obtained by self-propagating high temperature synthesis. **Powder Metallurgy**, v. 49, n. 2, p. 153–159, 19 jun. 2006.

FAN, Q.; CHAI, H.; JIN, Z. Mechanism of combustion synthesis of TiC–Fe cermet. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 115–122, 1999.

FARID, A. et al. TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites. **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 189–191, jan. 2007a.

FARID, A. et al. TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites. **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 189–191, jan. 2007b.

FOGAGNOLO, J. B. et al. Processing of Al matrix composites reinforced with Al–Ni compounds and Al₂O₃ by reactive milling and reactive sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, 2009a.

FOGAGNOLO, J. B. et al. Processing of Al matrix composites reinforced with Al–Ni compounds and Al₂O₃ by reactive milling and reactive sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 448–452, mar. 2009b.

FONTBONNE, A.; GILLES, J. C. Nouveaux nitrures de tantale. Nitrure et oxynitrures mixtes de tantale et de niobium. **Revue Internationale des Hautes Températures et des Refractaires**, v. 6, p. 181–192, 1969.

FRANCO, E. et al. Cermets based on FeAl–NbC from composite powders: Design of composition and processing. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 324–332, jan. 2015.

FRANCO, E. et al. Processing and analysis of FeNbC cermets. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 62, p. 29–36, jan. 2017.

FU, S.; XU, H. Microstructure and Wear Behavior of (Ti,V)C Reinforced Ferrous Composite. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 6, p. 825–828, 22 ago. 2010.

GEBHARDT, E.; DÜRRSCHNABEL, W.; HÖRZ, G. Untersuchungen im System Niob-Stickstoff. **Journal of Nuclear Materials**, v. 18, n. 2, p. 119–133, fev. 1966.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing: The Processes, Materials, Products, Properties and Applications**. [s.l.] Metal Powder Industries Federation, 2005.

GILLIARD, M. B.; PIERINI, B. T.; ALCONCHEL, S. A. In situ formation of Fe–NbC/C composite powders from solution-derived precursors by a gas reduction-carburization process. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART B, p. 14881–14889, 2014a.

GILLIARD, M. B.; PIERINI, B. T.; ALCONCHEL, S. A. In situ formation of Fe–NbC/C composite powders from solution-derived precursors by a gas reduction–carburization process. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14881–14889, nov. 2014b.

GORSSE, S.; CHAMINADE, J. P.; LE PETITCORPS, Y. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 29, n. 9–10, p. 1229–1234, jan. 1998.

GUAN, D. et al. Microstructure and tensile properties of in situ polymer-derived particles reinforced steel matrix composites produced by powder metallurgy method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 705, p. 231–238, set. 2017.

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

GUPTA, P. et al. Structural and mechanical behaviour of 5% Al₂O₃-reinforced Fe metal matrix composites (MMCs) produced by powder metallurgy (P/M) route. **Bulletin of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 859–868, 4 out. 2013.

GUPTA, P. et al. Effect of height to diameter (h/d) ratio on the deformation behaviour of Fe–Al₂O₃ metal matrix nanocomposites. **Bulletin of Materials Science**, v. 39, n. 5, p. 1245–1258, 7 set. 2016.

HAGIWARA, M. et al. Mechanical Properties of Particulate Reinforced Titanium-based Metal Matrix Composites Produced by the Blended Elemental P/M Route. **ISIJ International**, v. 32, n. 8, p. 909–916, 1992.

HAHN, G. T.; ROSENFELD, A. R. Metallurgical factors affecting fracture toughness of aluminum alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 4, p. 653–668, abr. 1975.

HAMMES, G. **Modificação da composição química da superfície de componentes metálicos via pulverização catódica em plasma: projeto de equipamento e desenvolvimento de processo**. Dissertação—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HASEGAWA, M. Ellingham Diagram. Em: **Treatise on Process Metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 507–516.

HE, B. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Aged and Hot Rolled AZ80 Magnesium Alloy Sheets. **Crystals**, v. 9, n. 5, p. 239, 6 maio 2019.

HEARN, E. J. **An Introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials**. 2. ed. Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1977. v. 1

HENRIQUES, B. et al. Influence of the Addition of Ni-Coated Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Highly Porous Zirconia Cellular Structures. **Advanced Engineering Materials**, v. 24, n. 1, p. 2100624, 16 jan. 2022.

HKEX. **EV metals**.

HUSSAIN, Z. et al. Synthesis of copper–niobium carbide composite powder by in situ processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1–2, p. 185–189, set. 2008.

HUTCHINGS, I. M.; WILSON, S.; ALPAS, A. T. Wear of Aluminum-based Composites. Em: **Comprehensive Composite Materials**. [s.l.] Elsevier, 2000. p. 501–519.

ITOI, T. et al. Fabrication and wear properties of Fe₃Al-based composites. **Intermetallics**, v. 18, n. 11, p. 2169–2177, nov. 2010.

JHA, P. et al. Synthesis and characterization of Fe–ZrO₂ metal matrix composites. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 17, p. 2107–2115, 9 jul. 2014.

JHI, S.-H. et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. **Nature**, v. 399, n. 6732, p. 132–134, maio 1999.

JIANG, J. et al. In-situ fabrication of graphene-nickel matrix composites. **Materials Letters**, v. 220, p. 178–181, 1 jun. 2018a.

JIANG, J. et al. Effects of in situ formed TiC_x on the microstructure, mechanical properties and abrasive wear behavior of a high chromium white iron. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 80–88, ago. 2018b.

JIANG, J. et al. Comparison of high Cr white iron composites reinforced with directly added TiC and in situ formed TiC_x. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 3140–3148, maio 2020.

JING, W.; YISAN, W.; YICHAO, D. Production of (Ti,V)C reinforced Fe matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 454–455, p. 75–79, 25 abr. 2007.

JING, W.; YISAN, W.; YICHAO, D. Reaction synthesis of Fe–(Ti,V)C composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1–3, p. 54–58, fev. 2008.

KAN, W. H. et al. Fabrication and characterization of microstructure of stainless steel matrix composites containing up to 25vol% NbC. **Materials Characterization**, v. 119, p. 65–74, set. 2016a.

KAN, W. H. et al. Fabrication and characterization of microstructure of stainless steel matrix composites containing up to 25 vol% NbC. **Materials Characterization**, v. 119, p. 65–74, 1 set. 2016b.

KARL, P. et al. Optical properties of niobium nitride plasmonic nanoantennas for the near- and mid-infrared spectral range. **Optical Materials Express**, v. 10, n. 10, p. 2597, 1 out. 2020.

KEMPTER, C. P.; STORMS, E. K. Thermal expansion of some niobium carbides. **Journal of the Less Common Metals**, v. 13, n. 4, p. 443–447, out. 1967.

KEMPTER, C. P.; STORMS, E. K.; FRIES, R. J. Lattice Dimensions of NbC as a Function of Stoichiometry. **The Journal of Chemical Physics**, v. 33, n. 6, p. 1873–1874, dez. 1960.

KHAENKO, B. V.; SIVAK, O. P. Ordering in niobium monocarbide. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 24, n. 11, p. 832–837, nov. 1985.

KHATRI, S.; KOCZAK, M. Formation of TiC in in situ processed composites via solid-gas, solid-liquid and liquid-gas reaction in molten Al–Ti. **Materials Science and Engineering: A**, v. 162, n. 1–2, p. 153–162, abr. 1993.

KHODAEI, M.; ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, F. The structure and mechanical properties of Fe₃Al–30vol.% Al₂O₃ nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 134–137, nov. 2009.

KHVAN, A. V.; HALLSTEDT, B. Thermodynamic description of the Fe–Mn–Nb–C system. **Calphad**, v. 39, p. 62–69, dez. 2012.

KOHLSTEDT, D. L. The temperature dependence of microhardness of the transition-metal carbides. **Journal of Materials Science**, v. 8, n. 6, p. 777–786, jun. 1973.

LADINES, A. N.; DRAUTZ, R.; HAMMERSCHMIDT, T. Ab-initio study of C and N point defects in the C14-Fe₂Nb phase. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1315–1322, fev. 2017.

LEE, J. et al. In-situ synthesis of TiC/Fe alloy composites with high strength and hardness by reactive sintering. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 8, 2018a.

LEE, J. et al. In-situ synthesis of TiC/Fe alloy composites with high strength and hardness by reactive sintering. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 8, p. 1397–1404, ago. 2018b.

LEE, M. High temperature hardness of tungsten carbide. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 8, p. 1625–1629, ago. 1983.

LENGAUER, W. Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry. Em: **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. p. 1–24.

LENGAUER, W. Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides. Em: **Handbook of Ceramic Hard Materials**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, [s.d.]. p. 202–252.

LENGAUER, W.; EDER, A. Carbides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Carbides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition*. Em: **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

LEWANDOWSKI, J. J. Fracture and Fatigue of Particulate MMCs. Em: **Comprehensive Composite Materials**. [s.l.] Elsevier, 2000. p. 151–187.

LEXICON FOUNDRY. **Orowan mechanism**.

LI, B. et al. Rapid synthesis of TiB₂/Fe composite in situ by spark plasma sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 14, p. 3909–3912, 1 jul. 2009a.

LI, B. et al. Effect of sintering process on the microstructures and properties of in situ TiB₂-TiC reinforced steel matrix composites produced by spark plasma sintering. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 1, p. 91–95, 1 jan. 2010.

LI, B. H. et al. Fabrication of in situ TiB₂-TiC reinforced steel matrix composites by spark plasma sintering. **Powder Metallurgy**, v. 54, n. 3, p. 222–224, jul. 2011.

LI, J. et al. Microstructure and properties of in situ nanometric Al₂O₃ reinforced α -Fe(Al)-Fe₃Al-based composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 526, n. 1–2, p. 50–55, 25 nov. 2009b.

LI, J. et al. The preparation and magnetic performance of the iron-based soft magnetic composites with the Fe@Fe₃O₄ powder of in situ surface oxidation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 454, p. 103–109, maio 2018.

LI, J. et al. Long-term ball milling and hot pressing of in-situ nanoscale tungsten carbides reinforced copper composite and its characterization. **Materials Characterization**, v. 152, p. 134–140, jun. 2019.

LI, J. G. Role of electron density of liquid metals and bandgap energy of solid ceramics on the work of adhesion and wettability of metal-ceramic systems. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, n. 13, p. 903–905, 1992.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Growth mechanism, distribution characteristics and reinforcing behavior of (Ti, Nb)C particle in laser clad Fe-based composite coating. **Applied Surface Science**, v. 316, n. 1, p. 610–616, 2014a.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition. **Surface and Coatings Technology**, v. 239, p. 102–107, jan. 2014b.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition. **Surface and Coatings Technology**, v. 239, p. 102–107, 25 jan. 2014c.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Growth mechanism, distribution characteristics and reinforcing behavior of (Ti, Nb)C particle in laser clad Fe-based composite coating. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 610–616, out. 2014d.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Growth Characteristics and Reinforcing Behavior of In-situ NbCp in Laser Clad Fe-based Composite Coating. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 7, p. 766–772, jul. 2015a.

LI, Q.; LEI, Y.; FU, H. Growth Characteristics and Reinforcing Behavior of In-situ NbCp in Laser Clad Fe-based Composite Coating. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 31, n. 7, p. 766–772, 1 jul. 2015b.

LI, X. et al. Preparation of in situ and ex situ reinforced Fe-10Cr-1Cu-1Ni-1Mo-2C containing NbC particles by milling and hot pressing. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 22, n. 2, p. 157–166, 29 fev. 2015a.

LI, X. QIANG et al. Preparation of in situ and ex situ reinforced Fe-10Cr-1Cu-1Ni-1Mo-2C containing NbC particles by milling and hot pressing. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 22, n. 2, p. 157–166, 1 fev. 2015b.

LIU, J. et al. In-Situ Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of TiB₂-Reinforced Fe-Cr-Mn-Al Steel Matrix Composites Prepared by Spark Plasma Sintering. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2346, 30 abr. 2021.

LIU, Z. et al. Effects of diffusion alloying on the microstructure and properties of TiC-reinforced Fe-based PM materials. **International Journal of Materials Research**, v. 107, n. 12, p. 1082–1090, 8 dez. 2016.

LIU, Z. et al. Microstructures and mechanical properties of in situ TiC-β-Ti-Nb composites with ultrafine grains fabricated by high-pressure sintering. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 9496, 22 jun. 2018.

LIU, Z.; FREDRIKSSON, H. On the precipitation of TiC in liquid iron by reactions between different phases. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 2, p. 471–483, fev. 1997.

LLOYD, D. J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. **International Materials Reviews**, v. 39, n. 1, 1994.

LÜ, F. X.; JACK, K. H. The occurrence of high-speed steel carbide-type η phases in the Fe-Nb system. **Journal of the Less Common Metals**, v. 114, n. 1, p. 123–127, dez. 1985.

LU, J. et al. In situ preparation of (TiB + TiC + Nd₂O₃)/Ti composites by powder metallurgy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1–2, p. 116–122, fev. 2009.

LU, L.; LAI, M. O.; CHEN, F. L. Al-4 wt% Cu Composite reinforced with in-situ TiB₂ particles. **Acta Materialia**, v. 45, n. 10, p. 4297–4309, out. 1997.

LUO, Z. et al. Formation mechanism and magnetic performance of Fe-Si soft magnetic composites coated with MnO-SiO₂ composite coatings. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 9, p. 3364–3371, set. 2021.

MA, F. et al. The mechanical behavior dependence on the TiB whisker realignment during hot-working in titanium matrix composites. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 36126, 26 out. 2016.

MA, Z. Y. et al. Microstructure and interface of the in situ forming TiB₂-reinforced aluminum composite. **Composite Interfaces**, v. 1, n. 4, p. 287–291, 1 jan. 1993.

MA, Z. Y. et al. In-situ Al₄C₃ dispersoid and SiC particle mixture-reinforced aluminum composite. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, n. 2, p. 131–135, jul. 1994.

MAITY, P. C.; CHAKRABORTY, P. N.; PANIGRAHI, S. C. Preparation of al–al₂O₃ in-situ particle composites by addition of Fe₂O₃ particles to pure Al melt. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 13, p. 1224–1226, 1997.

MARI, D. Cermets and Hardmetals. Em: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1118–1122.

MARINCA, T. F. et al. Structural and Magnetic Characteristics of Composite Compacts of Fe_3O_4 Type Obtained by Sintering. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 50, n. 4, p. 1–4, abr. 2014.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Tungsten Carbide Market**.

MATWEB. **Matweb**.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. v. 155

MEINERS, T. et al. Tantalum and zirconium induced structural transitions at complex [111] tilt grain boundaries in copper. **Acta Materialia**, v. 190, p. 93–104, maio 2020.

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, 2005.

MIRZA, F.; CHEN, D. A Unified Model for the Prediction of Yield Strength in Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites. **Materials**, v. 8, n. 8, p. 5138–5153, 10 ago. 2015.

MOELANS, N.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. Phase field simulations of grain growth in two-dimensional systems containing finely dispersed second-phase particles. **Acta Materialia**, v. 54, n. 4, p. 1175–1184, fev. 2006.

MOJISOLA, T. et al. In-situ synthesis and characterization of Fe – TiC based cermet produced from enhanced carbothermally reduced ilmenite. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 78, p. 92–99, jan. 2019.

MORADI GHIASABADI, S.; RAYGAN, S. In Situ Production of Fe-TiC Nanocomposite by Mechanical Activation and Heat Treatment of the Fe₂O₃/TiO₂/C Powder. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 11, p. 2295–2302, 25 nov. 2012.

MUDZANAPABWE, N. T.; CHINYAMAKOBVU, O. S.; SIMBI, D. J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump. **Materials and Design**, v. 25, n. 4, p. 297–302, 2004a.

MUDZANAPABWE, N. T.; CHINYAMAKOBVU, O. S.; SIMBI, D. J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump. **Materials & Design**, v. 25, n. 4, p. 297–302, jun. 2004b.

MURTHY, V. S. R.; RAO, B. S. Microstructural development in the directed melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si alloys. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 12, p. 3091–3097, jun. 1995.

NAIR, F.; HAMAMCI, M. Effect of In-Situ Synthesized Boride Phases on the Impact Behavior of Iron-Based Composites Reinforced by B₄C Particles. **Metals**, v. 10, n. 5, p. 554, 25 abr. 2020.

PAN, J. et al. Microstructural study of the interface reaction between titania whiskers and aluminum. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 3, p. 319–325, jan. 1997.

PANOV, V. S. et al. Influence of nanosize particles and methods of mixing on mechanical abilities of SP-70 powder steel. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 7, n. 2, p. 251–260, 12 mar. 2016.

PENG, Y. et al. Nanocrystalline WC-Co composite with ultrahigh hardness and toughness. **Composites Part B: Engineering**, v. 197, p. 108161, set. 2020.

PIERSON, H. O. Interstitial Nitrides. Em: **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**. [s.l.] Elsevier, 1996. p. 181–208.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. [s.l.] CRC Press, 1992.

RABIEI, A. et al. Fracture Behavior in 6061 Al Alloy Matrix Composites with Different Reinforcements. **Materials Transactions, JIM**, v. 37, n. 5, p. 1148–1155, 1996.

RAGHURAMAN, P.; RAMAN, R. R.; PITCHUMANI, B. Studies in fine grinding in an attritor mill. Em: [s.l.: s.n.]. p. C4-94-C4-98.

RAHMAN, K. M. et al. A High Strength Ti-SiC Metal Matrix Composite. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 7, p. 1700027, jul. 2017.

RASIB, S. Z. M.; ZUHAILAWATI, H. Effect of Milling Speed on Properties of Fe-NbC Composite Prepared by Mechanical Alloying. **Key Engineering Materials**, v. 471–472, p. 804–808, fev. 2011.

RASIB, S. Z. M.; ZUHAILAWATI, H. Fabrication of in situ Fe-NbC composite by mechanical alloying. **Sains Malaysiana**, v. 42, n. 12, 2013.

REZAEI, A.; MADAAH HOSSEINI, H. R. Investigating the effect of heat treatment on the fracture toughness of a hot extruded Al-Ti composite produced by powder metallurgy route. **Materials Science and Engineering A**, v. 771, 2020.

RIOS, P. R.; FONSECA, G. S. Grain Boundary Pinning by Particles. **Materials Science Forum**, v. 638–642, p. 3907–3912, jan. 2010.

SAITO, T.; TAKAMIYA, H.; FURUTA, T. Thermomechanical properties of P/M β titanium metal matrix composite. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1–2, p. 273–278, mar. 1998.

SANDU, C. S. et al. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22–23, p. 6544–6548, jun. 2006.

SANJINÉS, R. et al. Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ' -NbN nitrides. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1–2, p. 190–195, jan. 2006.

SANTOS, J. N. **Desenvolvimento de Metais Duros sem Cobalto**. Tese de Doutorado—[s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.

SCHÖNBERG, N. et al. Some Features of the Nb-N and Nb-N-O Systems. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 8, p. 208–212, 1954.

SCHRAMM DESCHAMPS, I. et al. Design of In Situ Metal Matrix Composites Produced by Powder Metallurgy—A Critical Review. **Metals**, v. 12, n. 12, p. 2073, 2 dez. 2022.

SHEN, P.; ZOU, B.; JIANG, Q. Effect of TiO₂ addition on the combustion synthesis in the Ti–B₄C system. **Journal of Materials Research**, v. 23, n. 5, p. 1327–1333, 31 maio 2008.

SHEN, Y. et al. Sintering Mechanism, Microstructure Evolution, and Mechanical Properties of Ti-Added Mo₂FeB₂-Based Cermets. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1889, 17 abr. 2020.

SHULISHOVA, O. I. Superconductivity in NbC-NbN solid solutions. **Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy)**, v. 2, p. 1225–1229, 1966.

SMITH J.F.; CARLSON O.N.; DE AVILLEZ R.R. C-Nb (Carbon-Niobium). Em: **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2. ed. [s.l.: s.n.], v. 1p. 863–865.

SOBOYEJO, W. O.; LEDERICH, R. J.; SASTRY, S. M. L. Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 8, p. 2579–2591, ago. 1994.

STAŠIĆ, J. et al. An investigation on synthesis development of high hardened, high conductivity Cu-Zr and Cu-Zr-ZrB₂ alloys through green compact laser sintering. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 80, n. 5–8, 2015.

STORMS, E. K.; KRİKORIAN, N. H. The Variation of Lattice Parameter with Carbon Content of Niobium Carbide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1747–1749, 1 out. 1959.

STRAUMANIS, M. E.; ZYSZCZYNSKI, S. Lattice parameters, thermal expansion coefficients and densities of Nb, and of solid solutions Nb–O and Nb–N–O and their defect structure. **Journal of Applied Crystallography**, v. 3, n. 1, p. 1–6, 1 fev. 1970.

TAHERI-NASSAJ, E.; KOBASHI, M.; CHOH, T. Fabrication and analysis of an in situ TiB₂Al composite by reactive spontaneous infiltration. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 8, p. 1257–1265, abr. 1996.

TANG, C. F. et al. Production of iron matrix composite reinforced by TiN particulate through nitriding by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, v. 52, n. 1, p. 24–27, 19 mar. 2009.

TERRY, B. S.; AZUBIKE, D. C.; CHRYANTHOU, A. Carbothermic reduction as a potential means for the direct production of Fe-WC and Fe-TaC, NbC metal-matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 16, p. 4300–4305, 12 ago. 1994.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. [s.l: s.n.].

TJONG, S. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 29, n. 3–4, p. 49–113, 15 ago. 2000.

TRIPATHY, A.; SARANGI, S. K.; CHAUBEY, A. A Review of Solid State Processes in Manufacture of Functionally Graded Materials. **Materials Science**, 2018.

TRUCANO, P.; CHEN, R. Structure of graphite by neutron diffraction. **Nature**, v. 258, n. 5531, p. 136–137, nov. 1975.

TSANG, H. T.; CHAO, C. G.; MA, C. Y. In situ fracture observation of a TiCTi MMC produced by combustion synthesis. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 8, p. 1007–1012, out. 1996.

USHERENKO, S. M.; NOZDRIN, V. F.; GUBENKO, S. I. The change in structure of metal targets in high-velocity introduction of dispersed particles. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 33, n. 6, p. 467–472, jun. 1991.

VIETNAMESE SINTS. **quá trình luyện kim bột**. Disponível em: <<https://vietnamese.sintscn.com/news/powder-metallurgy-process-77439.html>>. Acesso em: 17 fev. 2023.

VILJUS, M. et al. Structure Formation in Ti-C-Ni-Mo Composites during Reactive Sintering. **Materials Science**, v. 18, n. 1, 15 mar. 2012.

WANG, J. et al. Microstructure and wear-resistance of Fe-(Ti,V)C composite. **Materials and Design**, v. 28, n. 7, p. 2207–2209, 2007.

WANG, J. et al. Plasma preparation and low-temperature sintering of spherical TiC–Fe composite powder. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 22, n. 12, p. 1328–1333, 3 dez. 2015.

WANG, J.; FU, S. Production of in situ vanadium carbide particulate reinforced iron matrix composite. **Medziagotyra**, v. 20, n. 4, p. 409–413, 2014.

WANG JING; WANG YISAN. In-situ production of Fe-TiC composite. **Materials Letters**, v. 61, n. 22, p. 4393–4395, set. 2007.

WEBER, S.; BERNS, H. Development of Wear and Corrosion Resistant Metal Matrix Composites with hard Particles formed in Situ. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 38, n. 3, p. 205–211, mar. 2007.

WOO, K. DO; LEE, H. B. Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized Al₂O₃ particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449–451, p. 829–832, mar. 2007.

WOYDT, M. et al. Potentials of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear protection. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 72, p. 380–387, abr. 2018.

WU, H. et al. Microstructures and mechanical properties of in-situ FeCrNiCu high entropy alloy matrix composites reinforced with NbC particles. **Intermetallics**, v. 127, p. 106983, dez. 2020a.

WU, H. et al. Microstructures and mechanical properties of in-situ FeCrNiCu high entropy alloy matrix composites reinforced with NbC particles. **Intermetallics**, v. 127, 1 dez. 2020b.

XIA, Z.; ELLYIN, F.; MEIJER, G. Mechanical behavior of Al₂O₃-particle-reinforced 6061 aluminum alloy under uniaxial and multiaxial cyclic loading. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 237–248, jan. 1997.

XU, X. et al. Preparation of highly toughened Ti(C,N)-based cermets via mechanical activation and subsequent in situ carbothermal reduction. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 92, p. 105310, nov. 2020.

XU, X. et al. Evolution of microstructure and interfacial characteristics of complete solid-solution Ti(C,N)-based cermets fabricated by mechanical activation and subsequent in situ carbothermal reduction. **Ceramics International**, v. 47, n. 12, p. 16786–16793, jun. 2021.

XU, X. et al. Graded Ti(C,N)-based cermets fabricated by mechanical activation and in situ carbothermal reduction: Investigation of nitrogen sintering pressure on microstructure and mechanical performance. **Ceramics International**, v. 48, n. 1, p. 913–919, jan. 2022.

YANEY, D. L.; JOSHI, A. Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 10, p. 2197–2208, 31 out. 1990.

YILMAZ, S. O.; EVIN, E.; GÜLER, O. In situ synthesis of titanium diboride composites through volume combustion. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 1123–1130, jul. 2011.

YVON, K.; PARTHÉ, E. On the crystal chemistry of the close-packed transition-metal carbides. I. The crystal structure of the ζ -V, Nb and Ta carbides. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 149–153, 15 fev. 1970.

YVON, P.; CARRÉ, F. Structural materials challenges for advanced reactor systems. **Journal of Nuclear Materials**, v. 385, n. 2, p. 217–222, mar. 2009.

ZENG, X. G. Reaction synthesis of ultrafine titanium diborides and nitrides reinforced steel matrix composites in situ by spark plasma sintering. **Powder Metallurgy**, v. 58, n. 3, 2015a.

ZENG, X. G. Reaction synthesis of ultrafine titanium diborides and nitrides reinforced steel matrix composites *in situ* by spark plasma sintering. **Powder Metallurgy**, v. 58, n. 3, p. 193–196, 20 jul. 2015b.

ZHAI, D. et al. Effects of rare-earth oxides on the microstructure and properties of Fe-based friction materials synthesized by *in situ* carbothermic reaction from vanadium-bearing titanomagnetite concentrates. **RSC Advances**, v. 9, n. 36, p. 20687–20697, 2019.

ZHANG, C. et al. Enhanced tensile properties of Al matrix composites reinforced with β -Si₃N₄ whiskers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 102, p. 145–153, nov. 2017a.

ZHANG, F. et al. In-situ synthesis of nanodiamonds reinforced iron-nickel matrix nanocomposites and their properties. **Diamond and Related Materials**, v. 83, p. 60–66, mar. 2018.

ZHANG, G. et al. Growth of ceramic grains during liquid-phase sintering in Ti(C,N)-based cermets prepared by in situ carbothermal reduction of TiO₂. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 85, p. 105060, dez. 2019.

ZHANG, K. et al. Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Fe/FeAl₂O₄ Composite. **Crystals**, v. 11, n. 4, p. 422, 14 abr. 2021a.

ZHANG, Q. et al. Influence of processed parameters on the magnetic properties of Fe/Fe₃O₄ composite cores. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 1, p. 1233–1241, 23 jan. 2021b.

ZHANG, X. et al. Structure and mechanical properties of in-situ titanium matrix composites with homogeneous Ti₅Si₃ equiaxial particle-reinforcements. **Materials Science and Engineering: A**, v. 698, p. 73–79, jun. 2017b.

ZHANG, Y.; FENG, K.; SHUI, Y. Effect of MoS₂ on Iron-Based Friction Material Prepared Directly from Vanadium-Bearing Titanomagnetite Concentrates. **Metals and Materials International**, v. 26, n. 7, p. 1070–1078, 26 jul. 2020.

ZHANG, Z. et al. Tribology characteristics of ex-situ and in-situ tungsten carbide particles reinforced iron matrix composites produced by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704, p. 260–268, maio 2017c.

ZHANG, Z. et al. The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 69, p. 196–208, dez. 2017d.

ZHAO, C. et al. Investigation on the relationship between NbC and wear-resistance of Fe matrix composite coatings with different C contents. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 468–474, 1 maio 2018.

ZHAO, C. et al. Heterogeneous nuclei effect of MgAl₂O₄ on NbC in Fe matrix MMC coating. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 713–719, mar. 2019a.

ZHAO, C. et al. Micro-properties of (Nb,M)C carbide (M= V, Mo, W and Cr) and precipitation behavior of (Nb,V)C in carbide reinforced coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 852–860, 5 jun. 2019b.

ZHAO, N. et al. Wear mechanism and nanoscratch properties of an NbC enhancement layer with a high volume fraction of submicron structures on an iron-based surface. **Materials Research Express**, v. 6, n. 5, 2019c.

ZHAO, N. et al. Wear mechanism and nanoscratch properties of an NbC enhancement layer with a high volume fraction of submicron structures on an iron-based surface. **Materials Research Express**, v. 6, n. 5, p. 055030, 15 fev. 2019d.

ZHONG, L. et al. Study on NbC particulate-reinforced iron matrix composite produced in situ. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2814–2819, abr. 2011.

ZHONG, L. et al. Microstructure and abrasive wear characteristics of in situ vanadium carbide particulate-reinforced iron matrix composites. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 54, p. 564–569, fev. 2014.

ZHONG, L. et al. In situ fabricated metal-carbide with core–shell structure for high impact-toughness iron-matrix composite. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 14, p. 1727–1734, 2019a.

ZHONG, L. et al. *In situ* fabricated metal-carbide with core–shell structure for high impact-toughness iron-matrix composite. **Materials Science and Technology**, v. 35, n. 14, p. 1727–1734, 22 set. 2019b.

ZHONG, L. et al. Effects of soaking time on the microstructure and mechanical properties of Nb-NbC/Fe core–shell rod-reinforced cast-iron-matrix composite fabricated through two-step in situ solid-phase diffusion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 12308–12317, nov. 2020a.

ZHONG, L. et al. Effects of soaking time on the microstructure and mechanical properties of Nb-NbC/Fe core-shell rod-reinforced cast-iron-matrix composite fabricated through two-step in situ solid-phase diffusion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 12308–12317, 1 nov. 2020b.

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. 2012a.

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, 27 ago. 2012b.

ZOU, Y. et al. Discovery of Superconductivity in Hard Hexagonal ϵ -NbN. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 22330, 29 fev. 2016.

ZUHAILAWATI, H. **Fabrication of in situ Fe-NbC Composite by Mechanical Alloying.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/293504005>>.

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, abr. 2009.

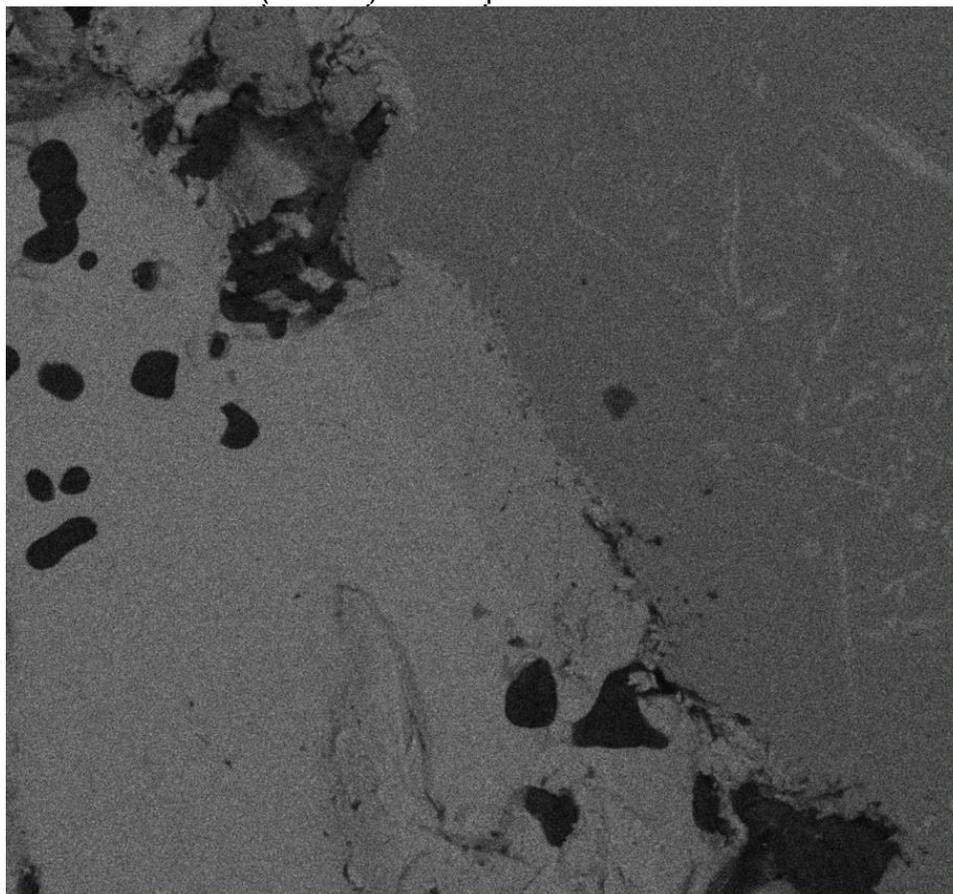
APÊNDICE A – Estudo da cinética de reação entre Fe e ferronióbio (CBMM) para determinação do limite máximo de tamanho de partícula para conversão total da mistura em Fe₂Nb

Para garantir que a reação em estado sólido entre o ferronióbio (CBMM) e o ferro carbonila (Sintez) se complete na etapa de preparação em estado sólido de Fe₂Nb, é necessário determinar o tamanho limite de partícula de ferronióbio para que a reação entre os pós ocorra completamente na condição e 1300 °C por 1h. A estratégia adotada foi de averiguar a magnitude da frente de interdifusão entre os dois materiais (ferro carbonila e ferronióbio CBMM), isto é, a espessura da camada de Fe₂Nb formado.

Para tanto, partículas grosseiras de ferronióbio da CBMM foram misturadas a partículas grandes de ferro (ABC 100.30 Högånas) nas proporções determinadas para completa conversão em da mistura em Fe₂Nb. Os pós foram compactados e sinterizados no reator de plasma 1300 °C por 1h. O reator de plasma foi escolhido pois possui um volume maior e, portanto, comporta produção de maiores quantidades de Fe₂Nb por batelada. Ademais, tendo em vista que as fases contendo nióbio, como FeNb, Fe₂Nb e NbO₂ são bastante suscetíveis à oxidação, é interessante usar um forno que possibilita maior pureza de atmosfera. Pelos motivos supracitados não foi usado o forno tubular Fortelab, modelo FT-1700/H/GAS muito embora este comporte temperaturas de até 1500 °C, pois seu volume é menor e só é possível usar atmosfera de Ar, sem nenhuma proteção atmosférica adicional sem controle muito rígido da saída do fluxo de gás.

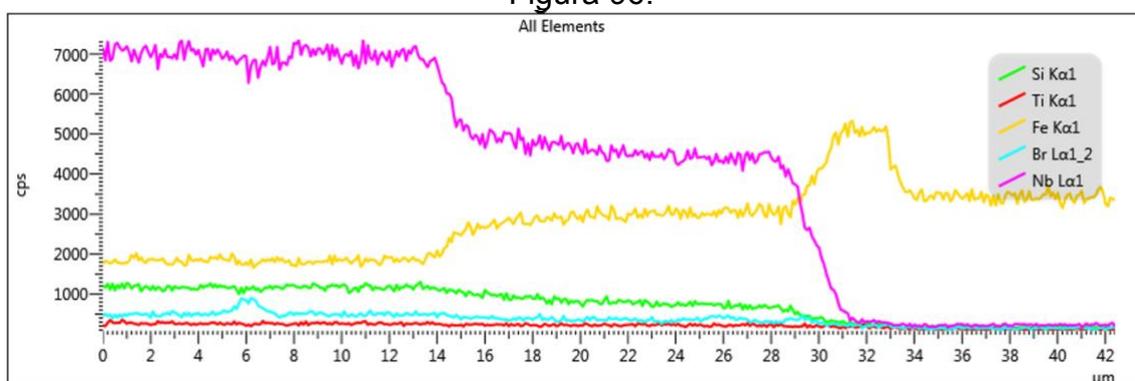
Foi então feita a preparação metalográfica das amostras sinterizadas, as quais foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura. Pela imagem da Figura 96 é possível observar uma região de contato entre uma partícula de ferro e uma partícula de ferronióbio (CBMM), que correspondem, respectivamente, a região mais escura e região mais clara da imagem. No contato entre as duas, existe a formação de uma região de interdifusão. Devido ao baixo contraste da região intermediária com o restante da partícula de ferronióbio (CBMM) —mesmo em modo BSE— optou-se por medir a distância de interdifusão a partir do perfil de composição medido por EDS, o qual se encontra na Figura 97.

Figura 96 – Imagem de MEV-BSE da região de interdifusão entre uma partícula de ferronióbio (CBMM) e uma partícula de ferro carbonila.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 97 – Perfil de composição medido por EDS na região de interdifusão da Figura 96.



Fonte: elaborado pela autora

Pelo perfil de difusão, é possível constatar claramente a formação de uma região intermediária de composição Fe:Nb 2:1 de espessura de cerca de 16μm, entre as regiões de ferro puro e ferronióbio com 69,2 wt.% Nb. Mais perfis de difusão no contato entre partículas foram medidas em outras regiões da amostra e apresentam

espessuras semelhantes. Assim, é uma boa aproximação dizer que partículas de diâmetro inferior a $32\mu\text{m}$ devem homogeneizar completamente usando esse protocolo de aquecimento no reator a plasma. Não obstante, deve-se levar em conta que as medidas feitas de tamanho de partícula por difração de luz dizem respeito ao diâmetro hidráulico das partículas, isto é, supondo que estas são esféricas. Sabe-se que partículas moídas apresentam formato irregular e podem ter dimensões superiores a $32\mu\text{m}$ mesmo este sendo seu diâmetro hidráulico. Mesmo assim, a distribuição de tamanho obtida no moinho atritor é suficientemente menor que esse tamanho, para assegurar a transformação com coeficiente de segurança de 3x.

APÊNDICE B – Mistura e impregnação com cobre

No intuito de redução da porosidade das amostras, foi feita uma tentativa de infiltração de cobre nos compósitos. A premissa para essa abordagem se baseia no fato de que o cobre funde a 1085 °C, isto é, forma fase líquida nas temperaturas de sinterização adotadas para densificação dos pós compósitos. Foram levantadas duas possibilidades:

- a. Mistura de 2 wt.% de cobre no compactado a verde
- b. Impregnação 35 wt.% com cobre.

Na abordagem "a", o cobre poderia atuar como fase líquida permanente durante a sinterização e facilitar o rearranjo das partículas de pó compósito por dissolução-precipitação. É interessante comentar que o cobre líquido dissolve parcialmente o ferro, mas não dissolve o carbono nem o nitrogênio, de modo que seria razoável supor que o mesmo não promoveria coalescimento dos reforços, e sim dissolução parcial da matriz ferrosa. Foi usado pó de cobre (Reomix, $d_{50} = 50\mu\text{m}$).

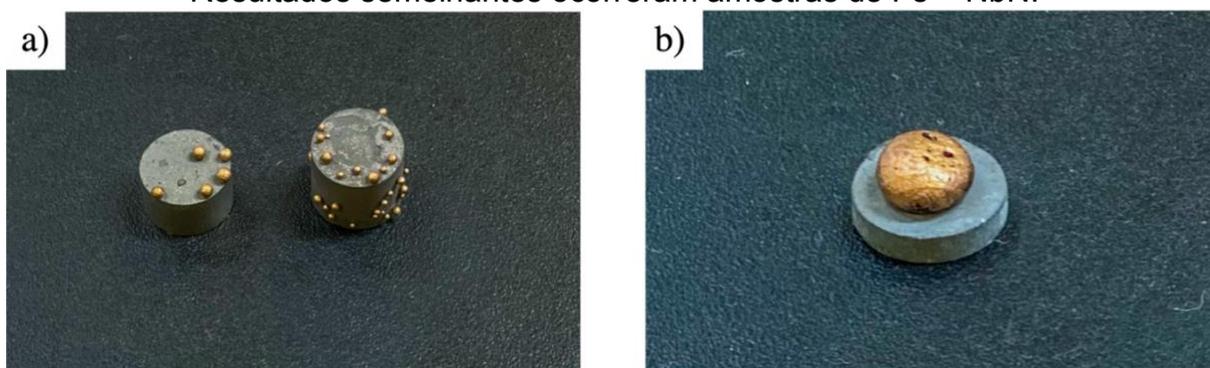
Na abordagem "b" o cobre seria posicionado sobre uma amostra previamente sinterizada de compósito, a qual teria seus poros impregnados pelo cobre líquido. Acima de 8%, amostras com poros aleatórios e isotrópico costumam ter porosidade comunicante, de modo que o cobre poderia infiltrar a mesma completamente. Foi calculado o percentual mássico de cobre necessário para preencher totalmente o volume de poros das amostras. Foram usados cilindros de pó de cobre (Reomix, $d_{50} = 50\mu\text{m}$) compactados usando 700 MPa na prensa uniaxial. Estes cilindros foram posicionados sobre as amostras para induzir a impregnação tanto por força capilar quanto gravitacional.

Tanto as amostras de mistura quanto as de infiltração foram colocadas no forno tubular a 1150 °C por 1h usando taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de mistura padrão, com fluxo de 0,4 L/min.

As amostras impregnadas com cobre não tiveram o comportamento esperado, pois foi descoberto experimentalmente que a molhabilidade do cobre no material produzido é tão baixa que faz com que seja expelido do material e forme gotas na parte externa da amostra. Isso foi constatado tanto no caso das amostras misturadas

com pó de cobre (abordagem "a"), quanto na amostra sobre a qual foi depositado um cilindro compactado de cobre (abordagem "b"), conforme ilustrado pelas fotos de algumas amostras feitas por mistura e impregnação, na Figura 98 a) e b), respectivamente.

Figura 98 – Tentativas feitas com pó de Fe + NbC: a) mistura com pó cobre seguida de sinterização e b) impregnação de amostra previamente sinterizada.
Resultados semelhantes ocorreram amostras de Fe + NbN.



Fonte: elaborado pela autora.

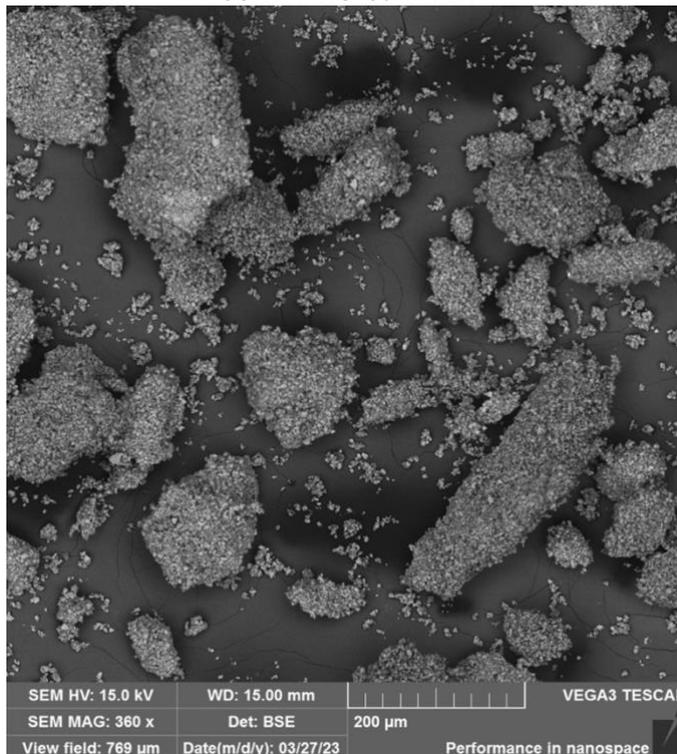
Segundo Li (1992), a molhabilidade das cerâmicas por metais (pressupondo que não ocorra reação na interface) depende da transferência de elétrons entre eles. Para tanto, deve haver transferência de elétrons do metal para a banda de valência da cerâmica, de modo que o ângulo de molhamento do par é determinado simultaneamente pela densidade eletrônica do metal e pela energia *bandgap* do óxido. Em geral, quanto mais estável a cerâmica, maior a energia de *bandgap* da mesma. Por esse motivo, existe um alto ângulo de molhamento entre o cobre e NbN e NbC.

APÊNDICE C – Otimização do processo de granulação

Em uma das etapas do trabalho de conclusão de curso de um dos orientandos da autora, foi desenvolvido e otimizado o processo de granulação dos pós compósitos. O trabalho ainda não foi defendido e por hora não pode ser referenciado, mas o contexto e as conclusões do desenvolvimento de um processo de granulação automatizada estão sumarizados a seguir.

O processo de granulação automatizado é vantajoso do ponto de vista de que possibilita produção de bateladas maiores de pó e elimina a variável "operador" do sistema experimental, que pode ser uma fonte de variabilidade para as amostras. Além disso, o hexano, que é o solvente usado na granulação de parafina, é bastante tóxico, então faz sentido tanto do ponto de vista ambiental como no de segurança do laboratório, desenvolver um método que utilize polímeros solúveis em álcool, como o PVB.

Figura 99 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos grânulos obtidos com 1 wt. % PVB.



Fonte: elaborado pela autora.

Sabe-se que o teor de polímero necessário para granulação varia sobretudo com a área superfície específica do pó e, portanto, pós de granulometria mais fina

requerem mais ligante. No trabalho em questão, foram testados percentuais de PVB a partir de 0,5 wt.%, com incremento de 0,5 wt.% até 2 wt.%. O restante dos dados referentes a configuração dos equipamentos usados no processo já foi anteriormente descrito no capítulo de materiais e métodos.

Após os testes, concluiu-se que o teor de 1 wt.% de PVB foi o teor mínimo necessário para dar origem a uma elevada quantidade de grânulos cujos tamanhos estavam dentro do intervalo adequado para granulação (50-500 μ m). Os grânulos obtidos estão retratados na imagem de MEV na Figura 99.

APÊNDICE D – Sinterização dos pós de Fe + NbN no reator a plasma

Algumas amostras de pó composto Fe + NbN foram sinterizadas no reator a plasma, usando atmosfera de um torr de gás nitrogênio. O restante dos parâmetros foi idêntico ao ciclo de preparação do Fe₂Nb. Foi, no entanto, observado que as amostras tiveram redução de massa significativa, conforme listado na Tabela 29.

Tabela 29 – Perda de massa e porosidade das amostras de pó composto de Fe + NbN sinterizadas no reator a plasma.

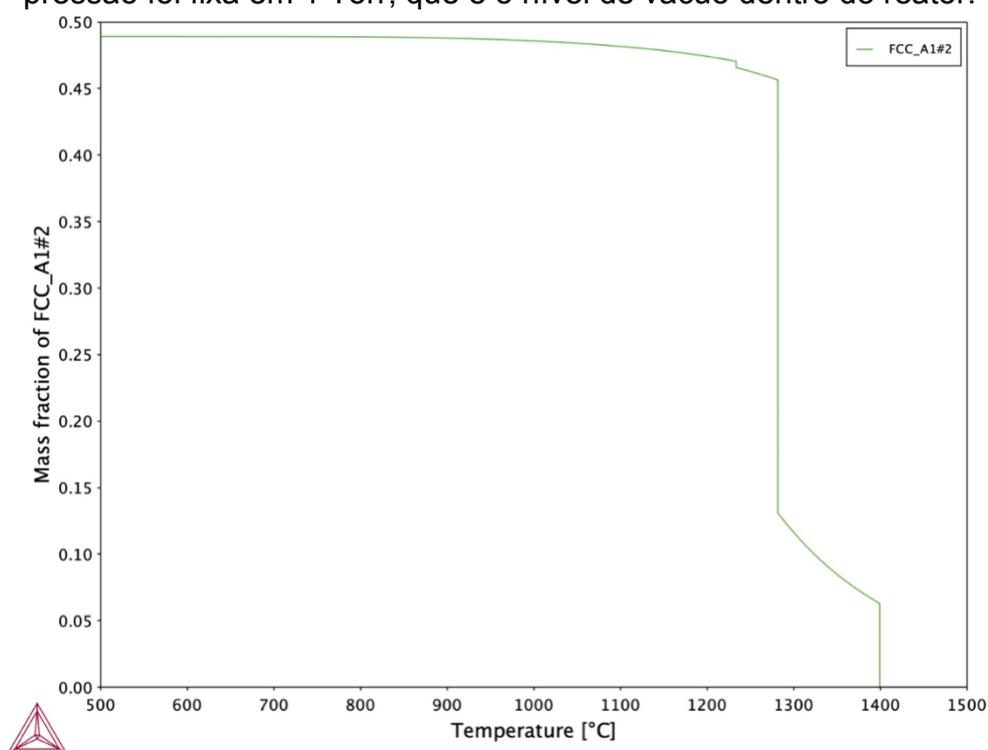
Porosidade a Verde (%)	Porosidade Sinterizada (%)	Perda de massa (%)
50,25	27,70	-3,96
42,13	20,81	-3,14
37,90	14,63	-2,08
38,84	16,40	-2,16
38,05	15,72	-2,28
34,37	14,38	-1,76
38,33	15,23	-2,20
38,04	14,96	-2,22
37,75	13,91	-2,31
38,38	17,62	-0,76
39,71	17,60	-0,81
38,95	18,21	-0,67

Fonte: elaborado pela autora.

A hipótese foi de que a atmosfera do reator, independentemente dos parâmetros de plasma, atuou como um forno a vácuo, já que as amostras se encontram em potencial flutuante e as espécies reativas do plasma não são direcionadas para a mesma. A estabilidade dos nitretos é muito sensível à pressão atmosférica e vácuo favorece a decomposição prematura do nitreto em N₂ + metal. Para quantificar esse efeito, foi feita uma simulação do percentual de NbN presente em função da temperatura para uma pressão de 1 Torr de nitrogênio. De acordo com

a simulação, o NbN perde muita estabilidade perto de 1300 °C, e a fração de nitretos diminui para menos de 15 wt.%. Assim, a simulação ajuda a validar a hipótese de que a sinterização no reator a plasma em potencial flutuante dos pós compósitos reforçados por nitreto de nióbio causa decomposição dos mesmos e que esta é a causa para a perda de massa medida nas amostras sinterizadas em relação às amostras verdes.

Figura 100 – Teor de NbN em função da temperatura em um sistema contendo Fe + Nb + N nas proporções dos pós compósitos desenvolvidos nesse trabalho. A pressão foi fixa em 1 Torr, que é o nível de vácuo dentro do reator.

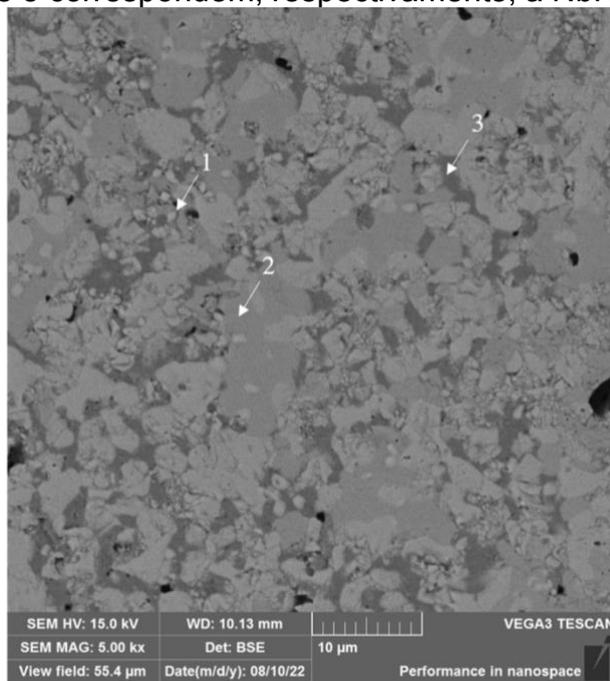


Fonte: elaborado pela autora.

Na Tabela 29 pode-se inclusive observar que as amostras mais porosas apresentam perda de massa mais expressiva, provavelmente devido a maior área exposta à atmosfera, que por sua vez faz com que a reação de decomposição ocorra mais rápido.

A hipótese da desnitretação também se confirma pela imagem de MEV da Figura 101, na qual estão evidenciadas regiões que perderam nitrogênio e voltaram a ser compostas por Fe₂Nb. Essas regiões estão localizadas ao redor dos poros, e perdem nitrogênio primeiro pois estão em contato com a atmosfera.

Figura 101 – Imagem de MEV de uma das amostras de Fe + NbN que foi sinterizada no reator a plasma. Por meio de medidas de EDS, foi possível confirmar que as regiões 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, a NbN, Fe₂Nb e Fe.



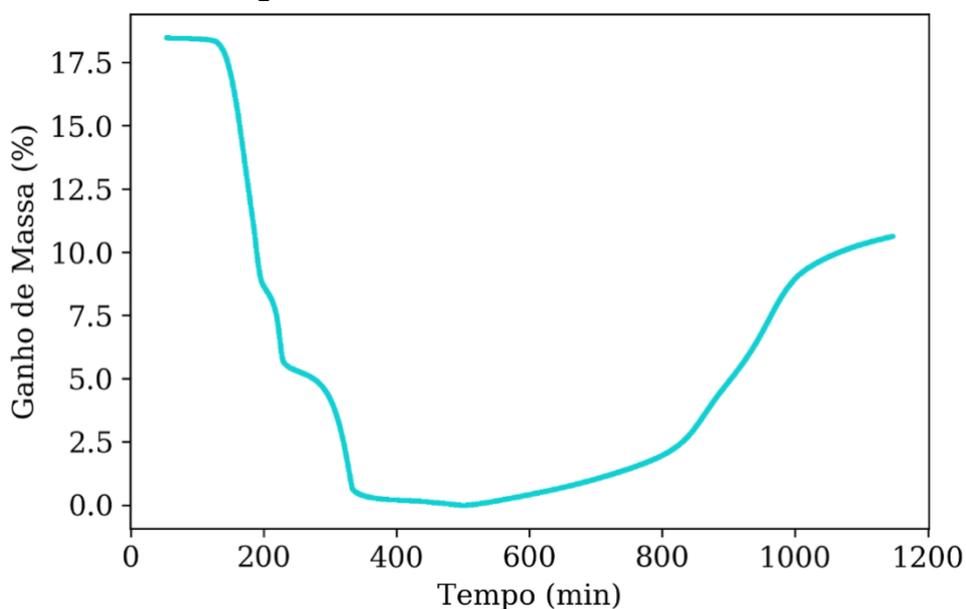
Fonte: elaborado pela autora.

APÊNDICE E – Nitretação com ureia

Além dos ensaios usando apenas atmosfera de nitrogênio, foi primeiramente feito um ensaio de termogravimetria com ureia misturada ao pó de Fe_2Nb , na tentativa aumentar o potencial nitretante e reduzir o tempo e temperatura da reação *in situ*. O teor de ureia foi calculado considerando que a mesma contém 46,7 wt.% de nitrogênio. Foram, portanto, adicionados ~18 wt.% de ureia. Na curva de termogravimetria da Figura 102, é possível verificar que a massa total de ureia foi perdida antes de 400 °C. Conforme discutido na seção 2.4.1, a ureia perdeu seu potencial nitretante devido a decomposição muito antes que a formação do nitreto pudesse ultrapassar a barreira de ativação e/ou se tornasse cineticamente viável.

Nesse ensaio, é possível observar ganho de massa do material a partir de 600 °C. O ensaio de nitretação desse pó foi feito antes dos testes de nitretação com N_2 . Na verdade, esse ensaio possibilitou verificar que seria possível nitretar a amostra usando apenas gás nitrogênio. Este ensaio de termogravimetria havia sido feito em um equipamento mais simples e de menor estanqueidade, de modo que deve haver contaminação de oxigênio na atmosfera de N_2 que justifica a obtenção de um ganho de massa cerca de 2% maior que o obtido nos outros ensaios de termogravimetria.

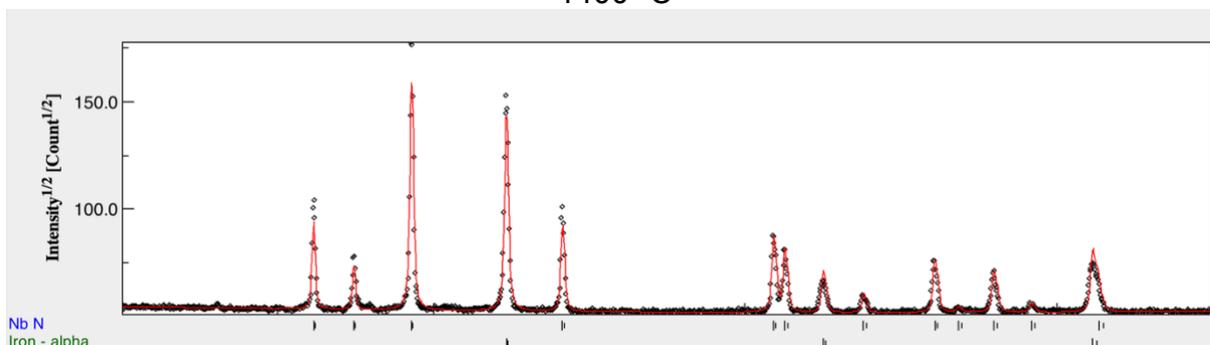
Figura 102 – Curva de termogravimetria da amostra de Fe_2Nb misturado com ureia.



Fonte: elaborado pela autora

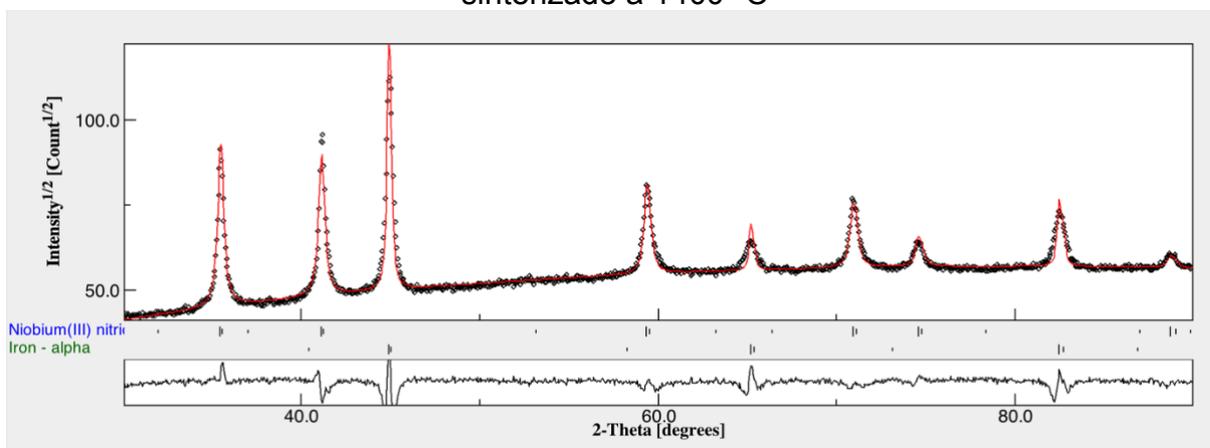
APÊNDICE F – Difratoograma de Raios-X dos pós sinterizados

Figura 103 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 1000 °C sinterizado a 1400 °C



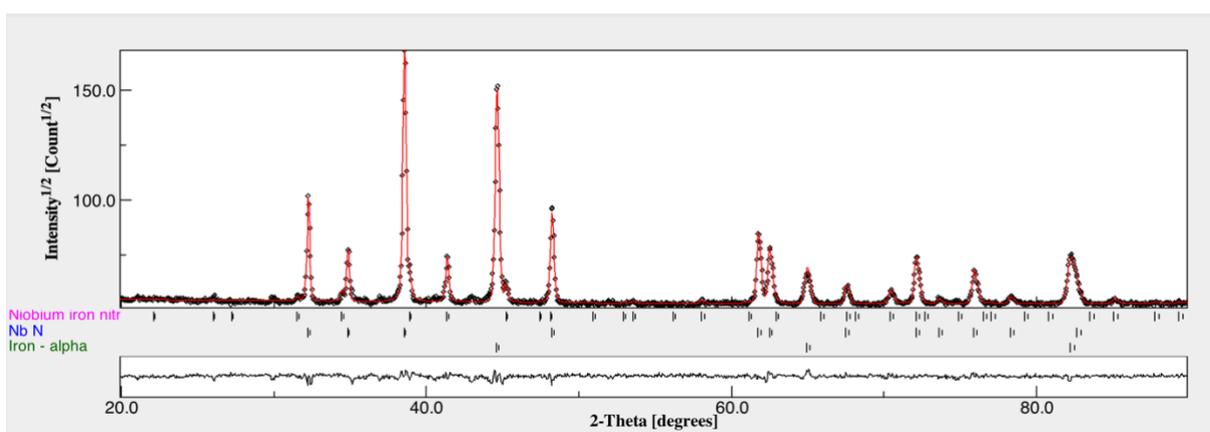
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 104 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 1000 °C + 1 wt.% C sinterizado a 1400 °C



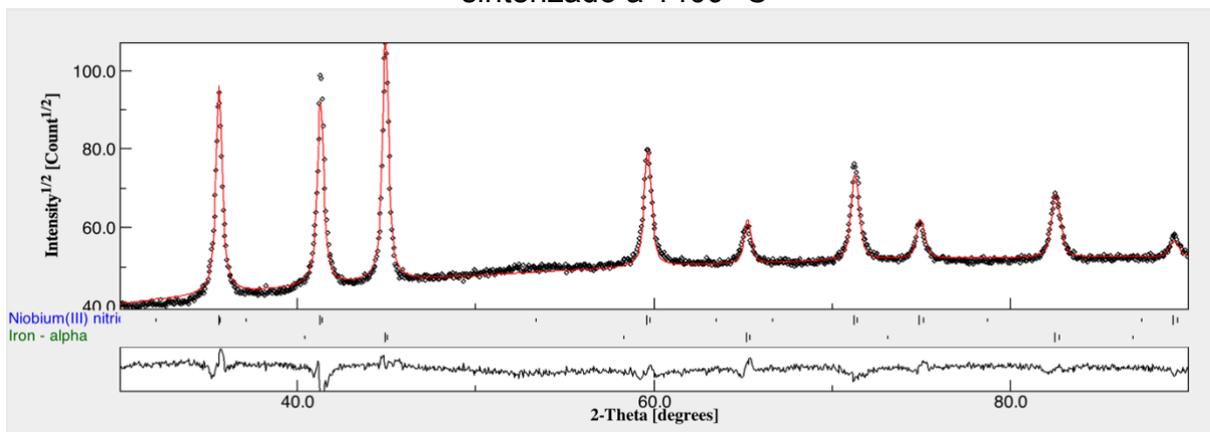
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 105 – Difratoograma do compactado do pó de Fe + NbN 850 °C sinterizado a 1400 °C



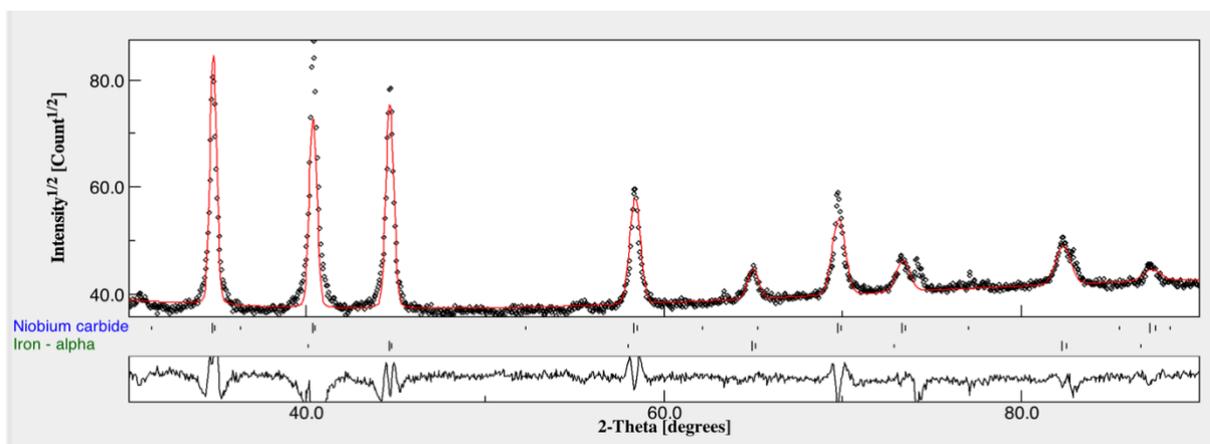
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 106 – Difratoograma do compactado de pó de Fe + NbN 850 °C + 1 wt.% C sinterizado a 1400 °C



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 107 – Difratoograma do compactado de pó de Fe + NbC 1150 °C sinterizado a 1400 °C



Fonte: elaborado pela autora.

ANEXO A – Anterioridade

Schramm Deschamps et al. (2022) fez uma revisão sistemática da literatura do tema "MMCs de matriz ferrosa fabricados via metalurgia do pó". Os parâmetros bibliométricos se encontram listados abaixo:

Base de dados: Scopus

Última data de atualização da busca: 13/05/2022

Campos de busca: Título, resumo ou palavras-chave;

OBS: Resumos expandidos, anais de congressos e artigos disponíveis exclusivamente em línguas que não inglês e português foram removidos;

Query: TITLE-ABS-KEY ((iron OR steel OR Fe) W/3 (matrix OR (dispers* AND strength*) OR composite OR nanocomposite OR cermet) AND (sinter* OR "powder metallurgy" OR pm OR mim OR "injection mould" OR sps OR hp OR hip) AND ("in situ" OR "in-situ" OR insitu OR "reactive sintering" OR "diffusion alloying")) AND (EXCLUDE (DOCTYPE , "cp") OR EXCLUDE (DOCTYPE , "cr"))

O resultado da filtragem da base de dados se encontra disposto na Tabela 30.

Tabela 30 – Compósitos de matriz ferrosa obtidos *in situ* via metalurgia do pó.

Matriz	Reforço	Método de Processamento	Matérias Primas	Ref.
Fe	(Ti,V)C	Sinterização Convencional	Ti; Fe; FeV; C	(FU; XU, 2010)
Fe	(Ti,V)C	Sinterização Convencional	Fe; FeV; FeCr; FeMo; Ti; C	(JING; YISAN; YICHAO, 2008)
Fe	(Ti,V)C	Sinterização Convencional	Fe; FeV; FeCr; FeMo; Ti; C	(WANG et al., 2007)
Fe	(Ti,V)C	Sinterização Convencional	Ti; Fe; Fe-V; Fe-Cr; Fe-Mo; C	(JING; YISAN; YICHAO, 2007)
Fe(Al)	Al ₂ O ₃ ; Fe ₃ Al	Hot Pressing (HP)	Fe-Al	(CHEN et al., 2013)
Fe	Al ₂ O ₃ ; FeAl ₂ O ₄	Sinterização Convencional	Fe-Al ₂ O ₃	(GUPTA et al., 2013)
316L Steel	Cr ₇ C ₃ ; Cr ₃ C ₂ ; Fe ₂ Si	Spark Plasma Sintering (SPS)	316L; PCS	(GUAN et al., 2017)

Matriz	Reforço	Método de Processamento	Matérias Primas	Ref.
316L Steel	Cr ₇ C ₃ ; FeSi	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	316L; PCS	(GUAN et al., 2018)
HCWI	Cr ₇ C ₃ ; TiC	Sinterização Convencional; <i>Hot Pressing (HP)</i>	HCWI; TiC; Ti ₃ AlC ₂	(JIANG et al., 2020)
Fe	Fe ₃ O ₄	Sinterização Convencional	Fe; O ₂	(ZHANG et al., 2021b)
Fe	Fe ₃ O ₄	Sinterização Convencional	Fe; H ₂ O	(LI et al., 2018)
Fe	Fe ₃ O ₄	Sinterização Convencional	Fe; Fe ₂ O ₃	(MARINCA et al., 2014)
Fe	FeAl ₂ O ₄	<i>Hot Pressing (HP)</i>	Fe; Fe ₂ O ₃ ; Al ₂ O ₃	(ZHANG et al., 2021a)
Fe	FeAl ₂ O ₄	Sinterização Convencional	Fe; Al ₂ O ₃	(GUPTA et al., 2016)
Fe	FeAl ₂ O ₄ ; Al ₂ O ₃	Sinterização Convencional	Fe; Al ₂ O ₃	(GUPTA et al., 2013)
Fe	FeB; Fe ₂ B	<i>Hot Pressing (HP);</i> Sinterização Convencional	Fe; B ₄ C	(NAIR; HAMAMCI, 2020)
Fe(Mo)	FeS; TiC; VC	Sinterização Convencional	Fe ₂ O ₃ ; FeO; TiO ₂ ; V ₂ O ₅ ; Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ; MgO; Fe; Graphite; MoS ₂	(ZHANG; FENG; SHUI, 2020)
Fe(Cr,C)	M ₇ C ₃ ; TiC	Sinterização Convencional; <i>Hot Pressing (HP)</i>	HCWI; Ti ₃ AlC ₂	(JIANG et al., 2018b)
Fe-Si	MnO-SiO ₂	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Fe-Si; MnO ₂	(LUO et al., 2021)
Fe	Mo(Ti) ₂ FeB	Sinterização Convencional	Mo; FeB; Fe; Ti	(SHEN et al., 2020)
Fe-Ni	Nanodiamantes	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Fe ₃₀ Ni; MWCNTs	(ZHANG et al., 2018)
Fe	NbC	Sinterização Convencional	Fe; Nb; Graphite	(RASIB; ZUHAILAWATI, 2013)
Fe	TiB ₂	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	FeTi; FeB	(LI et al., 2009a)

Matriz	Reforço	Método de Processamento	Matérias Primas	Ref.
Fe-Cr-Mn-Al	TiB ₂	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Cr; Fe; Mn; Al; Ti; B	(LIU et al., 2021)
Fe	TiB ₂	<i>Spark Plasma Sintering (SPS); Sinterização Convencional</i>	FeB; TiH ₂	(CHO; KIM; CHUNG, 2019)
Steel	TiB ₂ ; TiC	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Fe ₂ Ti; B ₄ C	(LI et al., 2011)
Steel	TiB ₂ ; TiC	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	FeTi; B ₄ C	(LI et al., 2010)
Steel	TiB ₂ ; TiC	Sinterização Convencional	465 stainless steel; FeB; Ti; C	(AKHTAR, 2008)
Fe/Steel	TiB ₂ ; TiC	Sinterização Convencional	465 stainless steel; FeB; Ti; C	(AKHTAR, 2007)
Fe	TiB ₂ ; TiC	Sinterização Convencional	Ti; C; FeB	(AKHTAR; HASAN, 2008)
Steel	TiC	Sinterização Convencional; <i>Hot Isostatic Press (HIP)</i>	Fe; TiH ₂ ; C	(LEE et al., 2018a)
Fe	TiC	Sinterização Convencional	Fe ₂ O ₃ ; TiO ₂ ; Graphite	(MORADI GHIASABADI; RAYGAN, 2012)
Fe	TiC	Sinterização Convencional	Fe; Ti; C	(WANG JING; WANG YISAN, 2007)
Fe	TiC	Sinterização Convencional	Fe ₃ O ₄ ; FeTiO ₃ ; Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ; MgO; CaO; Fe; La ₂ O ₃ ; CeO ₂ ; Graphite	(ZHAI et al., 2019)
Fe(Ni, Mo, C)	TiC	Sinterização Convencional	Fe; Ti; Mo; Ni; Cu; Graphite	(LIU et al., 2016)
Fe	TiC	Sinterização Convencional	FeTi70; Sucrose	(WANG et al., 2015)
Fe	TiC	<i>Hot Isostatic Pressing (HIP); Hot Pressing (HP)</i>	Graphite; Steel; FeTi; WCl	(BERNS; WEWERS, 2001)
Fe	TiC	Sinterização Convencional	FeTiO ₃ ; Graphite	(MOJISOLA et al., 2019)

Matriz	Reforço	Método de Processamento	Matérias Primas	Ref.
Steel	TiC; TiB ₂	Sinterização Convencional	465 stainless steel; FeB; Ti; C	(FARID et al., 2007b)
Fe	TiN	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i> ; Sinterização Convencional	Fe(Cr,Ni,Ti); N ₂	(TANG et al., 2009)
Steel	TiN; TiB ₂	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	FeTi; BN	(ZENG, 2015a)
Steel	TiN; VN	<i>Hot Isostatic Pressing (HIP)</i>	X4CrMoV15–1; FeTi; X4CrMo15–1; FeV; Graphite; N ₂	(WEBER; BERNS, 2007)
Fe(CrV)	V ₃ B ₄ ; V ₈ C ₇	Sinterização Convencional	FeV; C; Fe45	10.1002/mawe.202000216
Fe(Cr,Mo)	VC	Sinterização Convencional	Fe; FeV; FeCr; FeMo; C	(WANG; FU, 2014)
Fe	WC; Fe ₃ W ₃ C; W ₂ C	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Fe; Cu; W; C	(ZHANG et al., 2017d)
Fe	WC; W ₂ C; Fe ₃ W ₃ C	<i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	Fe; C; W; Cu; WC	(ZHANG et al., 2017c)
Fe	ZrO ₂ ; Zr ₆ Fe ₃ O	Sinterização Convencional	Fe; ZrO ₂	(JHA et al., 2014; ZHANG et al., 2017c)

Fonte: (SCHRAMM DESCHAMPS et al., 2022).

Também foi analisada a totalidade dos artigos sobre compósitos de matriz ferrosa reforçados por NbC e/ou NbN, por qualquer rota —reação de pó solto, metalurgia do pó, fundição, *cladding*, etc— desde que sejam feitos *in situ*. Foi utilizada a seguinte *query* no Scopus:

Base de dados: Scopus

Última data de atualização da busca: 13/05/2022

Campos de busca: Título, resumo ou palavras-chave;

OBS: Resumos expandidos, anais de congressos e artigos disponíveis exclusivamente em línguas que não inglês e português foram removidos;

Query: TITLE-ABS-KEY (("niobium carbide" OR "niobium nitride" OR nbc OR nbn) AND (iron OR fe OR ferrous OR steel OR feal) AND (mmc OR mmnc OR reforc* OR "matrix composite" OR "matrix nanocomposite" OR "matrix nanocomposite" OR cermet) AND (precipita* OR reacti* OR "in situ" OR insitu OR "in-situ")) AND (EXCLUDE (DOCTYPE , "cp") OR EXCLUDE (DOCTYPE , "cr")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))

Os resultados da filtragem se encontram nas Tabelas 31 ,32 e 33

Tabela 31 – Compósitos Fe + NbC e/ou NbN produzidos *in situ* por qualquer técnica usando qualquer matéria prima.

Teor de NbC	Rota	Título	Ref
-	Difusão em estado sólido	<i>Effects of soaking time on the microstructure and mechanical properties of Nb-NbC/Fe core-shell rod-reinforced cast-iron-matrix composite fabricated through two-step in situ solid-phase diffusion</i>	(ZHONG et al., 2020b)
-	Difusão em estado sólido	<i>In situ fabricated metal-carbide with core-shell structure for high impact-toughness iron-matrix composite</i>	(ZHONG et al., 2019a)
~4,5 wt. %	<i>Welding deposition</i>	<i>Investigation on the relationship between NbC and wear-resistance of Fe matrix composite coatings with different C contents</i>	(ZHAO et al., 2018)
-	Difusão em estado sólido	<i>Mechanical Properties and Tribological Behavior of In Situ NbC/Fe Surface Composites</i>	(CAI; ZHONG; XU, 2017)
-	-	<i>Kinetics of niobium carbide reinforced composite coating produced in situ</i>	(CAI et al., 2015a)
-	-	<i>A novel iron matrix composite fabricated by two-step in situ reaction: Microstructure, formation mechanism and mechanical properties</i>	(BAI et al., 2021c)
Teor de NbC	Rota	Título	Ref

-	-	<i>Precipitation of niobium nitrides in a high nitrogen HSLA steel</i>	(CAMPILLO et al., 1989)
-	Difusão em estado sólido	<i>Wear mechanism and nanoscratch properties of an NbC enhancement layer with a high volume fraction of submicron structures on an iron-based surface</i>	(ZHAO et al., 2019c)
até 28 wt.%	-	<i>In situ NbC particulate-reinforced iron matrix composite: Microstructure and abrasive wear characteristics</i>	(ZHONG; XU; YE, 2012a)
-	-	<i>Study on NbC particulate-reinforced iron matrix composite produced in situ</i>	(ZHONG et al., 2011)
~3 wt.%	-	<i>Fabrication and wear properties of Fe3Al-based composites</i>	(ITOI et al., 2010)
tentou ~20% NbC + TaC	-	<i>In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump</i>	(MUDZANAPABWE; CHINYAMAKOBVU; SIMBI, 2004a)
até 10%	-	<i>Microstructures and mechanical properties of in-situ FeCrNiCu high entropy alloy matrix composites reinforced with NbC particles</i>	(WU et al., 2020b)
20 wt.%	<i>cladding</i>	<i>In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser cladding coatings</i>	(CAO et al., 2015a)
-	<i>cladding</i>	<i>In-situ NbC reinforced Fe-based coating by laser cladding: Simulation and experiment</i>	(CHEN et al., 2021b)

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 32 – Compósitos de Fe + NbC e/ou NbN produzidos *in situ* usando ferronióbio.

Teor de NbC	Método de Fabricação	Nome	Ref
27 %	fundição	<i>Fabrication and characterization of microstructure of stainless steel matrix composites containing up to 25 vol% NbC</i>	(KAN et al., 2016b)
até 30%	<i>cladding</i>	<i>Growth Characteristics and Reinforcing Behavior of In-situ NbCp in Laser Cladded Fe-based Composite Coating</i>	(LI; LEI; FU, 2015b)
Teor de NbC	Método de Fabricação	Nome	Ref

10%	<i>cladding</i>	<i>Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition</i>	(LI; LEI; FU, 2014c)
até 15%	<i>cladding</i>	<i>Growth mechanism, distribution characteristics and reinforcing behavior of (Ti, Nb)C particle in laser clad Fe-based composite coating</i>	(LI; LEI; FU, 2014a)
5%	<i>coating/arc welding</i>	<i>Heterogeneous nuclei effect of MgAl₂O₄ on NbC in Fe matrix MMC coating</i>	(ZHAO et al., 2019a)
5%	<i>coating/arc welding</i>	<i>Micro-properties of (Nb,M)C carbide (M= V, Mo, W and Cr) and precipitation behavior of (Nb,V)C in carbide reinforced coating</i>	(ZHAO et al., 2019b)

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 33 – Compósitos de Fe + NbC e/ou NbN produzidos *in situ* por metalurgia do pó ou tratamento térmico de pós.

Feito partir de FeNb?	Teor de NbC*	Name	Ref
não	5 wt. %	<i>Preparation of in situ and ex situ reinforced Fe-10Cr-1Cu-1Ni-1Mo-2C containing NbC particles by milling and hot pressing</i>	(LI et al., 2015b)
não	20 wt. %	<i>Fabrication and characterization of in-situ synthesis of niobium carbide reinforced iron composite by mechanical alloying</i>	(ZUHAILAWATI, [s.d.])
não	15 wt. %	<i>Carbothermic reduction as a potential means for the direct production of Fe-WC and Fe-TaC, NbC metal-matrix composites</i>	(TERRY; AZUBIKE; CHRYANTHOU, 1994)
Reação de pó por via úmida	50 wt. %	<i>In situ formation of Fe-NbC/C composite powders from solution-derived precursors by a gas reduction-carburization process</i>	(GILLIARD; PIERINI; ALCONCHEL, 2014a)

Fonte: elaborado pela autora.