



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TÉCNOLOGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Enzo Vanzuita Piazero

Síntese *in situ* de cermets reforçados por carbetos e boretos de nióbio através da sinterização reativa de pós de B_4C e Fe_2Nb .

Florianópolis

2023

Enzo Vanzuita Piazero

Síntese *in situ* de cermets reforçados por carbeto e boretos de nióbio através da sinterização reativa de pós de B_4C e Fe_2Nb .

Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Isadora Schramm Deschamps, Dra.

Florianópolis

2023

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

Piazero, Enzo Vanzuita

Síntese in situ de cermets reforçados por carbetos e
boretos de nióbio através da sinterização reativa de pós de
B₂C e Fe₂Nb. / Enzo Vanzuita Piazero ; orientadora, Isadora
Schramm Deschamps, 2023.

113 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Cermet. 3. Metalurgia do
pó. 4. Reação in situ. I. Deschamps, Isadora Schramm. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia de Materiais. III. Título.

Enzo Vanzuita Piazera

Síntese *in situ* de cermets reforçados por carbetos e boretos de nióbio através da sinterização reativa de pós de B_4C e Fe_2Nb .

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro de Materiais” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 28 de setembro de 2023.

Prof. Cristiano Binder, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Isadora Schramm Deschamps, Dra.
Orientadora

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Avaliador(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Daniel dos Santos Avila, MSc.
Avaliador(a)
Technische Universiteit Delft

Dedico este trabalho aos meus pais pelo amor e carinho, e aos meus colegas pelo apoio e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora e amiga Isadora Deschamps, que desempenhou um papel fundamental na execução deste trabalho. O resultado deste TCC é fruto da sua orientação, ensinamentos, discussões e esforços. Realizar este trabalho sob sua orientação sempre me manteve seguro e confiante do caminho que estava trilhando, incentivando-me constantemente a aprender mais. Sou extremamente grato por todo o desenvolvimento que alcancei ao longo desses anos de colaboração. Por fim, agradeço pela amizade que construímos; sem dúvidas, o ambiente alegre me motivou a sempre dar o meu melhor.

Agradeço ao Professor Klein pelo apoio e pelas oportunidades proporcionadas, bem como pela confiança depositada em mim.

Agradeço especialmente ao Daniel Avila e Maurício Giaretton. Ambos desempenharam o papel de professores em minha trajetória, e, sem dúvida, este trabalho é resultado do apoio que recebi. Tenho certeza de que aprendi muito e sou grato pela nossa amizade.

Agradeço aos meus dois grandes amigos Matheus Hromatka e Guilherme Manzine. Com eles, não apenas compartilhei experiências de trabalho e estudo, mas também vivi momentos memoráveis fora da universidade. Nossa amizade é verdadeiramente valiosa.

Agradeço a Fernando (Chon) e a Isadora Machado, dois novos amigos que fiz durante meu retorno ao LabMat, com os quais tive a oportunidade de trabalhar em um ambiente extremamente agradável.

Agradeço a todos os colegas do LabMat: Guilherme Fatalla, André, Arthur, Prof. Cristiano Binder, Eduardo Souza, Daniel Schaefer, Bernardo, Ita, Fred, Fernando Zanetti, Leandro, Bruno, Bárbara, Tainan e muitos outros que tive o prazer de conhecer.

Por fim, agradeço à minha família. Em especial, aos meus pais, Jean e Vanesca. O apoio e incentivo que recebi ao longo destes anos foram fundamentais para a minha jornada e a conclusão deste trabalho.

“O sucesso não é a chave para a felicidade. A felicidade é a chave para o sucesso.
Se você ama o que está fazendo, você será bem-sucedido.”
(Albert Schweitzer)

RESUMO

O nióbio, elemento de significativa relevância para a economia brasileira, dado o domínio nacional nas reservas e na produção global, oferece possibilidades oportunas para a indústria brasileira. As propriedades de dureza e estabilidade térmica e química de seus carbetos, nitretos e boretos são adequadas para a produção de metais duros. Dado o cenário atual dessa classe de materiais, em que a busca por alternativas sustentáveis aos materiais convencionais, como cobalto, níquel e carboneto de tungstênio, cresce em função de preocupações ambientais, de saúde, custo e disponibilidade, este trabalho propõe o desenvolvimento de um compósito de matriz metálica reforçado com partículas de boretos e carbetos de nióbio, a qual pode ser uma alternativa viável aos metais duros tradicionais, que ainda valoriza recursos nacionais. A metodologia empregada se baseia na sinterização reativa de misturas de pós do intermetálico Fe_2Nb com diferentes proporções de B_4C e C. Essa abordagem permite a formação dos reforços *in situ* por meio de reações químicas durante o processamento por metalurgia do pó. As misturas foram compactadas e sinterizadas nas temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C, visando promover a reação dos pós e a densificação do componente. Os compósitos foram avaliados do ponto de vista da densidade e dureza das amostras. Os resultados revelaram que o aumento da temperatura de sinterização não tem impacto significativo na microestrutura e propriedades do material. Em contrapartida, o aumento do teor de B_4C e C resultou em um aumento da densidade e dureza das amostras, devido à formação de fase líquida durante a sinterização. O compósito com 6,5 wt.% de B_4C , com distribuição de partículas mais fina, apresentou os melhores resultados, alcançando 85,8% da densidade absoluta e uma dureza de 1277 HV10. Embora investigações adicionais sejam necessárias visando atingir um nível de densificação mais elevado, esse compósito se demonstra promissor para aplicações em engenharia.

Palavras-chave: Metalurgia do pó. Cermet. Síntese *in situ*. Boreto de ferro. Boreto de nióbio.

ABSTRACT

Niobium, an element of significant relevance to the Brazilian economy due to its national dominance in reserves and global production, offers timely opportunities for the Brazilian industry. The hardness and properties of its carbides, nitrides, and borides are suitable for the production of hard metals. Given the current scenario in this class of materials, where the search for sustainable alternatives to conventional materials such as cobalt, nickel, and tungsten carbide is growing due to environmental, health, cost, and availability concerns, this work proposes the development of a metal matrix composite reinforced with niobium borides and carbides, which could be a viable alternative to traditional hard metals while still valorizing national resources. The methodology employed is based on the reactive sintering of powder mixtures of the intermetallic compound Fe_2Nb with different proportions of B_4C and C. This approach allows for the in situ formation of reinforcements via chemical reactions during powder metallurgy processing. The mixtures were compacted and sintered at temperatures of 1150°C , 1200°C , and 1250°C to promote powder reactions and composite densification. The composites were evaluated in terms of sample density and hardness. The results revealed that the increase in the sintering temperature had no significant impact on the material's microstructure and properties. In contrast, the increase in the content of B_4C and C resulted in an increase in the density and hardness of the samples due to the formation of a liquid phase during sintering. The composite with 6.5 wt.% of B_4C with a finer particle distribution exhibited the best results, achieving 85.8% of absolute density and a hardness of 1277 HV10. Although further investigations are necessary to achieve a higher level of densification, this composite exhibits potential for engineering applications.

Keywords: Powder metallurgy. Cermet. In situ synthesis. Iron boride. Niobium boride.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Países que representam a maior parcela do fornecimento global de <i>CRMs</i> . | 20 |
| Figura 2 – Fluxograma dos processos básicos da metalurgia do pó. | 23 |
| Figura 3 – Esquema do processo de fabricação por metalurgia do pó. | 24 |
| Figura 4 – Consumo de energia para diferentes processos de manufatura. | 25 |
| Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura, (a) compósito <i>ex situ</i> (AlSi ₅ Cu ₃ /TiB ₂), (b) compósito <i>in situ</i> (AlSi ₅ Cu ₃ /TiB ₂ | 26 |
| Figura 6 – Microscopia óptica dos compósitos (a) AlSi ₅ Cu ₃ /3%TiB ₂ produzido <i>in situ</i> , (b) AlSi ₅ Cu ₃ /3%TiB ₂ produzido <i>ex situ</i> | 26 |
| Figura 7 – Esquema das microestruturas formadas a partir da seleção de matérias primas com mesma composição química, porém diferentes características. Destaca-se a utilização de sólidos, gases, intermetálicos. Ademais, a presença de fase líquida não foi considerada nos exemplos. | 28 |
| Figura 8 – Imagem de MEV de um compósito Al + 5 wt.% Ti após tratamento térmico. É possível identificar a região de titânio não reagido, envolta por uma camada do intermetálico Al ₃ Ti, seguida pela matriz de alumínio (região cinza escura). As setas pretas indicam poros na matriz de Al. | 29 |
| Figura 9 – Imagens de MEV de compósitos Al-Al ₂ O ₃ . (a) Al ₂ O ₃ formado em camadas ao longo do contorno de grão, (b) Al ₂ O ₃ particulado. | 30 |
| Figura 10 – Imagens de MO de compósitos de matriz de titânio. (a) whiskers de TiB, (b) partículas não reagidas de B ₄ C. | 31 |
| Figura 11 – Esquema com diferentes características de misturas de pós (i) Bem misturado (ii) Mistura aleatória (iii) Não misturado. | 33 |
| Figura 12 – Desenho esquemático do aumento da área superficial com a redução do tamanho de partículas. | 34 |
| Figura 13 – Desenho esquemático de granulação via úmida. | 35 |
| Figura 14 – Esquema de gráfico comparativo da densidade a verde de materiais metálicos e cerâmicos em função da pressão de compactação. Ilustrando também os diferentes mecanismos presentes na densificação das partículas (rearranjo e deformação). | 36 |
| Figura 15 – Gráfico comparativo da densidade relativa de peças compactadas em função da granulometria dos pós de diferentes materiais. | 37 |
| Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura a) Formação de <i>necks</i> em partículas de níquel sinterizadas a partir do pó solto após 30 min em 1050°C, b) Formação de <i>necks</i> entre partículas de NiAl em um estágio inicial de sinterização | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 – Simulação realizada em nível atômico para partículas formadas por 50.000 átomos, destacados os vetores de movimento de cada átomo em um curto período de tempo. É possível observar que o movimento atômico está concentrado na superfície ou no contato entre as partículas. | 40 |
| Figura 18 – Gráfico da densidade versus temperatura para 3 diferentes tamanhos de partícula de níquel sinterizadas sob a mesma taxa de aquecimento. | 41 |
| Figura 19 – Imagem representando as variantes da sinterização por fase líquida, sendo "A" o principal elemento aditivo para formar a fase líquida e "B" o elemento majoritário da liga, constituindo a fase sólida. Em (I), a quantidade de "A" excede o limite de solubilidade em "B", resultando na formação de uma fase líquida permanente. Enquanto em (II), a quantidade de "A" está abaixo do limite de solubilidade em "B", levando à formação de uma fase líquida transiente. | 43 |
| Figura 20 – Diagrama de fases ternário do sistema Fe-Nb-B. | 44 |
| Figura 21 – Diagrama de fases ternário do sistema Nb-B-C. | 46 |
| Figura 22 – Fluxograma dos ensaios experimentais realizados. | 55 |
| Figura 23 – Fluxograma de fabricação e caracterização do pó de Fe ₂ Nb. | 57 |
| Figura 24 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e sem patamar de extração química. | 60 |
| Figura 25 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1200°C e sem patamar de extração química. Os parâmetros do plasma estão descritos na imagem. | 61 |
| Figura 26 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e patamar de extração química em 550°C para remoção do PVB. | 61 |
| Figura 27 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e patamar de extração química em 440°C para remoção do querosene. | 62 |
| Figura 28 – Diagrama de fases Fe ₂ Nb - B, simulado utilizando o <i>software</i> ThermoCalc [®] . | 65 |
| Figura 29 – Difratoograma do material após ciclo de homogeneização, evidenciando a reação dos pós, formação do intermetálico Fe ₂ Nb e possível fase contaminante. Indexação dos picos conforme o padrão da carta correspondente a fase Laves ICSD 197487. | 67 |
| Figura 30 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó intermetálico Fe ₂ Nb moído no laboratório. | 68 |
| Figura 31 – Imagem de MEV-SE das partículas de Fe ₂ Nb após 12h de moagem. | 68 |
| Figura 32 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó cerâmico B ₄ C (fino) produzido pela H.C. STARCK. | 69 |
| Figura 33 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó cerâmico B ₄ C de maior tamanho produzido pela ESK Ceramics GmbH & Co. KG. | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura 34 – Gráfico de ensaios em dilatômetro com patamar de 1150°C por 1 hora. As curvas representam a variação dimensional de 4 amostras com diferentes composições químicas submetidas ao mesmo ciclo térmico. . . . | 73 |
| Figura 35 – Diagrama de fases do sistema Fe-B. | 74 |
| Figura 36 – Difractogramas de raio-X das amostras de 3 wt.% - 6,5 wt.% B ₄ C. . . . | 76 |
| Figura 37 – Imagens de MEV-BSE com magnificação de 10.00kx da microestrutura das amostras (i) - 3 wt.% B ₄ C, (ii) - 4,5 wt.% B ₄ C, (iii) - 6 wt.% B ₄ C e (iv) - 6,5 wt.% B ₄ C, após sinterização em 1150°C. | 78 |
| Figura 38 – MEV-BSE com identificação das fases formadas após sinterização. . . . | 80 |
| Figura 39 – Análise de EDS em amostra 4 wt.% B ₄ C + 3,34 wt.% C após sinterização em 1150°C, na imagem são apresentados os mapas referentes ao ferro, nióbio e boro e destacada uma região rica em ferro. | 81 |
| Figura 40 – Variação da temperatura de patamar de sinterização para amostras 6,5 wt.% B ₄ C, sinterizadas em 1150°C, 1200°C e 1250°C. | 82 |
| Figura 41 – Fases formadas e suas frações volumétricas após a sinterização para diferentes teores de B ₄ C. Considerando que todas as reações ocorrem de forma completa e respeitando a quantidade disponível de cada elemento. . . . | 84 |
| Figura 42 – Fases formadas e suas frações volumétricas após a sinterização para composições com adição apenas de B ₄ C ou C e para misturas com os dois componentes. Considerando que todas as reações ocorrem de forma completa e respeitando a quantidade disponível de cada elemento. . . . | 85 |
| Figura 43 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade das amostras com teores de B ₄ C variando de 3 - 7 wt.% e sinterizadas em 1150°C por 1 hora. | 88 |
| Figura 44 – Imagens de MEV-BSE da microestrutura das amostras (i) - 3 wt.% B ₄ C - 1.00kx, (ii) - 7 wt.% B ₄ C - 1.00kx, (iii) - 3 wt.% B ₄ C - 5.00kx e (iv) - 7 wt.% B ₄ C - 5.00kx, após sinterização em 1150°C. | 89 |
| Figura 45 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade de amostras com o mesmo teor de B ₄ C porém com processos distintos de mistura, convencional, com adição de querosene e granuladas com PVB, sinterizadas em 1150°C por 1 hora. | 91 |
| Figura 46 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade das amostras com utilização parcial e completa de grafite, sinterizadas em 1150°C por 1 hora. A amostra com 6,5 wt.% de B ₄ C foi utilizada como referência. | 93 |

| | |
|--|-----|
| Figura 47 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza para diferentes composições sinterizadas em 3 diferentes temperaturas de patamar, 1150°C, 1200°C e 1250°C. Além disso são apresentadas as medidas dureza de duas amostras com composições semelhantes (6,5 wt.% B ₄ C e 6,5 wt.% B ₄ C [grosseiro]) porém com diferentes distribuições de tamanho de partícula. | 94 |
| Figura 48 – Imagens de MEV-SE e BSE da microestrutura das amostras com 6,5 wt.% B ₄ C após sinterização a 1250°C com pó de B ₄ C fino e grosseiro. . . | 97 |
| Figura 49 – Análise Térmica Simultânea (STA), com medidas das curvas de TG e DTA para a amostra 4,5% B ₄ C. | 111 |
| Figura 50 – Análise Térmica Simultânea (STA), com medidas das curvas de TG e DTA para a amostra 6% B ₄ C. | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | – Tipos de boretos de nióbio sintetizados a partir de diferentes composições químicas, temperaturas e métodos de processamento. | 47 |
| Tabela 2 | – Propriedades das principais fases formadas a partir da combinação de ferro, nióbio, carbono e boro, de acordo com a literatura revisada. . . . | 48 |
| Tabela 3 | – Composição química da liga ferronióbio medida por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e composição calculada do Fe ₂ Nb. Valores em percentual em massa. | 56 |
| Tabela 4 | – Composições químicas das amostras produzidas. | 58 |
| Tabela 5 | – Composição das amostras para as diferentes técnicas de mistura. . . . | 58 |
| Tabela 6 | – Valores das frações mássicas e volumétricas de B ₄ C utilizadas nas misturas (Balanço de Fe ₂ Nb), densidade teórica calculada, densidade medida experimentalmente após a compactação e porosidade a verde para as amostras com diferentes teores de B ₄ C | 71 |
| Tabela 7 | – Valores de composição em massa, composição em volume, densidade teórica, densidade experimental e porosidade a verde para as amostras com presença de grafite. | 72 |
| Tabela 8 | – Composição química, valores das frações mássicas e volumétricas de B ₄ C e PVB utilizadas nas misturas (Balanço de Fe ₂ Nb), densidade teórica calculada, densidade medida experimentalmente após a compactação e porosidade a verde para a amostra granulada. | 72 |
| Tabela 9 | – Valores das frações volumétricas do ligante, reforço e fase líquida (estimada) para diferentes composições. | 86 |
| Tabela 10 | – Medidas de densidade de compósitos com diferentes composições químicas após sinterização em 3 temperaturas de patamar distintas, 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1 hora. A última linha representa o compósito 6,5 wt.% B ₄ C em que foi utilizado uma distribuição de tamanho de partícula mais grosseira (Figura 33). | 95 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| BSE | Elétrons Secundários |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| EDS | Espectroscopia por Energia Dispersiva |
| HFIHS | <i>High Hrequency Induction Heated Sintering</i> |
| HIP | <i>Hot Isostatic Pressing</i> |
| HP | <i>Hot Pressing</i> |
| MEV | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| MI | <i>Melt Infiltration</i> |
| MO | Microscópio Óptico |
| PPS | <i>Pulse Plasma Sintering</i> |
| PS | <i>Pressureless Sintering</i> |
| RLPS | <i>Reactive Liquid Phase Sintering</i> |
| ROC | <i>Rapid Omni Compaction</i> |
| SE | Elétrons Retroespalhados |
| SHS | <i>Self-propagating High temperature Synthesis</i> |
| SPS | <i>Spark Plasma Sintetring</i> |
| STA | Análise Térmica Simultânea |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| UPRC | <i>Ultrahigh Pressure Rapid hot Consolidation</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------|--------------------|
| ρ | Densidade |
| m | Massa |
| V | Volume da amostra |
| π | Número pi |
| r | Raio de um círculo |
| h | Altura da amostra |
| ϕ | Porosidade |
| ν | Fração volumétrica |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 21 |
| 1.1.1 | Objetivos específicos | 21 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 2.1 | COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA E <i>CERMETS</i> | 22 |
| 2.1.1 | Processamento | 22 |
| 2.2 | METALURGIA DO PÓ | 23 |
| 2.2.1 | <i>In situ vs Ex situ</i> | 25 |
| 2.2.2 | Seleção da matéria prima | 27 |
| 2.2.3 | Mistura | 32 |
| 2.2.4 | Granulação | 35 |
| 2.2.5 | Compactação | 35 |
| 2.2.6 | Sinterização | 38 |
| 2.2.7 | Fe-Nb-B-C | 43 |
| 2.3 | ESTADO DA ARTE DE METAIS DUROS E ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS | 48 |
| 2.3.1 | Introdução aos Metais Duros e <i>Cermets</i> | 48 |
| 2.3.1.1 | Processamento e densificação | 49 |
| 2.3.2 | Problemas associados aos Metais Duros Convencionais | 50 |
| 2.3.3 | O Ferro como Alternativa de Ligante | 50 |
| 2.4 | CONCLUSÕES | 53 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 55 |
| 3.1 | VALIDAÇÃO TEÓRICA | 56 |
| 3.2 | SELEÇÃO DAS MATÉRIA PRIMAS | 56 |
| 3.2.1 | Produção Fe₂Nb | 56 |
| 3.3 | MISTURA | 57 |
| 3.3.1 | Granulação e Mistura com querosene | 58 |
| 3.4 | COMPACTAÇÃO | 59 |
| 3.5 | SINTERIZAÇÃO | 59 |
| 3.6 | ANÁLISES | 62 |
| 3.6.1 | Tamanho de partícula | 62 |
| 3.6.2 | Análise das fases por difratograma de raios-x | 62 |
| 3.6.3 | Densidade e porosidade | 63 |
| 3.6.4 | Análise da microestrutura e composição química | 63 |
| 3.6.5 | Dureza e microdureza | 64 |
| 3.6.6 | Análise de temperatura e tempo de reação | 64 |
| 3.6.6.1 | Dilatometria | 64 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 3.6.6.2 | Análise térmica diferencial | 64 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 65 |
| 4.1 | VALIDAÇÃO TEÓRICA | 65 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA | 66 |
| 4.3 | MISTURA E COMPACTAÇÃO | 70 |
| 4.4 | MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO | 73 |
| 4.5 | HIPÓTESE PARA O CAMINHO DE REAÇÃO | 82 |
| 4.5.1 | Variação dos teores de B₄C | 83 |
| 4.5.2 | Variação dos teores de B₄C e grafita | 84 |
| 4.6 | DUREZA | 87 |
| 5 | CONCLUSÃO | 98 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 100 |
| | REFERÊNCIAS | 101 |
| | APÊNDICE A – ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (STA) | 111 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui grandes reservas de nióbio na forma de pirocloro ($\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$), nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba. É também o maior produtor desse metal, representando mais de 90% do total mundial (ANM, 2017). De acordo com a CBMM cerca de 85% a 90% do nióbio utilizado no mundo é destinado à indústria siderúrgica na produção de aços e suas ligas, pois adicionar pequenas quantidades deste elemento (entre 0,03 - 0,05 wt.%) pode aumentar em mais de 30% a resistência mecânica do aço (CBMM, s.d.; JÚNIOR, 2009). Esse aumento na resistência é particularmente importante para aplicações em engenharia, como a construção de pontes, edifícios e equipamentos de transporte, onde é necessária maior durabilidade e segurança (SGM, 2010 - Versão revisada). Apesar de sua importância, o fato de ser um elemento de liga minoritário, faz com que a demanda industrial seja relativamente baixa, apesar da oferta mineral abundante (ANM, 2017; SGM, 2010 - Versão revisada).

Os entraves para a ampliação do setor de materiais usando nióbio são atribuídos ao fato de que: "Como o mercado é limitado, as reservas ainda não são viáveis para entrar em operação, dado o alto investimento exigido no processo de transformação", afirma em nota a CBMM (REDAÇÃO O SUL, 2019). Isso representa uma oportunidade para a produção de novos materiais com nióbio que possam ser comercializados globalmente e gerem a demanda necessária para operacionalizar novas reservas. Como consequência, essa produção pode impulsionar a diversificação da economia brasileira, reduzindo a dependência de setores econômicos específicos e potencializando a economia do país.

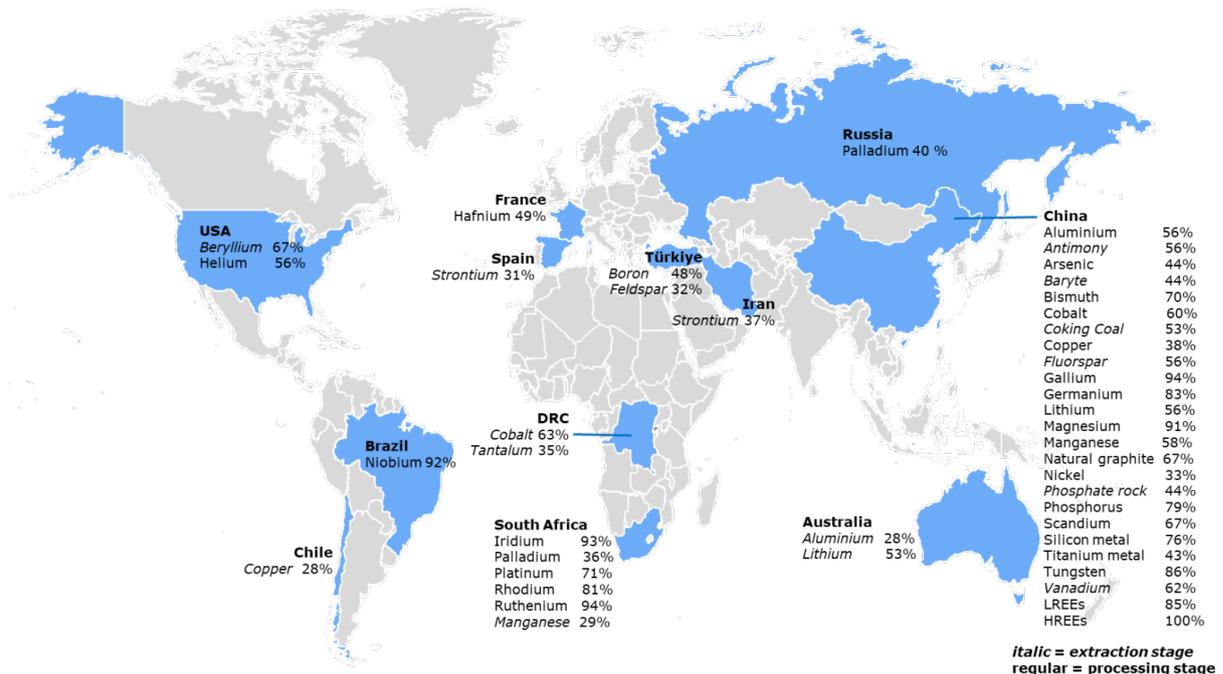
Devido à estabilidade de seus carbetos, nitretos e boretos (AVILA, 2020; DESCHAMPS *et al.*, 2022; BALCI; AĞAOĞULLARI; OVALI *et al.*, 2015; DESCHAMPS, 2023), o nióbio é um possível candidato para a produção de materiais da classe dos metais duros (WOYDT; MOHRBACHER *et al.*, 2016). Estes, são materiais compósitos que consistem de pelo menos uma fase dura majoritária e resistente ao desgaste inserida em uma matriz dúctil. Eles têm combinações excelentes de dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, o que os torna ideais para uso em várias ferramentas (PRAKASH, 2014; EXNER, 1979). A substituição dos metais duros, à base de WC-Co ou WC-Ni, que são os materiais hegemonicamente usados, é uma prioridade global (KUMAR *et al.*, 2023), devido às condições de mineração de matérias-primas, no caso do cobalto, e pelo risco de doenças respiratórias relacionadas à exposição à poeira destes materiais e de seus óxidos (FERNANDES, 2002; WOYDT; MOHRBACHER *et al.*, 2016).

Segundo o Instituto de Terras Raras e Metais Estratégicos (2023), localizado na Suíça, "As condições de mineração do cobalto permanecem miseráveis", nestes locais são frequentemente observadas condições de trabalho abusivas, bem como o uso de mão de obra infantil, assunto amplamente abordado no livro "*Cobalt Red: How the Blood of the*

Congo Powers Our Lives" (KARA, 2023). É estimado que aproximadamente metade das reservas mundiais de cobalto estejam localizadas no Congo, o qual, em 2016, foi responsável por 54% da produção global (TKACZYK *et al.*, 2018).

Ademais, diversas organizações, incluindo a Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA), o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH), o Centro Canadense de Saúde Ocupacional (CCOHS), a Organização Mundial da Saúde (WHO), a Organização Internacional do Trabalho (ILO) e o Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (HHS), relacionam o uso prolongado ou a exposição repetida a compostos de níquel e cobalto a doenças respiratórias e câncer. Além disso, esses compostos podem causar danos ao estômago, rins, olhos e coração dos seres humanos, sendo também tóxicos para organismos aquáticos, com capacidade de acumulação em peixes e moluscos.

Também é importante destacar que os materiais usados nos metais duros convencionais estão na lista "*critical raw materials*", elaborada pela União Europeia. Os materiais ali presentes, com destaque ao Co, Ni e W, não recebem a classificação de críticos devido à escassez da disponibilidade de recursos, mas sim por estarem intimamente ligados a vários setores essenciais para a economia, como eletrônicos de consumo, indústria automotiva, aeroespacial, defesa e saúde. O principal aspecto é a falta de substitutos viáveis, não só para aplicações presentes mas também para futuras, devido às propriedades únicas presentes nessas matérias primas. Além disso, a dependência de importações, devido à concentração destas matérias primas em regiões específicas do planeta, também os classifica como materiais críticos (FERRO; BONOLLO, 2019). Neste caso, o nióbio por exemplo, enquanto um produto estratégico para o Brasil, está classificado como uma matéria prima de risco pela a União Europeia. Apesar disso, no contexto brasileiro, o desenvolvimento de novos produtos com uso do nióbio, e conseqüentemente o aumento de sua demanda industrial, representa uma oportunidade para a economia nacional. Elementos como o nióbio são considerados relevantes para tecnologias emergentes e, assim, continuarão aumentando sua importância econômica (TKACZYK *et al.*, 2018). A Figura 1 demonstra a participação dos países no fornecimento de Recursos Minerais Críticos (CRMs). Na imagem, destaca-se o controle exercido pelo Brasil sobre a produção de nióbio, bem como pela República Democrática do Congo (DRC) e pela China na exploração do cobalto.

Figura 1 – Países que representam a maior parcela do fornecimento global de *CRMs*.

Fonte: European Commission (2023).

Dentro desse contexto, o presente trabalho busca investigar alternativas aos metais duros convencionais e concomitantemente agregar valor a uma matéria prima nacional, através do desenvolvimento de um compósito de matriz metálica reforçado com partículas de boretos e carbetos de nióbio.

Para tornar competitivo o uso dos materiais aqui propostos, busca-se a obtenção de uma fase de reforço micro ou nanoestruturada, a qual pode aprimorar a resistência ao desgaste, propriedades de amortecimento e resistência mecânica do material.

Para viabilizar a produção de um compósito com as características supracitadas, foi escolhida a produção *in situ* de compósitos via metalurgia do pó. A técnica de produção *in situ* (reações químicas) (TJONG; MA, 2000) é vantajosa quando comparada à incorporação *ex situ* (adição direta do reforço) do ponto de vista de que promovem uma maior homogeneidade na distribuição das partículas de reforço e uma maior adesão entre estas e a matriz (AVILA, 2020). Esses fatores resultam em propriedades mecânicas aprimoradas e maior resistência à tração, à fadiga e ao desgaste (GOBALAKRISHNAN *et al.*, 2023; AYAR; SUTARIA, 2021).

Para a execução deste trabalho, foram conduzidas simulações computacionais para validação teórica do sistema, seguidas de ensaios e análises experimentais. O material foi produzido por prensagem uniaxial e subsequente sinterização. Foram analisadas as durezas e densificação das amostras em função da composição e temperatura de sinterização, as quais determinam se ocorre ou não formação de fase líquida. Os resultados aqui apre-

sentados mostram que um compósito de matriz ferrosa reforçado por carbetos e boretos de nióbio produzidos *in situ* através de ferronióbio, carbeto de boro e grafita são viáveis pela técnica proposta e apresentam propriedades que se enquadram dentro das aplicações pretendidas.

1.1 OBJETIVOS

Esse trabalho tem por objetivo desenvolver um compósito com ligante metálico reforçado por partículas de boretos e carbetos de nióbio geradas *in situ* durante a sinterização. Que concomitantemente tem potencial para se tornar um material alternativo aos metais duros convencionais e agregar valor a uma matéria prima nacional.

1.1.1 Objetivos específicos

- Produzir amostras variando o teor de carbeto de boro e carbono, a distribuição de tamanho de partícula do carbeto de boro, as técnicas de mistura e temperaturas de sinterização;
- Caracterizar as amostras produzidas quanto às fases formadas, morfologia e tamanho dos reforços, dureza e densidade.
- Propor um mecanismo de reação entre o carbeto de boro e o carbono com o ferronióbio, a partir das informações obtidas na caracterização.
- Analisar o comportamento da densificação dos compósitos em função do teor de fase líquida formada;
- Correlacionar a microestrutura, teor de reforço e formação de fase líquida com a densidade e dureza do compósito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA E *CERMETS*

Compósitos de matriz metálica - sigla em inglês MMCs (*Metal Matrix Composites*) - são materiais compósitos que consistem em uma matriz metálica reforçada com materiais secundários. Nos MMCs, a matriz metálica fornece a estrutura geral e propriedades como ductilidade e tenacidade, enquanto os materiais de reforço, que geralmente são partículas ou fibras não metálicas, atuam em características específicas, como dureza, resistência ao desgaste ou condutividade térmica. A combinação da matriz metálica com os materiais de reforço nos MMCs resulta em um desempenho geral aprimorado e propriedades personalizadas em comparação com metais puros tradicionais (TJONG; MA, 2000).

Os *cermets*, por sua vez, são misturas entre metais e cerâmicas, nas quais existe um volume muito alto de partículas cerâmicas. Daí a origem da palavra "*cermet*", que é uma junção das palavras "cerâmica" e "metal". As partículas cerâmicas proporcionam resistência, rigidez e estabilidade térmica e química, enquanto o ligante metálico aprimora a tenacidade, embora mantendo as "características cerâmicas" do material (ARAMIAN; RAZAVI *et al.*, 2020).

Entretanto, a definição de *cermet* pode variar dependendo da perspectiva adotada. Alguns autores restringem apenas a metais duros contendo TiC, TiN ou Ti(C,N), excluindo os compósitos WC-Co, conhecidos como "*cemented carbides*". No entanto, uma abordagem mais geral define os *cermets* como compósitos que contêm uma fase cerâmica predominante ligada por uma fase metálica. Essa definição classifica os *cermets* como algo entre os MMCs (compósitos de matriz metálica) e os CMCs (compósitos de matriz cerâmica) (ORTNER; ETTMAYER; KOLASKA, 2014; MARI, 2001).

No presente estudo, constatou-se que a fração volumétrica da fase de reforço cerâmico ultrapassa 60%, e também uma possível interrupção da continuidade matriz metálica. Neste caso, para fins comparativos com outros materiais da literatura, em função do alto teor de reforço, a definição de *cermets* será aplicada para categorizar o material aqui desenvolvido.

2.1.1 Processamento

Os materiais compósitos, dentre eles MMCs e *cermets*, são fabricados utilizando uma variedade de processos, incluindo manufatura aditiva, obtenção de ligas de forma mecânica (*mechanical alloying*), infiltração de metal líquido, fundição por agitação, metalurgia do pó e pulverização. Cada estratégia possui suas próprias vantagens, limitações e desvantagens (SHARMA *et al.*, 2023; DESCHAMPS *et al.*, 2022). A metalurgia do pó representa cerca de 30% da produção em nível industrial de grande escala e é o processo

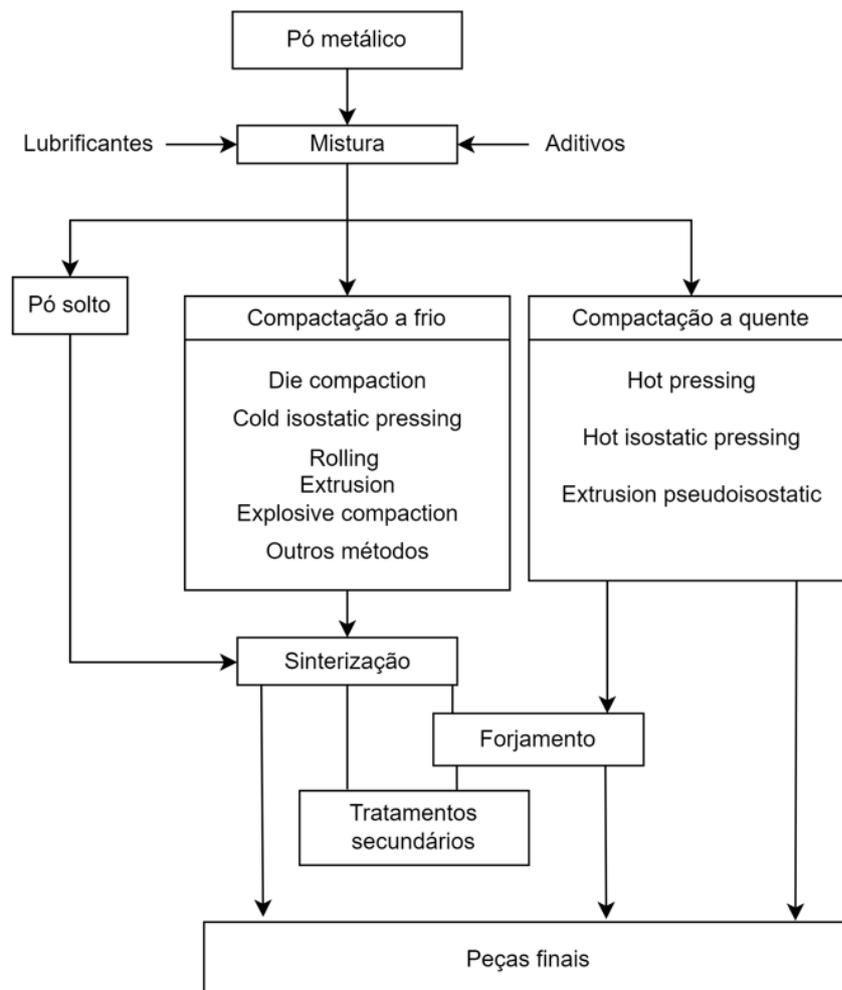
adotado para execução deste trabalho, portanto, esta será explorada com mais detalhes (BAINS; SIDHU; PAYAL, 2016).

2.2 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um método de fabricação que envolve a produção de componentes a partir de materiais na forma de pó. Esses pós são misturados, compactados ou moldados na forma desejada e, em seguida, submetidos ao processo de sinterização, que promove a criação de um elo químico entre as partículas em temperaturas abaixo da fusão do material. Além disso, é possível que seja aplicado um processo de deformação durante ou após a sinterização (MALAKI, 2021).

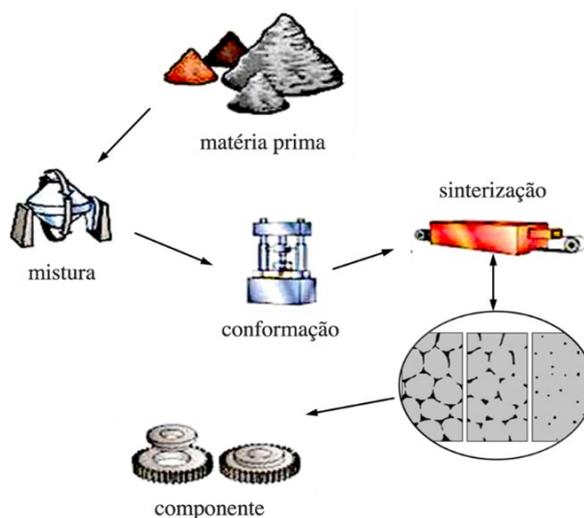
O fluxograma apresentado na Figura 2 descreve de maneira abrangente as variações contidas no processo da metalurgia do pó. Enquanto a Figura 3 ilustra uma rota tradicional de fabricação, a qual foi adotada para este trabalho.

Figura 2 – Fluxograma dos processos básicos da metalurgia do pó.



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (1997).

Figura 3 – Esquema do processo de fabricação por metalurgia do pó.

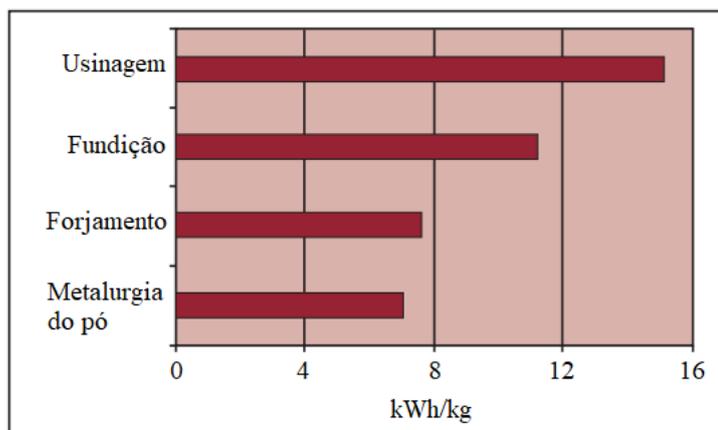


Fonte: Deschamps (2023), adaptado de Vietnamese SintS (2023) e Tripathy et al. (2018).

A metalurgia do pó apresenta diversas vantagens significativas. Além de ser considerada uma tecnologia "verde", tem a capacidade de fabricar peças com geometrias complexas e detalhes altamente precisos. Além disso, as reações que ocorrem durante o processo de sinterização permitem obter uma composição química precisa e homogênea, possibilitando a criação de ligas personalizadas. A metalurgia do pó também é caracterizada pela eficiência na utilização de material, minimizando as perdas durante o processo e permitindo a reutilização do pó não utilizado em ciclos de produção subsequentes. Ademais, a redução da necessidade de processos secundários, como usinagem ou soldagem, é outra vantagem comumente observada, contribuindo para a diminuição do tempo e dos custos de produção. (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (EPMA), 2015; EXNER; ARZT, 1990).

A metalurgia do pó é, portanto, considerada um processo sustentável, pois permite o uso eficiente de grandes quantidades de material, com baixo consumo de energia e redução de desperdício. Aproximadamente 80 wt.% da matéria-prima utilizada na metalurgia do pó é derivada de sucatas, e mais de 95% dessa matéria-prima está presente na peça final. Isso difere dos processos convencionais, onde apenas 50 wt.% costuma ser aproveitado (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (EPMA), 2015). Através da Figura 4, é possível contrastar o consumo energético entre diferentes processos. Fica evidente que a metalurgia do pó exibe um consumo energético significativamente inferior em comparação com os processos listados, em particular em relação à usinagem, que consome praticamente o dobro da metalurgia do pó.

Figura 4 – Consumo de energia para diferentes processos de manufatura.



Fonte: Adaptado de EPMA - Vision 2025 (2015).

Uma das principais restrições ligadas a metalurgia do pó é o tamanho dos componentes produzidos, e em alguns casos a dificuldade de fabricação de designs específicos. Além disso os componentes resultantes não são tão robustos ou dúcteis quanto peças fundidas ou forjadas (SHARMA *et al.*, 2023). Outra desvantagem muito comum está relacionada a densificação e porosidade. Durante a sinterização dos componentes, é necessário que as partículas dos pós se unam a fim de garantir a formação de um componente completamente denso. No entanto, problemas de mistura e empacotamento dos pós podem levar à densificação incompleta e à presença de porosidade residual nos compósitos finais, o que afeta, salvo nos casos em que é desejado um componente com certa porosidade, negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão das peças (EXNER; ARZT, 1990).

2.2.1 *In situ* vs *Ex situ*

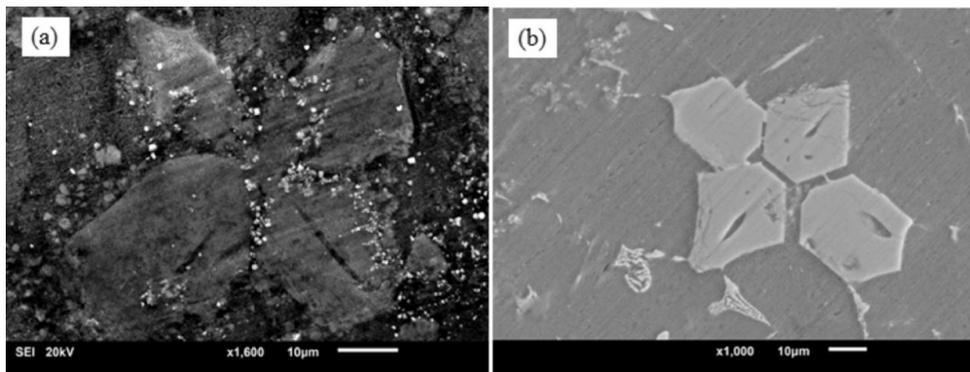
As propriedades dos MMCs e *cermets* são fortemente relacionadas ao tamanho, fração volumétrica e distribuição do reforço pela matriz e as características da interface entre o reforço e a matriz. Dentre as formas de processamento na metalurgia do pó, para fabricação de materiais compósitos, os reforços podem ser adicionados de forma *ex situ* ou gerados *in situ*. Com a finalidade de otimizar estas propriedades, foi desenvolvido o método *in situ* de fabricação, onde os reforços são sintetizados através de reações químicas entre elementos ou compostos durante o processamento. Comparado às técnicas tradicionais de produção *ex situ* de compósitos, onde o reforço é adicionado na forma de pó, por exemplo, já com sua composição e estrutura final, a técnica *in situ* da metalurgia do pó possui algumas vantagens, como (TJONG; MA, 2000):

- (a) Reforços formados *in situ* são termodinamicamente estáveis na matriz, o que dificulta a degradação em condições de temperatura elevada;

- (b) As interfaces entre o reforço e a matriz estão livres, ou com uma quantidade inferior, de impurezas resultando em uma forte ligação entre eles;
- (c) As partículas de reforço formadas *in situ* possuem tamanho reduzido e estão distribuídas de forma mais uniforme na matriz, o que proporciona aumento das propriedades mecânicas.

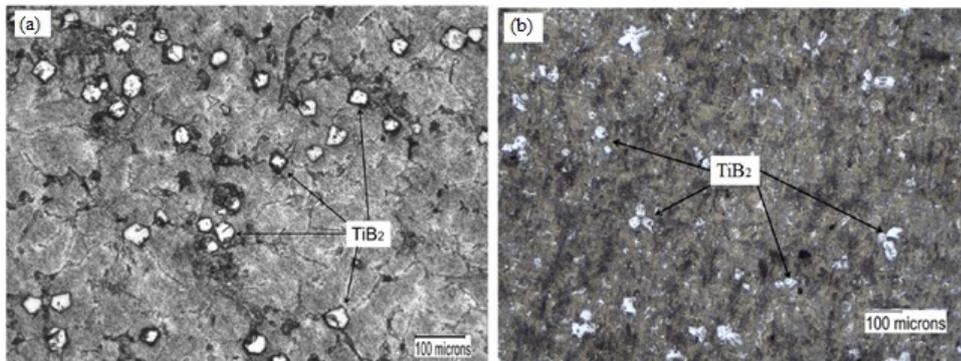
Como exemplo, Ayar e Sutaria (2021) compararam a fabricação de compósitos de Al-TiB₂ pelos métodos *in situ* e *ex situ*. Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO), da Figura 5 e da Figura 6, foi observado que os compósitos *in situ* apresentaram uma interface limpa e livre de porosidade entre a matriz e o reforço. As partículas incorporadas *ex situ*, por outro lado, apresentam aglomeração e porosidades.

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura, (a) compósito *ex situ* (AlSi₅Cu₃/TiB₂), (b) compósito *in situ* (AlSi₅Cu₃/TiB₂).



Fonte: Sutaria e Ayar (2020)

Figura 6 – Microscopia ótica dos compósitos (a) AlSi₅Cu₃/3%TiB₂ produzido *in situ*, (b) AlSi₅Cu₃/3%TiB₂ produzido *ex situ*.



Fonte: Adaptado de Sutaria e Ayar (2020)

Além disso, o refinamento do tamanho de grão se mostrou mais eficiente nos compósitos *in situ*: o número de contagens de grãos aumentou em 4,73% em comparação com

o compósito *ex situ*. Em relação as propriedades mecânicas dos compósitos, a resistência média à tração (UTS) do compósito *in situ* ($\text{AlSi}_5\text{Cu}_3/3\%\text{TiB}_2$) e do compósito *ex situ* ($\text{AlSi}_5\text{Cu}_3/3\%\text{TiB}_2$) aumentou em 80,13% e 39,72%, respectivamente, em comparação com o AlSi_5Cu_3 puro. A dureza média do compósito *in situ* e do compósito *ex situ* aumentou em 45% e 31,66%, respectivamente, em relação ao material isento de reforços.

A seguir, discute-se a sequência de processos usados para produzir um compósito *in situ* por metalurgia do pó, onde são detalhados os parâmetros mais relevantes de cada etapa para este trabalho.

2.2.2 Seleção da matéria prima

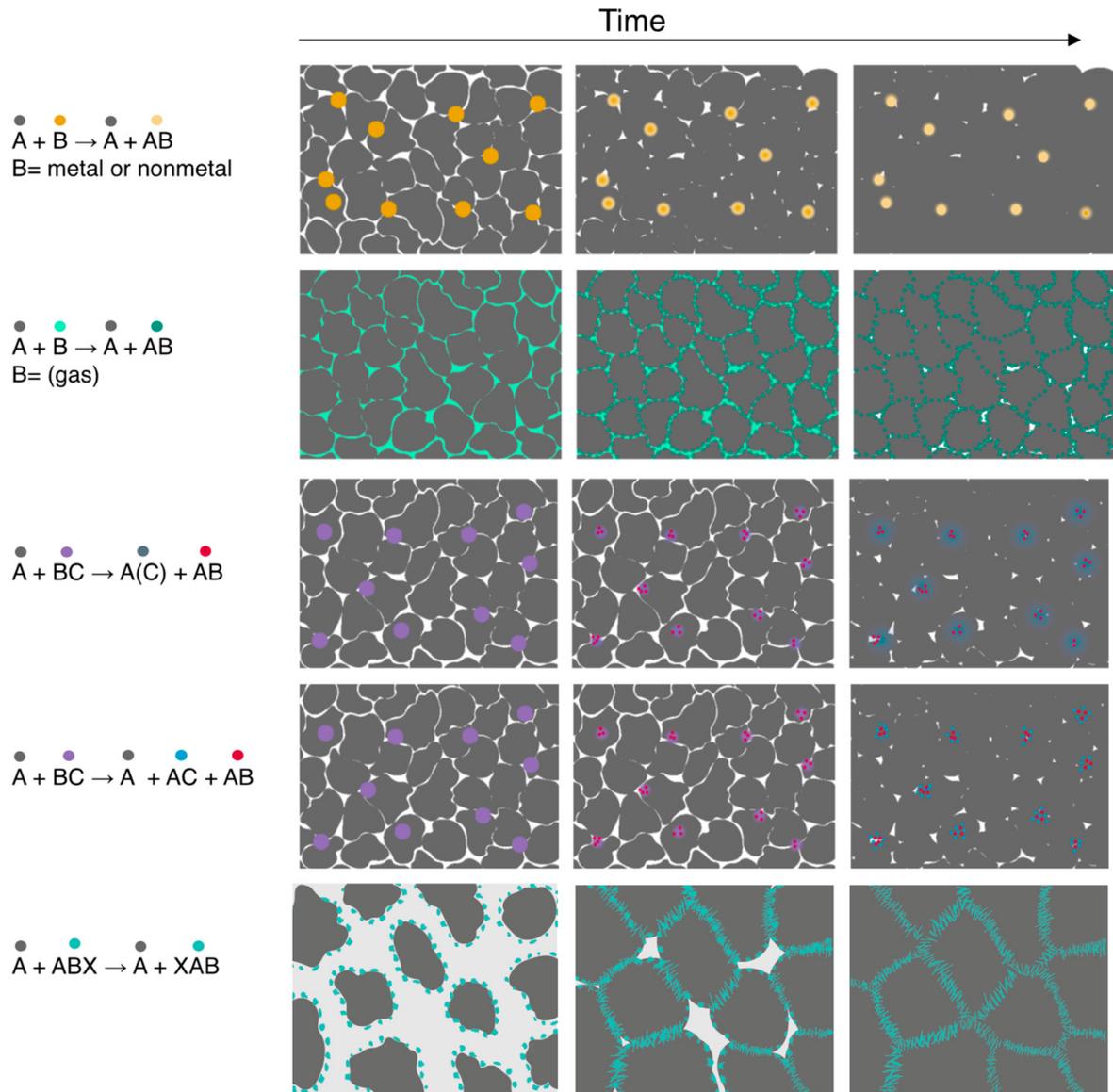
As variáveis principais para seleção dos pós que serão utilizados no desenvolvimento de um compósito reforçado por partículas geradas *in situ* são: a composição química das fases desejadas e das matérias primas, o tamanho de partícula das matérias primas e a disponibilidade, sustentabilidade e custo destas.

Dependendo dos pós iniciais, diversos caminhos de difusão podem ocorrer durante o processo de reação *in situ*, que nesse caso é simultânea ao processo de sintrização. Isso significa que a natureza da microestrutura formada será determinada pela composição química dos pós iniciais e pelas interações que ocorrem durante as reações *in situ*. A escolha entre pós elementares ou compostos mais complexos, além da distribuição do tamanho das partículas, podem ter impactos distintos na taxa de reação, no tamanho e distribuição dos reforços, na interface entre a matriz e o reforço e na densificação do componente a verde (DESCHAMPS *et al.*, 2022). Por este motivo, após determinar o sistema matriz-reforço do compósito desejado, é fundamental identificar a combinação específica de matérias-primas que será empregada.

A Figura 7 apresenta diferentes microestruturas que podem ser originadas a partir da reação entre elementos ou compostos que contém os elementos A e B, para formação de um compósito do tipo $A + AB$, demonstrando como a escolha entre a utilização de pós elementares (A e B), gases ($B_{(\text{gas})}$) ou compósitos binários, tais como intermetálicos, carbetos e nitretos (BC), exerce influência direta na microestrutura do compósito.

É importante ressaltar que existe uma vasta gama de caminhos de reação e combinações de componentes possíveis para o compósito final. Os quais foram discutidos em mais detalhes por Deschamps *et al.* (2022). No entanto, o propósito desta seção é ilustrar o impacto da seleção de matérias-primas nas características das reações e na microestrutura final do compósito, e portanto apenas alguns exemplos serão apresentados.

Figura 7 – Esquema das microestruturas formadas a partir da seleção de matérias primas com mesma composição química, porém diferentes características. Destaca-se a utilização de sólidos, gases, intermetálicos. Ademais, a presença de fase líquida não foi considerada nos exemplos.



Fonte: Deschamps (2022)

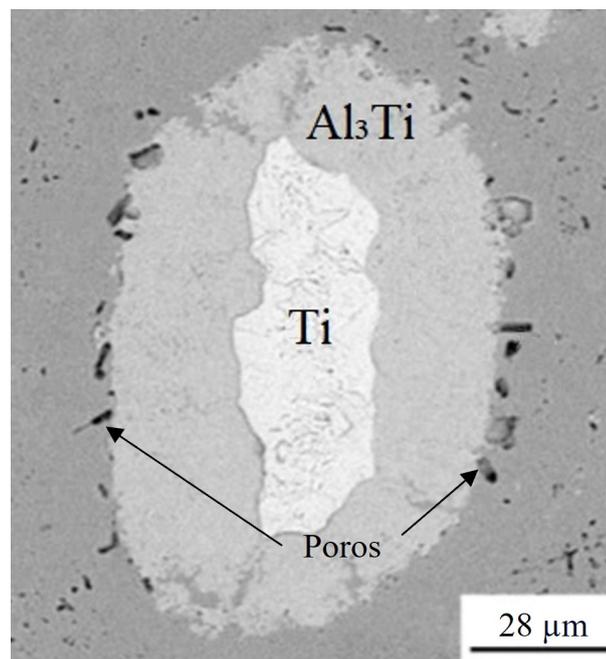
A seguir, serão apresentados exemplos práticos que ilustram algumas das reações mencionadas na Figura 7, demonstrando as distintas microestruturas que se formam a partir de matérias-primas com composições químicas e características variadas:

- $A + B \rightarrow A + AB$:

Rezaei e Hosseini (2017) desenvolveu um compósito no qual partículas intermetálicas de Al_3Ti precipitaram por meio da reação em estado sólido entre os pós elementares

de Al e Ti. A fase Al_3Ti formou-se como uma camada ao redor das partículas de Ti, aumentando sua espessura com aumento do tempo de tratamento, até o desaparecimento completo do titânio. Foi formada uma estrutura *core-shell*, composta por um núcleo de Ti e uma casca de Al_3Ti , conforme ilustrado pela Figura 8. É interessante destacar que foram formadas partículas de Al_3Ti com tamanho similar ao das partículas de Ti (200-300 μm).

Figura 8 – Imagem de MEV de um compósito Al + 5 wt.% Ti após tratamento térmico. É possível identificar a região de titânio não reagido, envolta por uma camada do intermetálico Al_3Ti , seguida pela matriz de alumínio (região cinza escura). As setas pretas indicam poros na matriz de Al.

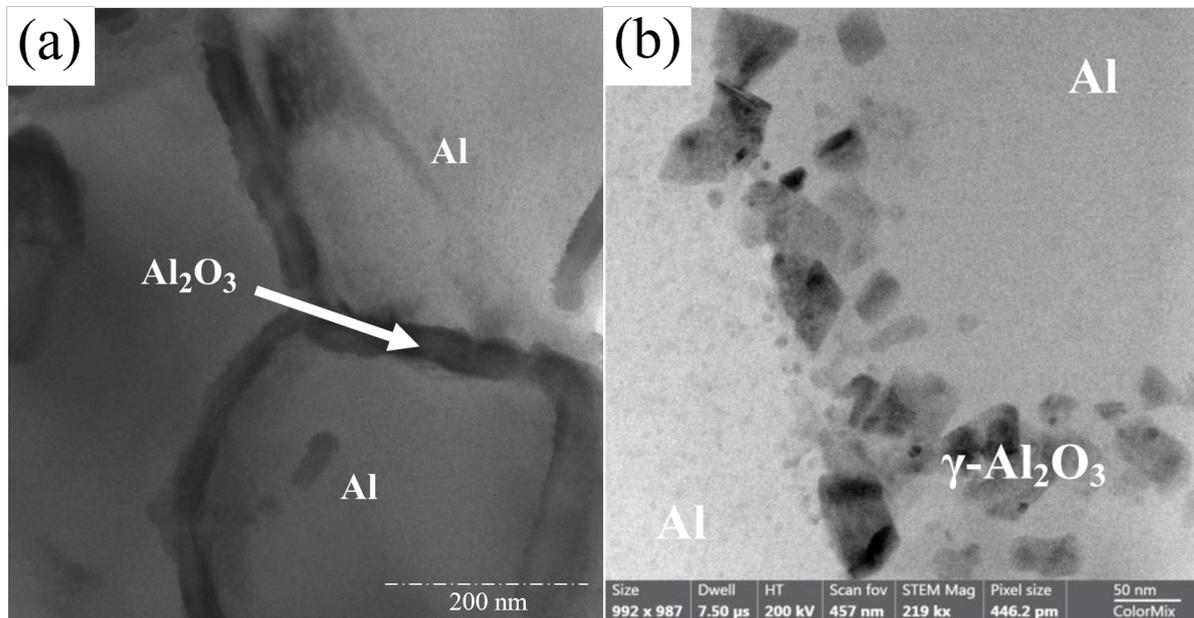


Fonte: Adaptado de Rezaei e Hosseini (2017)

- $A + B_{(\text{gas})} \rightarrow A + AB$:

Compósitos Al- Al_2O_3 foram obtidos por meio da reação do oxigênio (O_2) com partículas de alumínio. A característica principal da microestrutura formada é a presença de camadas de Al_2O_3 ao longo dos contornos dos grãos de alumínio, ilustrado na Figura 9(a) (BALOG *et al.*, 2014). Tais reações, quando desencadeadas durante o processo de moagem do material podem resultar na formação de pequenos fragmentos de Al_2O_3 , conforme ilustrado na Figura 9(b) (KRIZIK; BALOG; NAGY, 2021; ZAWRAH; TAHA; MOSTAFA, 2018).

Figura 9 – Imagens de MEV de compósitos Al-Al₂O₃. (a) Al₂O₃ formado em camadas ao longo do contorno de grão, (b) Al₂O₃ particulado.

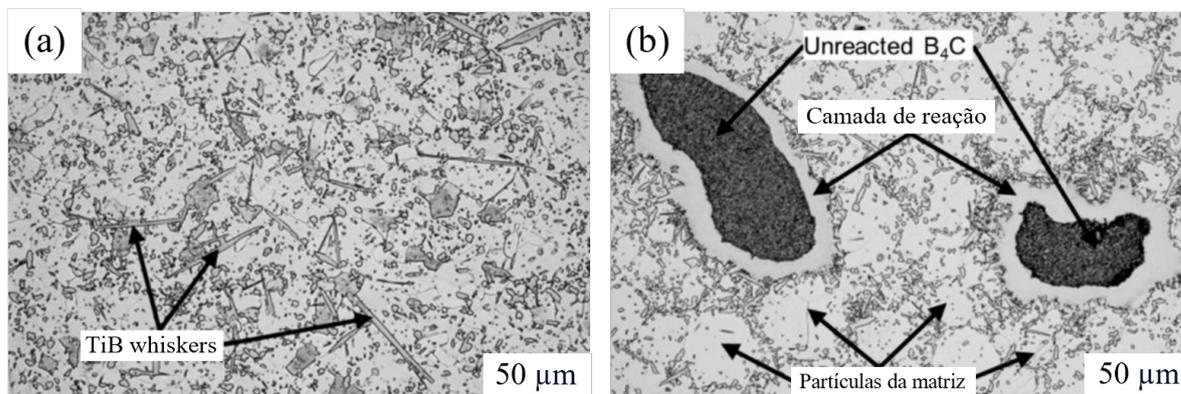


Fonte: Adaptado de Balog (2014) e Krizik (2021)

- $A + BC \rightarrow A + AB + BC$:

Um compósito de matriz metálica de Ti reforçado com partículas de TiB e TiC foi produzido por Grützner *et al.* (2018), através da dissociação de um pó composto de B₄C. O estudo revelou que as partículas de TiB e TiC nuclearam em aglomerados, formando-se nos locais previamente ocupados pelas partículas de B₄C. O TiB formou estruturas semelhantes a fios (*whiskers*), Figura 10(a), enquanto as partículas de TiC assumiram uma morfologia em formato de placas. Como pode ser observado na Figura 10(b), as partículas não reagidas de B₄C apresentaram camadas de reação nas suas interfaces com as partículas adjacentes da matriz. Nestas camadas formou-se TiB e TiB₂ e não foi identificada a presença de TiC.

Figura 10 – Imagens de MO de compósitos de matriz de titânio. (a) whiskers de TiB, (b) partículas não reagidas de B₄C.



Fonte: Adaptado de Grützner (2018)

- $A + BC \rightarrow A(C) + AB$:

Através da mistura de pós de Ti, Mo e MoC, foi obtido um compósito de matriz Ti-Mo reforçada por partículas de TiC com um diâmetro médio de 5 µm. Apesar do Mo apresentar uma baixa taxa de difusão em ligas sinterizadas, o que poderia levar a uma distribuição heterogênea deste elemento pela matriz, foi observada uma distribuição uniforme (XU *et al.*, 2018).

Um exemplo adicional, para seleção das matérias primas com diferentes elementos, envolve a síntese *in situ* de pós de boretos de nióbio por meio de moagem de alta energia e subsequente recozimento. No estudo realizado por Balci, Ağaoğulları, Öveçoğlu *et al.* (2016), a fase majoritária obtida após recozimento a 1400°C foi o boreto NbB, utilizando matérias-primas de Nb₂O₅, B₂O₃ e Mg. Em outro trabalho do mesmo autor, desta vez utilizando Nb₂O₅, B₂O₃ e C como matérias-primas e técnicas de fabricação semelhantes, elevando a temperatura de recozimento para 1500°C, a fase principal obtida foi o boreto NbB₂ (BALCI; AĞAOĞULLARI; OVALI *et al.*, 2015). Dessa forma, mesmo utilizando os mesmos pós de Nb₂O₅, B₂O₃, a substituição do Mg pelo C modificou as reações que ocorreram durante o processo de recozimento, resultando na alteração da estequiometria de NbB para NbB₂.

O tamanho das partículas desempenha um papel crucial no processo de fabricação da metalurgia do pó, afetando não apenas as distâncias de difusão e o tempo de reação, como já discutido nesta seção, mas também exercendo uma influência significativa nas etapas do processo, a qual será detalhada nas seções seguintes.

Cho, Kim e Chung (2019) produziram um compósito reforçado por partículas de TiB₂ com dimensões tão pequenas quanto 5 nm a 1 µm a partir da reação *in situ* de pós de FeB e TiH₂ com tamanhos médios de 46 µm e 74 µm, respectivamente. Ou seja, as reações

in situ também possibilitam a obtenção de reforços finos a partir de pós mais grosseiros. Neste caso destaca-se novamente a importância do conhecimento do sistema utilizado e a seleção das matérias primas.

Por fim, ao selecionar materiais para aplicações industriais e tecnológicas, não basta apenas considerar suas propriedades e desempenho. É crucial avaliar fatores logísticos, econômicos e ambientais. A viabilidade econômica de um processo de fabricação frequentemente se atrela à disponibilidade e custo das matérias-primas utilizadas. Neste quesito a técnica *in situ* se destaca pela capacidade de utilizar matérias primas de baixo valor agregado para confecção de materiais de alto valor agregado. Portanto, ao estabelecer um sistema para o desenvolvimento de materiais *in situ* por metalurgia do pó, é importante que se tenha uma visão holística, onde se considere não só aspectos técnicos, os quais serão discutidos ao decorrer deste capítulo, mas também econômicos e sustentáveis.

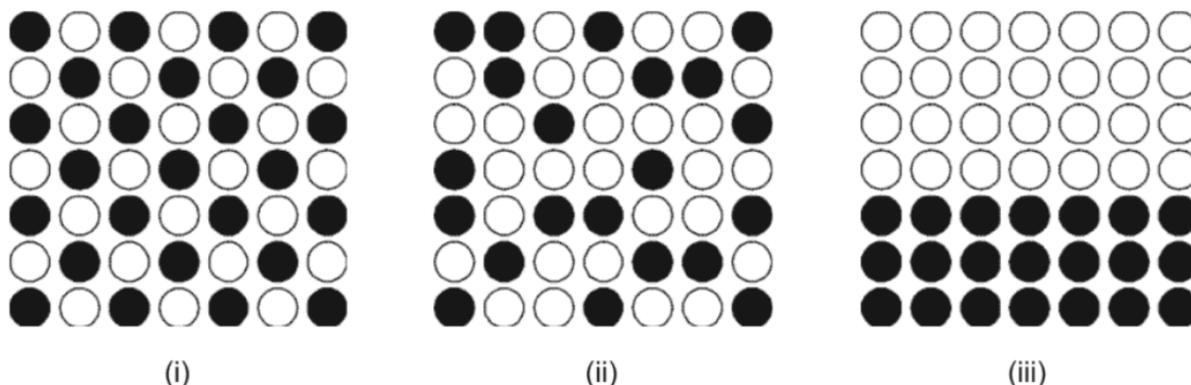
As etapas de mistura, que será discutida na próxima seção, e compactação (Seção 2.2.5) estão intimamente ligadas e exercem influência similar sobre os compósitos produzidos tanto pelas técnicas *in situ* quanto pelas técnicas *ex situ*.

A característica do próprio pó pode ser a variável mais importante a ser considerada na mistura e compactação de pós. As características físicas e propriedades do pó determinam como ele flui para dentro de uma matriz, se compacta para preencher o espaço e densifica sob a aplicação de uma força externa. As características do pó dependem não só da forma como foram produzidos, mas também dos processos subsequentes que serão submetidos, como a mistura, granulação e a moagem (BLUMENTHAL; SHEINBERG; BINGERT, 1997; ANGELO; SUBRAMANIAN; RAVISANKAR, 2022).

2.2.3 Mistura

A mistura adequada dos pós interfere na qualidade e desempenho dos materiais finais. A qualidade de uma mistura pode ser interpretada de maneiras distintas, dependendo do objetivo a ser alcançado. A adesão de partículas pode ser vista como positiva na indústria de tintas e impressão, ou negativa, por exemplo, quando se lida com a aglomeração de partículas em um leito fluidizado. Para a produção de compósitos - com exceção de materiais com gradientes de propriedades - uma mistura ótima é caracterizada por reforços homogeneamente dispersos, apresentando pouca variação de seu livre caminho médio na amostra, ilustrado na Figura 11(i).

Figura 11 – Esquema com diferentes características de misturas de pós (i) Bem misturado (ii) Mistura aleatória (iii) Não misturado.



Fonte: Angelo (2022)

A mistura mecânica é amplamente utilizada e adequada para a maioria das aplicações. Nela os pós são misturados em um equipamento como um moinho de bolas, um misturador de tambor ou um misturador planetário. Durante a mistura mecânica, os pós são agitados e colidem entre si, resultando na homogeneização dos materiais (BRIDGWATER, 2012).

Um dos fatores que influenciam uma boa mistura é a distribuição do tamanho de partícula dos pós. Esta variável em específico tem relevância para este trabalho em função das características das matérias primas utilizadas. Em pós com distribuições de partículas finas, a área de superfície é elevada, o que pode causar problemas de escoamento, segregação e aglomeração. Para pós com distribuições de tamanho inferiores a $40\ \mu\text{m}$, as forças intermoleculares (van der Waals) se tornam mais significativas, de forma que as forças elétricas de curto alcance podem superar a massa gravitacional (VENABLES; WELLS, 2001), isto pode causar a formação de aglomerados durante o processo, resultando em uma mistura heterogênea (VISSER, 1995).

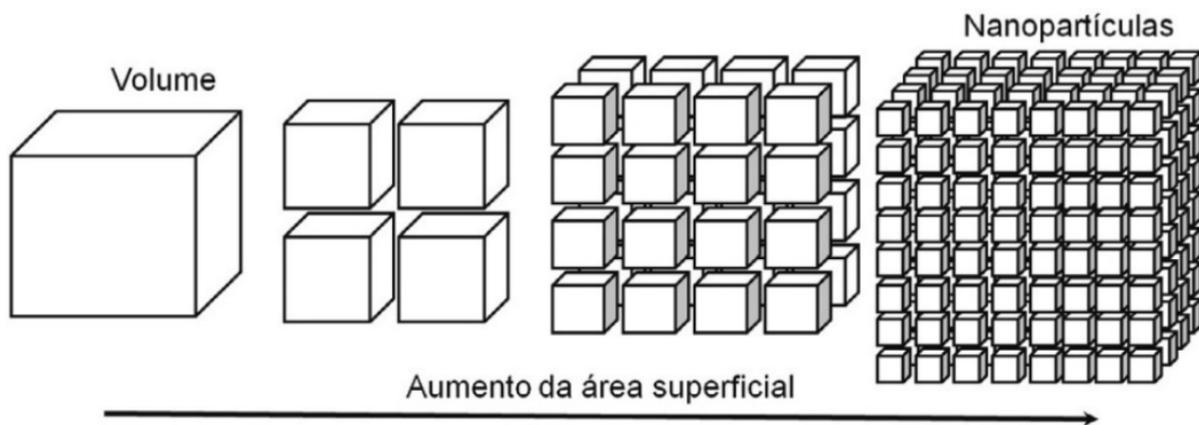
No contexto dos compósitos *ex situ*, a adição de reforços pequenos ($<40\ \mu\text{m}$) pode resultar nos problemas citados acima, devido à necessidade de incorporar a fase de reforço com uma distribuição de tamanho de partícula fina diretamente à mistura (TAN; ZHANG, 1998). Viet e Oanh (2020) constataram que o método *ex situ* apresentou desvantagens na produção de um compósito de cobre reforçado com nanopartículas de carbeto de titânio. Adicionar as partículas finas de TiC diretamente a mistura resultou em uma interface matriz-reforço e uma distribuição dos valores de dureza e propriedades elétricas inferiores. Dessa forma, a necessidade de utilizar partículas com dimensões da ordem de micrômetros a dezenas de micrômetros, torna-se um problema, uma vez que partículas cerâmicas de maior tamanho frequentemente atuam como concentradores de tensão durante a aplicação de uma carga mecânica, podendo, assim, levar à falha dos componentes (TJONG; MAI,

2008).

Em resumo, ao diminuir as dimensões das partículas, conforme ilustrado na Figura 12, ocorrem mudanças significativas nas interações predominantes entre elas, com maior influência das forças eletrostáticas e de van der Waals, do movimento browniano e da mecânica quântica (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; RÓZ *et al.*, 2015).

As diferenças nas características físicas das partículas (ex. tamanho, densidade e forma) podem impactar a uniformidade da mistura não apenas durante a etapa de mistura dos pós, mas também em operações subsequentes, como granulação e compactação. Partículas com propriedades semelhantes têm maior tendência a se aglomerarem durante o manuseio ou processamento.

Figura 12 – Desenho esquemático do aumento da área superficial com a redução do tamanho de partículas.



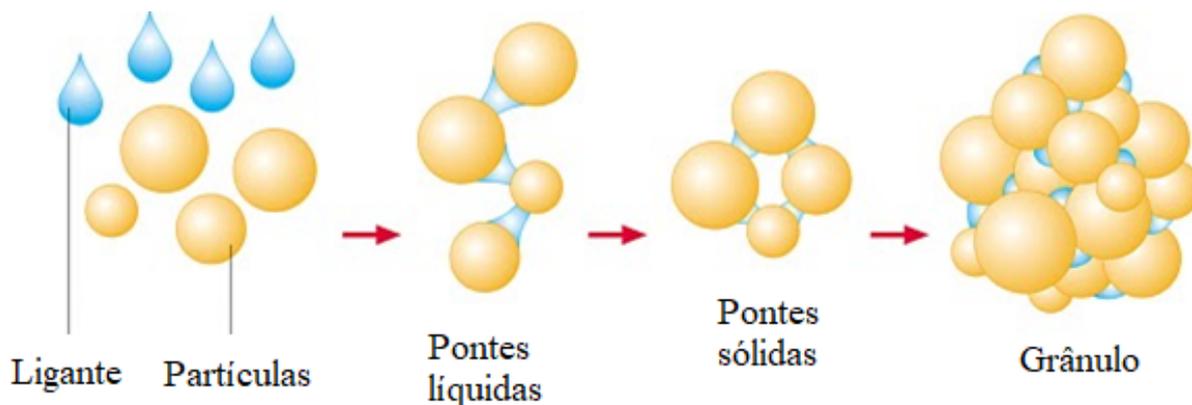
Fonte: Róz *et al.* (2015)

O tamanho dos reforços presentes no compósito final está intrinsecamente ligado ao tamanho inicial das partículas utilizadas na mistura (REZAEI; HOSSEINI, 2017). Durante a reação entre pós A e B para formação um compósito com matriz A reforçado por AB, constatou-se que os reforços geralmente apresentavam tamanhos próximos aos das partículas de B. Além disso, quando o pó A possuía dimensões maiores, observou-se uma distribuição heterogênea dos reforços ao redor dos contornos das partículas pré-existent de A (DESCHAMPS *et al.*, 2022). Nesse sentido, a granulação viabiliza a utilização de pós com uma distribuição de partículas mais fina, sem prejudicar negativamente o processo de densificação das amostras durante a compactação, reduzindo assim o tamanho final das partículas de reforço do compósito, e melhorando as propriedades mecânicas do material (TJONG; MA, 2000).

2.2.4 Granulação

O método de granulação envolve a dissolução de um polímero, como a parafina ou PVB, em um solvente apropriado, como o hexano ou álcool, seguido da aplicação dessa solução às partículas de pó. Conforme o líquido evapora, o polímero une as partículas, formando grânulos de tamanho superior ao das partículas soltas, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Desenho esquemático de granulação via úmida.



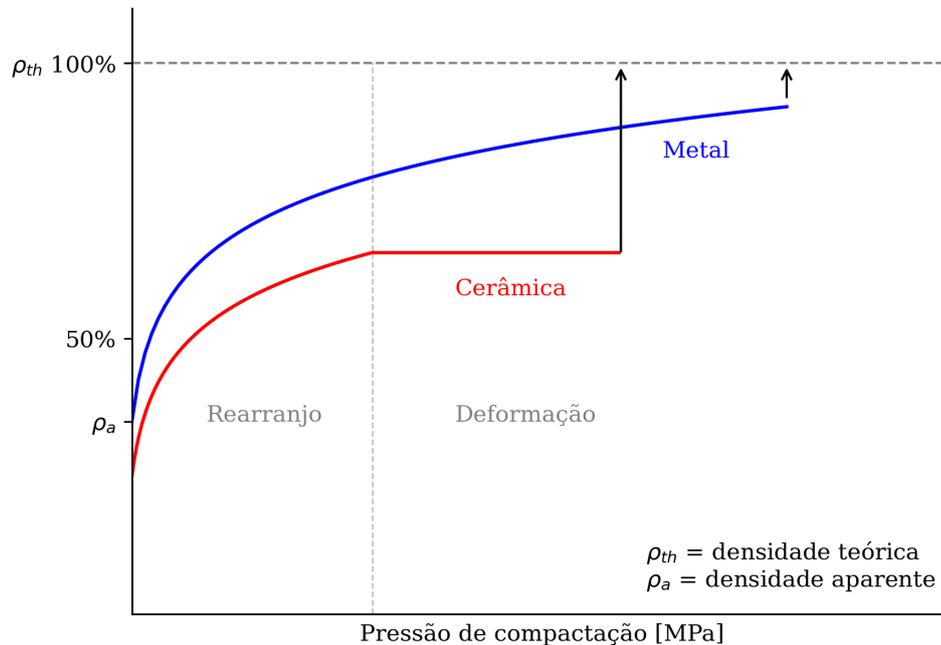
Fonte: Adaptado Choudhary (2023)

A granulação aumenta a distribuição do tamanho de partículas, que resulta em maior mobilidade das partículas durante o processo de preenchimento da matriz de compactação e previne a segregação de constituintes da mistura, resultando assim em maior homogeneidade das misturas e maior grau de densificação das amostras (LITSTER; ENNIS, 2004). No caso específico de compósitos *in situ*, os grânulos fornecem uma estrutura intermediária, que pode resultar em uma distribuição mais uniforme das partículas de reforço.

2.2.5 Compactação

Durante o processo de compactação, o pó começa a ser densificado, transformando-se em um componente com forma e dimensões muito próximas da peça final. Durante o processo de compactação uniaxial usado nesse trabalho, o material em pó é submetido a uma compressão unidirecional, utilizando uma matriz e dois punções. A Figura 14 ilustra os dois principais mecanismos que ocorrem durante a compactação - rearranjo e deformação - e discute a variação da densidade a verde em função da pressão de compactação. Além destes mecanismos, quando são utilizados pós granulados, é possível que ocorra a fragmentação destes grânulos e posterior rearranjo (AL-QURESHI *et al.*, 2008). Dessa forma, o atrito entre as partículas, que está ligado ao preenchimento da matriz e rearranjo, e a capacidade de deformação plástica do material são fatores que comandam o processo de compactação (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Figura 14 – Esquema de gráfico comparativo da densidade a verde de materiais metálicos e cerâmicos em função da pressão de compactação. Ilustrando também os diferentes mecanismos presentes na densificação das partículas (rearranjo e deformação).

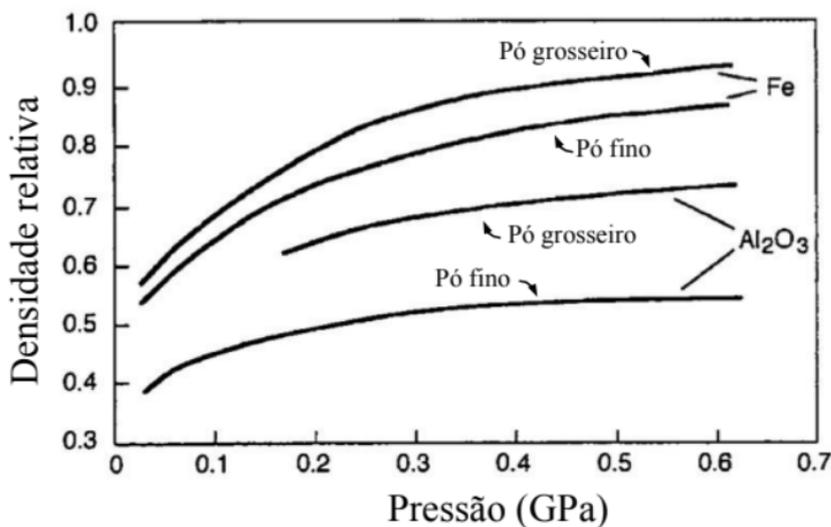


Fonte: Adaptado de German (2014)

De maneira geral, como pode ser observado na Figura 15, partículas maiores e mais dúcteis densificam melhor durante a compactação que partículas finas e frágeis. No limite, entretanto, mesmo para pós metálicos altamente dúcteis, pós nanométricos abaixo de um determinado tamanho de partícula podem estar livres de discordâncias e impossibilitados de gerá-las através da aplicação de tensões. Consequentemente a deformação plástica não pode ocorrer durante a compactação (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Conforme visto nas seções 2.2.1 e 2.2.2, a produção dos reforços ocorre através de reações químicas entre as partículas. Para que isto ocorra de maneira eficiente, é importante que as partículas dos diferentes reagentes estejam próximas, ou seja, que os componentes apresentem uma boa densidade a verde, resultante da compactação. Ademais, os processos de mistura e granulação, além de auxiliar na densificação durante a compactação, contribuem para uma melhor distribuição dos reforços dentro da matriz e, portanto, uma microestrutura mais homogênea. Dessa forma, torna-se evidente a influência dos processos de mistura e compactação nas reações *in situ* que irão ocorrer durante a sinterização.

Figura 15 – Gráfico comparativo da densidade relativa de peças compactadas em função da granulometria dos pós de diferentes materiais.



Fonte: Adaptado de Thümmler e Oberacker (1993).

A segregação dos pós é um efeito que ainda pode ocorrer durante a compactação, mesmo após uma mistura uniforme já ter sido atingida. Isto ocorre em função de diferenças nas propriedades físicas dos pós, como a densidade. Um estudo foi feito variando a relação entre as densidades de dois pós ρ_h/ρ_l , onde ρ_h é a densidade das partículas pesadas e ρ_l a densidade das partículas leves. Foram usadas razões ρ_h/ρ_l iguais a 1.25, 2.5, 4.0 e 19.5, fixando a densidade da partícula mais leve e variando a mais pesada e se constatou que, ao aumentar esta razão, aumentou o efeito da segregação.

Os autores atribuem esse efeito ao fato de que partículas com diferentes densidades têm sensibilidades distintas à resistência do ar. Dessa forma, quando despejadas na matriz, as partículas mais densas adquirem maior velocidade e conseqüentemente tendem a se acumular no fundo da matriz. À medida que a diferença de densidade das partículas aumenta, o grau de segregação também aumenta. No entanto, em determinado ponto, o fluxo de partículas maiores pode suprimir a segregação, pois a quantidade de espaços disponíveis para as partículas menores permearem os vazios entre partículas maiores é reduzido, levando a uma redução ou estabilização desse fenômeno (GUO; WU; THORNTON, 2011).

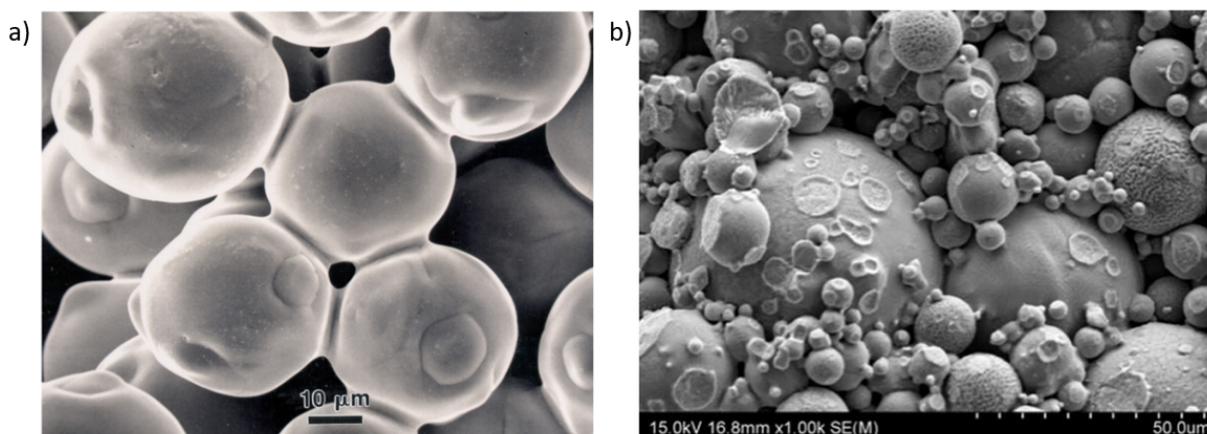
Durante a etapa de compactação deste trabalho, esse mecanismo não é tão relevante, uma vez que a altura da matriz e o tempo de queda das partículas são pequenos. No entanto, as partículas mais leves adquirem velocidades maiores durante as colisões em comparação às partículas mais densas. Assim, durante a etapa de mistura, apresentada na Seção 2.2.3, as diferentes velocidades resultantes do choque entre as partículas, juntamente com suas distintas sensibilidades ao ar, podem atuar como um mecanismo de segregação, levando à formação de "ilhas" de partículas semelhantes na mistura.

Neste estudo conduzido por Guo, Wu e Thornton (2011), investigou-se a segregação de partículas durante a compactação em função da presença de ar, velocidade de preenchimento e diferença de densidade das partículas. No entanto, o tamanho das partículas considerado foi único, e a utilização de pós com diferentes distribuições do tamanho de partículas também pode agravar a segregação. Além disso, o efeito das forças intermoleculares e elétricas podem variar consideravelmente de um sistema para outro. Portanto, a relevância deste mecanismo de segregação varia em função das características específicas do sistema em análise. Apesar disso, acredita-se que se considerada durante a etapa de mistura, a diferença de densidade dos pós pode ter grande efeito na segregação das partículas.

2.2.6 Sinterização

O processo de sinterização consiste em consolidar uma mistura de pós, soltos ou fracamente ligados pela compactação, em elevadas temperaturas, abaixo da fusão do material. No nível macroscópico ocorre a densificação do componente, com a eliminação completa ou parcial da porosidade. Este fenômeno se inicia através da formação de ligações (*necks*) entre as partículas em nível microscópico. A Figura 16 ilustra a formação dos *necks* em um estágio inicial da sinterização. Com o decorrer do tempo e aumento da temperatura, a ligação entre as partículas vai aumentando através de mecanismos de transporte de massa. A densificação ocorre de fato com migração de matéria do interior da partícula para a região do *neck*. As tensões geradas pela formação dos *necks* induzem a atração das partículas e resultam na densificação do componente (ROJEK *et al.*, 2017).

Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura a) Formação de *necks* em partículas de níquel sinterizadas a partir do pó solto após 30 min em 1050°C, b) Formação de *necks* entre partículas de NiAl em um estágio inicial de sinterização



Fonte: Rojek (2017) e German (2014).

Os principais parâmetros que comandam a sinterização e as reações *in situ* são:

- Material:

Conforme descrito na Seção 2.2.2, em alguns compósitos Al-Al₂O₃, camadas de Al₂O₃ foram formadas sobre grãos de alumínio através da reação com oxigênio e, após a compactação, resultam em fragmentos de Al₂O₃ que atuam como reforços. Em um compósito Ti reforçado com TiB e TiC, as partículas nuclearam em aglomerados, substituindo partículas de B₄C. O TiB formou estruturas similares a fios, enquanto o TiC assumiu a forma de placas. Portanto, a escolha do material conduzirá a compósitos com propriedades e microestruturas diversas, pois interferem diretamente nas reações *in situ* durante a sinterização. Além disso, as interações entre pós elementares, intermetálicos, soluções sólidas e a formação de fases líquidas desempenham um papel fundamental nas características do componente resultante e podem também impactar na sua densificação.

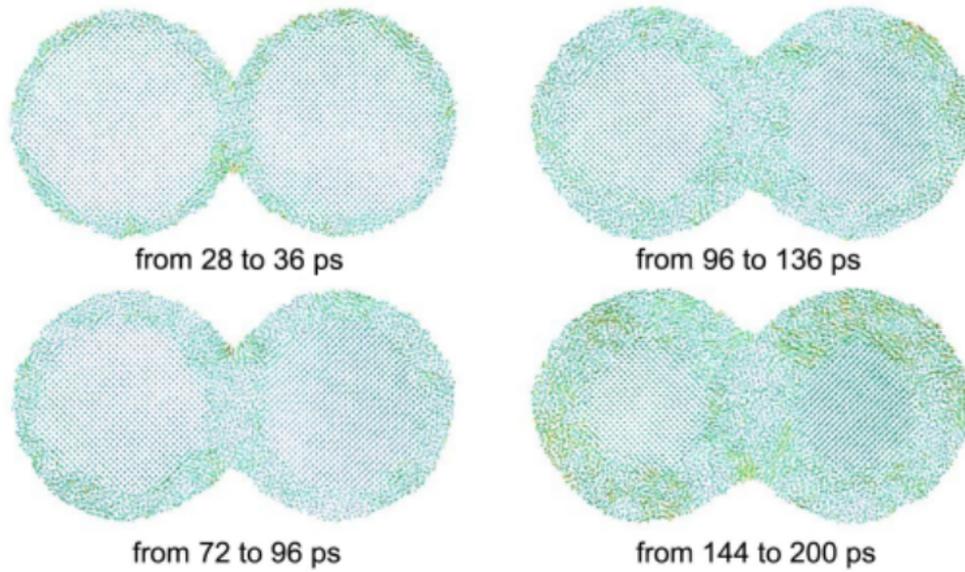
- Tamanho das partículas:

O tamanho de partículas é diretamente relacionado com a área de superfície, a qual é uma das propriedades mais importantes das partículas para a sinterização, pois confere maior reatividade e atividade catalítica. Pós mais finos, principalmente quando compactados, apresentam maior área de contato entre as partículas por unidade de volume. Isso possibilita acelerar o processo de sinterização e reação *in situ*, reduzindo a temperatura de processamento e o consumo de energia, melhorando também a densificação das peças (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; THÜMMLER; THOMMA, 1967). A atividade da superfície está relacionada não só a sua área e energia mas também as características da rede cristalina do material, como a presença de vacâncias, discordâncias e tensões próximas a superfície, que podem ser introduzidas, por exemplo, com a moagem (THÜMMLER; THOMMA, 1967). A Figura 17 demonstra que a maior parte dos movimentos atômicos estão concentrados na superfície ou na interface das partículas.

German (2014) define energia de superfície como a quantidade de ligações incompletas dos átomos na superfície, sendo sua unidade portando energia por unidade de área¹.

¹ É interessante destacar que, quando se tratam de nanopartículas a relação entre energia de superfície e tamanho das partículas pode ser um tanto quanto inconclusiva, podendo variar de acordo com o método de cálculo utilizado. Por exemplo, a energia de superfície diminui à medida que o tamanho das partículas é reduzido. Isto ocorre em função da redução do número átomos vizinhos na superfície (Este efeito é parcialmente compensado pelo aumento da energia de ligação dos átomos) e a formação de uma fase superficial *quasi-liquid* (VOLLATH; FISCHER; HOLEC, 2018; MOLLEMAN; HIEMSTRA, 2018). No entanto, quando se trata de um conjunto de partículas, considerando um mesmo material e a mesma massa, a área de superfície total de um grupo partículas pequenas será muito maior quando comparada a partículas grandes (Figura 12). Dessa forma a energia de superfície do conjunto será superior para partículas mais finas, apesar de individualmente poder apresentar um resultado diferente.

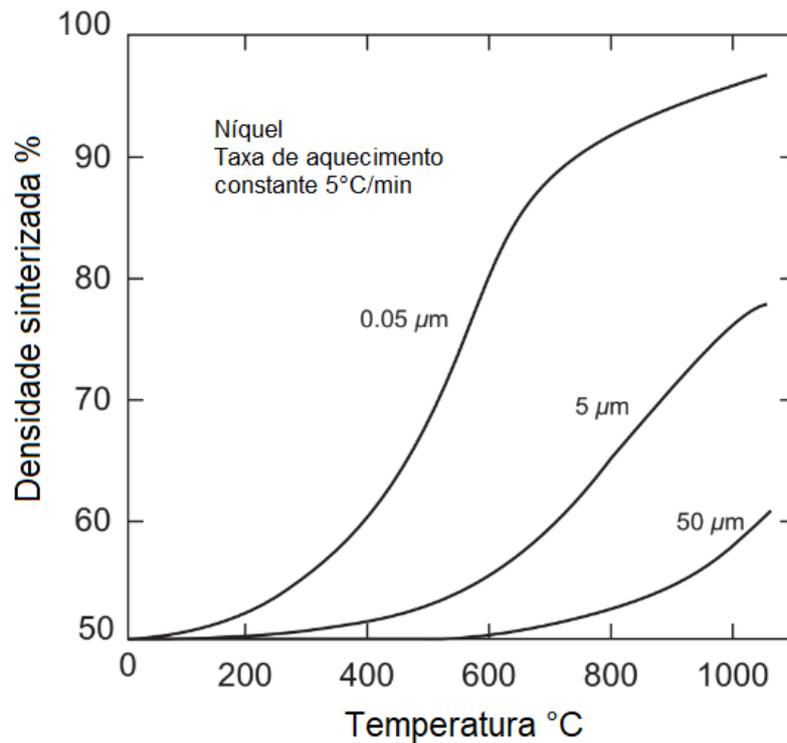
Figura 17 – Simulação realizada em nível atômico para partículas formadas por 50.000 átomos, destacados os vetores de movimento de cada átomo em um curto período de tempo. É possível observar que o movimento atômico está concentrado na superfície ou no contato entre as partículas.



Fonte: Adaptado de German (2014).

Para ilustrar o efeito do aumento da área de superfície, a Figura 18 exibe a densidade sinterizada de amostras de níquel em função do tamanho de partícula, deixando evidente que utilizando partículas mais finas a densidade é superior para qualquer valor de temperatura, chegando mais próxima de 100% em 1000°C.

Figura 18 – Gráfico da densidade versus temperatura para 3 diferentes tamanhos de partícula de níquel sinterizadas sob a mesma taxa de aquecimento.



Fonte: German (2014).

- Densidade verde:

A densidade a verde é produto da compactação, e também possui influência direta do tamanho das partícula, como apresentado na Seção 2.2.5.

- Ciclo térmico:

Considerando os parâmetros do ciclo (taxa de aquecimento, temperatura de pata-mar e tempo de permanência) a temperatura é a variável mais importante do processo de densificação (GERMAN, 2014). As reações *in situ*, por sua vez, também são significativamente influenciadas pela temperatura máxima e pela pressão aplicada.

- Presença de pressão:

A síntese de NbB_2 a partir de pós de Nb e B elementares mostra a notável diferença no tempo de reação em função dos parâmetros de ciclo. Sairam *et al.* (2014) utilizando o método de *Spark Plasma Sintering*, converteram os reagentes iniciais no produto final em apenas 1 minuto. Isso se deve à aplicação de pressão mecânica (10 MPa–20 MPa)

durante o processo, a qual manteve as partículas de pó em contato para a reação. Além disso, a passagem de uma alta corrente elétrica (700–2000 A) eleva localmente a temperatura, aumentando significativamente a difusão dos elementos constituintes e acelerando a formação de NbB_2 .

Por outro lado, Matsudaira *et al.* (1989) adotaram um método convencional de síntese a uma temperatura semelhante, mas com duração de 60 minutos. Essa diferença de tempo pode ser atribuída à ausência de pressão mecânica e corrente elétrica localizada, que resultou em um processo mais lento de difusão e formação do NbB_2 .

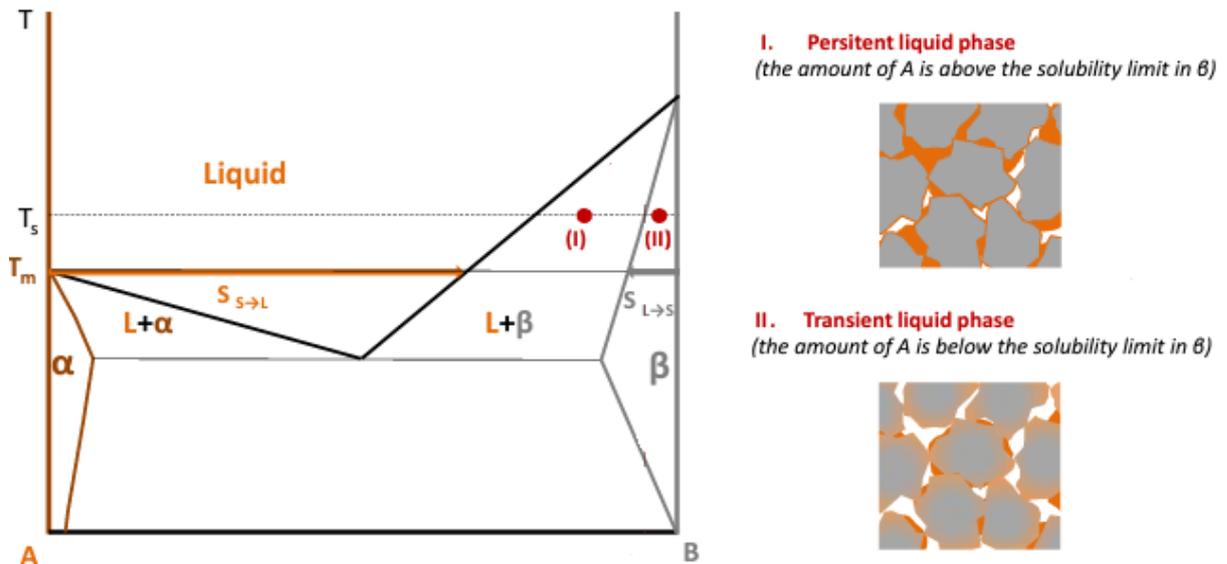
- Presença de fase líquida:

Durante o processo de sinterização por fase líquida, pelo menos um componente do material é aquecido além do seu ponto de fusão, resultando na predominância da difusão através do líquido. Durante a etapa de densificação, o líquido preenche por força capilar os espaços vazios do material e solidifica. Além disso, a fase líquida solubiliza a superfície dos pós e pode ajudar na acomodação das partículas através do mecanismo de dissolução e precipitação, aumentando a densidade final da peça. A densificação também ocorre de forma acelerada quando há a formação de fase líquida, pois a difusão atômica ocorre de forma muito mais rápida em um filme líquido que através dos contornos de grão do sólido (GERMAN, 2014; CALDERON; GIERL-MAYER; DANNINGER, 2022).

Para a sinterização com fase líquida é necessária a utilização de pelo menos dois elementos diferentes na mistura. A sinterização por fase líquida pode ser permanente, quando o líquido está presente durante toda a etapa de sinterização, ou transiente quando for extinta depois de algum tempo de sinterização (CALDERON; GIERL-MAYER; DANNINGER, 2022).

As matérias primas das reações *in situ* podem ser escolhidas para que ocorra fusão de alguma fase (dos reagentes ou dos produtos) abaixo da temperatura de processamento. Dessa forma, dependendo da temperatura, o sistema terá diferentes equilíbrios termodinâmicos e a quantidade de fase líquida pode variar. Quando o equilíbrio termodinâmico na temperatura de processamento for atingido, a fase líquida irá desaparecer ou permanecer dependendo das características do sistema. Como pode ser observado na Figura 19, a solubilidade dos componentes de um sistema define qual tipo de mecanismo de processo que irá ocorrer.

Figura 19 – Imagem representando as variantes da sinterização por fase líquida, sendo "A" o principal elemento aditivo para formar a fase líquida e "B" o elemento majoritário da liga, constituindo a fase sólida. Em (I), a quantidade de "A" excede o limite de solubilidade em "B", resultando na formação de uma fase líquida permanente. Enquanto em (II), a quantidade de "A" está abaixo do limite de solubilidade em "B", levando à formação de uma fase líquida transiente.



Fonte: Calderon, Gierl-Mayer e Danninger (2022).

2.2.7 Fe-Nb-B-C

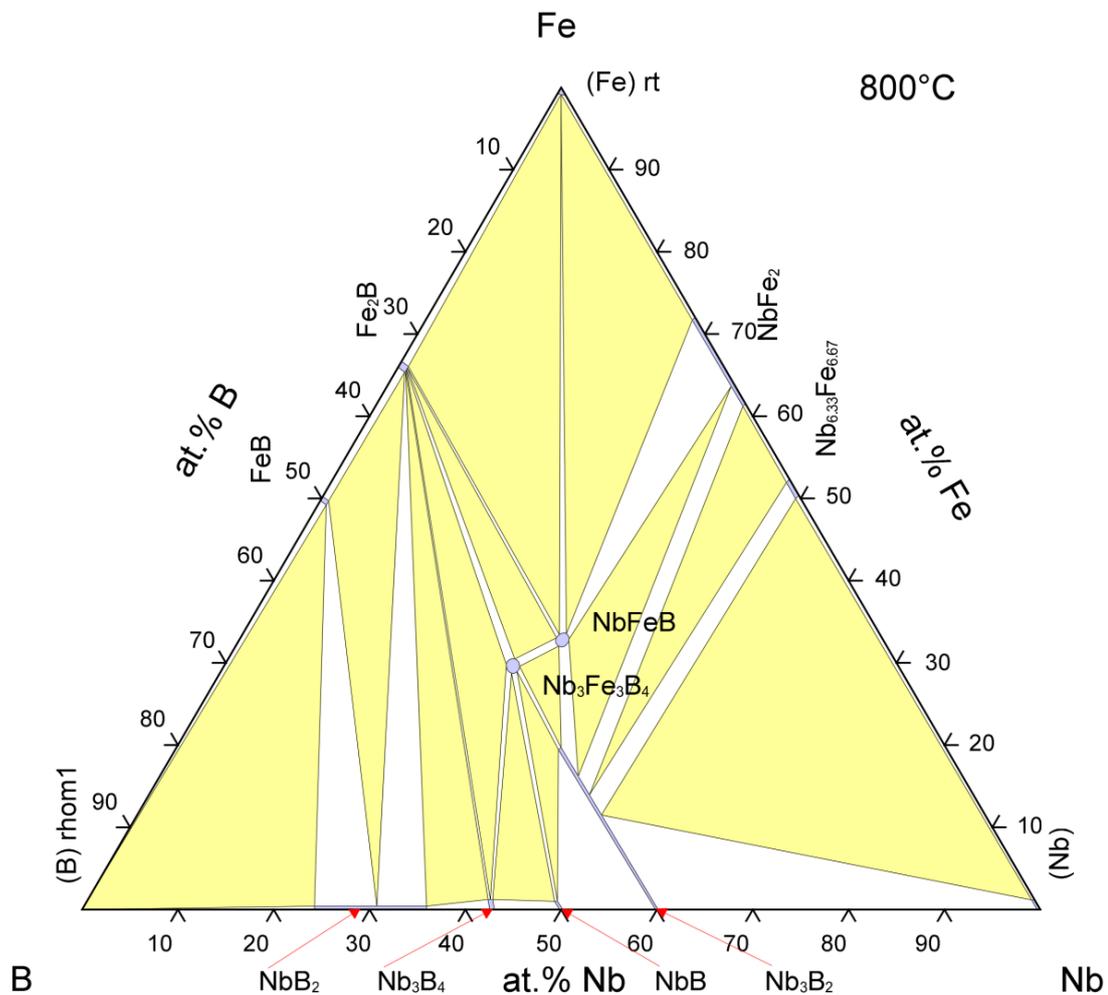
O sistema Fe-Nb-B-C apresenta certa complexidade devido às várias interações entre seus elementos constituintes. Para abordar o sistema, serão analisados os diagramas ternários Fe-Nb-B e Nb-B-C. Para complementar a análise dos diagramas, serão utilizados exemplos experimentais documentados na literatura. Destaca-se que não foram encontrados estudos a respeito da interação dos 4 elementos simultaneamente. Como resultado final desta seção, busca-se esclarecer quais as interações e os produtos de reação mais prováveis de serem formados nesse sistema. A partir desta análise, o presente trabalho irá demonstrar experimentalmente quais as reações que de fato ocorrem, particularmente ao empregar o intermetálico Fe_2Nb em conjunto com B_4C na produção *in situ* de um *cermet*.

Boretos, carbetos e nitretos constituem 3 grupos distintos que compartilham de características semelhantes. Em alguns casos, estes compostos são chamados de compostos intersticiais. Isso ocorre devido à sua composição: átomos grandes de um metal junto a átomos pequenos de um não-metal, que ocupam os espaços intersticiais entre os átomos metálicos (FOKWA, 2011). Os boretos de nióbio são potenciais candidatos para aplicações estruturais em alta temperatura e em ferramentas de corte (YEH; CHEN, 2006; KRELLING *et al.*, 2020). Pois, assim como a maioria dos boretos, possuem elevada dureza,

excelente resistência ao desgaste e boa estabilidade química e térmica (FOKWA, 2011). Tendo isso em vista, a formação de boretos de nióbio *in situ* a partir da mistura de pós de Fe_2Nb e B_4C surge como uma oportunidade para produção de *cermets* com alta dureza e resistência ao desgaste.

A Figura 20 ilustra o diagrama de fases do sistema Fe-Nb-B. Observando a parte inferior da imagem, no binário Nb-B, são identificadas quatro estequiometrias de boretos de nióbio: NbB_2 , Nb_3B_4 , NbB e Nb_3B_2 . Todas as composições são estequiométricas, com a exceção do NbB_2 , que possui uma faixa de composição de 26 - 36 at.% B. A literatura revela um total de seis estequiometrias, sendo as outras duas: Nb_5B_6 e Nb_2B_3 (FOKWA, 2011; BORGES; COELHO; NUNES, 2000; PEÇANHA *et al.*, 2000).

Figura 20 – Diagrama de fases ternário do sistema Fe-Nb-B.



Fonte: ASM (2006).

Ao combinar óxido de nióbio com boro elementar, Yeh e Wang (2010) verificaram a

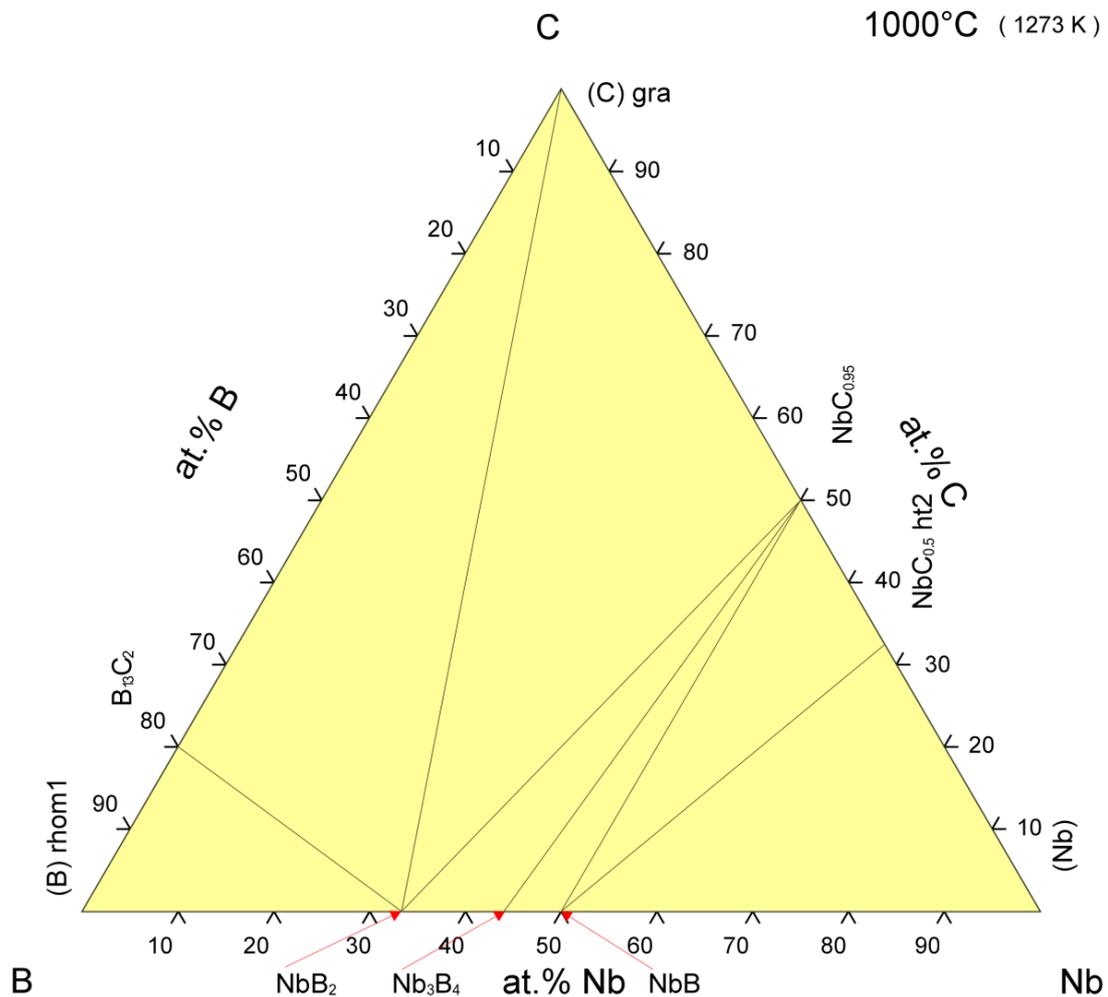
formação da fase NbB_2 , com quantidades mínimas de NbB e Nb_3B_4 presentes. Estas fases minoritárias também desapareceram com o aumento do teor de boro no sistema. Através da moagem mecânica, Balci, Ağaoğulları, Öveçoğlu *et al.* (2016), por sua vez, produziram pós formados por NbB , NbB_2 e Nb_3B_4 , e após recozimento a 1500°C , constataram a presença de uma fase única de NbB . Dessa forma, percebe-se que as fases NbB_2 e NbB tem maior tendência de formação, e a ocorrência entre um ou outro está fortemente ligada ao teor de boro no sistema. Além disso, a análise sugere que a formação das diferentes estequiometrias dos boretos de nióbio é altamente dependente da temperatura de reação.

A região binária Fe-B, por sua vez, localizada na parte esquerda da Figura 20, revela a presença de dois tipos de boretos: FeB e Fe_2B . Uma análise exclusiva da interação entre ferro e boro sugere que a primeira fase a se formar é o composto Fe_2B , e à medida que o teor de boro aumenta, inicia-se a formação subsequente de FeB (CHABI *et al.*, 2019). Nair e Hamamcı (2020) verificou que a formação de Fe_2B ocorre preferencialmente a partir da reação entre os pós Fe e B_4C . Além disso, o sistema Fe-C-B demonstra a formação de fase líquida na faixa de temperatura entre 1000°C e 1100°C . Vários autores identificaram essa formação no contato entre partículas de B_4C e Fe (TUROV *et al.*, 1991; AIZENSHTEIN *et al.*, 2008; GIERL; MOHSIN; DANNINGER, 2008).

No diagrama ternário Fe-Nb-B também é possível observar a presença de dois compostos ternários, FeNbB e $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{B}_4$. Na literatura, foram identificadas poucas referências que abordam a interação simultânea entre o ferro, o nióbio e o boro para produção compósitos *in situ*. Q. Zhu *et al.* (2018) e M. Zhu *et al.* (2018) identificaram a formação das fases $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B e o boreto triplo FeNbB a partir de ligas produzidas por fusão a arco, preparadas com uso de pós elementares de ferro, nióbio e boro ou ferrobório. Nestes trabalhos foi observada a tendência de formação do boreto triplo FeNbB em relação aos boretos binários de nióbio. Kilinc *et al.* (2014) utilizou ligas Fe-Nb-B para o revestimento por soldagem TIG de um aço AISI 1020, e as fases formadas foram: Fe_2B , NbB_2 , FeNbB , $\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$ e Fe. A partir dos estudos apresentados acima, verifica-se que, quando há presença ferro no sistema, o boreto triplo apresenta maior tendência de formação em relação aos outros compostos presentes no diagrama Fe-Nb-B.

O diagrama Nb-B-C da Figura 21, por outro lado, não apresenta compostos ternários, apenas os compostos NbC e Nb_2C , presentes no binário Nb-C e o composto B_{13}C_2 , que equivale ao B_4C , no binário B-C. Os sistemas binários Fe-C e Nb-C não serão abordados com maiores detalhes nesta revisão, visto que, o primeiro é amplamente conhecido dentro da área de ciência e engenharia de materiais, e o segundo, assim como o sistema Fe-Nb, foi extensamente estudado por AVILA (2020).

Figura 21 – Diagrama de fases ternário do sistema Nb-B-C.



Fonte: ASM (2006).

Ao analisar os estudos compilados na Tabela 1, que apresenta diferentes sínteses de boretos e carbeto de nióbio, podemos concluir que os compostos mais estáveis produzidos, quando não há a presença de ferro, são os boretos NbB_2 , NbB e NbC . Balci, Ağaoğulları, Ovalı *et al.* (2015), por exemplo, identificaram a presença de NbB_2 e NbC a partir da temperatura de 1000°C . A fase NbC se formou primeiramente e, conforme a temperatura aumentou, seu percentual diminuiu enquanto o teor de NbB_2 aumentou. A fase Nb_3B_4 , por sua vez, surgiu de forma intermediária e desapareceu completamente após o aquecimento alcançar 1400°C . De maneira análoga, os resultados obtidos por Livramento *et al.* (2006) mostram que o NbC formou mais facilmente que o NbB_2 durante o processo de moagem mecânica.

Tabela 1 – Tipos de boretos de nióbio sintetizados a partir de diferentes composições químicas, temperaturas e métodos de processamento.

| Matéria prima | Composto primário | Compostos secundários | Processamento | Referência |
|--|---------------------------|--|---|---------------------------------|
| Nb ₂ O ₅ ; Mg; Bórax | NbB ₂ | - | Aquecimento em autoclave (800°C) | Gupta, Singhal e Pandey (2018) |
| Nb ₂ O ₅ ; B ₂ O ₃ ; C | NbB ₂ ; NbC | Nb ₃ B ₄ | Moagem de alta energia e recozimento (1400°C) | Balcı <i>et al.</i> (2015) |
| Nb ₂ O ₅ ; B ₂ O ₃ ; Mg | NbB | NbB ₂ ; Nb ₃ B ₄ | Moagem de alta energia e recozimento (1500°C) | Balcı <i>et al.</i> (2016) |
| Nb; B | NbB ₂ | - | Sinterização por faísca de plasma em 2 etapas: Síntese (1200°C), Densificação (1700-1900°C) | Sairam <i>et al.</i> (2014) |
| Nb; B | NbB ₂ NbB | Nb ₃ B ₄ | Sinterização (1000-1800°C) | Matsudaira <i>et al.</i> (1989) |
| Nb ₂ O ₅ ; B | NbB ₂ | NbB; Nb ₃ B ₄ | Síntese por combustão (SHS) | Yeh e Wang (2010) |

Fonte: Autor

Em resumo, observando os diagramas ternários e a literatura, há indícios de que as fases de reforço mais prováveis de resultarem da mistura Fe₂Nb + B₄C, em caso de reação são: NbB₂, NbB, FeNbB, NbC e/ou Fe₂B. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades e características dessas fases.

Tabela 2 – Propriedades das principais fases formadas a partir da combinação de ferro, nióbio, carbono e boro, de acordo com a literatura revisada.

| Material | Estrutura cristalina | Densidade (g/cm ³) | Dureza (GPa) | Módulo elástico (GPa) |
|-------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| FeNbB | Hexagonal ¹ | 7,87 ¹ | - | - |
| NbB ₂ | Hexagonal ² | 6,97 ² | 20,9 ² | 637 ² |
| NbB | Ortorrômico ¹ | 7,57 ¹ | - | - |
| NbC | CFC ³ | 7,81 ³ | 19,65 ³ | 460 ⁴ |
| Fe ₂ B | Tetragonal ⁵ | 7,34 ¹ | 19,04 ⁶ | - |

Fonte: 1 - "ASM *alloy phase diagram Database*"; 2 - Sairam *et al.* (2014), 3 - Pierson (1996), 4 - Brenton, Saunders e Kempster (1969), 5 - Gianoglio e Badini (1986), 6 - Lentz, Röttger e Theisen (2018)

2.3 ESTADO DA ARTE DE METAIS DUROS E ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS

Nesta seção, será apresentada uma revisão dos materiais e processos dominantes no mercado de ferramentas de corte e materiais resistentes ao desgaste. Pretende-se oferecer uma visão panorâmica de suas vantagens, bem como seus desafios e oportunidades. Em particular, esta seção explorará os desafios e estratégias para a substituição dos ligantes convencionais empregados em metais duros e *cermets* por alternativas menos impactantes à saúde, economia e ao meio ambiente.

2.3.1 Introdução aos Metais Duros e *Cermets*

Ferramentas de corte, ferramentas de conformação e componentes resistentes ao desgaste no geral são amplamente fabricados a partir de metais duros, principalmente à base em WC, conhecidos como *cemented carbides*. Esses materiais constituem a classe predominante nessa categoria e apresentam um crescimento extremamente rápido, o qual em 2015 já havia sido estimado em cerca de 7 bilhões de euros por ano. Eles são compostos principalmente por Co e Ni como fase ligante e WC como fase de reforço. Para classificar esses materiais com base em suas propriedades mecânicas, considera-se que são metais duros aqueles com dureza superior à dos aços carbono e de baixa liga, ou seja, acima de 850 HV ou 65 HRC (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (EPMA), 2015; MOSELEY, 2017).

Outra classe de materiais muito utilizada em ferramentas de corte são os *cermets* reforçados por TiC e Ti(C,N). Estes reforços apresentam durezas superiores ao WC e também resistência ao desgaste em elevadas taxas de corte. Outra vantagem em relação aos metais duros a base de WC é a menor densidade e melhor resistência à oxidação, que estão combinadas com alta tenacidade, dureza e resistência ao desgaste. Em geral, o ligante metálico mais utilizado para esses sistemas é o Ni e suas ligas, visto que estes

apresentam boa compatibilidade térmica e aderência com as partículas cerâmicas. Além disso, o níquel possui boa resistência a corrosão e é um material tenaz, o que torna o *cermet* mais resistente a impactos e choques mecânicos. O cobalto, assim como nos *cemented carbides*, também é utilizado como ligante para *cermets* a base de TiC e Ti(C,N), e o uso de outros materiais como aluminetos de níquel e aços inoxidáveis estão sendo mais estudados recentemente (STEWART; PLUCKNETT, 2014). Os compósitos TiC e Ti(C,N) geralmente exibem uma estrutura "core-rim", resultante das diferentes estabilidades dos componentes e das interações entre o metal líquido e as partículas de reforço (SARIN, 2014; ARAMIAN; SADEGHIAN *et al.*, 2023).

2.3.1.1 Processamento e densificação

Quando se trata de processamento em larga escala, os metais duros WC-Co são produzidos de forma *ex situ*, e as temperaturas usuais de processamento variam entre 1350°C e 1500°C. Além disso, o processo de sinterização pode ser seguido pela técnica de prensagem isostática a quente para eliminar a porosidade residual (MARI, 2001). Uma das grandes vantagens do sistema WC-Co é a ótima molhabilidade entre o metal líquido e a fase dura, tornando a sinterização por fase líquida um processo extremamente efetivo e econômico para a obtenção desses compósitos (SARIN, 2014). É importante destacar que as dificuldades associadas à substituição do cobalto vão além de sua capacidade de molhabilidade. E ligantes alternativos, como ferro e níquel, quando combinados com o cobalto, também exibem uma molhabilidade satisfatória.

A sinterização por fase líquida é o processo de produção mais eficaz e econômico quando uma boa molhabilidade e solubilidade da fase dura no líquido são obtidas. No entanto, essas condições não são atendidas na maioria das duplas metal-cerâmica (MARI, 2001). Dessa forma a utilização de técnicas *in situ* da metalurgia do pó permitem a obtenção de microestruturas homogêneas sem a necessidade de uma condição tão favorável de molhabilidade entre a dupla metal-cerâmica. Isto favorece o desenvolvimento de compósitos formados por diferentes componentes.

Os processos tradicionais de produção de metais duros e *cermets* frequentemente resultam no crescimento indesejado dos grãos dos reforços, mesmo com a adição de inibidores de crescimento de grãos. Entretanto, novas técnicas de sinterização como *hot isostatic pressing* (HIP), *spark plasma sintering* (SPS), *high frequency induction heated sintering* (HFIHS), *rapid omni compaction* (ROC), *pulse plasma sintering* (PPS) e *ultrahigh pressure rapid hot consolidation* (UPRC) permitem minimizar o crescimento de grãos e aumentar a densificação (HEYDARI *et al.*, 2021).

2.3.2 Problemas associados aos Metais Duros Convencionais

Os *cemented carbides* e os *cermets* a base de TiC e Ti(C,N) são dois dos produtos da metalurgia do pó mais amplamente difundidos e utilizados em todo o mundo. Como foi apresentado, estes materiais possuem excelentes propriedades de dureza e tenacidade, que são alcançadas pela combinação dos componentes cerâmicos (WC, TiC e Ti(C,N)) - e metálicos (Co e Ni) (GARCIA *et al.*, 2019). Embora esses materiais ofereçam vantagens significativas, há preocupações importantes relacionadas ao seu uso. A União Europeia, por exemplo, classificou o cobalto, níquel e tungstênio como "matérias-primas críticas" (CRMs), destacando sua importância estratégica e escassez potencial no mercado. O principal aspecto é a falta de substitutos viáveis, não só para aplicações presentes mas também para futuras, devido às propriedades únicas presentes nessas matérias primas.

O tungstênio e o cobalto, além de serem listados como CRMs, apresentam problemas relacionados à saúde humana e ao meio ambiente. A poeira destes materiais é considerada tóxica tanto para seres humanos quanto para animais marinhos, representando uma ameaça à saúde humana e ao ecossistema. O níquel, por sua vez, embora seja considerado como um dos melhores candidatos para substituir o cobalto em metais duros e *cermets*, também é classificado como um agente carcinogênico, o que levanta preocupações com a saúde dos trabalhadores.

Portanto, enquanto esses materiais oferecem propriedades valiosas, as preocupações com a disponibilidade, saúde e impacto ambiental estão incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas mais seguras e sustentáveis. Diante desses fatores, uma possível opção para substituir parcial ou totalmente o cobalto e o níquel como agente ligante em materiais resistentes ao corte e ao desgaste é o ferro. O ferro, por sua vez, pode também ser utilizado em combinação com outras fases duras, proporcionando uma oportunidade para substituir o carbetto de tungstênio (TKACZYK *et al.*, 2018).

2.3.3 O Ferro como Alternativa de Ligante

Conforme mencionado anteriormente, o cobalto possui a notável vantagem de exibir excelente molhabilidade em relação ao carbetto de tungstênio, em comparação, por exemplo, ao ferro e ao níquel. Isso se deve à solubilidade das partículas de WC no cobalto em temperaturas elevadas, o que possibilita alcançar os níveis de porosidade desejados. Por outro lado, o níquel possui a propriedade de aprimorar a resistência à oxidação e à corrosão dos componentes. Enquanto o ferro, apesar de exibir propriedades de resistência ao desgaste, oxidação e corrosão inferiores quando comparado ao cobalto e ao níquel, se destaca por ser significativamente mais econômico e abundante em comparação aos outros dois elementos (KATIYAR, 2020).

Nas últimas décadas, inúmeros artigos têm sido publicados sobre o uso do ferro

como substituto ao cobalto e níquel. Essas pesquisas buscam aproveitar as vantagens do ferro, como sua abundância e baixo custo, na produção de materiais duros. No entanto, muitas dessas aplicações exigem não só alta tenacidade e dureza, mas também suportar altas temperaturas de trabalho. Considerando os altos teores de reforços utilizados nos metais duros e *cermets* convencionais, esta revisão se concentrará em compósitos nos quais o ferro é utilizado como agente ligante, enquanto a fase de reforço cerâmico compreende mais de 50% do volume do material².

Nas suas fases iniciais de implementação, o ferro como fase ligante encontrou certa resistência devido às suas propriedades mecânicas, que são inferiores às do cobalto, no contexto do desenvolvimento de metais duros. Contudo, ligas de ferro apresentam outras vantagens, incluindo a possibilidade de ser tratado térmicamente (KÜBARSEPP; JUHANI, 2020) e as questões relacionadas à saúde, custo e disponibilidade, mencionadas anteriormente.

As limitações, sobretudo aquelas relacionadas ao processamento (como a molhabilidade da fase cerâmica por metais e o risco de formação de produtos de reação que podem resultar em fragilização), podem ser superadas por meio da seleção adequada dos componentes e do método de produção. Destaca-se, nesse contexto, a produção de compósitos *in situ* como uma abordagem promissora para solucionar esses desafios.

Um dos problemas associados ao uso de ferro puro ou aços carbono de baixa liga é a baixa resistência a oxidação em altas temperaturas, suportando temperaturas de trabalho máximas na faixa de 600-700°C. Apesar disso alguns aços inoxidáveis como o 310 e 446 podem suportar temperaturas mais elevadas, acima de 1000°C (ASM, 2002). O cobalto, por sua vez, também apresenta propriedades insatisfatórias de resistência a corrosão e oxidação (KATIYAR, 2020). Em um estudo realizado por Alvaredo *et al.* (2014), foi examinada a resistência à oxidação de um *cermet* com matriz de ferro (aço rápido M2) reforçado por partículas de Ti(C,N) (50 vol.%), antes e após o tratamento térmico (austenitização, têmpera e duplo revenimento). Além disso, o comportamento desse *cermet* foi comparado com o de dois materiais comerciais empregados em ferramentas de corte: um aço rápido (M2) e um metal duro (WC-10Co). Os testes foram realizados em temperaturas até 1000°C em diferentes tempos, até um total de 120 horas. Após os testes, foi observado que a resistência a oxidação do *cermet* M2-Ti(C,N) foi superior aos dois outros materiais testados. Isso se deve a formação de uma camada protetora de TiO₂ e FeTiO₃ que preveniu

² A fase metálica de um MMC ou *cermet* sofre amolecimento com o aumento da temperatura, resultando em uma redução na tensão de escoamento do material em temperaturas elevadas. Apesar disso, quando a fase cerâmica constitui a fase dominante do material, há a formação de um esqueleto cerâmico contínuo, de modo que o metal não é capaz de produzir uma deformação expressiva no compósito até que o esqueleto cerâmico deforme (MARI, 2001). Assim, como a deformação plástica nos materiais cerâmicos é baixa, mesmo em altas temperaturas ou em carbetos e nitretos cúbicos, que possuem planos de alta densidade para movimentação de discordâncias, estes se tornam materiais adequados para aplicações em altas temperaturas.

a oxidação do restante do material. Os ganhos de massa do *cermet* M2-Ti(C,N), do metal duro e do aço rápido foram de 24,4, 162,5 e 334,5 mg/cm², respectivamente. Portanto, a utilização de tratamentos térmicos e diferentes componentes, como o titânio ou nióbio, poderiam solucionar os problemas associados à oxidação da matriz de ferro.

Utilizando teores elevados de NbC como fase de reforço, Huang, Vleugels e Mohrbacher (2017) e Woydt e Mohrbacher (2014) obtiveram valores excelentes de dureza a partir da técnica de produção *ex situ*. Com a utilização de aços inoxidáveis 316L, 430L e do intermetálico Fe₃Al como fase ligante, foram alcançados os valores de 1387 HV10 e 1677 HV0.2 para as frações de 85% e 92% em volume de reforço, respectivamente. Esses compósitos alcançaram densidades extremamente elevadas, chegando a até 99% da densidade absoluta. Isso pode ser atribuído às temperaturas de processamento consideravelmente altas, como 1420°C, ou à aplicação de pressão por meio das técnicas de *Spark Plasma Sintering* (SPS) ou Prensagem a Quente. Esteban e Gordo (2006) através da abordagem *in situ*, produziram um compósito com ligante de Fe reforçado com 70% NbC em volume, e obtiveram uma dureza de 800 HV30. Vale destacar que em comparação com os outros dois estudos citados acima, houve uma diminuição no percentual de reforço utilizado. Além disso, os reforços aumentaram em tamanho ($\sim 20 \mu\text{m}$), ao passo que a porosidade residual permaneceu em aproximadamente 5%. Também é importante mencionar que a carga utilizada para medir a dureza desse compósito foi maior, o que geralmente resulta na diminuição dos valores medidos em materiais com porosidade residual.

Cermets contendo ferro como ligante também estão sendo fabricados por meio de métodos inovadores de manufatura aditiva, como a técnica de fusão seletiva a laser (SLM). Os parâmetros de processo, tais como a potência do laser (W), exercem influência significativa na microestrutura do material, resultando em modificações nas suas propriedades. Por meio da técnica SLM, foi possível produzir um compósito composto por TiC com uma concentração de 30 vol.% de aço inoxidável como ligante. Foram obtidos valores elevados de dureza, atingindo o máximo 1520 HV1, e de tenacidade à fratura, com um patamar de 20 MPa · m^{1/2} (MAURYA *et al.*, 2022). O incremento da potência do laser resultou em uma microestrutura mais grosseira, culminando em propriedades mecânicas inferiores. Apesar disso, existem poucos resultados de pesquisa sobre a fabricação por manufatura aditiva, em relação a componentes complexos, a partir de compósitos à base de TiC ou Ti(C,N) (KÜBARSEPP; JUHANI, 2020).

Por fim, Kübarsepp e Juhani (2020) desenvolveram uma abrangente revisão a respeito da produção de *cermets* com uso do Fe como ligante. Assim como no presente trabalho, os autores investigaram *cermets* nos quais a fase cerâmica compunha mais de 50% do volume do material. Foi identificada uma larga gama de possibilidades de ligantes, como ferros ou aços carbono, aços ligados (FeNi, FeCr, FeSi etc.), aços inoxidáveis (maraging, ferríticos ou martensíticos de cromo, austeníticos) e aluminetos de ferro. As técnicas de

produção *in situ* mais utilizadas são a *Reactive Liquid Phase Sintering* (RLPS) e a *Self-Propagating High Temperature Synthesis* (SHS). Enquanto os métodos *ex situ* mais comuns são a *Pressureless Sintering* (PS), *Hot Pressing* (HP), *Spark Plasma Sintering* (SPS) e *Melt Infiltration* (MI). Os pesquisadores realizaram uma análise da performance desses materiais em comparação com os metais duros WC-Co e os *cermets* ligados por ligas de Ni. Observou-se que os *cermets* ligados por ligas de ferro exibem um excelente potencial competitivo quando combinados com reforços como TiC, Ti(C,N) e TiB₂. Os resultados indicaram que, em alguns cenários, as propriedades desses *cermets* não apenas se igualam, mas também podem superar os dos metais duros convencionais. Isto sugere que, com o avanço das pesquisas nos próximos anos, *cermets* ligados por ligas de ferro representam uma alternativa promissora para aplicações que atualmente são dominadas pelos metais duros tradicionais.

2.4 CONCLUSÕES

Ao final da revisão bibliográfica, conclui-se que:

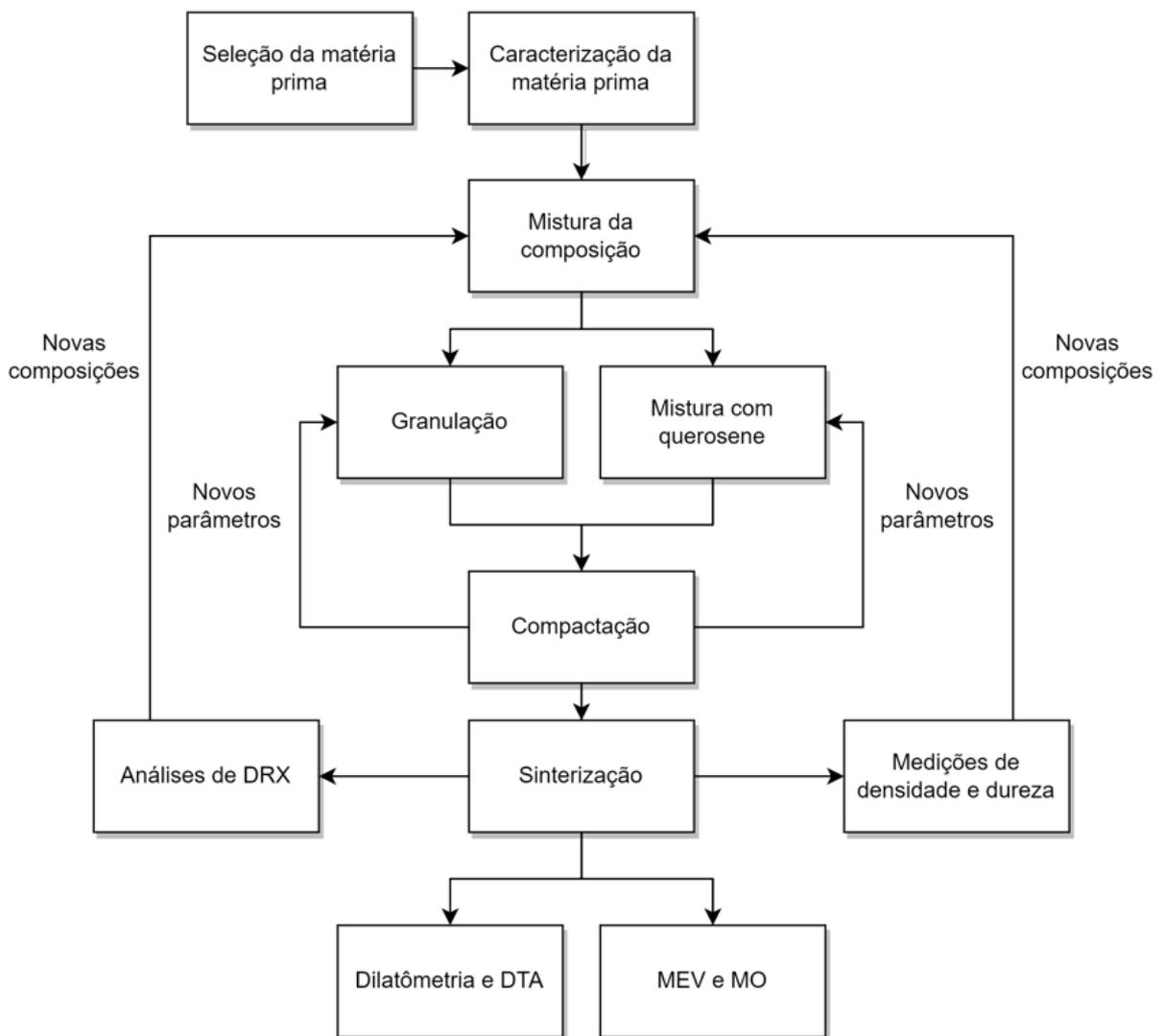
- A abordagem *in situ* apresenta vantagens sobre a produção *ex situ* para produção de *cermets*. Nesta técnica, é de suma importância a etapa de seleção de matérias primas, visto que, mesmo para composições químicas similares, diferentes microestruturas e propriedades podem ser obtidas.
- A utilização de pós com distribuição de partículas finas traz benefícios ao processo de sinterização por reação *in situ*. No entanto, algumas adaptações devem ser feitas para mitigar os desafios associados ao emprego destas partículas em outras etapas do processo.
- A formação de fase líquida durante a sinterização desempenha um papel importante na densificação dos componentes.
- Boretos de ferro e nióbio, assim como o carbetto de nióbio, surgem como candidatos atrativos para compor a fase dura de um *cermet*.
- Observando a literatura, há indícios de que as fases de reforço mais prováveis de resultarem da mistura $\text{Fe}_2\text{Nb} + \text{B}_4\text{C}$, em caso de reação são: NbB₂, NbB, FeNbB, NbC e/ou Fe₂B. Além disso, evidências apontam que o NbC se forma em primeiro lugar e a temperaturas mais baixas do que os boretos de nióbio.
- O uso excessivo tanto do cobalto e carbetto de tungstênio quanto do níquel representa desafios para a sociedade, sendo necessário direcionar esforços na busca por substitutos a esses materiais. Nesse contexto, o ferro e suas ligas e os reforços a

base nióbio surgem como uma alternativa promissora para desenvolvimento de novos *cermets*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram conduzidos de maneira iterativa e progressiva, com objetivo de seguir o fluxograma apresentado na Figura 22. A premissa é que a cada etapa, à medida que novos dados são obtidos, os parâmetros da etapa anterior são ajustados, formando um ciclo, até que os resultados atinjam um nível satisfatório. Além disso, simulações computacionais foram feitas com o intuito de validar a premissa inicial e auxiliar na definição dos parâmetros, reduzindo o volume experimental.

Figura 22 – Fluxograma dos ensaios experimentais realizados.



Fonte: Autor

Os parâmetros variados foram composição química, técnica de mistura e temperatura de sinterização, os quais foram modificados conforme medições de densidade e dureza e análises de DRX. Não foram utilizados parâmetros variados para compactação,

granulação e mistura com querosene, uma vez que esses parâmetros foram definidos com base nos estudos de AVILA (2020) e Deschamps (2023).

As análises complementares para estudo do sistema foram dilatometria, análise térmica diferencial, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

3.1 VALIDAÇÃO TEÓRICA

As simulações foram feitas através do método CALPHAD usando o *software* Thermo-Calc[®] com os bancos de dados TCFE7 e SSOL5.

3.2 SELEÇÃO DAS MATÉRIA PRIMAS

As matérias primas utilizadas foram os pós: Intermetálico ferronióbio (FeNb) produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM); Ferro carbonila de alta pureza (Sintez, $d_{50} = 4.5 \mu\text{m}$); Grafita Micrograf 99501 UJ ($d_{50} = 0.83 \mu\text{m}$, 99,95% de pureza), da Nacional de Grafite; Carbetos de boro (B_4C) *GRADE HD 07* ($d_{50} = 2 \mu\text{m}$), produto da H.C. STARCK e Carbetos de boro (B_4C) F-400 da ESK Ceramics GmbH & Co. KG (diâmetro de referência 32 - 8 μm).

3.2.1 Produção Fe_2Nb

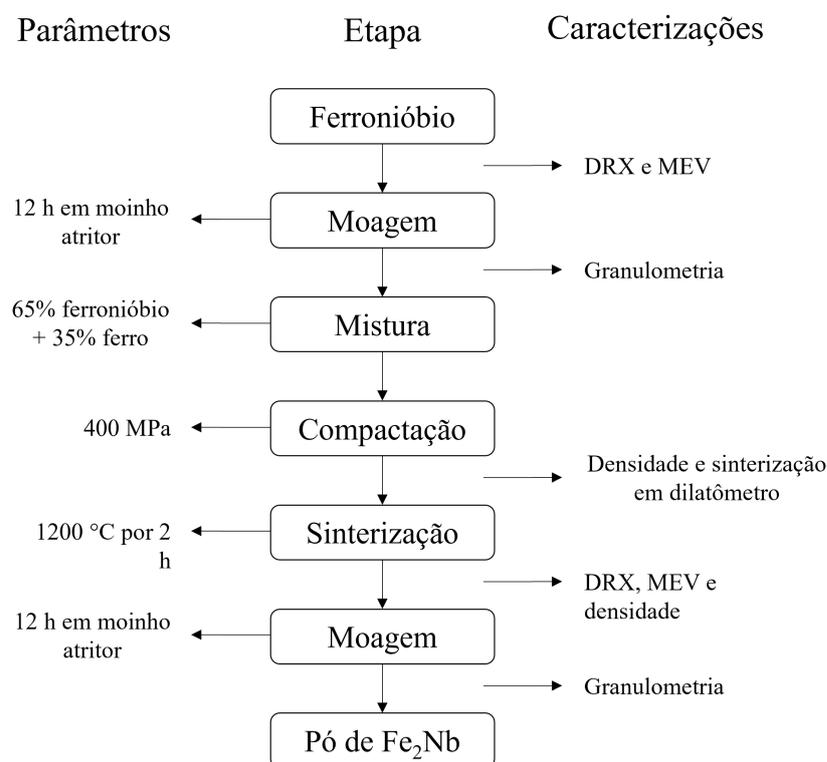
A utilização do intermetálico ferronióbio (FeNb) para a produção de compósitos reforçados *in situ* já foi objeto de estudo (AVILA, 2020). Devido ao alto teor de nióbio presente nessa fase (Tabela 3), bem como à existência de regiões de nióbio puro, constatou-se que a formação de uma matriz contínua e a distribuição, tamanho e forma dos reforços são prejudicados (AVILA, 2020). Além disso, para o compósito deste trabalho é interessante que haja maior quantidade de ferro nas amostras.

Portanto, foi utilizado o intermetálico Fe_2Nb , cuja composição está descrita na Tabela 3. A rota de processamento seguiu os passos detalhados no trabalho de AVILA (2020) e Deschamps (2023), e estão resumidos no fluxograma da Figura 23.

Tabela 3 – Composição química da liga ferronióbio medida por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e composição calculada do Fe_2Nb . Valores em percentual em massa.

| Material | Nb | Fe | Si | Al | Ti |
|------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| Ferronióbio | $69,4 \pm 1,5$ | $28,8 \pm 1,5$ | $0,9 \pm 0,2$ | $0,6 \pm 0,1$ | $0,3 \pm 0,1$ |
| Fe_2Nb | $44,5 \pm 1,0$ | $54,2 \pm 1,0$ | $0,6 \pm 0,1$ | $0,4 \pm 0,1$ | $0,2 \pm 0,1$ |

Fonte: Avila (2020)

Figura 23 – Fluxograma de fabricação e caracterização do pó de Fe₂Nb.

Fonte: Adaptado de Avila (2020)

3.3 MISTURA

Os pós foram misturados em um misturador Alphie® 3D mixer por 40 min a uma velocidade de 60 rpm, em 10 composições diferentes conforme a Tabela 4. Para todas as composições, a massa total de pós misturada soma 10g.

Tabela 4 – Composições químicas das amostras produzidas.

| Nome | Composição (wt.%) |
|------|--|
| C1 | Fe ₂ Nb + 3% B ₄ C |
| C2 | Fe ₂ Nb + 4,5% B ₄ C |
| C3 | Fe ₂ Nb + 5% B ₄ C |
| C4 | Fe ₂ Nb + 5,5% B ₄ C |
| C5 | Fe ₂ Nb + 6% B ₄ C |
| C6 | Fe ₂ Nb + 6,5% B ₄ C |
| C7 | Fe ₂ Nb + 7% B ₄ C |
| C8 | Fe ₂ Nb + 5% B ₄ C + 2% C |
| C9 | Fe ₂ Nb + 4% B ₄ C + 3,34% C |
| C10 | Fe ₂ Nb + 6,5% C |

Fonte: Autor

Em todas estas amostras foi utilizado o pó de carbetto de boro (B₄C) *GRADE HD 07* (d₅₀ = 2 μm) da H.C. STARCK. Como comparativo foi feita uma amostra seguindo a composição C6 (Fe₂Nb + 6,5 wt.% B₄C) utilizando o pó de carbetto de boro (B₄C) F-400 da ESK Ceramics GmbH & Co. KG (diâmetro de referência 32 - 8 μm).

3.3.1 Granulação e Mistura com querosene

Duas variações da mistura inicial foram feitas: granulação e mistura com adição de querosene. A amostra C6 (Fe₂Nb + 6,5 wt.% B₄C) foi utilizada como referência, e as duas técnicas foram aplicadas. As composições das novas amostras estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição das amostras para as diferentes técnicas de mistura.

| Nome | Composição |
|------|---|
| C11 | Fe ₂ Nb + 6,5 wt.% B ₄ C + 1,5 wt.% PVB |
| C12 | Fe ₂ Nb + 6,5 wt.% B ₄ C + 1 wt.% Querosene |

Fonte: Autor

A granulação foi realizada em um equipamento de destilação com rotação e aquecimento usando um balão de fundo redondo conectado a um rotavapor (RV 10 basic, IKA, Alemanha). Foram usados 30g de etanol absoluto e 1,5 wt.% PVB da massa do material a ser granulado. Essa mistura foi aquecida em um banho a 110°C, enquanto o equipamento

foi configurado para girar o balão a uma velocidade de 40 rpm. Após isso, adicionaram-se 10g da mistura C6 ($\text{Fe}_2\text{Nb} + 6,5 \text{ wt.}\% \text{ B}_4\text{C}$), que foi mantida em rotação até que todo o álcool evaporasse. Após seca, a mistura foi retirada do balão e peneirada em peneiras de 500 - 80 μm , os grânulos maiores que 500 μm foram moídos com um bastão de vidro e peneirados novamente, já os que ficaram abaixo de 80 μm foram descartados.

Para a mistura com querosene, o pó foi misturado em um misturador Alphie® 3D mixer por 40 min a uma velocidade de 60 rpm, da mesma maneira que a mistura padrão, porém com adição 1 wt.% de querosene em relação massa do material a ser misturado.

3.4 COMPACTAÇÃO

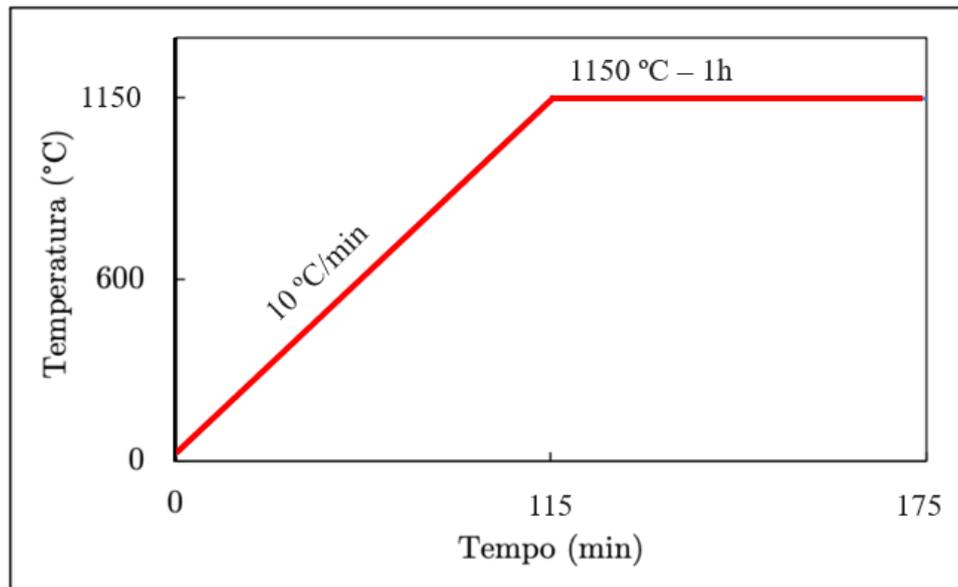
As amostras foram compactadas utilizando uma prensa uniaxial de duplo efeito, modelo Bovenau®. Inicialmente, utilizou-se uma matriz com diâmetro de 9,9 mm. No entanto, devido a problemas externos ao trabalho, essa matriz foi substituída por outra com diâmetro de 9,8 mm¹. A pressão utilizada para todas as amostras foi de 700 MPa. Os punções foram lubrificadas com adição de Kenolube (Höganäs) dissolvido em álcool.

3.5 SINTERIZAÇÃO

As amostras compactadas foram então sinterizadas em um forno tubular com fluxo de 95Ar/5H₂. O ciclo de sinterização para as primeiras amostras de composição C1 a C10 foi aquecimento a 10°C/min até 1150°C permanecendo por 60 min nesta temperatura, conforme ilustrado na Figura 24. Na tentativa de reduzir o eventual teor de oxigênio residual presente no forno foi colocado um cadinho de alumina com cavacos titânio, o qual serviu como metal de sacrifício.

¹ Devido à proximidade das dimensões, não devem haver variações significativas nas amostras finais.

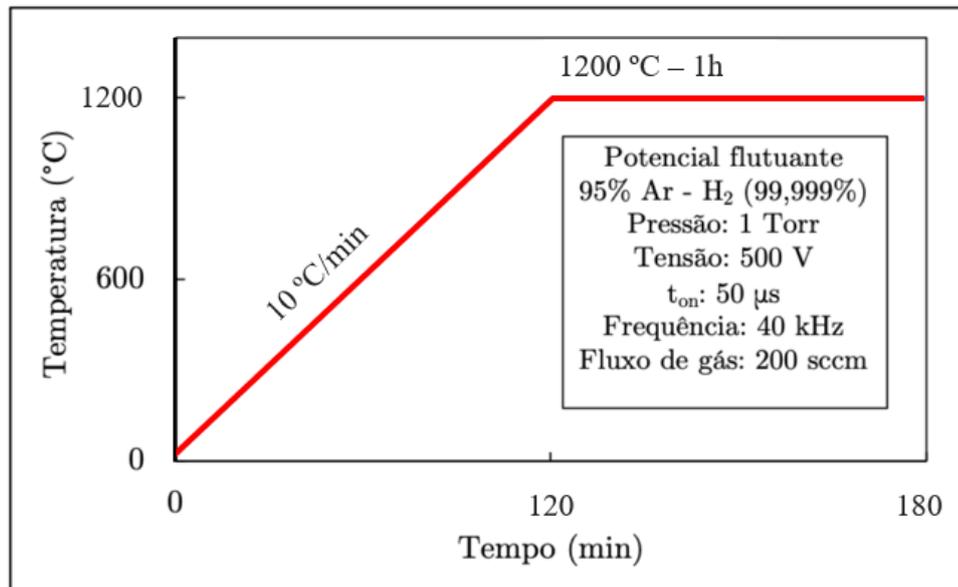
Figura 24 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e sem patamar de extração química.



Fonte: Autor

Além deste foram realizados dois novos ciclos para novas amostras compactadas com composição C6, C8, C9 e C10 em um reator de plasma híbrido tipo PADS, com os mesmos parâmetros do ciclo anterior porém com patamares em 1200°C e 1250°C, como ilustrado na Figura 25. As amostras foram colocadas em potencial flutuante, em uma placa de alumina em cima do ânodo. Com a finalidade de prevenir a oxidação das amostras também foi utilizado cavaco de titânio. Os parâmetros da fonte de plasma estão descritos na Figura 25.

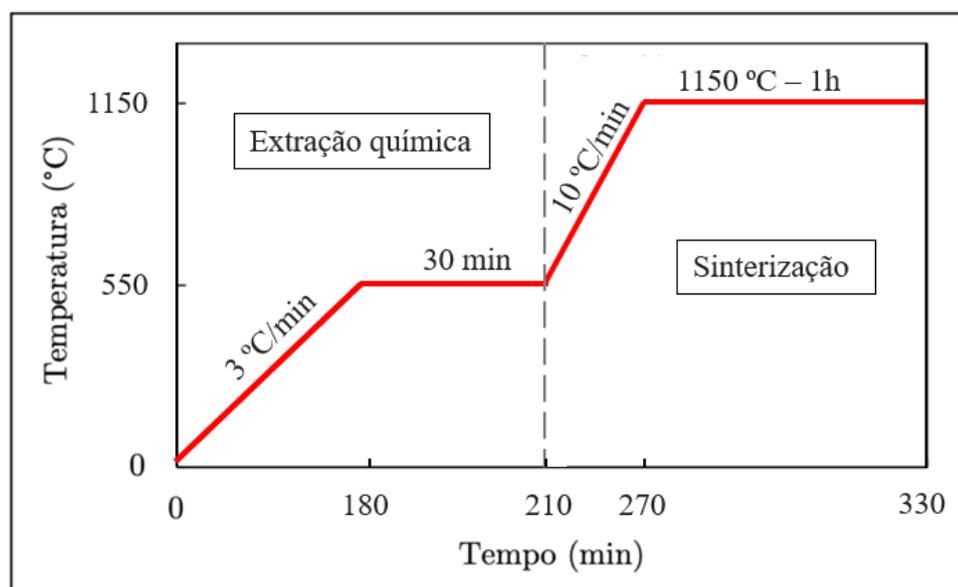
Figura 25 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1200°C e sem patamar de extração química. Os parâmetros do plasma estão descritos na imagem.



Fonte: Autor

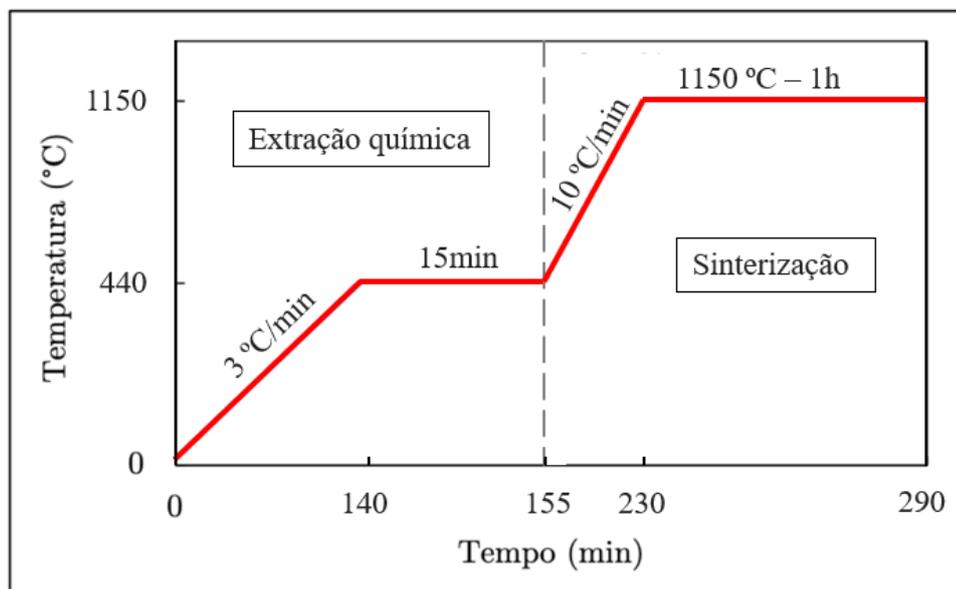
Para as amostras C11 e C12, granuladas e misturadas com querosene, respectivamente, foram realizados 2 ciclos distintos para remoção dos aditivos seguida da sinterização, conforme a Figura 26 e a Figura 27. Ambos os ciclos utilizaram fluxo de 95Ar/5H₂, cadinho com cavaco de titânio e patamar final em 1150°C durante 60 min, porém com patamares intermediários distintos para remoção do PVB (C11) ou querosene (C12).

Figura 26 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e patamar de extração química em 550°C para remoção do PVB.



Fonte: Autor

Figura 27 – Ciclo térmico com patamar de sinterização em 1150°C e patamar de extração química em 440°C para remoção do querosene.



Fonte: Autor

3.6 ANÁLISES

3.6.1 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula dos pós foi medido em meio aquoso com o equipamento Cilas 1190, que opera por difração a laser para medição de pós no intervalo de 0,04 - 2500 μm .

3.6.2 Análise das fases por difratograma de raios-x

Para determinação das fases após as amostras serem sinterizadas, foi utilizado difratômetro de raios-x Rigaku Miniflex 600 com radiação Cu $K\alpha$ (2 - 140 $^\circ$ / 0.01 - 100 $^\circ$ /min). Sendo os parâmetros: 2θ entre 20 e 90 $^\circ$, velocidade de varredura de 10 $^\circ$ /min e passo de 0,05 $^\circ$. 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.

A identificação das fases foi realizada com auxílio de dois *softwares* distintos: o MAUD a partir do método de refinamento Rietveld e o X'Pert HighScore Plus equipado com o banco de dados ICDD PDF2 (2004). Para indexação das fases no software MAUD foram utilizados arquivos ".cif" provenientes da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.6.3 Densidade e porosidade

As medidas de densidade geométrica das amostras foram calculadas através da Equação (1) e Equação (2).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

onde,

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (2)$$

Para determinação da massa, foi utilizada uma balança Mettler Toledo PG5002-S Delta Range (capacidade de pesagem dupla 1000-5100g; na faixa de 1.000g; legibilidade de 0,01g, repetibilidade de 0,008g e linearidade de 0,02g). Para determinação do raio e altura, foi utilizado um micrômetro digital Mitutoyo IP65.

A porosidade das amostras a verde e sinterizadas foi calculada através da Equação (3) e Equação (4).

$$\phi_v = \frac{\rho_{\text{abs}(v)} - \rho_{\text{med}}}{\rho_{\text{abs}(v)}} \quad (3)$$

$$\phi_s = \frac{\rho_{\text{abs}(s)} - \rho_{\text{med}}}{\rho_{\text{abs}(s)}} \quad (4)$$

Sendo ϕ_v a porosidade a verde, ϕ_s a porosidade sinterizada, $\rho_{\text{abs}(v)}$ a densidade absoluta a verde, $\rho_{\text{abs}(s)}$ a densidade absoluta sinterizada e ρ_{med} a densidade medida.

Onde a densidade absoluta de cada amostra foi calculada através da Equação (5).

$$\rho_{\text{abs}} = \nu_1 \cdot \rho_1 + \nu_2 \cdot \rho_2 + \nu_3 \cdot \rho_3 + \dots \quad (5)$$

Onde ν_1 , ν_2 , ν_3 e ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 representam as respectivas frações volumétricas e densidades de cada fase².

3.6.4 Análise da microestrutura e composição química

Para análise da microestrutura e composição química, foram utilizados o microscópio óptico (MO) Leica modelo DM4000 e o microscópio eletrônico de varredura (MEV)

² Como não foi possível quantificar com precisão as frações volumétricas de cada fase nas amostras sinterizadas, foram consideradas frações volumétricas iguais. Visto que as fases majoritárias resultantes do processo de sinterização possuem densidades muito próximas, variando de 7,82 g/cm³ - 7,87 g/cm³, o erro foi considerado aceitável dentro do escopo deste trabalho.

TESCAN Vega3 com microsonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) modelo OXFORD acoplada.

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas em meio úmido com lixas de 200 a 1500 mesh e polidas com alumina 1 μm . Entre as etapas de lixamento e polimento e ao final do polimento as amostras ficaram imersas em álcool por 8 minutos em uma cuba de ultrassom Cristófoli, e então foram secas. A preparação metalográfica para o MO e MEV foi a mesma e não foi necessário realizar o ataque químico em nenhuma das amostras.

3.6.5 Dureza e microdureza

A preparação das amostras para o ensaio de micro e macrodureza seguiu os passos da Seção 3.6.4, com exceção da etapa de polimento.

A macrodureza foi medida usando o método Vickers em um equipamento EMCO-TEST M4C250G3. Foram realizadas três indentações em cada amostra e calculada a média dos valores, a carga utilizada foi de 10 kgf.

Para a medida da microdureza Vickers, foi utilizado o equipamento Leco LM100AT e uma carga de 0,3 kgf. Foram realizadas dez indentações em cada amostra e os resultados representam a média entre os valores encontrados.

3.6.6 Análise de temperatura e tempo de reação

3.6.6.1 Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi realizado no equipamento DIL 402 C da Netzsch em atmosfera estanque de mistura 95% Ar e 5% H₂. O ciclo térmico está descrito na Figura 24.

3.6.6.2 Análise térmica diferencial

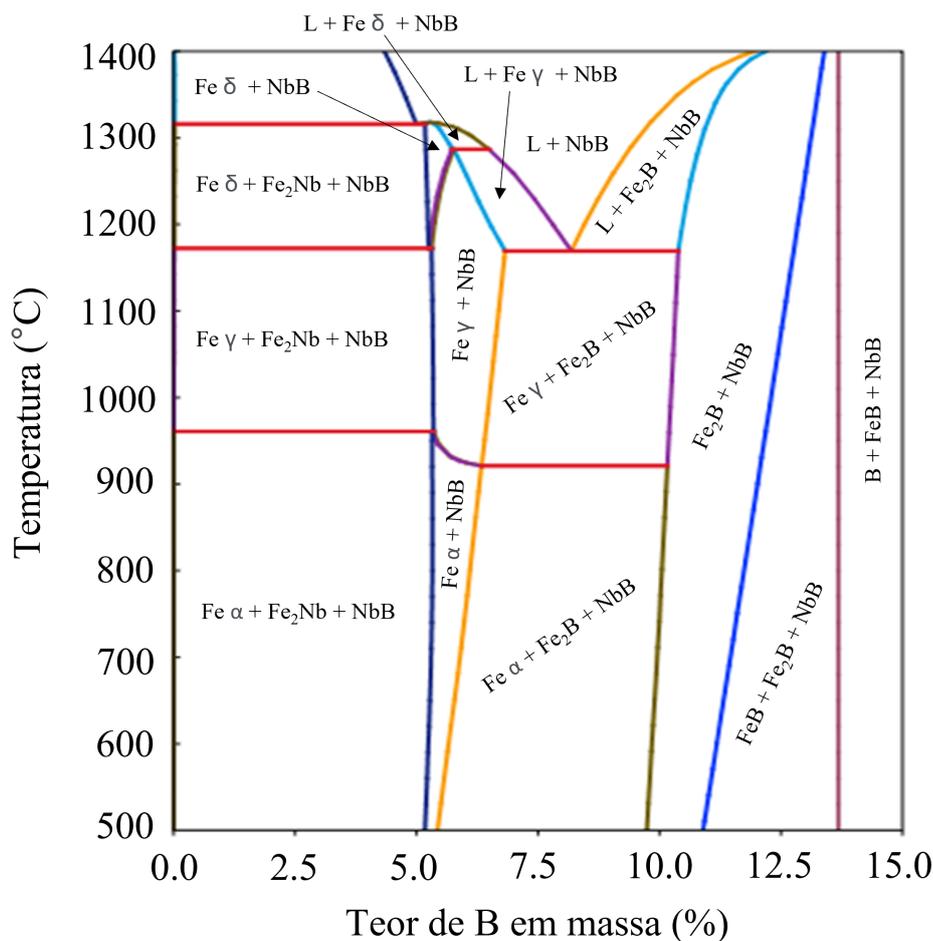
O equipamento de análise térmica simultânea (STA) Netzsch STA 449 F3 Jupiter[®], foi empregado para realizar a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). Foram utilizados 10mg de amostra em pó. E o ciclo realizado iniciou em 20°C e foi aquecido até o patamar de 1300°C a uma taxa de 10°C/min, com fluxo de argônio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 VALIDAÇÃO TEÓRICA

A etapa inicial do desenvolvimento do trabalho consistiu em simulações termodinâmicas, cujo propósito era validar a premissa do trabalho e otimizar a etapa experimental, visando a economia de tempo e recursos. Inicialmente, foi analisado o diagrama pseudobinário $\text{Fe}_2\text{Nb} - \text{B}$, apresentado na Figura 28. À medida que o teor de B aumenta no sistema, observa-se o consumo gradativo da fase Fe_2Nb , que desaparece por completo em torno do teor de 5% de boro, dando lugar à formação de NbB e Fe_2B . À medida que o teor de B ultrapassa aproximadamente 11%, ocorre a formação de FeB, acompanhada também pela detecção de boro elementar. O aumento da temperatura provocou a transformação da estrutura do ferro (α , γ e δ) e a formação de fase líquida a partir de aproximadamente 1170°C.

Figura 28 – Diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{Nb} - \text{B}$, simulado utilizando o *software* Thermo-Calc[®].



Fonte: Autor

É importante destacar que a fase FeNbB está presente no diagrama ternário Fe-Nb-B

(Seção 2.2.7, Figura 20), porém não compõe a base de dados do Thermo-Calc[®], utilizada para a simulação do diagrama pseudobinário da Figura 28, e, portanto, não poderia ser identificada. A revisão da literatura indicou a tendência de formação desse composto ternário na presença de Fe, Nb e B em comparação aos compostos binários. Além disso, o uso do intermetálico Fe₂Nb contribui para uma distribuição mais homogênea dos átomos de Fe e Nb na amostra. Isso elimina a existência de regiões com concentrações desiguais destes elementos, o que poderia favorecer a formação dos boretos binários de ferro e nióbio. Essa análise foi confirmada após a elaboração das amostras, nas quais foi observada a formação de FeNbB para todos os teores de B₄C utilizados, variados de 3 wt.% a 7 wt.%, com ou sem adição de grafite, conforme será discutido nas seções seguintes.

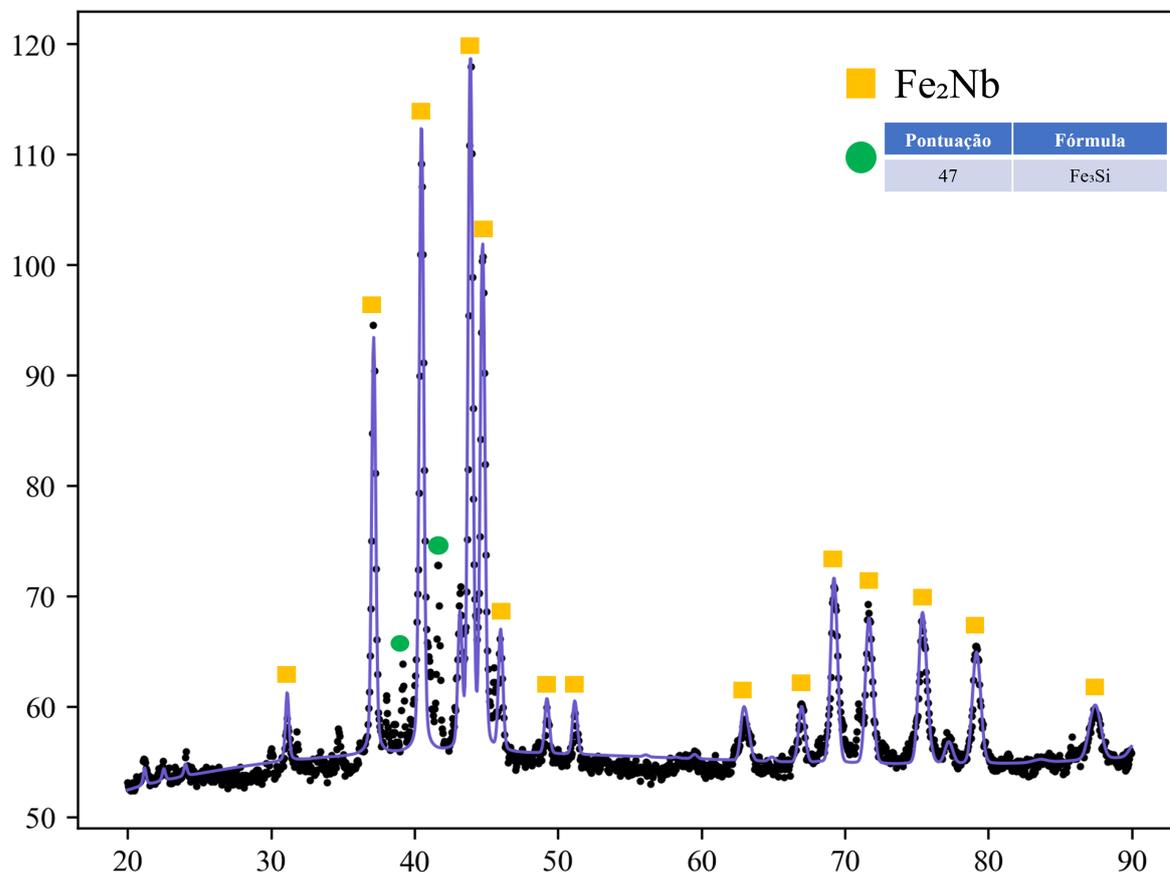
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Os pós analisados foram o intermetálico Fe₂Nb, e os dois pós de carbetos de boro. Os motivos pelos quais as análises foram feitas nestas 3 matérias primas são:

- O Fe₂Nb foi produzido no laboratório, portanto foi necessária a caracterização completa do pó (composição química, tamanho e morfologia das partículas).
- A utilização de dois pós distintos de B₄C tem como objetivo comparar a influência do tamanho de partícula nas propriedades do compósito final. A análise da distribuição do tamanho de partícula fornece valores mais precisos em relação às especificações técnicas fornecidas pelas empresas.

A Figura 29 apresenta o difratograma de raios-X dos pós moídos de Fe₂Nb. Ao observar a imagem, fica evidente que, após a adição de Fe e subsequente homogeneização, houve a transformação completa do intermetálico Fe₇Nb₆ + Nb para o intermetálico Fe₂Nb. Durante o processo de refinamento realizado pelo software MAUD, restaram dois picos não identificados. Diante dessa situação, optou-se por empregar a ferramenta "search match" do software X'Pert HighScore Plus a fim de elucidar a identidade dos picos restantes. Diversas combinações de restrições de elementos foram testadas. Ao final das análises, chegou-se à conclusão de que os picos correspondem a potenciais contaminações presentes no material moído. A fase com maior pontuação, com elementos que são coerentes em estarem no material, conforme determinadas pelo software, está indicada na figura. A medida da composição química da matéria prima (Tabela 3) acusou a presença de silício, portanto, faz sentido que este intermetálico se forme como contaminante durante o ciclo de homogeneização.

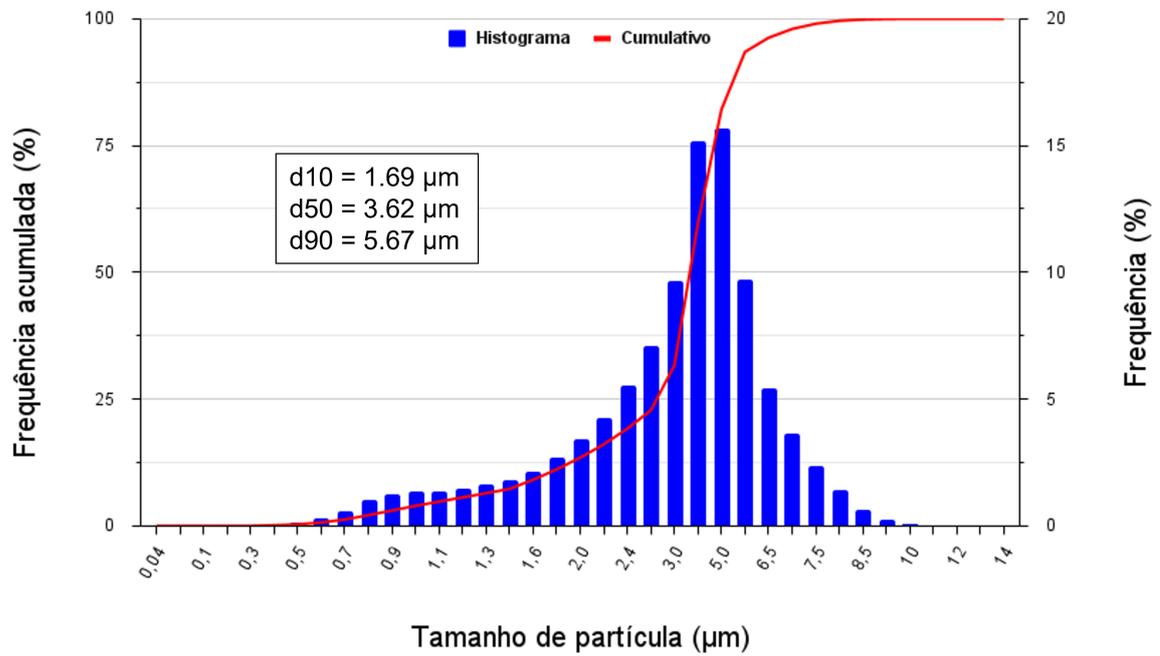
Figura 29 – Difratograma do material após ciclo de homogeneização, evidenciando a reação dos pós, formação do intermetálico Fe_2Nb e possível fase contaminante. Indexação dos picos conforme o padrão da carta correspondente a fase Laves ICSD 197487.



Fonte: Autor

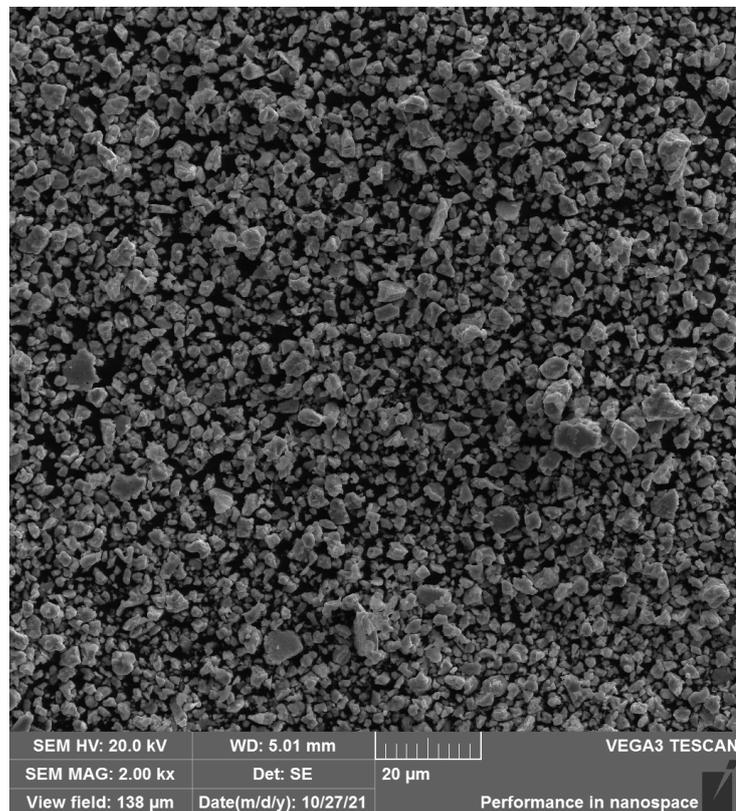
A distribuição do tamanho de partícula do pó Fe_2Nb após 12h de moagem apresenta um padrão monomodal com $d_{50} = 3.62 \mu\text{m}$. A distribuição exibe uma faixa relativamente estreita de tamanhos de partículas, variando de $0.4 \mu\text{m}$ a $9 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 30. Além disso, a Figura 31 demonstra que as partículas possuem uma morfologia irregular, que é uma característica comumente observada em pós frágeis obtidos por moagem.

Figura 30 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó intermetálico Fe₂Nb moído no laboratório.



Fonte: Autor

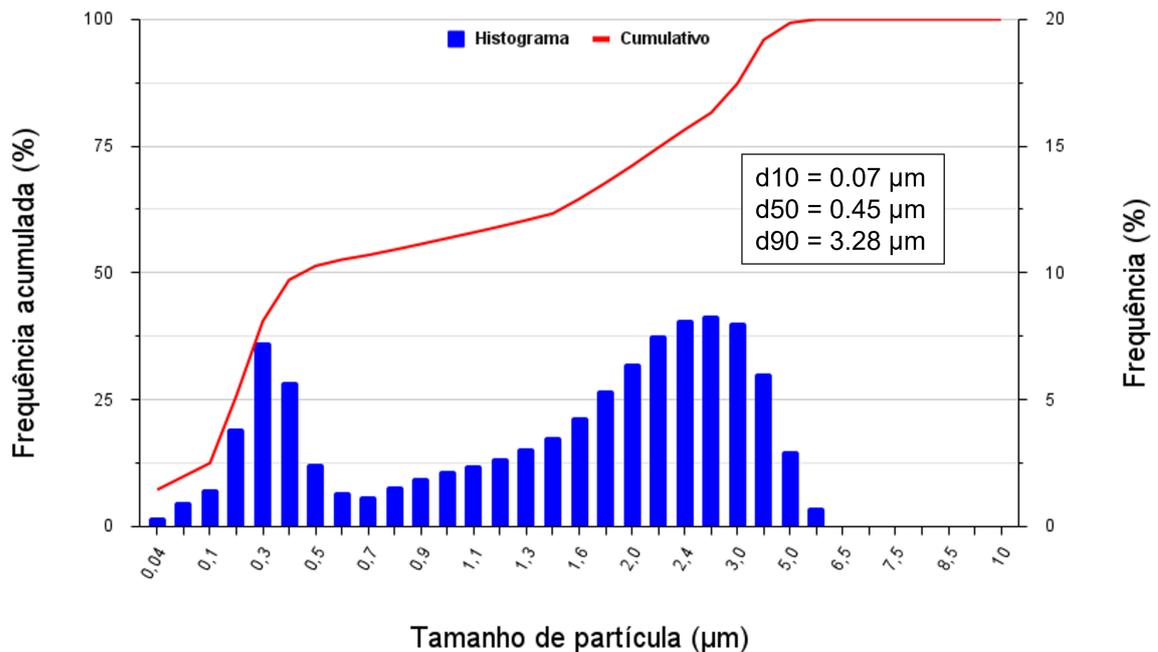
Figura 31 – Imagem de MEV-SE das partículas de Fe₂Nb após 12h de moagem.



Fonte: Autor

O pó B_4C com granulometria mais fina apresenta uma distribuição de tamanho de partícula com um padrão bimodal e $d_{50} = 0.45 \mu m$. A distribuição varia de $0.04 \mu m$ a $6 \mu m$, conforme ilustrado na Figura 32.

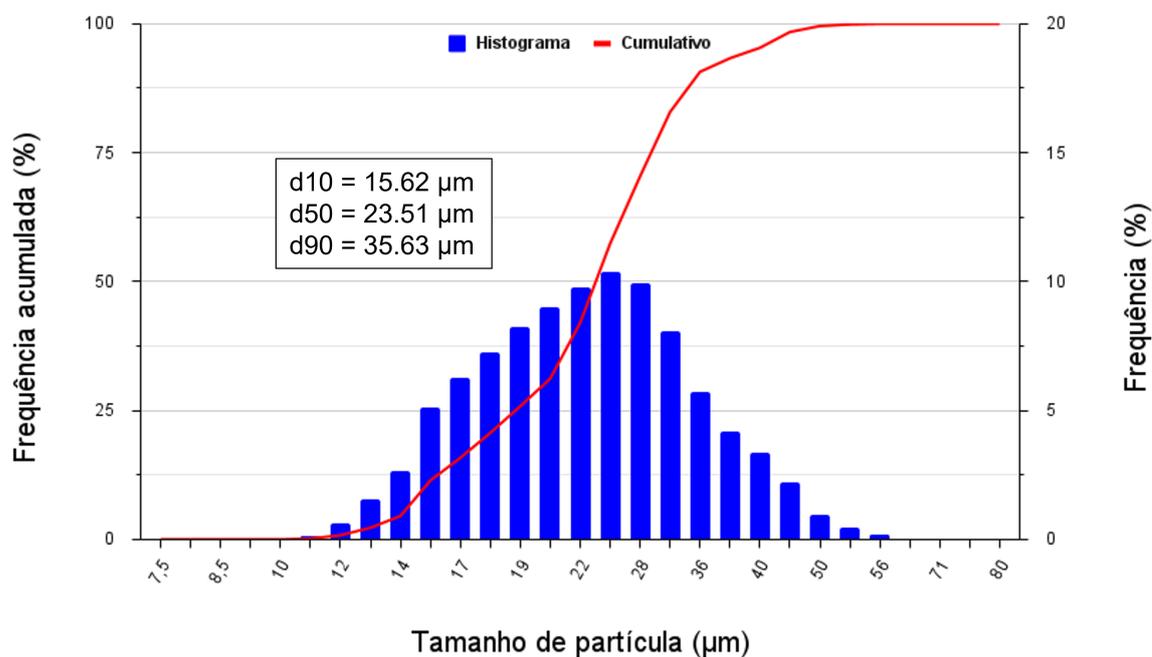
Figura 32 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó cerâmico B_4C (fino) produzido pela H.C. STARCK.



Fonte: Autor

Por último, a distribuição de tamanho de partícula do pó B_4C de maior tamanho usado nesse estudo exibe um padrão monomodal, desta vez com um valor de d_{50} de $23.51 \mu m$. A faixa de distribuição varia de 11 a $53 \mu m$, conforme ilustrado na Figura 32. Isso evidencia a variação na distribuição do tamanho de partículas entre os diferentes tipos de pós de B_4C , de modo que o pó de maior tamanho, embora ainda seja considerado fino em comparação com pós convencionalmente usados na metalurgia do pó, possui um diâmetro médio aproximadamente 20 vezes maior do que o pó de B_4C mais fino.

Figura 33 – Histograma da distribuição de tamanho de partícula do pó cerâmico B_4C de maior tamanho produzido pela ESK Ceramics GmbH & Co. KG.



Fonte: Autor

A diferença nos valores de diâmetro médio entre as análises de distribuição de tamanho de partícula e especificações técnicas dos pós (Seção 3.2), pode ser atribuída ao método de análise empregado ou à calibração do equipamento utilizado. No entanto, devido aos processos de segregação mencionados nas seções Seção 2.2.3 e Seção 2.2.5, é possível que tenha ocorrido uma pré-seleção das partículas mais finas antes da medição. Apesar desse desvio, os pós utilizados na fabricação dos corpos de prova foram coletados junto com os utilizados para a medição do tamanho de partícula. Portanto, é provável que os valores de distribuição de tamanho de partícula obtidos correspondam aos pós efetivamente utilizados na produção das amostras.

4.3 MISTURA E COMPACTAÇÃO

Na Tabela 6, são apresentados os teores de B_4C em percentual mássico e volumétrico, além da densidade teórica, densidade após compactação e a porosidade final para cada amostra.

Tabela 6 – Valores das frações mássicas e volumétricas de B₄C utilizadas nas misturas (Balanço de Fe₂Nb), densidade teórica calculada, densidade medida experimentalmente após a compactação e porosidade a verde para as amostras com diferentes teores de B₄C

| Amostra | B ₄ C (wt. %) | B ₄ C (vol. %) | Densidade abs. (g/cm ³) | Densidade medida (g/cm ³) | Porosidade a verde (%) |
|---------|-----------------------------|------------------------------|--|--|---------------------------|
| C1 | 3 | 9,7 | 7,89 | 4,90 ± 0,027 | 37,9 ± 0,34 |
| C2 | 4,5 | 14,1 | 7,62 | 4,78 ± 0,022 | 37,2 ± 0,29 |
| C3 | 5 | 15,5 | 7,54 | 4,71 ± 0,019 | 37,5 ± 0,25 |
| C4 | 5,5 | 16,9 | 7,45 | 4,68 ± 0,019 | 37,2 ± 0,26 |
| C5 | 6 | 18,2 | 7,37 | 4,64 ± 0,013 | 37,0 ± 0,77 |
| C6 | 6,5 | 19,5 | 7,29 | 4,59 ± 0,028 | 37,0 ± 0,34 |
| C7 | 7 | 20,8 | 7,22 | 4,60 ± 0,039 | 36,3 ± 0,54 |

Fonte: Autor

Com o aumento do percentual de carvão de boro, observa-se uma queda constante na densidade teórica das misturas antes de reagirem, com uma redução aproximada de 0,06 g/cm³ para cada incremento de 1% em volume de B₄C adicionado. A densidade das amostras compactadas também segue uma tendência semelhante, diminuindo à medida que a fração de B₄C é aumentada. Essas tendências estão conforme o esperado, uma vez que o carvão de boro possui uma densidade inferior ao Fe₂Nb, com valores de 2,43 g/cm³ e 8,58 g/cm³, respectivamente. No entanto, a porosidade resultante do processo de compactação, conhecida como porosidade a verde, apresentou variação baixa, diminuindo levemente à medida que a fração volumétrica de B₄C aumenta. Isso indica que o pó de B₄C e o intermetálico Fe₂Nb possuem propriedades de compactação semelhantes. A densidade a verde das amostras atingiu cerca de 65% da densidade teórica. Considerando os mecanismos envolvidos no processo de compactação e a aplicação de uma pressão de 700 MPa, conclui-se que ambos os pós apresentaram baixa escoabilidade e deformação plástica limitada.

A amostra de referência contendo apenas grafite e ferronióbio apresenta uma porosidade média de 25,5%, inferior a qualquer outro valor obtido. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito cisalhante das partículas de grafite, que auxiliam no rearranjo das partículas durante o processo. Além disso, nas amostras mistas de B₄C + grafite, observou-se também uma ligeira redução na porosidade a verde, devido a presença de partículas de grafite e o efeito cisalhante. A Tabela 7 compila os valores de composição química, teores em massa e volume, densidade teórica, densidade medida e porosidade a verde para as amostras com presença de grafite.

Tabela 7 – Valores de composição em massa, composição em volume, densidade teórica, densidade experimental e porosidade a verde para as amostras com presença de grafite.

| Composição | wt. % | vol. % | Densidade abs. (g/cm ³) | Densidade medida (g/cm ³) | Porosidade a verde (%) |
|------------------|-------|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| C | 6,5 | 20,91 | 7,17 | 5,43 ± 0,012 | 25,5 ± 0,00 |
| B ₄ C | 4 | 11,69 | 7,10 | 4,92 ± 0,044 | 33,1 ± 0,01 |
| C | 3,34 | 10,64 | | | |
| B ₄ C | 5 | 14,78 | 7,18 | 4,80 ± 0,051 | 30,7 ± 0,01 |
| C | 2 | 6,44 | | | |

Fonte: Autor

Além do processo convencional de mistura e compactação, foi empregada a técnica de granulação com o objetivo de melhorar a homogeneidade da mistura, a escoabilidade dos pós e, conseqüentemente, alcançar valores mais próximos da densidade teórica da mistura. Ao adicionar um polímero de baixa densidade (PVB), com cerca de 1,1 g/cm³, há uma redução na densidade média da mistura, o que resultou em uma diminuição correspondente na densidade teórica do material compactado, como observado na Tabela 8. No entanto, a densidade do corpo de prova compactado não sofreu uma redução proporcional. Isso se deve à presença do polímero e formação dos grânulos, que resultou em uma redução de aproximadamente 7% na porosidade da amostra quando comparada às amostras não granuladas.

Tabela 8 – Composição química, valores das frações mássicas e volumétricas de B₄C e PVB utilizadas nas misturas (Balanço de Fe₂Nb), densidade teórica calculada, densidade medida experimentalmente após a compactação e porosidade a verde para a amostra granulada.

| Composição | wt. % | vol. % | Densidade abs. (g/cm ³) | Densidade medida (g/cm ³) | Porosidade a verde (%) |
|------------------|-------|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| B ₄ C | 6,4 | 17,73 | 6,72 | 4,68 ± 0,025 | 30,5 ± 0,37 |
| PVB | 1,5 | 9,18 | | | |

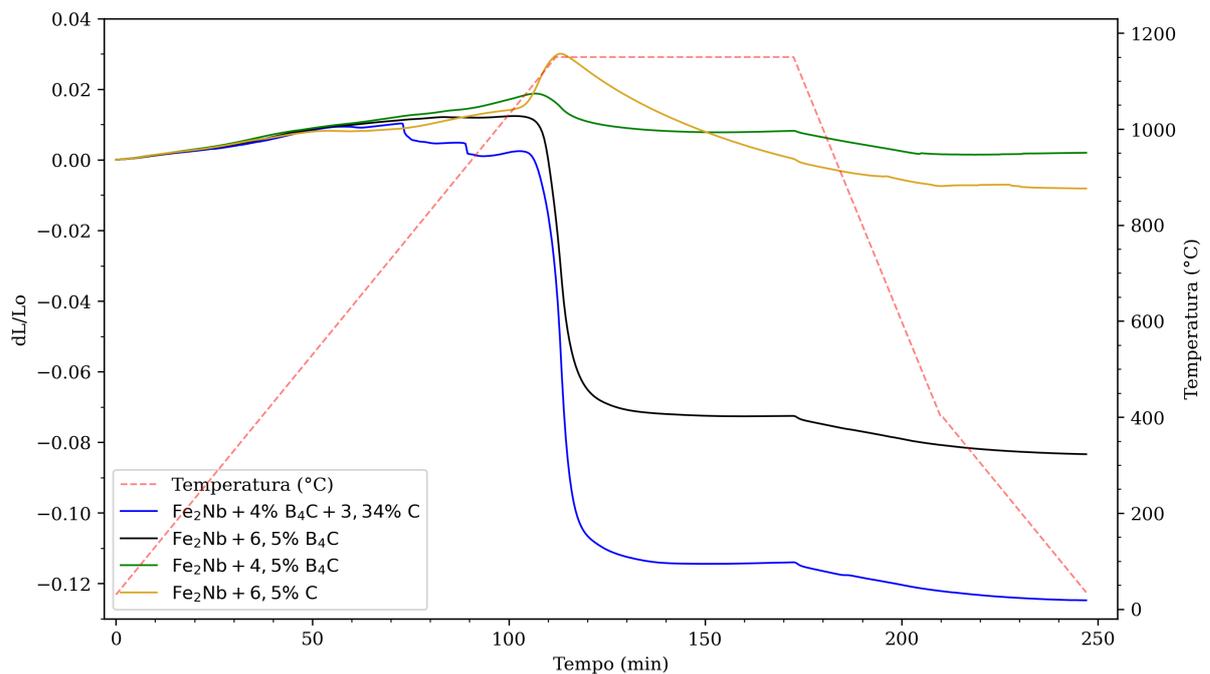
Fonte: Autor

As amostras misturadas com a adição de querosene não apresentaram variações significativas nas medidas de densidade e porosidade quando comparadas com as amostras produzidas pelo método convencional.

4.4 MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO

As curvas de dilatometria representadas na Figura 34 correspondem às amostras com adição de 4,5 wt.% B₄C; 6,5 wt.% B₄C; 6,5 wt.% C e 4 wt.% B₄C + 3,34 wt.% C. Essas curvas mostram a variação dimensional dos corpos de prova em relação ao tempo e à temperatura.

Figura 34 – Gráfico de ensaios em dilatômetro com patamar de 1150°C por 1 hora. As curvas representam a variação dimensional de 4 amostras com diferentes composições químicas submetidas ao mesmo ciclo térmico.

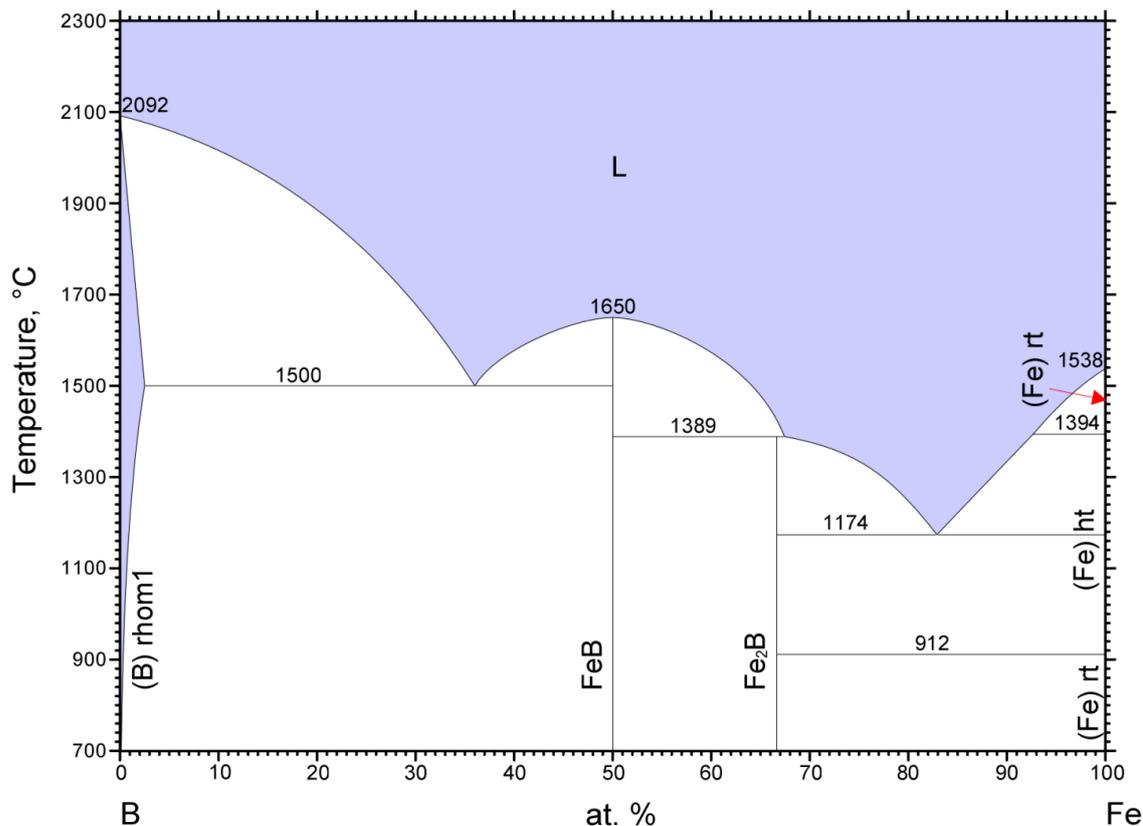


Fonte: Autor

Ao analisar a retração próxima à temperatura de 1000°C, observa-se que as amostras com 6 wt.% C e 4,5 wt.% B₄C apresentam uma retração mínima ou nula. Por outro lado, as amostras com 6,5 wt.% B₄C e 4 wt.% B₄C + 3,34 wt.% C exibem uma retração significativa, alcançando seu valor máximo em aproximadamente 10 minutos após atingir a temperatura de patamar. Além disso, é importante destacar que a amostra com 6,5 wt.% B₄C apresentou aproximadamente 8% de retração, enquanto a amostra 4 wt.% B₄C + 3,34 wt.% C atingiu cerca de 12% de retração ao final do processo.

A formação de fase líquida, próxima da temperatura de 1000°C, está de acordo com os resultados encontrados na literatura (TUROV *et al.*, 1991; AIZENSHTEIN *et al.*, 2008; GIERL; MOHSIN; DANNINGER, 2008). Além disso, o diagrama Fe-B, apresentado na Figura 35, possui um eutético em 1174°C entre as fases Fe₂B e Fe, o qual pode ser reduzido para temperaturas mais baixas pela presença de elementos como o silício. Dessa forma, conclui-se que a fase líquida é gerada na presença de Fe₂B e Fe.

Figura 35 – Diagrama de fases do sistema Fe-B.



Fonte: ASM (2006).

Uma vez que a retração atinge rapidamente o seu valor máximo ao alcançar a temperatura de patamar, seria possível reduzir o tempo de patamar sem comprometer as propriedades finais do compósito. Além disso, dado que o tempo e a temperatura exercem influências semelhantes durante o processo de sinterização, esse resultado sugere que o aumento na temperatura de sinterização também não impactaria substancialmente a densificação das amostras. Com o intuito de confirmar essa hipótese, foram sinterizadas amostras de composição idêntica em diferentes temperaturas de patamar e seus respectivos valores de densidade e dureza foram medidos e serão apresentados posteriormente.

As fases formadas após a sinterização foram identificadas através de difratogramas de raios-X. A análise foi realizada nas amostras contendo teores de 3 wt.% a 7 wt.% de B₄C, com o propósito de verificar a reação com o intermetálico Fe₂Nb, investigar a composição e estequiometria dos reforços, e detectar a possível presença de fase líquida devido à formação de Fe₂B.

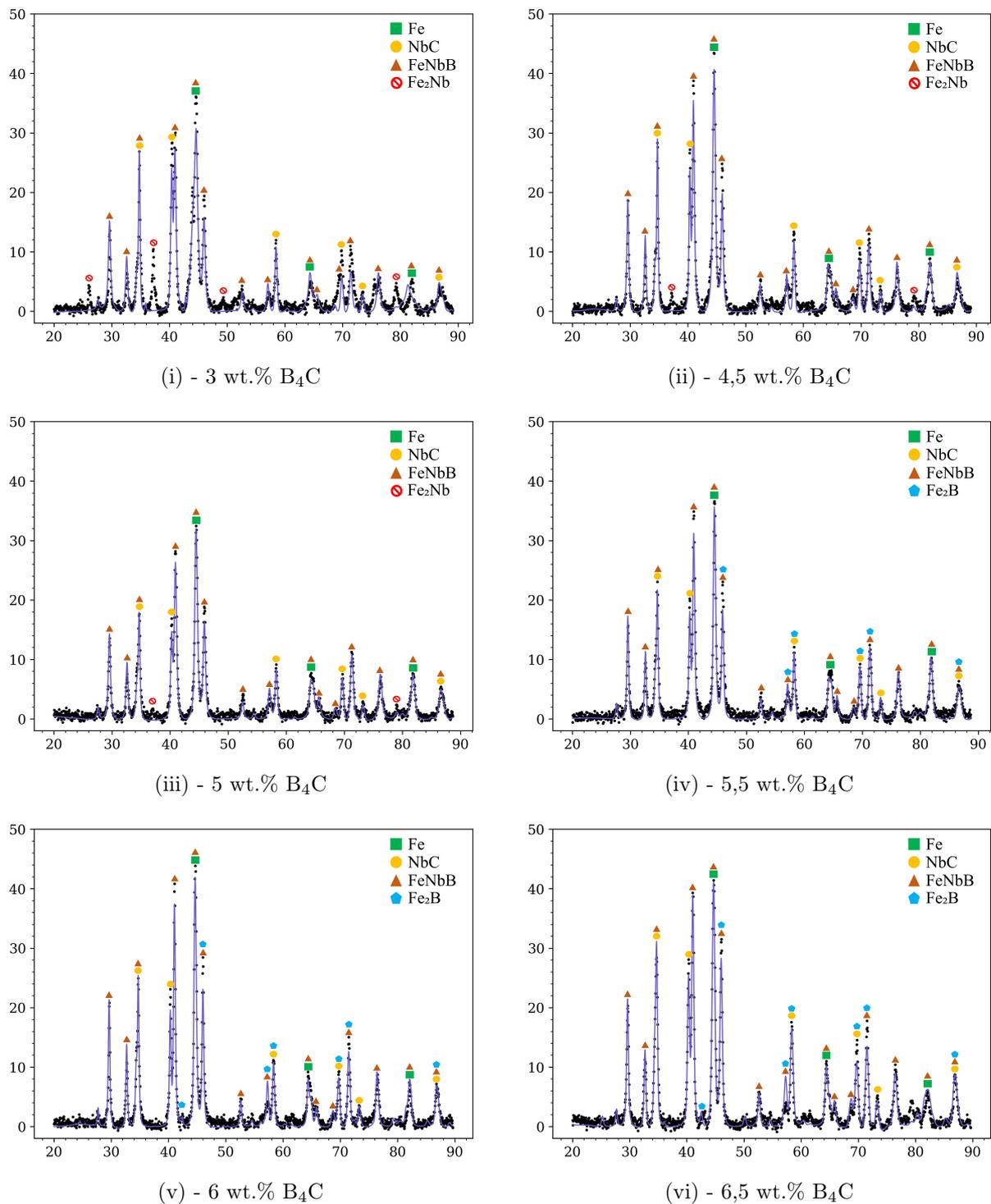
A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras contendo teores de 3 wt.% a 6,5 wt.% de B₄C. Os padrões de difração foram indexados utilizando os arquivos ".cif" correspondentes às seguintes fases: Fe (ICSD #53451), Fe₂Nb (ICSD

#197487), Fe₂B (COD #1010474), FeNbB (COD #1511130) e NbC (ICSD #94449). A análise das imagens revela a presença das fases Fe, FeNbB e NbC em todas as amostras.

Nos difratogramas das amostras contendo 3 wt.%, 4,5 wt.% e 5 wt.% B₄C, foram observados picos que não puderam ser identificados durante o refinamento utilizando o Software MAUD. É importante destacar que nestas três amostras a quantidade de carbeto de boro presente não é teoricamente suficiente para consumir completamente o intermetálico Fe₂Nb. E a medida que se aumentou a concentração de B₄C para 5,5 wt.%, os picos não identificados exibem uma diminuição gradual em sua intensidade até desaparecerem por completo. Essas observações indicam que esses picos podem ser associados à fase Fe₂Nb ou algum óxido formado a partir dela.

Nas amostras com concentração de B₄C superior a 5 wt.%, torna-se evidente o desaparecimento dos picos não identificados e a formação da fase Fe₂B. As 3 últimas imagens revelam um aumento na intensidade dos picos associados à fase Fe₂B. Isso sugere que um volume maior desta fase é gerado conforme a concentração de B₄C aumenta.

Destaca-se que os picos identificados na Figura 29, referentes a fase Fe₃Si, não foram observados em nenhuma das amostras sinterizadas. Isso ocorre pois o intermetálico Fe₃Si reage com as partículas de B₄C e o silício remanescente se dissolve pelo ligante.

Figura 36 – Difratogramas de raio-X das amostras de 3 wt.% - 6,5 wt.% B_4C .

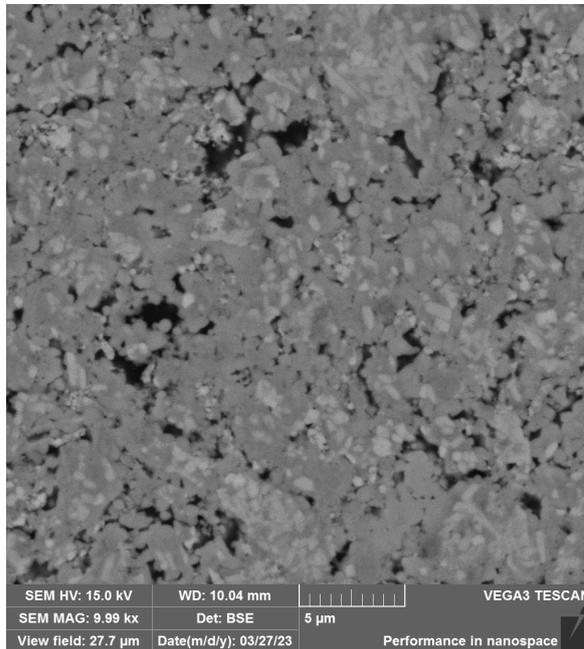
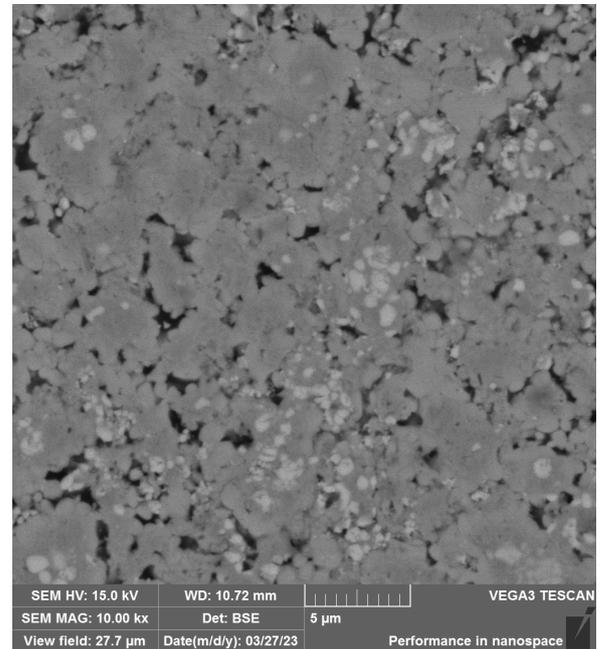
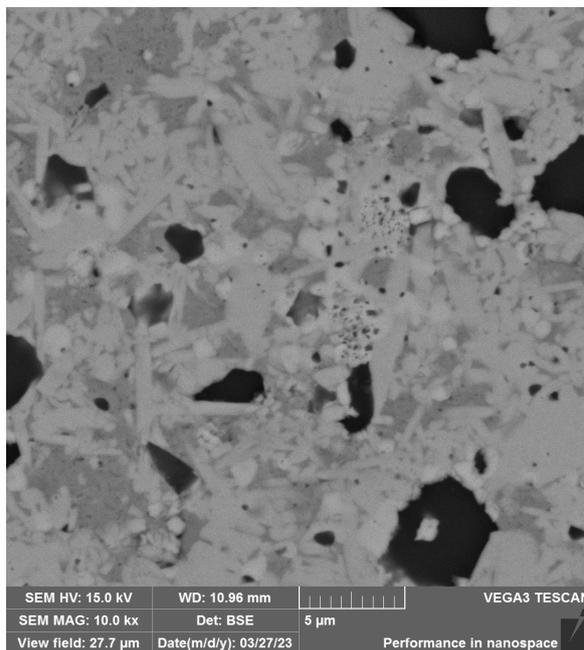
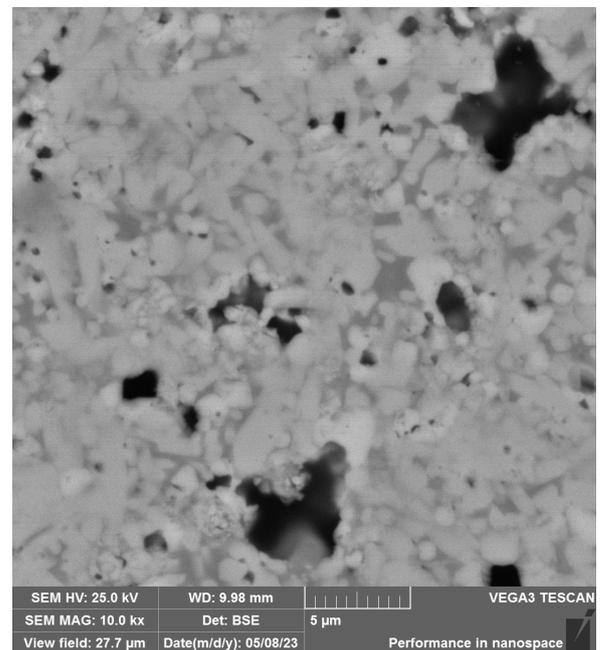
Fonte: Autor

A Figura 37 ilustra a evolução da microestrutura em função do aumento percentual de B_4C . Na imagem, o ligante corresponde às regiões em cinza escuro, enquanto os boretos e carbeto são identificados pelas regiões claras. Além disso, as áreas pretas correspondem aos vazios presentes na microestrutura. Destaca-se que não foi possível distinguir as

diferentes fases de reforço através da coloração das imagens de MEV ou através das análises de EDS.

Ao analisar a sequência de imagens, observa-se um aumento significativo na fração volumétrica dos reforços, concomitantemente a uma redução proporcional na fração volumétrica do ligante. Além disso, a formação de fase líquida nas amostras de 6 wt.% e 6,5 wt.% de B_4C resultou em uma microestrutura mais densas, apesar de ainda haver porosidade.

Figura 37 – Imagens de MEV-BSE com magnificação de 10.00kx da microestrutura das amostras (i) - 3 wt.% B_4C , (ii) - 4,5 wt.% B_4C , (iii) - 6 wt.% B_4C e (iv) - 6,5 wt.% B_4C , após sinterização em 1150°C.

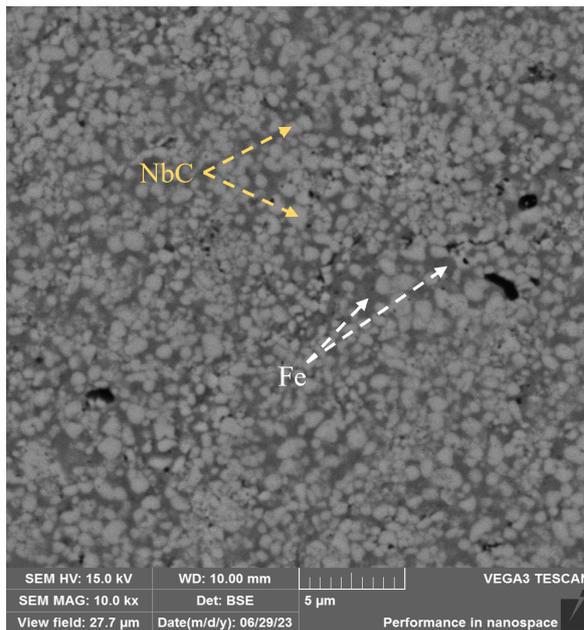
(i) - 3 wt.% B_4C (ii) - 4,5 wt.% B_4C (iii) - 6 wt.% B_4C (iv) - 6,5 wt.% B_4C

Fonte: Autor

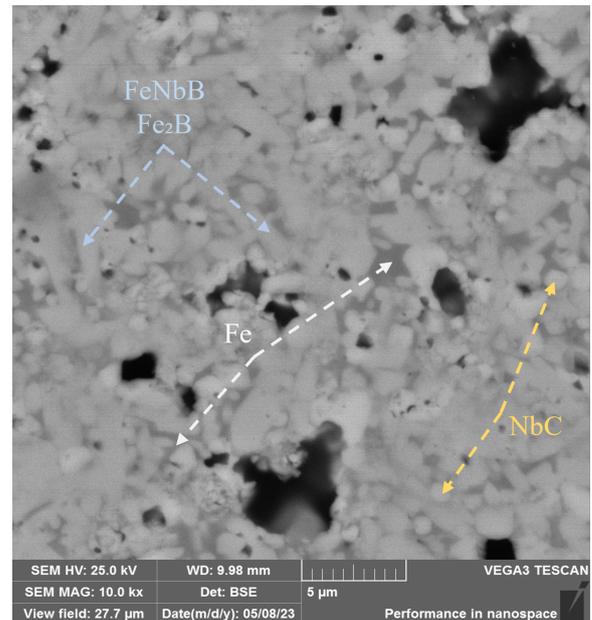
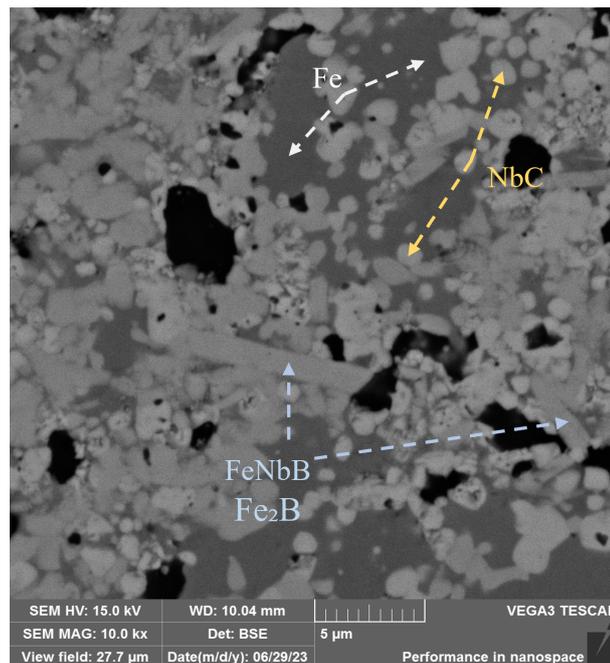
Apesar de não ser possível diferenciar as fases de reforço pelas cores da imagem, utilizando a amostra contendo apenas grafite como referência, é possível distinguir as partículas de carbeto de nióbio (NbC) dos boretos ($FeNbB$ e Fe_2B). A Figura 38(i) apre-

senta a microestrutura da amostra $\text{Fe}_2\text{Nb} + 6,5 \text{ wt.}\%$ de grafite, na qual, após o processo de sinterização, há formação exclusiva de NbC. Verifica-se que os carbeto exibem uma morfologia arredondada e têm um tamanho médio de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Por outro lado, as imagens (ii) e (iii) da Figura 38, onde ocorre a formação simultânea de boretos e carbeto, revelam reforços com morfologia acicular. Através comparação entre as morfologias presentes nas 3 imagens, é possível concluir que os reforços aciculares correspondem aos boretos de ferro e ferro-nióbio. Entretanto, a ocorrência de diferentes tons de cinza nas partículas arredondadas das imagens (ii) e (iii) sugere que os boretos podem apresentar tanto morfologia acicular quanto arredondada.

Figura 38 – MEV-BSE com identificação das fases formadas após sinterização.



(i) - 6,5 wt.% C

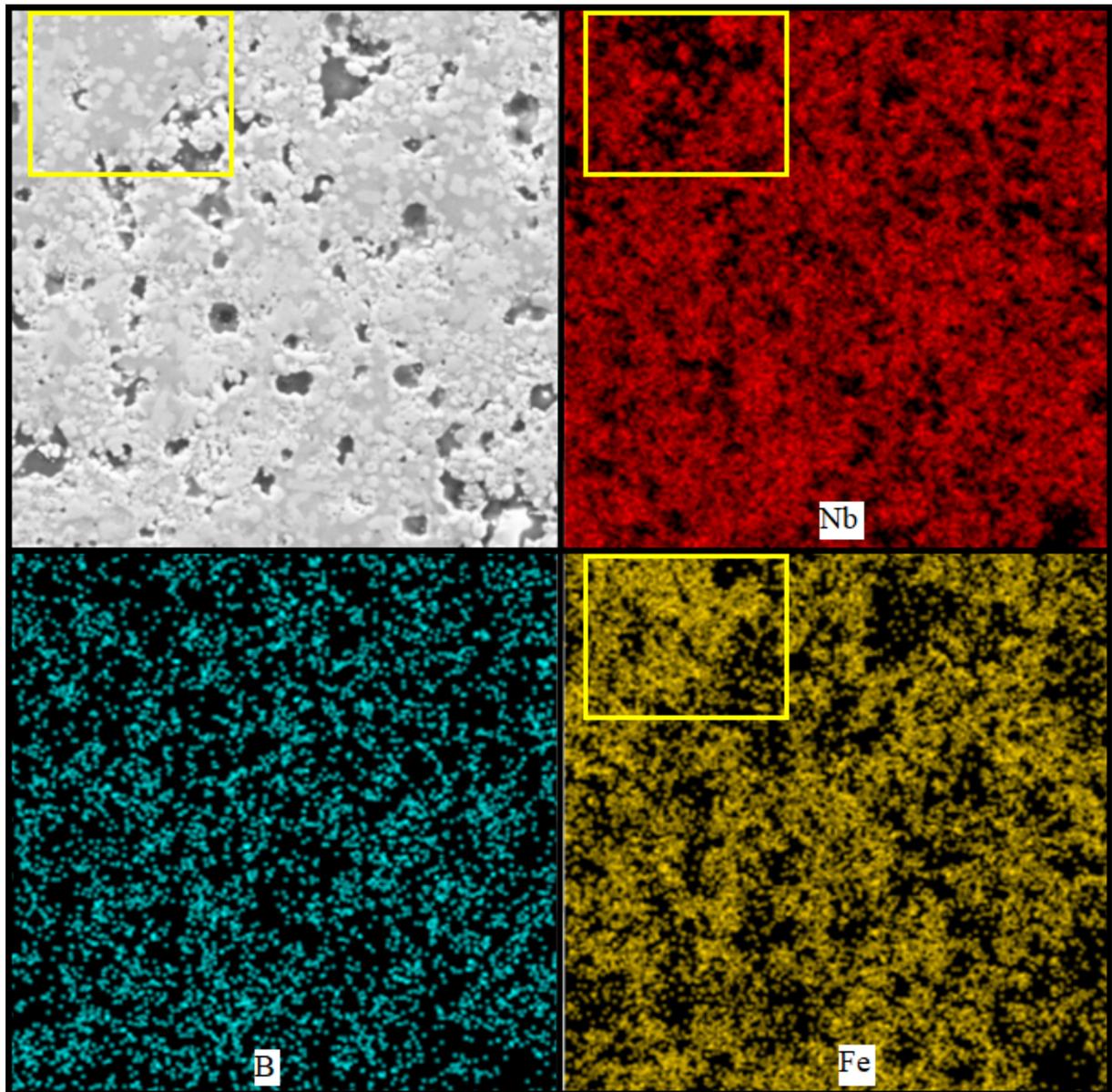
(ii) - 6,5 wt.% B₄C(iii) - 5 wt.% B₄C + 2 wt.% C

Fonte: Autor

Visando uma identificação mais precisa de cada partícula, foram realizadas análises de EDS. No entanto, o mapa referente ao boro apresentou uma resolução baixa, o que inviabilizou a identificação da composição química de regiões específicas, conforme observado na Figura 39. Entretanto, é possível verificar que o boro está homogeneamente distribuído pela microestrutura. Já os mapas de nióbio e ferro permitiram identificar algumas regiões mais ricas nestes elementos, como exemplificado na Figura 39 para determinar regiões do

ligante de ferro. Entretanto, é necessário atingir uma resolução maior dos mapas para a distinção adequada das partículas.

Figura 39 – Análise de EDS em amostra 4 wt.% B_4C + 3,34 wt.% C após sinterização em $1150^\circ C$, na imagem são apresentados os mapas referentes ao ferro, nióbio e boro e destacada uma região rica em ferro.

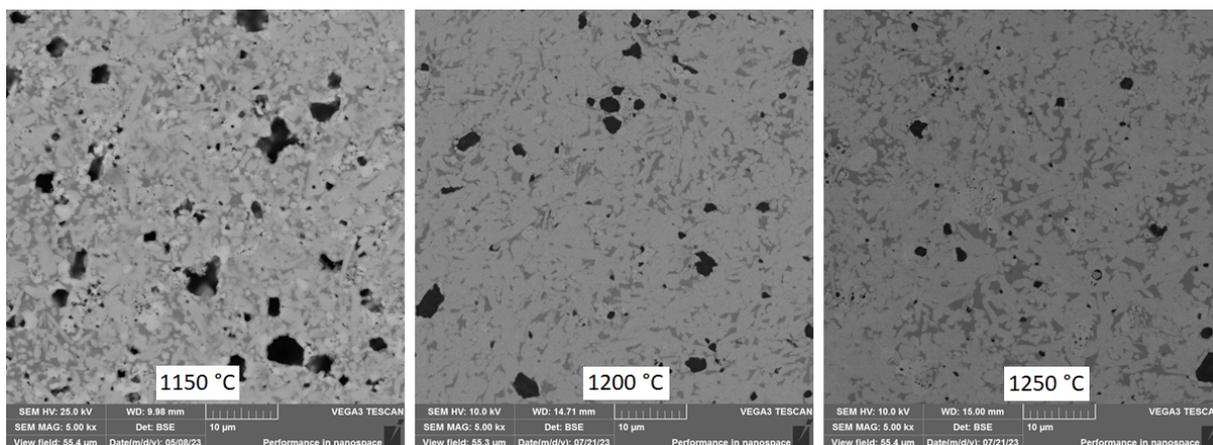


Fonte: Autor

A Figura 40 ilustra a microestrutura da amostra contendo 6,5 wt.% de B_4C sinterizada a três diferentes temperaturas: $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1250^\circ C$. Nota-se que não foram observadas variações substanciais na microestrutura das amostras. Embora as imagens possam sugerir uma tendência de redução na porosidade com o aumento da temperatura, os valores de densidade medidos foram de 85,8%, 82,4% e 87,2%, respectivamente, para as três temperaturas.

A morfologia dos reforços permaneceu inalterada, e não foram detectados sinais de coalescimento. A fase de reforço exibe uma estrutura quase contínua, porém, em áreas onde o contraste de cores é mais acentuado, as regiões de contorno tornam-se mais visíveis. Isso possibilita a identificação das partículas arredondadas e aciculares.

Figura 40 – Variação da temperatura de patamar de sinterização para amostras 6,5 wt.% B_4C , sinterizadas em 1150°C, 1200°C e 1250°C.



Fonte: Autor

4.5 HIPÓTESE PARA O CAMINHO DE REAÇÃO

Com base na revisão da literatura e nos resultados obtidos, foi formulada a seguinte hipótese: durante a sinterização a primeira reação que ocorre é a formação de NbC a partir da reação do nióbio presente no Fe_2Nb com o carbono livre ou presente nas partículas de B_4C . Em seguida, conforme o sistema consome todo ou a maior parte do carbono, o boro reage com o nióbio e o ferro, resultando na formação de partículas de $FeNbB$. Após essas duas reações, o sistema consiste em NbC , $FeNbB$, ferro livre e boro livre. Com o boro restante, ocorre a reação com o ferro para formar a fase Fe_2B , que contribui para a formação da fase líquida e, conseqüentemente, para a densificação das amostras.

Como foi dito anteriormente, a revisão da literatura indicou a tendência de formação do $FeNbB$ na presença de Fe , Nb e B em detrimento aos compostos binários. Além disso, o uso do intermetálico Fe_2Nb contribui para uma distribuição mais homogênea dos átomos de Fe e Nb na amostra. Isso elimina a existência de regiões com concentrações desiguais destes elementos, que poderiam favorecer a formação dos boretos binários de ferro e nióbio. Assim, a partir do momento que todo o nióbio é consumido no sistema, em amostras com teor de B_4C superior a 5 wt.%, um novo sistema com Fe e B livres favorece a formação do boreto de ferro. Seria interessante realizar a sinterização de uma mistura de pós elementares de Fe , Nb e B para investigar a formação do $FeNbB$ e verificar se ainda seria a fase preferencial ou se haveria a formação de outras fases transientes de boretos de ferro e nióbio. Ao utilizar pós elementares, elimina-se a presença do intermetálico

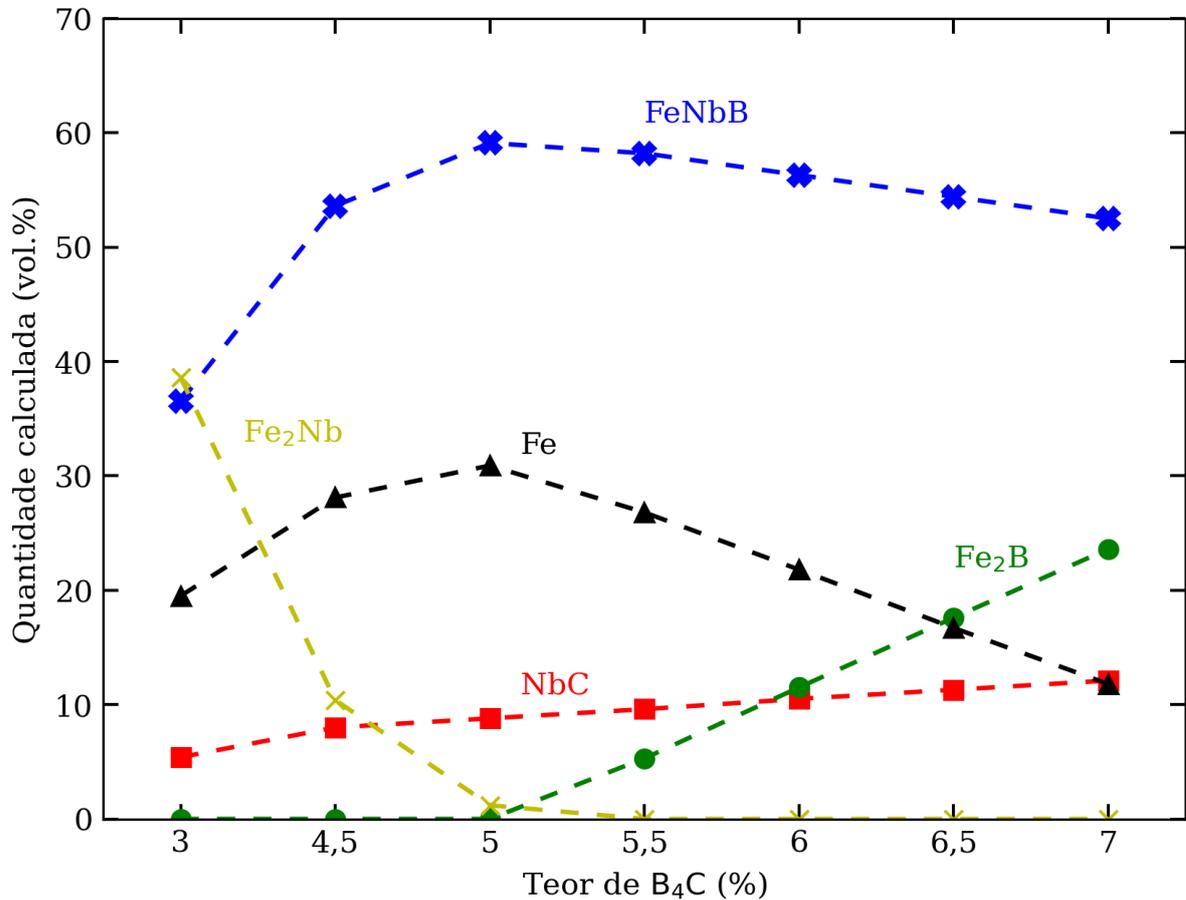
Fe_2Nb , o que permitiria uma análise mais direta da interação entre os elementos durante o processo de sinterização.

Com base na hipótese formulada para os caminhos de reação e nos resultados, é possível calcular o percentual final de cada fase em relação à composição escolhida para cada amostra, considerando a reação completa entre os pós. As Figuras 41 e 42 ilustram as fases formadas e seus respectivos percentuais em volume, correlacionados com a quantidade de B_4C e/ou C presente nas amostras. As imagens fornecem uma representação visual e quantitativa da hipótese formulada anteriormente.

4.5.1 Variação dos teores de B_4C

Na Figura 41, pode-se observar que, para teores iguais ou inferiores a 5 wt.% de B_4C , ainda é detectada a presença de Fe_2Nb no compósito final. Isso ocorre devido à insuficiência de boro e carbono no sistema para reagir completamente com o nióbio. À medida que o teor de B_4C aumenta de 3 wt.% para 5 wt.%, a quantidade de Fe_2Nb diminui, enquanto as fases de reforço FeNbB e NbC , juntamente com o ligante de Fe puro, aumentam. A partir de 5,5 wt.%, a quantidade de boro e carbono no sistema é suficiente para completar a reação de dissociação do Fe_2Nb . Como foi estabelecido que a formação de NbC ocorre preferencialmente, o teor de NbC aumenta linearmente com o aumento da concentração de carbono. Por outro lado, o teor de FeNbB diminui à medida que a quantidade de nióbio disponível é reduzida pela formação de NbC . Com o esgotamento do nióbio no sistema, observa-se a formação da fase Fe_2B pela reação do boro com o ferro livre. À medida que mais carbono e boro são adicionados ao sistema, mais nióbio é consumido pelo carbono, resultando em um maior excedente de boro para a formação de Fe_2B . O ligante de Fe, por sua vez, diminui progressivamente devido à formação tanto de FeNbB quanto de Fe_2B .

Figura 41 – Fases formadas e suas frações volumétricas após a sinterização para diferentes teores de B_4C . Considerando que todas as reações ocorrem de forma completa e respeitando a quantidade disponível de cada elemento.

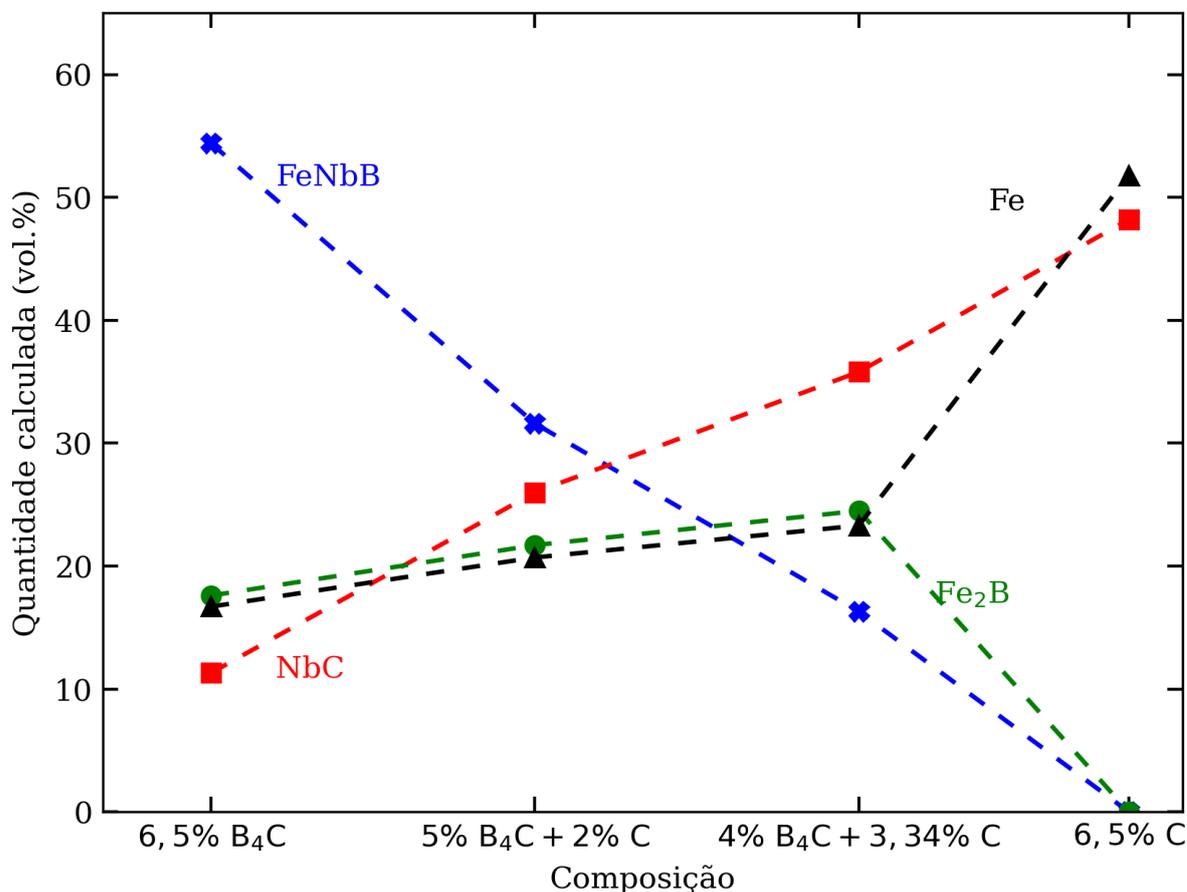


Fonte: Autor

4.5.2 Variação dos teores de B_4C e grafita

A Figura 42 mostra a influência da utilização de grafite, tanto de forma isolada quanto em mistura com B_4C . Na quantidade de fases formada após a reação, também é apresentada a amostra com 6,5 wt.% B_4C como ponto de referência. Quando se adiciona apenas grafite, o compósito final consiste em NbC e Fe livre. No entanto, quando é misturado grafite com B_4C , observamos uma nova fração de NbC e FeNbB, sendo o NbC o componente predominante, oposto ao que ocorre com as composições apresentadas na Figura 41. À medida que se aumenta a quantidade de grafite, mais nióbio é consumido, resultando na redução da quantidade de FeNbB. Com isso, mais boro fica disponível para a formação de Fe_2B , e, portanto, vemos um ligeiro aumento desta fase.

Figura 42 – Fases formadas e suas frações volumétricas após a sinterização para composições com adição apenas de B_4C ou C e para misturas com os dois componentes. Considerando que todas as reações ocorrem de forma completa e respeitando a quantidade disponível de cada elemento.



Fonte: Autor

A análise das Figuras 41 e 42 permite obter conclusões adicionais sobre o sistema. A formação da fase Fe₂B está ligada a formação de fase líquida durante a sinterização (AIZENSHTEIN *et al.*, 2008). Com base nisso, é possível estimar a quantidade de fase líquida formada durante o processo ajustando a proporção de grafite e B₄C. Além disso, essa relação também pode ser utilizada para variar o percentual volumétrico do ligante e dos reforços no compósito. A Tabela 9 compila as frações volumétricas do ligante, reforço e fase líquida (formada em função das fases Fe₂B e Fe) para as composições que reagem completamente com o intermetálico Fe₂Nb. Observa-se que, quando utilizado o carbeto de boro, a faixa de variação do ligante fica aproximadamente entre 11% e 27% em volume, enquanto o reforço, varia entre 73% e 89% em volume. Os balanços intermediários das composições resultam na formação de quantidades diferentes de fase líquida.

A quantidade de fase líquida foi estimada com base na hipótese formulada. Ou seja, após a formação dos reforços FeNbB e NbC, permanece um sistema composto por

Fe e B. Utilizando as frações restantes de Fe e B após as primeiras reações, calculou-se as frações volumétricas de fase líquida formadas a partir do diagrama de fases Fe-B no software Thermo-Calc®.

Tabela 9 – Valores das frações volumétricas do ligante, reforço e fase líquida (estimada) para diferentes composições.

| Composição | Ligante (Fe) (%vol.) | Reforço (FeNbB / NbC / Fe ₂ B) (%vol.) | Fase líquida (%vol.) |
|-------------------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| 5,5% B ₄ C | 26,8 | 73,1 | 11,4 |
| 6% B ₄ C | 21,8 | 78,3 | 26,6 |
| 6,5% B ₄ C | 16,7 | 83,3 | 29,0 |
| 7% B ₄ C | 11,8 | 88,2 | 19,6 |
| 5% B ₄ C + 2% C | 20,7 | 79,3 | 35,9 |
| 4% B ₄ C + 3,34% C | 23,3 | 76,6 | 40,4 |
| 6,5% C | 51,8 | 48,2 | 0,0 |

Fonte: Autor

Os cálculos das Figuras 41 e 42 foram realizados com base na hipótese formulada. Os resultados apresentados na seção anterior corroboram esses cálculos, validando assim a hipótese, uma vez que, nas análises de dilatometria, as amostras com percentual de B₄C abaixo de 5 wt.% ou com utilização apenas de grafite tiveram pouca ou nenhuma retração. Esses resultados estão ligados a ausência de fase líquida durante a sinterização, e são consistentes com os cálculos realizados, nos quais foram determinadas as composições onde haveria excesso de boro, ou seja, aquelas com teor de B₄C acima de 5,2 wt.%.

Além disso, a amostra com 6,5 wt.% B₄C apresentou aproximadamente 8% de retração, enquanto a amostra 4 wt.% B₄C + 3,34 wt.% C atingiu cerca de 12% de retração ao final do processo. Com base nos valores apresentados na Tabela 9, a diferença do percentual volumétrico de fase líquida calculada para estas duas amostras é de 11,4%. Portanto, é coerente que a amostra com uma maior quantidade de fase líquida apresente um maior percentual de retração durante o processo de sinterização. Portanto, este resultado sustenta os cálculos realizados na tabela e nas Figuras 41 e 42.

Nas análises de difração de raios-X, foram observados picos nas amostras com teores de 3 wt.%, 4,5 wt.% e 5 wt.% B₄C, que apresentaram uma diminuição gradual em sua intensidade à medida que a concentração de B₄C aumentava até alcançar 5,5 wt.%, momento em que desapareceram por completo. Como mencionado anteriormente, esses picos foram associados à fase Fe₂Nb que não reagiu por completo. De acordo com

os cálculos realizados, não há quantidade suficiente de boro e carbono para consumir completamente o intermetálico Fe_2Nb em composições com teor de B_4C inferior a 5,2%. Portanto, o comportamento observado nas análises coincidiu com as previsões feitas nos cálculos, ou seja, a presença da fase Fe_2Nb em amostras com teores de B_4C inferiores a 5,2%.

Por fim, nas amostras com concentração de B_4C superior a 5 wt.%, foi identificada a formação da fase Fe_2B , a qual demonstrou um aumento na sua fração volumétrica à medida que a concentração de B_4C aumenta. Essa observação também é condizente com a hipótese e os cálculos apresentados na Figura 41.

4.6 DUREZA

Para comparar o desempenho de cada microestrutura formada, foram realizadas análises de macrodureza e microdureza, bem como o cálculo das densidades das amostras em relação à densidade teórica do compósito final. Dessa forma, foi possível estabelecer correlações entre as características da microestrutura (porcentagem de reforço, fases formadas e porosidade) e a densificação durante a sinterização com as propriedades do compósito sinterizado.

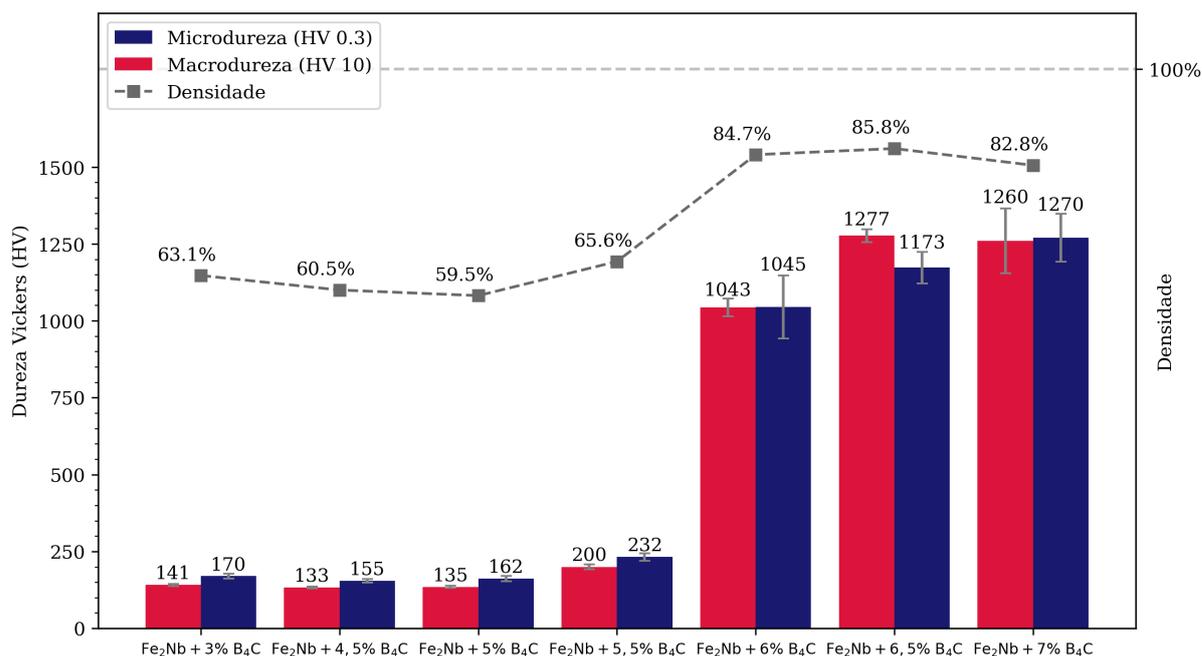
Inicialmente, será analisado o efeito do aumento do teor de B_4C na dureza e densificação das amostras, conforme apresentado na Figura 43. Observa-se claramente que a partir de 5,5 wt.% de B_4C , ocorre um aumento tanto na dureza quanto na densidade das amostras, atingindo o valor máximo de 1277 HV e 85,8% de densificação para a amostra com 6,5 wt.% B_4C . Levando em conta a hipótese mencionada anteriormente e ao observarmos a Figura 41, na qual foi calculado o percentual volumétrico de cada fase formada em função do teor de B_4C , podemos concluir que a principal diferença é a presença da fase Fe_2B . A qual é ausente nas amostras até 5 wt.% B_4C , apresenta uma fração volumétrica mínima de 5,3% na amostra de 5,5 wt.% B_4C , onde é possível observar um leve aumento na dureza, de 135 HV para 200HV, e torna-se mais relevante a partir dos 6 wt.% B_4C , onde a dureza dispara de 200HV para 1043 HV. A formação da fase Fe_2B , contribui para a formação da fase líquida durante a sinterização, e o aumento da sua fração volumétrica resultou em um aumento significativo da densificação e conseqüentemente na dureza das amostras.

O desvio padrão elevado presente nas medidas de microdureza, tanto nesta figura quanto nas próximas que serão apresentadas, pode ser explicado pela presença de poros pequenos distribuídos através da amostra. Dessa forma, quando foram feitas as medidas de macrodureza, por ser utilizada uma carga mais elevada (10 kg), todas as indentações abrangeram volumes maiores, contendo quantidades similares de matéria e vazios, e portanto, resultaram em valores próximos de dureza. Por outro lado, as medidas de

microdureza foram realizadas com carga inferior (300 g), e as indentações atingiram um volume menor na amostra. Como resultado, algumas indentações atingiram uma fração maior de material densificado, enquanto outras atingiram um volume maior de vazios.

Apesar disso, é possível observar que as médias das durezas, tanto na macro quanto na microdureza, estão próximas, o que indica a homogeneidade da microestrutura.

Figura 43 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade das amostras com teores de B_4C variando de 3 - 7 wt.% e sinterizadas em $1150^\circ C$ por 1 hora.



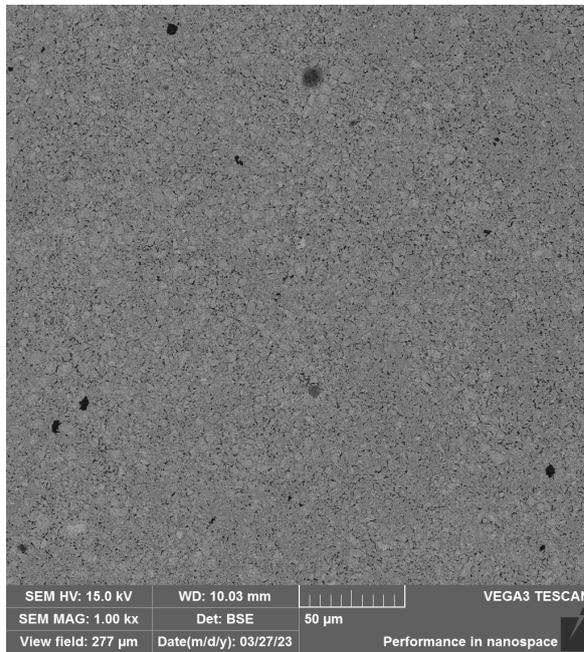
Fonte: Autor

A Figura 44 ilustra de forma mais clara a mudança na porosidade das amostras através da comparação de imagens MEV-BSE com aumento de 1.00kx e 5.00kx para amostras com 3 wt.% e 7 wt.% B_4C . Apesar da redução na porosidade decorrente do aumento do teor de B_4C , devido à reação completa com o intermetálico e à formação de fase líquida, ainda é possível observar a presença de poros dentro da amostra sinterizada. Esse resultado foi semelhante para as amostras granuladas. Isso sugere que a eliminação da porosidade secundária não foi alcançada nem por meio do processo de granulação nem pela formação de fase líquida durante a sinterização.

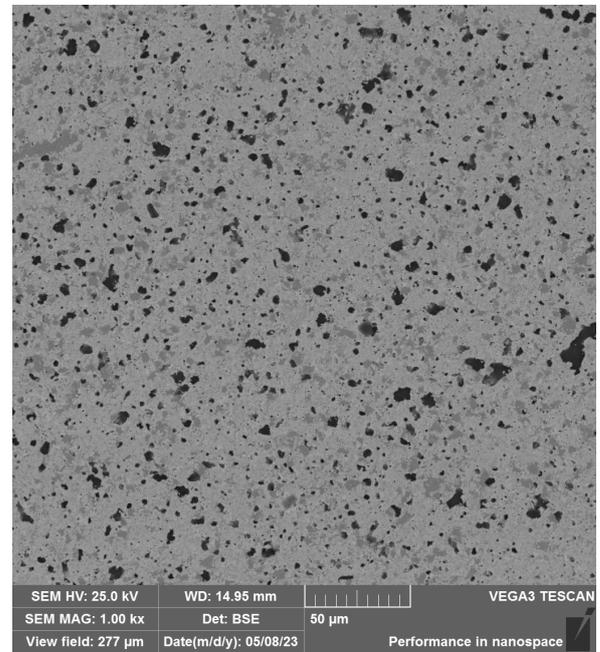
Conforme observado na seção de caracterização das matérias-primas, as partículas de Fe_2Nb e B_4C utilizadas exibem uma distribuição de partículas pequenas e morfologia irregular. Essas características resultam em um baixo escoamento e dificuldade de empacotamento dos pós, o que torna desafiador alcançar níveis elevados de densidade nas amostras compactadas. Isso, por sua vez, prejudica a densidade final do compósito. Para

aprimorar as densidades alcançadas na peça sinterizada, seria recomendável explorar pós com características distintas.

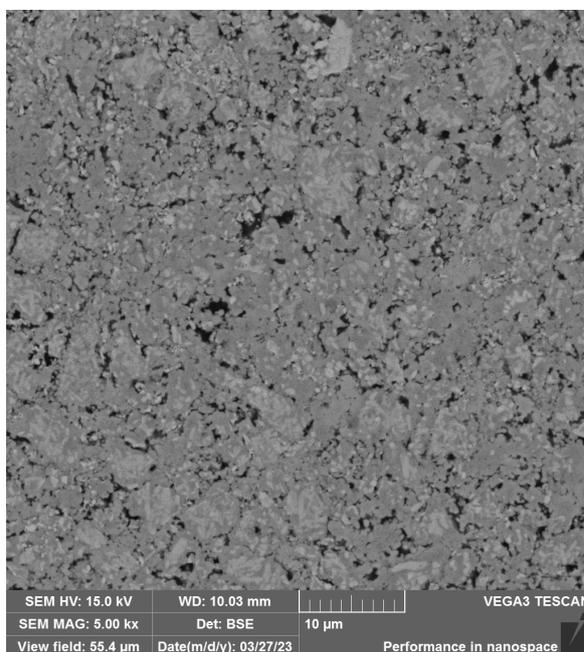
Figura 44 – Imagens de MEV-BSE da microestrutura das amostras (i) - 3 wt.% B_4C - 1.00kx, (ii) - 7 wt.% B_4C - 1.00kx, (iii) - 3 wt.% B_4C - 5.00kx e (iv) - 7 wt.% B_4C - 5.00kx, após sinterização em 1150°C.



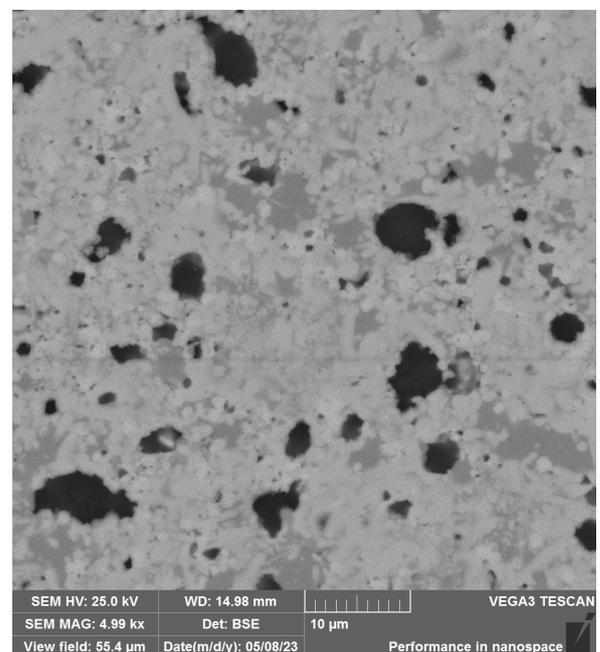
(i) - 3 wt.% B_4C - 1.00kx



(ii) - 7 wt.% B_4C - 1.00kx



(iii) - 3 wt.% B_4C - 5.00kx



(iv) - 7 wt.% B_4C - 5.00kx

Fonte: Autor

A utilização de diferentes processos de mistura não se demonstrou eficiente para melhorar as propriedades do compósito. Observando a Figura 45, percebe-se que houve

uma leve queda na densidade das amostras, de 85,8% para 82%, e conseqüentemente na dureza também, de 1277 HV para 1120 HV, comparando o processo convencional com a granulação, enquanto as amostras com adição de querosene apresentaram um comportamento intermediário.

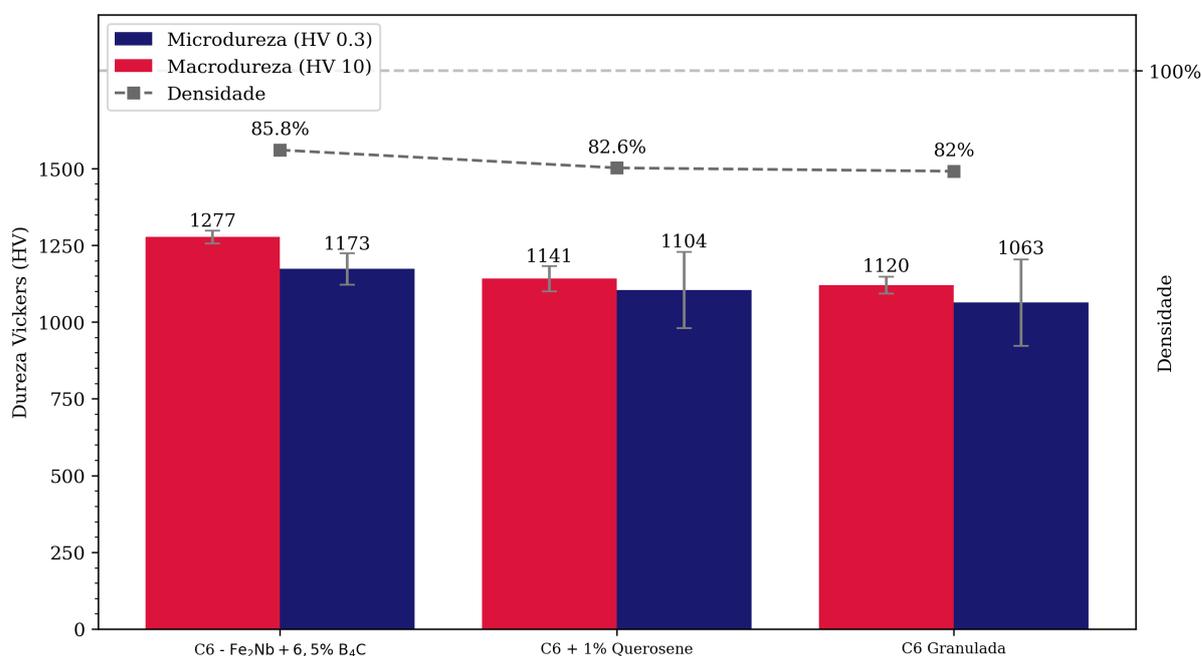
Acredita-se que a utilização de querosene não tenha surtido efeito no bloqueio da segregação das partículas finas ou, talvez, tenha impedido a segregação durante a mistura. No entanto, devido ao tempo decorrido entre a mistura e a compactação, é possível que o querosene tenha evaporado, permitindo que as partículas se aglomerassem novamente. Em função disso, as propriedades deste compósito ficaram muito próximas ao compósito produzido pelo método convencional. Em resumo, o querosene pode ter tido um efeito temporário na prevenção da segregação, mas sua volatilidade fez com que suas propriedades de ligação fossem perdidas ao longo do tempo. Seria interessante investigar a relação entre o tempo decorrido entre a mistura e a compactação e o efeito na aglomeração das partículas quando adicionado querosene. Apesar disso, como este não é o enfoque do trabalho, foi escolhido testar um segundo método (granulação) para tentar melhorar a homogeneidade da mistura.

Como foi dito anteriormente, a granulação também não apresentou melhora nas propriedades do compósito, apesar de ter reduzido a porosidade a verde da amostra de 37% para 30,5%, conforme as Tabelas 6 e 8. Mesmo com a porosidade a verde do compósito granulado sendo menor, o volume de polímero utilizado foi de 9,18%, assim, após a extração do PVB durante a sinterização é necessário que o material seja capaz de retrair e preencher não só os poros provenientes da compactação, mas também os novos vazios deixados pela extração do polímero. A soma da porosidade do processo de compactação com a gerada pela extração do polímero, resulta em uma porosidade próxima do processo convencional, isso explica os níveis de densificação próximos que ocorreram nas amostras produzidas pelos dois processos.

O processo de granulação foi aplicado para reduzir a quantidade e tamanho dos poros na amostra. No entanto, apesar de inibir a formação de poros grandes, maiores que 10 μm , a redução da quantidade de poros pode ter sido comprometida devido ao método de granulação utilizado, que envolveu uma quantidade pequena de matéria-prima e um bulbo rotativo. A massa de pós utilizada foi de apenas 10g, e foi adicionado 0,15g de PVB e 30 ml de álcool para a mistura. Essa proporção pode ter sido insuficiente para garantir uma granulação homogênea. Além disso, o volume de pós em relação ao volume do bulbo era muito pequeno, resultando em uma concentração excessiva do pó na região lateral do bulbo, que rotacionava a 40 rpm. Devido à diferença de densidade entre as partículas, é possível que tenha ocorrido segregação das partículas menos densas, que acabaram se acumulando na parte superior da mistura ou nas paredes do bulbo. A velocidade de rotação do bulbo não era suficiente para remover essas partículas das paredes por meio

das forças centrífugas. Além disso, à medida que o álcool evaporava durante o processo, não havia fluxo líquido nem volume de pós suficiente para homogeneizar adequadamente a mistura, o que pode ter contribuído para a formação de aglomerados. Portanto, quando utilizado um bulbo rotativo para granulação de pós com diferentes densidades e diferentes distribuições de tamanho de partícula, pode ser necessário aumentar a quantidade de matéria-prima utilizada e buscar uma proporção adequada de PVB e álcool que resultem em uma granulação mais eficiente.

Figura 45 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade de amostras com o mesmo teor de B_4C porém com processos distintos de mistura, convencional, com adição de querosene e granuladas com PVB, sinterizadas em $1150^\circ C$ por 1 hora.



Fonte: Autor

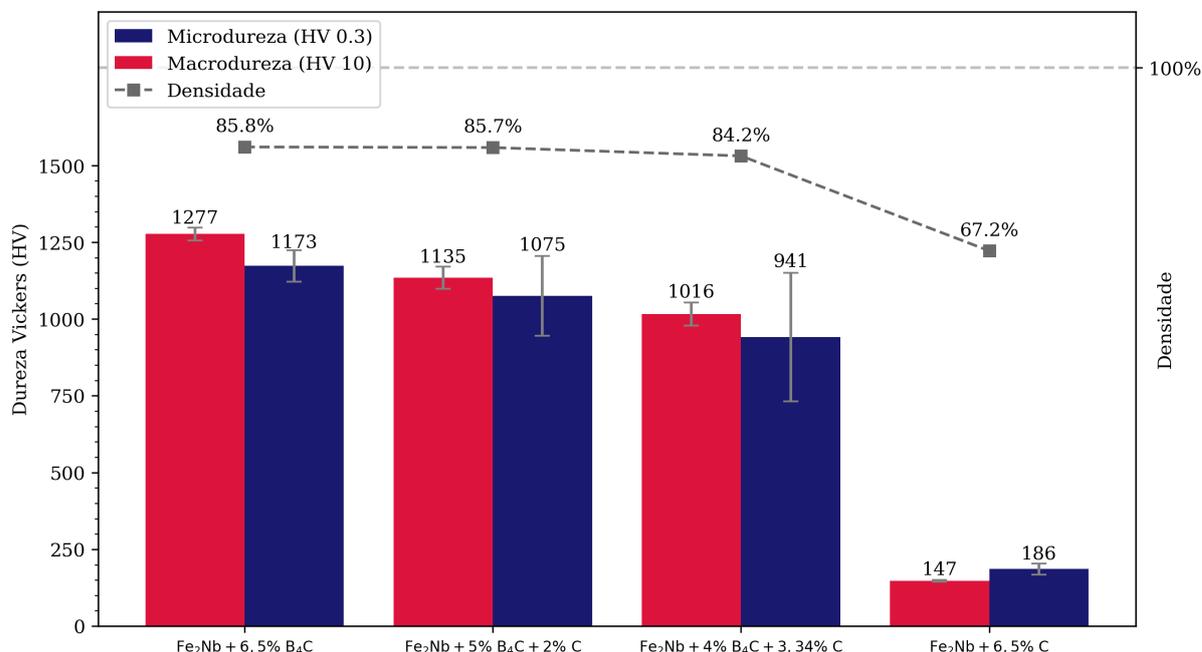
A Figura 46 apresenta a influência da adição de grafite nas amostras. O que mais chama a atenção na imagem é a significativa diferença de densidade e dureza entre a amostra que utiliza apenas grafite em comparação com as amostras contendo B_4C . Essa grande disparidade é atribuída à formação de fase líquida indicada pela presença de Fe_2B durante a sinterização. A densificação na presença de fase líquida aumentou a dureza significativamente, passando de 147 HV para 1277 HV da amostra com Fe_2Nb + grafite puro para Fe_2Nb + B_4C puro, respectivamente.

As amostras onde B_4C e grafite foram misturados simultaneamente também apresentaram elevada dureza e densidade. Esse ponto é especialmente relevante quando relacionado à teoria da ordem de reações apresentada no início da Seção 4.5. Nas amostras com 5 wt.% B_4C + 2 wt.% C e 4 wt.% B_4C + 3,34 wt.% C, o teor de B_4C está abaixo de 5,5

wt.%. Ao observarmos novamente a Figura 41, podemos verificar que não haveria boro ao final das reações caso ele reagisse primeiro com o nióbio e o ferro, ou seja, não ocorreria a formação da fase líquida. Entretanto, conforme foi mencionado anteriormente, o carbono presente tanto no B_4C quanto no grafite reage em primeiro lugar, consumindo parte do nióbio presente na mistura. Após esse estágio, a quantidade restante de boro é suficiente para reagir com todo o nióbio remanescente e ainda sobra para formar Fe_2B . Voltando à Figura 42, pode-se observar que a quantidade de NbC aumenta junto com o teor de ferro livre nas amostras mistas de B_4C e grafite, visto que há menos nióbio disponível para formação do $FeNbB$ e portanto, menos ferro é consumido também.

Sob o ponto de vista tecnológico, esse método se torna interessante, pois ao misturar grafite com B_4C é possível controlar o teor de reforço da amostra, aumentando a quantidade do ligante, sem comprometer as propriedades de densificação devido à presença da fase líquida. Apesar das amostras com adição de grafite apresentarem maior quantidade de fase líquida, segundo os cálculos realizados na Tabela 9, houve uma queda da dureza em relação a amostra onde foi adicionado apenas B_4C . Isso ocorre pois há um aumento no percentual volumétrico do ligante de ferro nas amostras com adição de carbono. Além disso, ainda há porosidade secundária nas amostras, a qual não pode ser eliminada apenas pela presença da fase líquida durante a sinterização. Portanto, como foram atingidos valores próximos de densificação nas 3 amostras, a queda de dureza observada na Figura 46 é explicada pela diferença de dureza das fases presentes no material e seus respectivos percentuais volumétricos.

Figura 46 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza, microdureza e densidade das amostras com utilização parcial e completa de grafite, sinterizadas em 1150°C por 1 hora. A amostra com 6,5 wt.% de B₄C foi utilizada como referência.



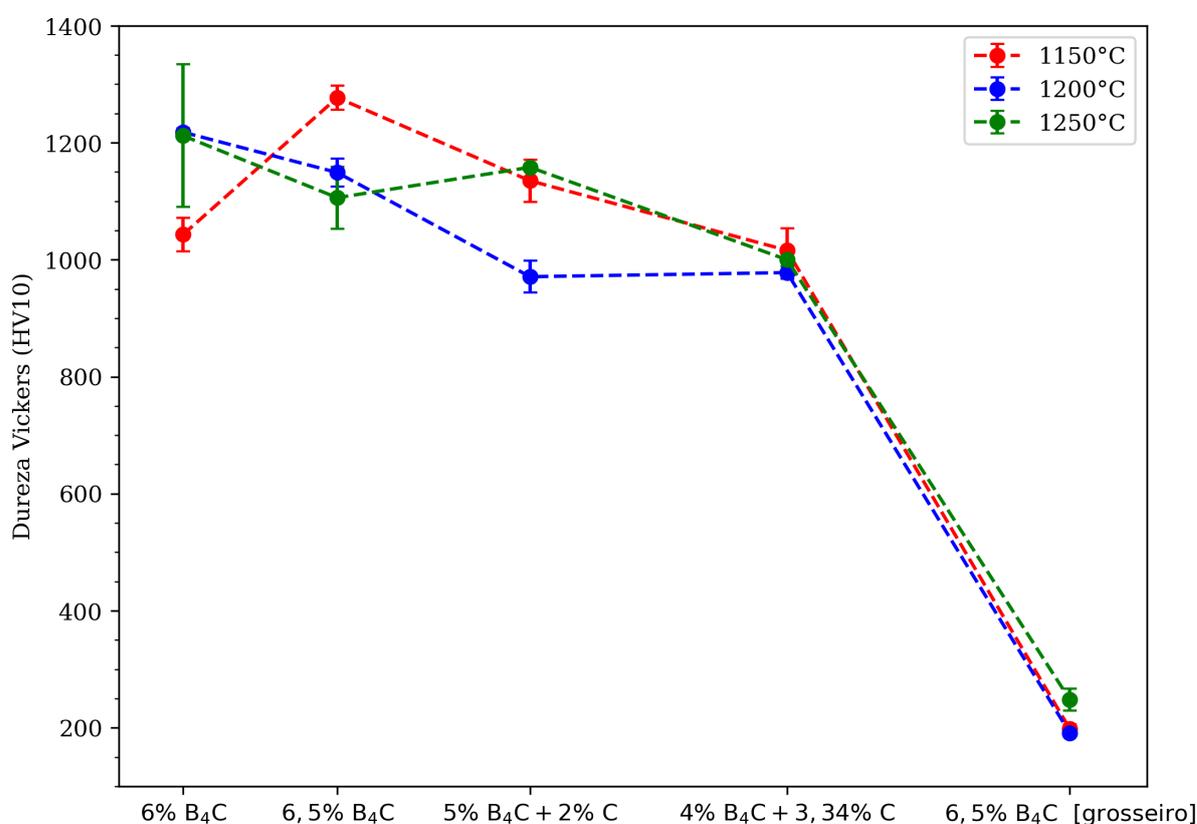
Fonte: Autor

Teoricamente, para aumentar a densificação das amostras durante a sinterização, é possível aumentar o tempo ou a temperatura do patamar. As curvas de dilatométrica apresentadas na Figura 34 demonstraram que, nas duas amostras em que houve retração significativa, apesar do ciclo permanecer por 60 minutos na temperatura do patamar, a retração das amostras já havia atingido seu máximo em aproximadamente 10 minutos. Portanto, aumentar o tempo de patamar nesta mesma temperatura não afetaria a densificação das amostras. Como resultado, optou-se por investigar apenas a influência do aumento da temperatura de patamar, conduzindo dois novos ciclos com patamares em 1200°C e 1250°C, ambos mantidos por uma hora nessas temperaturas.

A Figura 47 e a Tabela 10 compilam os valores de dureza e densidade, respectivamente, para as composições sinterizadas em 1150°C, 1200°C e 1250°C. Os valores de densidade expostos na tabela, com excessão da amostra onde foi utilizado o pó de maior tamanho de B₄C, não apresentaram variações expressivas nem uma tendência de aumento com a temperatura, permanecendo na faixa de 82% - 88% de densificação. Observando as medidas de dureza na Figura 47, também não é visível uma tendência de aumento ou redução na dureza do compósito em função da variação da temperatura. Na amostra com 6,5 wt.% B₄C, o maior valor de dureza corresponde ao ciclo de 1150°C (1277 HV), enquanto para a amostra com 6 wt.% B₄C, os ciclos em 1200°C e 1250°C apresentaram

melhores resultados (1218 HV e 1212 HV). Devido à porosidade residual ser de aproximadamente 15% e ainda não estar completamente homogênea, a variação das medidas de dureza pode ser explicada pela realização das indentações em regiões com densidades diferentes. Em resumo, conclui-se que aumentar a temperatura de patamar não afetou a densificação nem as propriedades do compósito.

Figura 47 – Gráfico comparativo com medidas de macrodureza para diferentes composições sinterizadas em 3 diferentes temperaturas de patamar, 1150°C, 1200°C e 1250°C. Além disso são apresentadas as medidas dureza de duas amostras com composições semelhantes (6,5 wt.% B₄C e 6,5 wt.% B₄C [grosseiro]) porém com diferentes distribuições de tamanho de partícula.



Fonte: Autor

A partir da Figura 47 também é possível analisar a influência da distribuição de tamanho de partícula dos pós de B₄C utilizados como matéria prima. A dureza do material produzido a partir do pó de maior tamanho ficou claramente inferior, tendo seu máximo em 248 HV para o ciclo em 1250°C, ponto no qual a densificação também atingiu seu máximo de 72,6%, conforme mostra a Tabela 10. O pó mais fino, que foi utilizado para todas as outras composições, se mostrou muito mais eficiente na densificação e endurecimento do compósito. A presença de partículas maiores pode resultar em uma desaceleração das reações devido à fatores cinéticos. Sabahi, Azadbeh e Shahedi (2018) produziram uma mistura de Ti e B₄C com o objetivo de promover a formação *in situ* de

Tabela 10 – Medidas de densidade de compósitos com diferentes composições químicas após sinterização em 3 temperaturas de patamar distintas, 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1 hora. A última linha representa o compósito 6,5 wt.% B₄C em que foi utilizado uma distribuição de tamanho de partícula mais grosseira (Figura 33).

| Amostra | Densidade | | |
|-----------------------------------|-----------|--------|--------|
| | 1150°C | 1200°C | 1250°C |
| 6% B ₄ C | 84,7% | 84,6% | 86,2% |
| 6,5% B ₄ C | 85,8% | 82,4% | 87,2% |
| 5% B ₄ C + 2% C | 85,7% | 87,0% | 85,7% |
| 4% B ₄ C + 3,34% C | 84,6% | 88,0% | 85,7% |
| 6,5% B ₄ C (grosseiro) | 65,1% | 67,9% | 72,6% |

Fonte: Autor

TiB₂. Os resultados revelam que partículas de B₄C maiores retardaram a taxa de reação, resultando na detecção de partículas não reagidas. Por outro lado, partículas menores foram completamente consumidas, transformando-se em TiB e TiC. No estudo realizado por Namini *et al.* (2020), com o objetivo de promover a formação *in situ* de TiB, utilizou-se um pó de B₄C com partículas com dimensões de até 50 µm. De maneira análoga ao caso anterior, o estudo identificou a presença de partículas maiores de B₄C que não haviam reagido ao final do processo.

Embora a fase de B₄C não tenha sido identificada nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) deste trabalho, os resultados indicam que a cinética da reação, e por conseguinte, as fases formadas, foram alteradas pela variação na distribuição do tamanho de partículas. Como consequência, a dureza e densificação do compósito diminuíram significativamente.

A análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 48 (i) e (ii) revela diferenças notáveis. Quando se utilizou o pó de B₄C com partículas maiores, a microestrutura resultante exibiu poros grandes (>50 µm) e ausência de densificação, o que contrasta com a amostra de partículas menores. Além disso, não há indícios de formação de fase líquida, o que induz a conclusão de que não houve reação completa entre os pós. Na amostra "grosseira", as fases de reforço também não exibem a mesma morfologia e tamanho do que é observado na amostra de granulação "fina". Estas características impactaram significativamente na dureza do material.

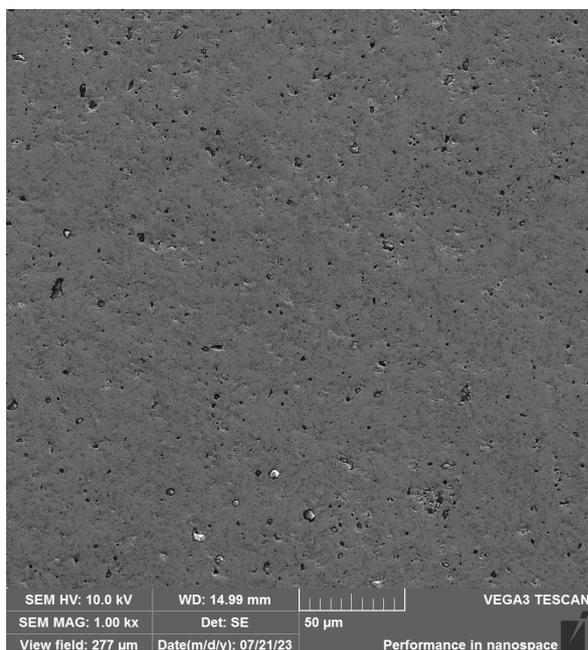
Ni *et al.* (2006) estudou o efeito da distribuição do tamanho de partícula de B₄C na microestrutura de compósitos de matriz de titânio reforçados por TiC e TiB. Quando as partículas de B₄C são grandes (3.5 µm), houve dificuldade na obtenção de um crescimento

uniforme e livre dos reforços durante o processo de sinterização. Isso resultou na formação de aglomerados de TiB. No entanto, a situação muda consideravelmente quando se utiliza pó de B₄C mais finos (0.5 μm) com uma distribuição de tamanho mais estreita. Nesse caso, foi possível obter filamentos de TiB de tamanho menor e evitar a formação de aglomerados. Isso se deve ao fato de que, ao preparar os compósitos em condições sólidas, a taxa de crescimento é controlada principalmente pela difusão.

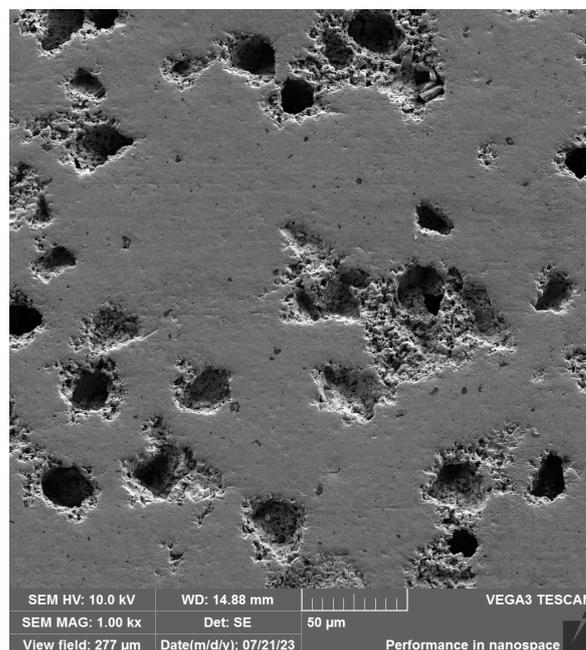
O pó fino utilizado por Ni *et al.* (2006) assemelha-se ao pó utilizado neste trabalho, com um tamanho médio de partícula (d₅₀) de 0.45 μm. No entanto, o pó de maior tamanho aqui utilizado possui um d₅₀ de 23.51 μm, ou seja, é aproximadamente sete vezes maior que o pó de granulometria maior usado no estudo de Ni *et al.* (2006). Dessa forma, apesar da reação completa entre os pós de B₄C e Ti ter sido observada tanto para os pós de 0.5 μm quanto para os de 3.5 μm, a mudança nas características da reação é um indicativo que pode ser associado aos problemas identificados no presente trabalho.

Uma possível explicação para a reação incompleta das partículas de B₄C grandes é que o boro e carbono reagem com o ferro e o nióbio, formando FeNbB e NbC, em uma estrutura core-shell. Isso sugere a diferença na morfologia observada na Figura 48. Essa formação de FeNbB e NbC faz com que, no caso de partículas maiores, o boro e o carbono restantes tenham mais dificuldade para difundir e formar Fe₂B (fase líquida), ou mesmo outros reforços. Por outro lado, no caso do pó com uma distribuição de tamanho de partícula mais fina, os átomos estão mais dispersos, o que diminui as distâncias que precisam ser percorridas para a difusão, acelerando assim a velocidade da reação (GRÜTZNER *et al.*, 2018).

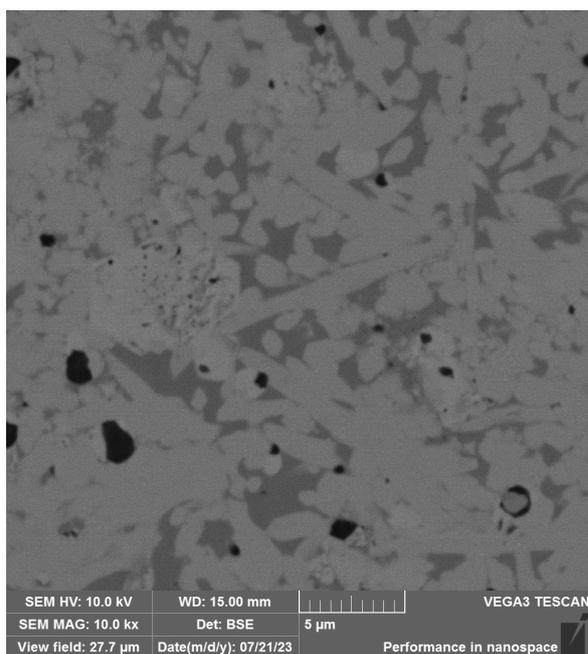
Figura 48 – Imagens de MEV-SE e BSE da microestrutura das amostras com 6,5 wt.% B₄C após sinterização a 1250°C com pó de B₄C fino e grosseiro.



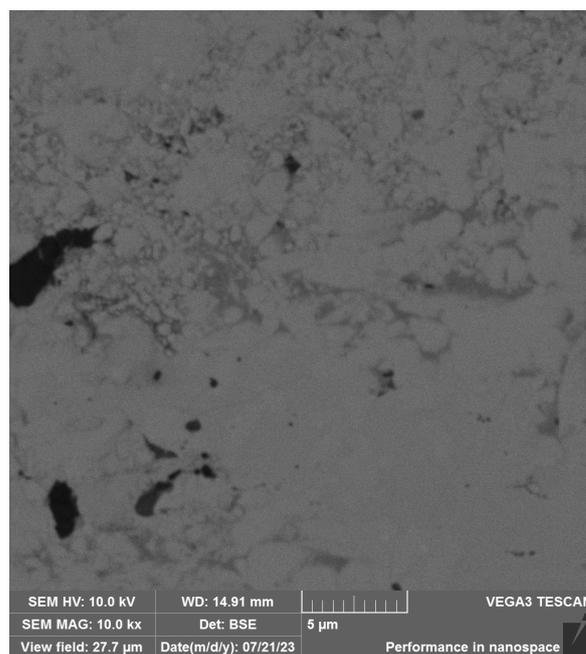
(i) - 6,5 wt.% B₄C (fino) - SE 1.00kx



(ii) - 6,5 wt.% B₄C (grosseiro) - SE 1.00kx



(iii) - 6,5 wt.% B₄C (fino) - BSE 10.00kx



(iv) - 6,5 wt.% B₄C (grosseiro) - BSE 10.00kx

Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

Ao final deste estudo, obtiveram-se com sucesso *cermets* reforçados por boretos de ferro, boretos de ferronióbio e carbetos de nióbio, com o ferro desempenhando a função de ligante, a partir da mistura e reação *in situ* dos pós Fe_2Nb , B_4C e C. Além disso, a hipótese para o caminho e ordem de reação proposta e os cálculos das fases formadas foram validados pelas análises experimentais.

Após a sinterização das amostras com teor superior a 5 wt.% B_4C , identificaram-se apenas as fases FeNbB , NbC , Fe e Fe_2B , sendo a última dependente da composição química utilizada. Em amostras com teores de B_4C inferior a 5,5 wt.%, não foi observada a formação da fase Fe_2B , o que resultou na ausência de fase líquida. Conseqüentemente, os valores máximos de densidade e dureza alcançados foram de 63,1% e 141 HV10, respectivamente. Para amostras contendo 5,5 wt.% de B_4C , foi observado um leve aumento na densidade e dureza, para 65,6% e 200 HV10, devido à formação de pequenas quantidades de fase líquida. No entanto, em amostras com teores iguais ou superiores a 6 wt.% de B_4C , foram formadas quantidades significativas de fase líquida e isso resultou em um aumento nos valores de densidade e dureza, atingindo um máximo de 85,8% e 1277 HV10 para a amostra com 6,5 wt.% de B_4C .

A adição de grafita em conjunto com B_4C aumentou a formação de NbC e, portanto, o consumo de nióbio. A formação prioritária de NbC resultou na limitação do nióbio disponível para reagir com Fe e B e isso ocasionou a redução das quantidades de FeNbB formadas. Como resultado, a fração ligante/reforços aumentou, pois menos Fe foi consumido na formação de FeNbB . No entanto, as amostras com $\text{B}_4\text{C} + \text{C}$ apresentaram valores ligeiramente inferiores de dureza e densidade, atingindo 82,6% e 1141 HV10, respectivamente. Essa diminuição está em consonância com a presença de maior fração de ligante de Fe, que possui uma dureza inferior em comparação às fases de reforço. Na amostra em que foi utilizado apenas 6,5 wt.% de grafita, sem adição de B_4C , não foi observado um aumento significativo na densidade (67,2%) e na dureza (147 HV10). Isso fornece mais um indício de que a formação de fase líquida está diretamente relacionada à presença de B e à formação de Fe_2B .

Quanto à microestrutura das amostras, observou-se que os carbetos apresentaram uma morfologia arredondada, enquanto os boretos revelaram uma morfologia acicular. No entanto, não foi possível realizar uma análise quantitativa das fases formadas, distinguir os reforços FeNbB e Fe_2B ou determinar o tamanho médio destes reforços. Apesar disso, as imagens de MEV demonstraram que a redução da porosidade e o aumento da fração de reforço, à medida que os teores de B_4C e C aumentavam, estão em conformidade com os resultados de dureza obtidos.

O aumento da temperatura de processamento de 1150°C para 1250°C e a utilização de diferentes métodos de mistura, como a granulação e o uso de querosene, não demonstraram impacto significativo nas características da microestrutura ou nas propriedades finais do compósito. No entanto, o uso de diferentes distribuições de tamanho de partícula de B₄C teve um impacto considerável nas propriedades do compósito. Em contraste com a amostra 6,5 wt.% B₄C fino, que atingiu uma densidade de 85,8% e uma dureza de 1277 HV10, a amostra 6,5 wt.% B₄C grosseiro alcançou valores máximos de 72,6% de densidade e 248 HV10 para o ciclo a 1250°C. Isso realça a sensibilidade do processo de fabricação às características das partículas de utilizadas, destacando a importância da correta seleção das matérias primas.

Para viabilizar a aplicação deste material em componentes de engenharia, é preciso maior domínio e controle sobre a microestrutura resultante da reação dos pós Fe₂Nb + B₄C. Além disso, é necessária a otimização dos parâmetros de processo para alcançar níveis de densidade mais próximos do teórico.

Por fim, conclui-se que o *cermet* desenvolvido neste trabalho representa uma inovação, uma vez que não foram encontrados materiais semelhantes em pesquisas anteriores na literatura. Ademais, ao comparar esse compósito com os materiais tradicionais da indústria de ferramentas resistentes ao desgaste, como o Co-WC, nota-se a oportunidade de atingir propriedades competitivas por meio do uso de materiais mais eficientes e sustentáveis. O objetivo deste trabalho não se limitou apenas ao desenvolvimento de uma nova pesquisa para a comunidade acadêmica; ele visou gerar valor ao discutir, compilar informações e produzir conhecimentos que têm o potencial de impactar positivamente a sociedade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Utilizar pós elementares de Fe, Nb, B e C para estudar o sistema e a interação destes elementos.
- b) Caracterizar a microestrutura através de diferentes ataques químicos e imagens de alta resolução de EDS e/ou EBSD.
- c) Estudar a formação de fase líquida: permanente pela formação do boreto de ferro ou transiente no contato das partículas.
- d) Otimizar parâmetros de mistura, granulação e compactação para aumentar a densificação dos componentes.
- e) Utilizar processos alternativos ou complementares como moldagem de pós por injeção, sinterização por faísca de plasma (SPS), prensagem a quente (HP), extrusão a quente (HE) ou forjamento.
- f) Tratar termicamente a matriz ou adicionar elementos de liga ao ferro.

REFERÊNCIAS

- AIZENSHTEIN, M.; MIZRAHI, I.; FROUMIN, N.; HAYUN, S.; DARIEL, M. P.; FRAGE, N. Interface interaction in the B₄C/(Fe–B–C) system. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 495, n. 1-2, p. 70–74, 2008.
- ALVAREDO, P.; ABAJO, C.; TSIPAS, S. A.; GORDO, E. Influence of heat treatment on the high temperature oxidation mechanisms of an Fe-TiCN cermet. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 591, p. 72–79, 2014.
- ANGELO, P. C.; SUBRAMANIAN, R.; RAVISANKAR, B. **Powder metallurgy: science, technology and applications**. [S.l.]: PHI Learning Pvt. Ltd., 2022.
- ANM. **Sumário mineral**, p. 135–138, 2017. ISSN 0101-2053. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017/view Acesso em: 25 abr. 2023.
- ARAMIAN, A.; RAZAVI, S. M. J.; SADEGHIAN, Z.; BERTO, F. A review of additive manufacturing of cermets. **Additive Manufacturing**, Elsevier, v. 33, p. 101130, 2020.
- ARAMIAN, A.; SADEGHIAN, Z.; NARIMANI, M.; RAZAVI, N.; BERTO, F. A review on the microstructure and properties of TiC and Ti (C, N) based cermets. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, p. 106320, 2023.
- ASM, Metals Handbook. Failure analysis and prevention - vol. 11. **ASM International**, 2002.
- AVILA, D. S. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbetto de nióbio formado in situ durante a sinterização**. 2020. F. 149. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- AYAR, V. S.; SUTARIA, M. P. Comparative evaluation of ex situ and in situ method of fabricating aluminum/TiB₂ composites. **International Journal of Metalcasting**, Springer, v. 15, p. 1047–1056, 2021.
- BAINS, P. S.; SIDHU, S. S.; PAYAL, H. S. Fabrication and machining of metal matrix composites: a review. **Materials and Manufacturing Processes**, Taylor & Francis, v. 31, n. 5, p. 553–573, 2016.
- BALCI, Ö.; AĞAOĞULLARI, D.; OVALI, D.; ÖVEÇOĞLU, M. Lü.; DUMAN, I. In situ synthesis of NbB₂–NbC composite powders by milling-assisted carbothermal reduction of oxide raw materials. **Advanced Powder Technology**, Elsevier, v. 26, n. 4, p. 1200–1209, 2015.

- BALCI, Ö.; AĞAOĞULLARI, D.; ÖVEÇOĞLU, M. Lü.; DUMAN, I. Synthesis of niobium borides by powder metallurgy methods using Nb₂O₅, B₂O₃ and Mg blends. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Elsevier, v. 26, n. 3, p. 747–758, 2016.
- BALOG, M.; KRIZIK, P.; NOSKO, M.; HAJOVSKA, Z.; RIGLOS, M. V. C.; RAJNER, W.; LIU, D.; SIMANCIK, F. Forged HITEMAL: Al-based MMCs strengthened with nanometric thick Al₂O₃ skeleton. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 613, p. 82–90, 2014.
- BLUMENTHAL, W. R.; SHEINBERG, H.; BINGERT, S. A. Compaction issues in powder metallurgy. **MRS Bulletin**, Cambridge University Press, v. 22, n. 12, p. 29–33, 1997.
- BORGES, L. A.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. **Estudo experimental do sistema Nb-B**. 2000. Tese (Doutorado) – Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena.
- BRENTON, R. F.; SAUNDERS, C. R.; KEMPTER, C. P. Elastic properties and thermal expansion of Niobium mono-carbide to high temperatures. **Journal of the Less Common Metals**, Elsevier, v. 19, n. 3, p. 273–278, 1969.
- BRIDGWATER, J. Mixing of powders and granular materials by mechanical means—A perspective. **Particuology**, Elsevier, v. 10, n. 4, p. 397–427, 2012.
- CALDERON, R. O.; GIERL-MAYER, C.; DANNINGER, H. Fundamentals of sintering: liquid phase sintering. **Encyclopedia of materials: metals and alloys**, Elsevier Amsterdam, v. 3, p. 481–492, 2022.
- CANADIAN CENTRE FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY (CCOHS). **Occupations, Occupational Groups, or Industries Associated with Carcinogen Exposures**. [*S.l.*: *s.n.*]. Disponível em: https://www.ccohs.ca/oshanswers/diseases/cancer/carcinogen_occupation.html. Acesso em: 14 jun. 2023.
- CBMM. **NIÓBIO TRANSFORMA NOSSA MANEIRA DE LIDAR COM O MUNDO**. Disponível em: <https://cbmm.com/pt/niobio#:~:text=0%5C%20ni%5C%C3%5C%B3bio%5C%20ajud%5Ca%5C%20a%5C%20resolver,tenacidade%5C%2C%5C%20de%5C%20maneira%5C%20mais%5C%20sustent%5C%C3%5C%A1vel>. Acesso em: 22 abr. 2023.
- CHABI, T.; BENSEBAA, N.; ALLEG, S.; AZZAZA, S.; SUÑOL, J. J.; HLIL, E. K. Effect of the boron content on the amorphization process and magnetic properties of the mechanically alloyed Fe_{92-x}Nb₈B_x powders. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Springer, v. 32, p. 893–901, 2019.

CHO, H. R.; KIM, J. S.; CHUNG, K. H. Microstructure, mechanical, and tribological properties of pressureless sintered and spark plasma sintered FeTiB₂ nanocomposites. **Tribology International**, Elsevier, v. 131, p. 83–93, 2019.

CHOUDHARY, A. **Granulation and Particle-Bonding Mechanism of Granulation**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.pharmaguideline.com/2011/11/granulation-and-particle-bonding.html>. Acesso em: 27 mai. 2023.

DESCHAMPS, I. S. **Produção in situ de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados**. 2023. F. 277. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

DESCHAMPS, I. S.; AVILA, D. S.; PIAZERA, E. V.; CRUZ, R. C. D.; AGUILAR, C.; KLEIN, A. N. Design of In Situ Metal Matrix Composites Produced by Powder Metallurgy—A Critical Review. **Metals**, MDPI, v. 12, n. 12, p. 2073, 2022.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. [S.l.]: Artliber Editora, 2006.

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

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA). **Substance Infocard - Nickel**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.283>. Acesso em: 14 jun. 2023.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA). **Substance Infocard - Cobalt**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.325>. Acesso em: 14 jun. 2023.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (EPMA). **Vision 2025: Future Developments for the European PM Industry**. [S.l.: s.n.], 2015. Internal Report.

EXNER, H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides. **International metals reviews**, Taylor & Francis, v. 24, n. 1, p. 149–173, 1979.

EXNER, H. E.; ARZT, E. **Sintering processes**. [S.l.]: Springer, 1990.

FERNANDES, C. M. S. **Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungstênio revestido com aço inoxidável**. 2002. F. 126. Tese (Doutorado) – Universidade de Aveiro.

FERRO, P.; BONOLLO, F. Materials selection in a critical raw materials perspective. **Materials & Design**, Elsevier, v. 177, p. 107848, 2019.

FOKWA, B. P. T. Borides: Solid-State Chemistry. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic chemistry**, Wiley Online Library, p. 1–14, 2011.

GARCIA, J.; CIPRÉS, V. C.o; BLOMQVIST, A.; KAPLAN, B. Cemented carbide microstructures: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 80, p. 40–68, 2019.

GERMAN, Randall M. **SINTERING: from empirical observations to scientific principles**. Oxford: Elsevier Inc., 2014. P. 536.

GIANOGLIO, C.; BADINI, C. Distribution equilibria of iron and nickel in two phase fields of the Fe-Ni-B system. **Journal of materials science**, Springer, v. 21, p. 4331–4334, 1986.

GIERL, C.; MOHSIN, I. U.; DANNINGER, H. Boron Activated Sintering of PM Steels–Alternative Boron Sources. **Powder Metallurgy Progress**, v. 8, n. 2, p. 2008, 2008.

GOBALAKRISHNAN, B.; RAJARAVI, C.; UDHAYAKUMAR, G.; LAKSHMINARAYANAN, P. R. A Comparative Study on Ex-Situ & In-Situ Formed Metal Matrix Composites. **Archives of Metallurgy and Materials**, Institute of Metallurgy e Materials Science of Polish Academy of Sciences, p. 171–185, 2023.

GRÜTZNER, S.; KRÜGER, L.; RADAJEWSKI, M.; SCHNEIDER, I. Characterization of in-situ TiB/TiC particle-reinforced Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr matrix composites synthesized by solid-state reaction with B₄C and graphite through SPS. **Metals**, MDPI, v. 8, n. 6, p. 377, 2018.

GUO, Y.; WU, C. Y.; THORNTON, C. The effects of air and particle density difference on segregation of powder mixtures during die filling. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 66, n. 4, p. 661–673, 2011.

HEYDARI, L.; LIETOR, P. F.; CORPAS-IGLESIAS, F. A; LAGUNA, O. H. Ti (C, N) and WC-based cermets: a review of synthesis, properties and applications in additive manufacturing. **Materials**, MDPI, v. 14, n. 22, p. 6786, 2021.

HUANG, S. G.; VLEUGELS, J.; MOHRBACHER, H. Stainless steel bonded NbC matrix cermets using a submicron NbC starting powder. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 63, p. 26–31, 2017.

INSTITUTO DE TERRAS RARAS E METAIS ESTRATÉGICOS. Maior impulsionador da indústria automobilística para a mineração de cobalto, 2023. Disponível em: <https://pt.institut-seltene-erden.de/autobranche-groesster-treiber-fuer-kobaltabbau/>. Acesso em: 12 mai. 2023.

INTERNACIONAL LABOR ORGANIZATION (ILO); WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **International Chemical Safety Cards (ICSCs) - Nickel**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0062&p_version=2. Acesso em: 14 jun. 2023.

INTERNACIONAL LABOR ORGANIZATION (ILO); WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **International Chemical Safety Cards (ICSCs) - Cobalt**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0782&p_version=2. Acesso em: 14 jun. 2023.

JÚNIOR, R. F. P. **Nióbio**, p. 129–147, 2009. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Acesso em: 21 abr. 2023.

KARA, S. **Cobalt Red: How the Blood of the Congo Powers Our Lives**. [S.l.]: St. Martin's Press, 2023.

KATIYAR, P. K. A comprehensive review on synergy effect between corrosion and wear of cemented tungsten carbide tool bits: A mechanistic approach. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 92, p. 105315, 2020.

KILINC, B.; CEGIL, O.; ABAKAY, E.; SEN, U.; SEN, S. Characterization of Fe-Nb-B base hardfacing of steel. **Acta Physica Polonica A**, Polska Akademia Nauk. Instytut Fizyki PAN, v. 125, n. 2, p. 656–658, 2014.

KRELLING, A. P.; ALMEIDA, E. A. S.; DA COSTA, C. E.; MILAN, J. C. G. Microstructural and tribological characterization of niobium boride coating produced on AISI 1020 steel via multicomponent boriding. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 7, n. 2, p. 026413, 2020.

KRIZIK, P.; BALOG, M.; NAGY, S. Small punch testing of heat resistant ultrafine-grained Al composites stabilized by nano-metric Al₂O₃ (HITEMAL[®]) in a broad temperature range. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 887, p. 161332, 2021.

KÜBARSEPP, J.; JUHANI, K. Cermets with Fe-alloy binder: A review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 92, p. 105290, 2020.

KUMAR, R.; KARIMINEJAD, A.; ANTONOV, M.; GOLJANDIN, D.; KLIMCZYK, P.; HUSSAINOVA, I. Progress in Sustainable Recycling and Circular Economy of Tungsten

Carbide Hard Metal Scraps for Industry 5.0 and Onwards. **Sustainability**, MDPI, v. 15, n. 16, p. 12249, 2023.

LENTZ, J.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W. Hardness and modulus of Fe₂B, Fe₃ (C, B), and Fe₂₃ (C, B) 6 borides and carboborides in the Fe-CB system. **Materials Characterization**, Elsevier, v. 135, p. 192–202, 2018.

LITSTER, J.; ENNIS, B. **The science and engineering of granulation processes**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2004. v. 15.

LIVRAMENTO, V.; MARQUES, M. T.; CORREIA, J. B.; ALMEIDA, A.; VILAR, R. Preparation of dispersion-strengthened coppers with niobium carbide and niobium boride by mechanical alloying. *In*: TRANS TECH PUBL. MATERIALS science forum. [S.l.: s.n.], 2006. P. 707–711.

MALAKI, M. An insight into metal matrix composites with nano size reinforcement. Elsevier, 2021.

MARI, D. Cermets and hardmetals. **Encyclopedia of materials: Science and technology**, p. 1118–1122, 2001.

MATSUDAIRA, T.; ITOH, H.; NAKA, S.; HAMAMOTO, H. Synthesis of niobium boride powder by solid state reaction between niobium and amorphous boron. **Journal of the Less Common Metals**, Elsevier, v. 155, n. 2, p. 207–214, 1989.

MAURYA, H. S.; JUHANI, K.; SERGEJEV, F.; PRASHANTH, K. G. Additive manufacturing of TiC-based cermet with stainless steel as a binder material. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 57, p. 824–828, 2022.

MOLLEMAN, B.; HIEMSTRA, T. Size and shape dependency of the surface energy of metallic nanoparticles: unifying the atomic and thermodynamic approaches. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 31, p. 20575–20587, 2018.

MOSELEY, S. **Developments in Hard Materials: Introducing the World of Modern Hard Materials**. [S.l.]: European Powder Metallurgy Association, 2017.

NAIR, F.; HAMAMCI, M. Effect of in-situ synthesized boride phases on the impact behavior of iron-based composites reinforced by B₄C particles. **Metals**, MDPI, v. 10, n. 5, p. 554, 2020.

NAMINI, A. S.; DELBARI, S. A.; NAYEBI, B.; ASL, M. S.; PARVIZI, S. Effect of B₄C content on sintering behavior, microstructure and mechanical properties of Ti-based composites fabricated via spark plasma sintering. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 251, p. 123087, 2020.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Nickel**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/cobalt/>. Acesso em: 14 jun. 2023.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Cobalt**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/cobalt/>. Acesso em: 14 jun. 2023.

NI, D. R.; GENG, L.; ZHANG, J.; ZHENG, Z. Z. Effect of B4C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B4C system. **Scripta materialia**, Elsevier, v. 55, n. 5, p. 429–432, 2006.

ORTNER, H. M.; ETTMAYER, P.; KOLASKA, H. The history of the technological progress of hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 44, p. 148–159, 2014.

PEÇANHA, R. M.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; FERREIRA, F. Otimização termodinâmica do sistema Nb–B: Boretos modelados como fases estequiométricas. *In*: CONGRESSO Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14. São Pedro - SP: [s.n.], 2000. (Anais).

PIERSON, H. O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications**. [S.l.]: William Andrew, 1996.

PRAKASH, L. 1.02 - Fundamentals and General Applications of Hardmetals. *In*: S., Vinod K. (Ed.). **Comprehensive Hard Materials**. Oxford: Elsevier, 2014. P. 29–90. ISBN 978-0-08-096528-4.

AL-QURESHI, H. A.; SOARES, M. R. F.; HOTZA, D.; ALVES, M. C.; KLEIN, A. N. Analyses of the fundamental parameters of cold die compaction of powder metallurgy. **Journal of materials processing technology**, Elsevier, v. 199, n. 1-3, p. 417–424, 2008.

REDAÇÃO O SUL. Quase 100% do nióbio, metal exaltado por Bolsonaro, é brasileiro, mas a extração é cara, e o mercado, restrito, 2019. Disponível em: <https://www.osul.com.br/quase-100-do-niobio-metal-exaltado-por-bolsonaro-e-brasileiro-mas-a-atracao-e-cara-e-o-mercado-restrito/>.

REZAEI, A.; HOSSEINI, H. R. M. Evolution of microstructure and mechanical properties of Al-5 wt% Ti composite fabricated by P/M and hot extrusion: Effect of heat treatment. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 689, p. 166–175, 2017.

ROJEK, J.; NOSEWICZ, S.; MAŹDZIARZ, M.; KOWALCZYK, P.; WAWRZYK, K.; LUMELSKYJ, D. Modeling of a sintering process at various scales. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 177, p. 263–270, 2017.

RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, J. O. N. Nanoestruturas: princípios e aplicações. Elsevier, 2015.

SABAHI, N. A.; AZADBEH, M.; SHAHEDI, A. M. Effects of in-situ formed TiB whiskers on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti–B4C and Ti–TiB₂ composites. **Scientia Iranica**, Sharif University of Technology, v. 25, n. 2, p. 762–771, 2018.

SAIRAM, K.; SONBER, J. K.; MURTHY, T. S. R.; SUBRAMANIAN, C.; FOTEDAR, R. K.; HUBLI, R. C. Reaction spark plasma sintering of niobium diboride. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Elsevier, v. 43, p. 259–262, 2014.

SARIN, V. **Comprehensive hard materials**. [S.l.]: Newnes, 2014.

SGM, SECRETARIA DE GEOLOGIA MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. **Relatório 20 Perfil da Mineração do Nióbio**, p. 49, 2010 - Versão revisada. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/p11_rt20_perfil_da_mineracao_do_nixbio.pdf/view.

SHARMA, S.; GOYAL, A.; BHARADWAJ, P.; OZA, A. D.; PANDEY, A. Application of metal matrix composite fabricated by reinforcement materials—A review. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, 2023.

STEWART, T. L.; PLUCKNETT, K. P. The sliding wear of TiC and Ti (C, N) cermets prepared with a stoichiometric Ni₃Al binder. **Wear**, Elsevier, v. 318, n. 1-2, p. 153–167, 2014.

TAN, M. J.; ZHANG, X. Powder metal matrix composites: selection and processing. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 244, n. 1, p. 80–85, 1998.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. London: The Institute Of Materials, 1993. P. 332.

THÜMMLER, F.; THOMMA, W. The sintering process. **Metallurgical Reviews**, Taylor & Francis, v. 12, n. 1, p. 69–108, 1967.

TJONG, S. C.; MA, Z. Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 29, n. 3-4, p. 49–113, 2000.

TJONG, S. C.; MAI, Y. Processing-structure-property aspects of particulate-and whisker-reinforced titanium matrix composites. **Composites science and technology**, Elsevier, v. 68, n. 3-4, p. 583–601, 2008.

TKACZYK, A. H.; BARTL, A.; AMATO, A.; LAPKOVSKIS, V.; PETRANIKOVA, M. Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 51, n. 20, p. 203001, 2018.

TRIPATHY, A.; SARANGI, S. K.; CHAUBEY, A. K. A review of solid state processes in manufacture of functionally graded materials. **Int. J. Eng. Technol**, v. 7, n. 4.39, p. 1–5, 2018.

TUROV, Y. V.; KHUSID, B. M.; VOROSHIN, L. G.; KHINA, B. B.; KOZLOVSKII, I. L. Structure formation in sintering iron-boron carbide powder composite. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers New York, v. 30, n. 6, p. 465–470, 1991.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (HHS). **15th Report on Carcinogens**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://ntp.niehs.nih.gov/whatwestudy/assessments/cancer/roc>. Acesso em: 14 jun. 2023.

UPADHYAYA, Gopal S. **Powder metallurgy technology**. [S.l.]: Cambridge Int Science Publishing, 1997.

VENABLES, H. J.; WELLS, J. I. Powder mixing. **Drug development and industrial pharmacy**, Taylor & Francis, v. 27, n. 7, p. 599–612, 2001.

VIET, N. H.; OANH, N. T. H. Microstructure and electrical property of ex-situ and in-situ copper titanium carbide nanocomposites. **Metals**, MDPI, v. 10, n. 6, p. 735, 2020.

VIETNAMESE, SINTS. **Quá Trình Luyện Kim Bột**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://vietnamese.sintscn.com/news/powder-metallurgy-process-77439.html>. Acesso em: 13 jun. 2023.

VISSER, J. Particle adhesion and removal: A review. **Particulate science and technology**, Taylor & Francis, v. 13, n. 3-4, p. 169–196, 1995.

VOLLATH, D.; FISCHER, F. D.; HOLEC, D. Surface energy of nanoparticles–influence of particle size and structure. **Beilstein journal of nanotechnology**, Beilstein-Institut, v. 9, n. 1, p. 2265–2276, 2018.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe₃Al. **Wear**, Elsevier, v. 321, p. 1–7, 2014.

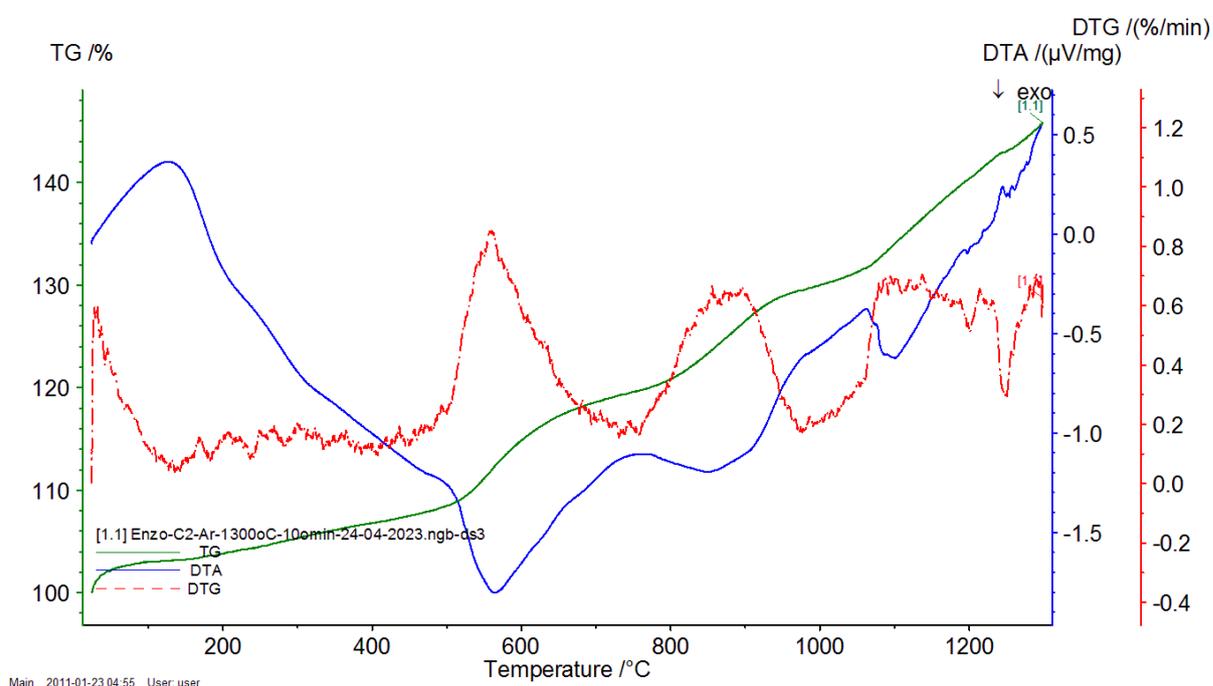
WOYDT, M.; MOHRBACHER, H.; VLEUGELS, J.; HUANG, S. Niobium carbide for wear protection–tailoring its properties by processing and stoichiometry. **Metal Powder Report**, Elsevier, v. 71, n. 4, p. 265–272, 2016.

- XU, S.; ZHOU, C.; LIU, Y.; LIU, B.; LI, K. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Mo-xTiC composites fabricated by in-situ reactive sintering and hot swaging. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 738, p. 188–196, 2018.
- YEH, C. L.; CHEN, W. H. A comparative study on combustion synthesis of Nb–B compounds. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 422, n. 1-2, p. 78–85, 2006.
- YEH, C. L.; WANG, H. J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb₂O₅ and Cr₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 490, n. 1-2, p. 366–371, 2010.
- ZAWRAH, M. F.; TAHA, M. A.; MOSTAFA, H. A. In-situ formation of Al₂O₃/Al core-shell from waste material: production of porous composite improved by graphene. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, n. 9, p. 10693–10699, 2018.
- ZHU, M.; FA, Y.; JIAN, Z.; YAO, L.; JIN, C.; NAN, R.; CHANG, F. Non-isothermal crystallization kinetics and soft magnetic properties of the Fe₆₇Nb₅B₂₈ metallic glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 132, p. 173–180, 2018.
- ZHU, Q.; CHEN, Z.; ZHANG, S.; LI, Q.; ZHANG, K. Microstructure and magnetic properties of Fe_{79-x}B₂₀Nb_xCu₁ fibers with annealing. **Vacuum**, Elsevier, v. 154, p. 154–158, 2018.

APÊNDICE A – ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (STA)

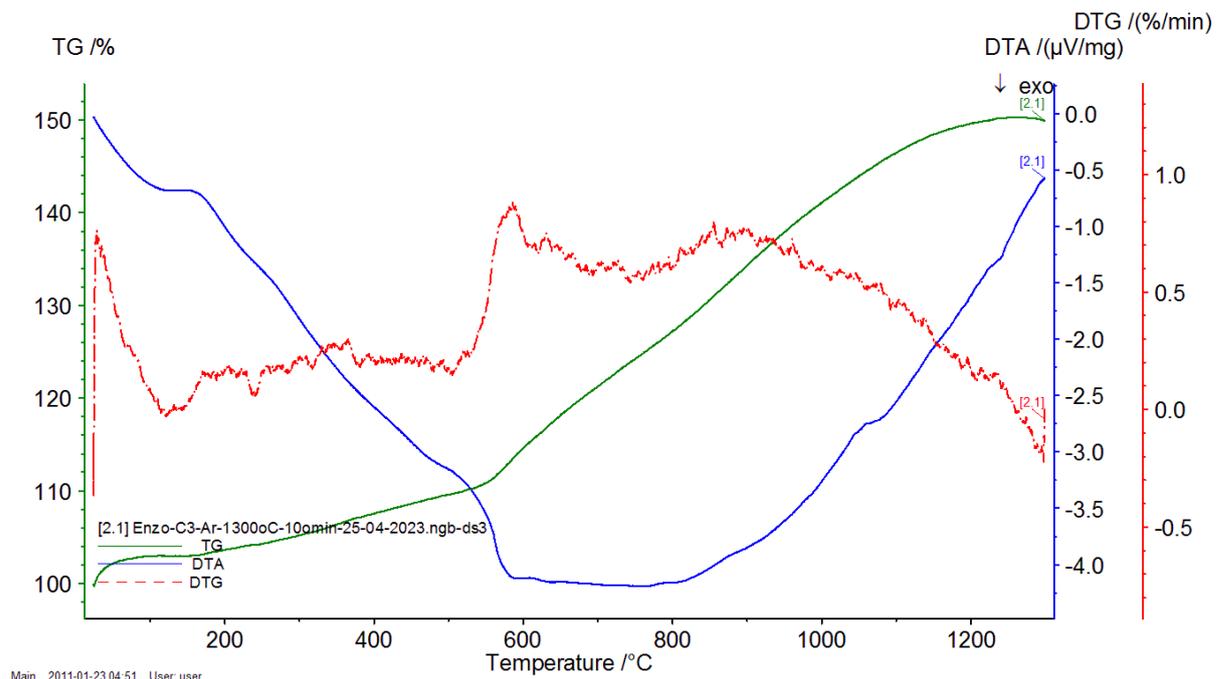
As análises de STA, apresentadas nas Figuras 49 e 50, não resultaram em informações relevantes para o desenvolvimento do compósito. Visto que, em função da pequena quantidade de material utilizado para a análise (10 mg), mesmo uma pequena quantidade de oxigênio presente na atmosfera do forno oxidou ambas as amostras. Nas imagens podemos observar que a massa tanto do compósito 4,5% B_4C quanto do compósito 6% B_4C aumentou em aproximadamente 50%.

Figura 49 – Análise Térmica Simultânea (STA), com medidas das curvas de TG e DTA para a amostra 4,5% B_4C .



Fonte: Autor

Figura 50 – Análise Térmica Simultânea (STA), com medidas das curvas de TG e DTA para a amostra 6% B₄C.



Fonte: Autor