



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

MARIANE GONÇALVES DE MIRANDA SALUSTRE

**ESTUDO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO Fe-TiB₂ OBTIDO POR *SPARK*
*PLASMA SINTERING***

Vitória, ES
2023



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

Mariane Gonçalves de Miranda Salustre

**ESTUDO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO Fe-TiB₂ OBTIDO POR *SPARK*
*PLASMA SINTERING***

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

Vitória, ES
2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

G635e Gonçalves de Miranda Salustre, MARIANE, 1990-
Estudo estrutural do compósito Fe-TiB₂ obtido por spark
plasma sintering / MARIANE Gonçalves de Miranda Salustre. -
2023.
117 f. : il.

Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Metalurgia do pó. 2. Nanoestruturas. 3. Compósitos. 4.
Interfaces. 5. Aço. I. D'Azeredo Orlando, Marcos Tadeu. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III.
Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

ANÁLISE ESTRUTURAL DAS INTERFACES DE UM COMPÓSITO Fe-TiB₂ OBTIDO POR SPARK PLASMA SINTERING

MARIANE GONÇALVES DE MIRANDA SALUSTRE

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Tadeu D´Azeredo Orlando
(Orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos
(Examinador Interno – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Estéfano Aparecido Vieira
(Examinador Externo – PROPEMM/UFES)

Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi
(Examinador Externo – IPEN/USP)

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
(Examinador Externo – CEM/USP)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica

Vitória/ES, 21 de agosto de 2023





Documento defesa TESE Mariane Gonçalves de Miranda Salustre UFES

Data e Hora de Criação: 11/09/2023 às 17:08:29

Documentos que originaram esse envelope:

- Avaliação CAPES TESE Mariane Gonçalves de Miranda Salustre.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Ata 22 TESE Mariane Gonçalves de Miranda Salustre.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Folha aprovação TESE Mariane Gonçalves de Miranda Salustre.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 77172e0ab9bb68d101f0cd48f7365f223fab13061d15fd1f11af100b69f8d862

[SHA512]: 431cb3f2184079c38ca88f95a8e29f2e21dbac8f0392b14ad4cb02e82154033837c825c204ada9e6f2c1cf589a88500a74332ffd6d4345f8c904092e1c885f3

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Carlos Augusto Cardoso Passos (carlosaugustocp@gmail.com)

Data/Hora: 11/09/2023 - 19:04:09, IP: 131.255.22.162, Geolocalização: [-20.359034, -40.308668]

[SHA256]: 8eb8a6dea51e9e82fb5b825c56486c1afd8028d2d4fd405621465e21442f7422



ASSINADO - Estéfano Aparecido Vieira (estefanovieira@ifes.edu.br)

Data/Hora: 11/09/2023 - 19:05:31, IP: 179.217.6.138, Geolocalização: [-20.281893, -40.292111]

[SHA256]: 6fdcc8dd7623c9bb60ff6d5b9f5cc9473735d44bb461ea79f4ffdfa39ea1b03



ASSINADO - Jesualdo Luiz Rossi (jelrossi@gmail.com)

Data/Hora: 18/09/2023 - 13:58:29, IP: 200.136.52.137, Geolocalização: [-23.561581, -46.739273]

[SHA256]: e907a57b721853e8908a3eb6705c0cc3cbe74bb4b526da2401d76d956bb544a



ASSINADO - Marcelo Falcão de Oliveira (marcelo.falcao@usp.br)

Data/Hora: 13/09/2023 - 10:24:39, IP: 143.107.182.242, Geolocalização: [-22.004756, -47.931899]

[SHA256]: 9829f7277f10e8df760209152afc3407559fde723a9b6068e2fd9d18d0f8cd91



ASSINADO - Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando (marcos.orlando@ufes.br)

Data/Hora: 12/09/2023 - 07:58:28, IP: 200.137.65.104, Geolocalização: [-20.286195, -40.302191]

[SHA256]: 65311c9f8fe55c06dbc726be79860cbabb6aabfb64c47b6bddc3152b812c76f

Histórico de eventos registrados neste envelope

- 18/09/2023 13:58:29 - Envelope finalizado por jelrossi@gmail.com, IP 200.136.52.137
- 18/09/2023 13:58:29 - Assinatura realizada por jelrossi@gmail.com, IP 200.136.52.137
- 18/09/2023 13:58:16 - Envelope visualizado por jelrossi@gmail.com, IP 200.136.52.137
- 13/09/2023 10:24:39 - Assinatura realizada por marcelo.falcao@usp.br, IP 143.107.182.242
- 13/09/2023 10:24:21 - Envelope visualizado por marcelo.falcao@usp.br, IP 143.107.182.242
- 12/09/2023 07:58:28 - Assinatura realizada por marcos.orlando@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 12/09/2023 07:57:35 - Envelope visualizado por marcos.orlando@ufes.br, IP 200.137.65.104
- 11/09/2023 19:05:31 - Assinatura realizada por estefanovieira@ifes.edu.br, IP 179.217.6.138
- 11/09/2023 19:05:03 - Envelope visualizado por estefanovieira@ifes.edu.br, IP 179.217.6.138
- 11/09/2023 19:04:09 - Assinatura realizada por carlosaugustocp@gmail.com, IP 131.255.22.162
- 11/09/2023 19:04:04 - Envelope visualizado por carlosaugustocp@gmail.com, IP 131.255.22.162
- 11/09/2023 17:12:47 - Envelope registrado na Blockchain por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 11/09/2023 17:12:45 - Envelope encaminhado para assinaturas por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 11/09/2023 17:08:32 - Envelope criado por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106



Instituto Nacional de
Tecnologia da Informação

Documento em conformidade com o padrão de assinatura digital ICP-Brasil e
validado de acordo com o Instituto Nacional de Tecnologia da Informação

Os registros de assinatura presentes nesse documento pertencem única e exclusivamente a esse envelope.

Documento final gerado e certificado por **Universidade Federal do Espírito Santo**



*“Feliz o homem que acha sabedoria,
e o homem que adquire conhecimento.” Pv 3:13*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todo amor imerecido.

Ao meu esposo, Wagner, por todo incentivo, zelo, amor e compreensão.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, por todo amor, educação, incentivo e orações.

Ao meu orientador e mentor, Marcos Tadeu D. Orlando, por todo tempo dedicado, por não desistir diante das minhas falhas, por ensinar que vale a pena acreditar e perseverar pela Ciência Brasileira e por tantos ensinamentos que vão muito além desta tese. Você me inspira!

Ao meu mentor e orientador de coração, João Batista R. Martins. Não conseguiria expressar com palavras toda a minha gratidão. Obrigada por não desistir de mim, por sempre me motivar e acreditar que posso ir além, por todos os ensinamentos, conselhos e orientações, e por todo tempo dedicado. Você é um exemplo pra mim!

A todos meus amigos, pela amizade e por estarem sempre presentes.

Ao centro de pesquisa ArcelorMittal – Global R&D Brazil, pela oportunidade e parceria nesta pesquisa, proporcionando toda infraestrutura necessária. Agradeço a toda equipe, em especial à Luciana Xavier, por todo suporte e auxílio.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, pelo conhecimento transmitido.

À Professora Dra. Eliana Muccillo, por viabilizar todos os experimentos realizados na USP e no IPEN, e por me acompanhar durante a minha estadia em São Paulo.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do IPEN, pelo auxílio nas análises de microscopia varredura e transmissão.

À Professora Dra. Izabel Machado, pelo suporte nos experimentos de SPS.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da USP, a toda equipe (alunos e técnicos) por todo apoio e suporte.

Ao Professor Dr. Haimon Alves, pela parceria e por propiciar todas as análises de microtomografia computadorizada.

Ao Laboratório TRICORRMAT – UFES, pelo suporte nas análises de resistência ao desgaste.

Ao LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia, em especial ao Dr. Jefferson Bettini, pelo suporte nas preparações de amostras e análises de microscopia de transmissão.

À agência de fomento CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado

A todos os citados, muito obrigada!

RESUMO

Compósitos de matriz metálica do tipo Fe-TiB₂ têm sido amplamente investigados, pois se identificou um grande potencial de aplicação, devido suas propriedades físicas e químicas, como redução de massa e aumento de resistência mecânica. Utilizando um pó gerado por tecnologia *top-down* de um aço microligado e um pó de cerâmica TiB₂, amostras de um compósito com proporção em massa dada por aço(88%)/cerâmica (12%) foram sintetizadas por meio da técnica de sinterização assistida por corrente elétrica ou plasma (*SPS – Spark Plasma Sintering*). As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microtomografia de raios X (μ CT), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (*Electron BackScatter Diffraction – EBSD*), difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Também foi utilizada simulação termodinâmica para cálculo das transformações de fases no equilíbrio. Observou-se a alta densificação obtida por SPS e a redução de densidade em relação à matriz $\rho_{exp} = 7,44(3)$ g/cm³. Resultados associados à microabrasão revelaram que a presença de TiB₂ promoveu um aumento de resistência ao desgaste do compósito, quando comparado ao aço utilizado. A análise detalhada de EBSD revelou que a matriz do compósito é constituída de uma subestrutura nanométrica, e combinada às análises de MET, foi possível propor um modelo de mecanismo de sinterização por SPS nas interfaces metal/cerâmica.

Palavras-Chave: SPS, Fe-TiB₂, Interface, Nanoestruturas, Metalurgia do Pó.

ABSTRACT

Metal matrix composites as Fe-TiB₂ type have been widely investigated, since a great potential application has been identified, due to their physical and chemical properties, such as mass reduction and increased mechanical strength. Using a powder generated by the top-down technology of a microalloyed steel and a TiB₂ ceramic powder, a composite with a mass ratio given by Steel (88%)/Ceramic (12%) was synthesized by the SPS (Spark Plasma Sintering) technique. The sintered samples were characterized by X-ray microtomography (μ CT), scanning electron microscopy (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray diffraction, and transmission electron microscopy (MET). Thermodynamic simulation was also performed in order to calculate the phase transformation considering equilibrium. The high densification obtained by SPS was observed and the density reduction in relation to the matrix $\rho_{\text{exp}} = 7.44(3) \text{ g/cm}^3$. Results associated with microabrasion indicated that the presence of TiB₂ promoted an increase in wear resistance of the composite in comparison to the steel. Detailed EBSD analysis revealed that the composite matrix consists of a submicrometric substructure, and combined with TEM analyses, it was possible to propose a model of the SPS sintering mechanism at the metal/ceramic interfaces.

Keywords: SPS, Fe-TiB₂, Interface, Nanostructures, Powder Metallurgy.

LISTA DE SIGLAS

CCC – Cúbico de Corpo Centrado

CFC – Cúbico de Face Centrada

DL – Direção longitudinal

DN – Direção Normal

DRX – Difração de raios X

DS1 – Fenda divergente

DS2 – Fenda antiespalhamento

DT – Direção Transversal

EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*

EDS – *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*

EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*

HP-HT – *High Pressure High Temperature*

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPF – *Inverse Pole Figure*

LE – Limite de escoamento

LFS – Laboratório de Fenômeno de Superfície

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MSC – *Master Sintering Curve*

SPS – *Spark Plasma Sintering*

USP – Universidade de São Paulo

μ CT – *Micro Computed Tomography*

LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{cinética}$ – energia cinética

m_{bola} – massa da bola

$L_{cilindro}$ – comprimento do cilindro

f – frequência

n – índice de interferência construtiva

λ – comprimento de onda

d_{hkl} – distância interplanar

θ – ângulo de incidência

m_1 – massa saturada

m_2 – massa seca

$\rho_{água}$ – densidade da água

$\rho_{experimental}$ – densidade experimental

T – temperatura

$\rho_{teórica}$ – densidade teórica

T_f – temperatura de fusão

$\Delta V_{ferrita}$ – variação volumétrica da ferrita

ΔV_{TiB_2} – variação volumétrica do diboreto de titânio

d_{equiv} – diâmetro equivalente

ρ – densidade relativa do pó compacto

$\frac{d\rho}{dt}$ – taxa de densificação

γ – energia de superfície

Ω – volume molar

k_B – constante de Boltzmann

G – tamanho do grão

D – coeficiente de difusão

δ – espessura do contorno de grão

Γ – fator de escala geométrica

R – constante ideal dos gases

D_0 – constante do sistema independente da temperatura

$\phi(\rho)$ – parâmetro de densificação

$\theta(t, T)$ – trabalho de sinterização

L_0 – espessura inicial da amostra

dL – taxa de deslocamento instantânea

ρ_0 – densidade a verde

ρ – densidade do sinterizado

I – corrente elétrica

τ_{pulse} – duração do pulso

I_{max} – corrente máxima

τ_{on} – *time-on*

τ_{off} – *time-off*

I_{max} – intensidade máxima de corrente

ω – frequência de alimentação

R – resistência elétrica

J – densidade de corrente

c – concentração

F – constante de Faraday

x – coordenada espacial

t – tempo

z^* – carga efetiva do átomo

E – campo elétrico

ϕ – tensão que um elétron deve superar para se mover

q – carga elementar

ε – permissividade dinâmica

V – tensão

ε_0 – permissividade do vácuo

ε_d – constante dielétrica do líquido

d_{EDL} – espessura da dupla camada elétrica

σ_{lv} – energia da superfície do líquido/vapor

η – número de eletromolhabilidade

$\frac{1}{z} \frac{dz}{dt}$ – taxa de contração relativa

r – raio capilar

μ – viscosidade do líquido

θ – taxa de densificação

G – módulo de cisalhamento

Q – energia de ativação

d – tamanho do grão

σ_z – tensão em z

p – expoente do tamanho do grão

b – vetor de Burgers

A_0 – constante do material

m – sensibilidade da taxa de deformação

$\Delta\sigma_E^*$ – diminuição do limite de escoamento

Z – carga dos íons

e – carga do elétron

x_{SC} – largura da região de carga espacial

Ω – volume atômico

Fe – ferro

Ti – titânio

B – boro

C – carbono

Nb – nióbio

N – nitrogênio

Si – silício

Mg – magnésio

Al – alumínio

TiB₂ – diboreto de titânio

TiC – carboneto de titânio

Fe₂B – boreto de ferro

H₂ – hidrogênio gasoso

Fe₃C – cementita

LaB₆ – hexaboreto de lantânio

B₄C – carboneto de boro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVOS GERAIS	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	COMPÓSITOS FE-TIB ₂	25
3.2	METALURGIA DO PÓ.....	28
3.2.1	Fabricação dos Pós	29
3.2.2	Sinterização	32
3.2.3	Spark Plasma Sintering	34
3.2.3.1	<i>Princípios do SPS</i>	37
3.2.3.2	<i>Mecanismos avançados do SPS</i>	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	55
4.1.1	Fabricação dos pós	55
4.1.1.1	<i>Coeficiente de expansão térmica</i>	57
4.1.2	Sinterização SPS	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ E AMOSTRAS	58
4.2.1	Análise de densidade	58
4.2.2	Simulação Termodinâmica	60
4.2.3	Difração de raios X	60
4.2.3.1	<i>Tensão Residual</i>	60
4.2.4	Microtomografia	61
4.2.5	Microscopia	61
4.2.5.1	<i>Eletrônica de Varredura</i>	62
4.2.5.2	<i>EBSD</i>	62
4.2.5.3	<i>Transmissão</i>	62
4.2.6	Microabrasão	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1	ANÁLISE DO PÓ	65
5.2	ANÁLISE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	68
5.2.1	Simulação Termodinâmica no equilíbrio	71
5.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	75

5.3.1	Análise de densidade	75
5.3.2	Microtomografia	76
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura e EDS	78
5.3.4	Difração de raios-X	83
5.3.4.1	<i>Refinamento de Rietveld</i>	84
5.3.4.2	<i>Tensão Residual</i>	85
5.3.5	Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD	86
5.3.5.1	<i>Análise 1 – EBSD</i>	87
5.3.5.2	<i>Análise 2 – EBSD</i>	90
5.3.5.3	<i>Análise 3 – EBSD</i>	95
5.3.6	Microscopia de Transmissão	96
5.3.7	Microabrasão	104
6	CONCLUSÕES	106
7	PUBLICAÇÕES	107
	REFERÊNCIAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação do módulo de elasticidade e da densidade de um compósito Fe-TiB ₂ , em função do volume de TiB ₂ . O tracejado em vermelho indica a composição utilizada neste trabalho.	22
Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal para o TiB ₂	25
Figura 3 - Diagrama pseudobinário Fe-TiB ₂ , indicando regiões de formação de ligas hipo e hipereutéticas.	26
Figura 4 - Etapas do processamento de metalurgia do pó: pó, mistura, sinterização, compactação e produto final.	29
Figura 5 - Esquema das técnicas de moagem de alta energia (a) e microusinagem (b).	30
Figura 6 - Soldagem a frio durante a moagem: t ₁ =tempo 1; t ₂ = tempo 2.....	31
Figura 7 - Estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final.	33
Figura 8 - Ilustração de formação de pescoço entre partículas e de contornos de grão: (a) tamanho do pescoço em função do diâmetro da partícula; (b) formação do pescoço e contorno de grão.	33
Figura 9 - Ilustração do processo de sinterização por SPS.	35
Figura 10 - Comparativo entre o SPS e a sinterização convencional.	35
Figura 11 - Comparação de temperatura e tempo para a SPS e sinterização convencional.	36
Figura 12 – Estágios do SPS: (i) vácuo; (ii) aplicação de pressão; (iii) aplicação de corrente e (iv) resfriamento.	38
Figura 13 – Exemplificação da propagação de corrente nas partículas durante SPS.	38
Figura 14 – Representação dos parâmetros de saída durante o SPS: temperatura, corrente, tensão, pressão do gás, pressão uniaxial e deslocamento durante a síntese de alumínio puro por SPS.	39
Figura 15 – Padrões de corrente elétrica empregados no SPS: (a) corrente contínua; (b) corrente pulsada; (c) corrente alternada.	42
Figura 16 – Esboço do sistema SPS: (a) diagrama esquemático de uma configuração típica do sistema; (b) um circuito ôhmico equivalente para a configuração (a).	43

Figura 17 – Ilustração do mecanismo de formação de <i>spark plasma</i> e pescoço sinterizado proposto por M. Tokita.	44
Figura 18 – Ilustração da curva de taxa de deslocamento versus temperatura, indicando mecanismos de densificação durante o processamento SPS.	52
Figura 19 - Esquema de densificação de um pó condutor sob temperatura e carga constantes.	53
Figura 20 – O fenômeno e os efeitos induzidos por campos multifísicos existentes no SPS e as vantagens e aplicações correspondentes.	54
Figura 21 - Microusinagem na chapa de aço microligado. (a) dispositivo de microusinagem. (b) desenho esquemático do dispositivo.	56
Figura 22 - Moagem criogênica. (a) moinho Equilab EQM-402; (b) arranjo experimental.	56
Figura 23 - Misturador Astecma.	57
Figura 24 - Molde de grafite com punções.	58
Figura 25 - Aparato de Arquimedes.	59
Figura 26 – Amostras para microscopia de transmissão preparadas por FIB. (a) região da amostra A; (b) região da amostra B; (c) região da amostra C; (d) indicação da amostra A e C; (e) indicação da amostra B; (f) amostra A finalizada; (g) amostra B finalizada; (h) amostra C finalizada.	63
Figura 27 - Difratoograma do pó/mistura Aço-TiB ₂ . As estrelas representam a fase ferrita (aço microligado) e os círculos vazios a fase TiB ₂	65
Figura 28 - Micrografia da mistura de pó compósito, via elétron secundário. Setas vermelhas indicam partículas de aço; setas amarelas indicam diboreto de titânio... ..	66
Figura 29 - Micrografia do <i>flake</i> de ferrita, via elétron secundário. Setas amarelas indicam a formação de “casca de cebola” e <i>ripples</i>	67
Figura 30 - Distribuição de partículas de TiB ₂ , indicadas pelas setas amarelas.	67
Figura 31 - Variação de pressão e temperatura durante a sinterização SPS.	68
Figura 32 – Variação de deslocamento do punção e temperatura durante a sinterização.	69
Figura 33 – Taxa de deslocamento durante a sinterização SPS em função da temperatura.	70
Figura 34 – Simulação de fração molar das fases de 500 a 1600°C.	72
Figura 35 – Simulação de formação das fases (a) TiC e (b) Fe ₂ B, considerando a liga estudada.	74

Figura 36 – Simulação da fração molar elemental de TiB_2 , considerando a liga estudada.....	75
Figura 37 – Microtomografia: (a)Vista superior da amostra; (b) distribuição das partículas no interior da amostra.....	76
Figura 38 – Microtomografia da amostra: (a) vista lateral; (b) distribuição das partículas (pontos claros) na amostra.....	77
Figura 39 – Relação entre os diâmetros maior e menor associados à geometria dos poros.	78
Figura 40 – Micrografia eletrônica da amostra. Setas vermelhas indicam contorno de grão da ferrita; círculos azuis indicam partículas de diboreto de ferro; círculos amarelos indicam a perlita esboroada. Ataque Nital 2%.	79
Figura 41 – Micrografia eletrônica de uma nanopartícula de TiB_2	80
Figura 42 – Análise EDS em mapa da nanopartícula de TiB_2 : (a) área de análise; (b) distribuição do Ferro; (c) distribuição do Titânio; (d) distribuição do Boro.	80
Figura 43 – Micrografia eletrônica da amostra indicando formação de novas fases. Setas amarelas indicam regiões de formação de fase líquida; setas vermelhas indicam poros.	81
Figura 44 – Micrografia eletrônica das interfaces indicando a presença de nanoporos.	81
Figura 45 – Análise de EDS em Mapa indicando a formação de novas fases: (a) área de análise; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do carbono; (d) distribuição do titânio; (e) distribuição do boro.	82
Figura 46 – Difratograma da amostra sinterizada, indicando a presença das fase ferrita, TiB_2 e Fe_2B	83
Figura 47 - Gráfico de distância interplanar versus $sen2\Psi$, para valores de Ψ positivos e negativos.....	86
Figura 48 – Mapa de distribuição e quantificação das fases.	87
Figura 49 - Figura de polo inversa.	88
Figura 50 - Função de distribuição de orientação da fase ferrita em $\varphi_2 = 45^\circ$: (a) perfil de densidade da fibra alfa; (b) perfil de densidade da fibra gama; (c) perfil de densidade da fibra épsilon.	89
Figura 51 - Ábaco da função de distribuição de orientação em $\varphi_2 = 45^\circ$	89
Figura 52 – Mapa de microtensão indicando que a ferrita possui microtensões locais.	91

Figura 53 – Os quadrados pretos representam a média das medidas do coeficiente de expansão térmico em função da temperatura do aço microligado sem TiB ₂ . Os pontos em azul representam o coeficiente de expansão térmica do TiB ₂ e foi construído com base no trabalho de Munro (2000).	91
Figura 54 – Ilustração simplificada do comportamento da interface ferrita/TiB ₂ , durante o resfriamento.	92
Figura 55 – Mapa de análise contorno de alto e baixo ângulo para a ferrita.	93
Figura 56 – Mapa de Kernel para a ferrita.	94
Figura 57 – Ilustração do mecanismo de formação de subgrãos.	94
Figura 58 – Análise de subgrãos na ferrita e sua respectiva orientação: (a) Mapa de Kernel indicando subgrãos (<2°); (b) análise de grão (>15°) e subgrãos (>2°); (c) mapa de orientação de grãos e subgrãos.....	96
Figura 59 – Micrografia de transmissão das interfaces de ferrita/TiB ₂ (a) e (b), e ferrita/ferrita (c). As seta vermelhas indicam possíveis bandas de cisalhamento.....	97
Figura 60 - Imagem de STEM – <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> evidenciando a subestrutura submicrométrica na ferrita.....	97
Figura 61 – (a) imagem de alta resolução HRTEM; (b) imagem FFT indicando os planos (-100) e (-101); (c) IFFT do plano 1; (d) IFFT do plano 2; (e) Ampliação da região 1 indicando a projeção de discordâncias pelos símbolos ⊥ - as cores preto e vermelho representam a natureza de sinais opostos; (f) ampliação da região 2 indicando a projeção das discordâncias.	98
Figura 62 – Imagem realizada por EELS de uma região de interface aço/TiB ₂ . (a) região analisada; (b) mapa elementar do Ti; (c) mapa elementar do C; (d) mapa elementar do O; (e) mapa elementar do Fe; (f) mapa elementar do B; (g) mapa elementar do Mn. As concentrações são dadas em porcentagem em massa.....	99
Figura 63 – Resultado de difração de elétrons na interface aço/TiB ₂ . As setas amarelas, azul e verde indicam a indexação das fases Fe ₂ B, TiO ₂ e TiC respectivamente.	100
Figura 64 – Análise de EELS de shift e delta de energia para os elementos, respectivamente: (a) e (b) Ti; (c) e (d) B; (e) e (f) C; (g) e (h) O.	101
Figura 65 - Análise de EELS de shift e delta de energia para os elementos, respectivamente: (a) e (b) Fe; (c) e (d) B; (e) e (f) C; (g).	102

Figura 66 - Mecanismo de sinterização na interface ferrita/diboreto de titânio. (1) compactação; (2) ampliação da interface; (3) aplicação de corrente e remoção parcial da camada óxida; (4) formação das fases durante sinterização.....	102
Figura 67 - Curva representando a distância de deslizamento da esfera sobre o aço microligado como recebido e para o compósito Fe-TiB ₂	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço microligado fornecida pela ArcelorMittal....	55
Tabela 2 - Sequência de preparação de superfície das amostras.....	61
Tabela 3 – Valores obtidos de densidade experimental e relativa.....	76
Tabela 4 – Avaliação do volume sólido.....	77
Tabela 5 – Avaliação volumétrica dos vazios.	77
Tabela 6 – Avaliação dos poros associados aos vazios.....	77
Tabela 7 – Informações cristalográficas das fases encontradas na liga estudada. ..	83
Tabela 8 – Fração das fases obtidas por Refinamento de Rietveld.....	84
Tabela 9 – Dados de confiabilidade estatística do refinamento realizado.	84
Tabela 10 – Descrição das análises de EBSD para cada região.....	86
Tabela 11 - Comparação do valor médio encontrado para K nas amostras sinterizadas e o valor médio medido para o aço como recebido.	104

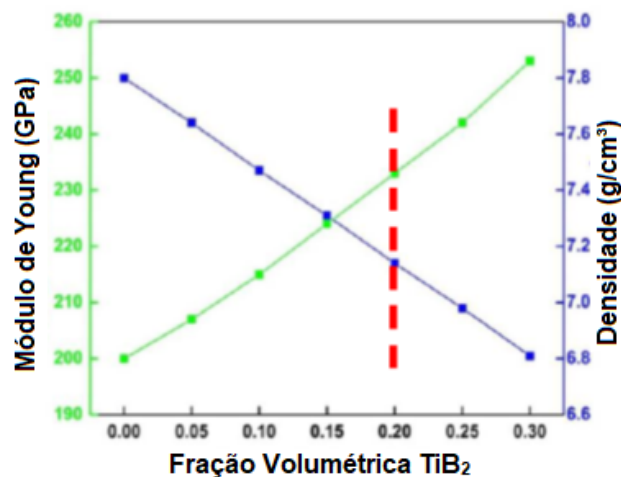
1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novos materiais como polímeros, compósitos e até mesmo ligas de alumínio de maior resistência, o aço tem se tornado menos competitivo no mercado industrial em termos de propriedades específicas, isto é, quando o ponto chave é a densidade. A título de exemplo, 70% do peso de um automóvel é devido ao emprego de aços, o que acarreta um maior consumo de combustível e, conseqüentemente, maior geração de poluentes. (SPRINGER et al., 2017)

Tal cenário tem levado grandes empresas a investir em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, que sejam mais leves, porém sem perda de resistência. Atualmente, o desenvolvimento de aços de alta resistência reforçados com partículas cerâmicas (compósito de matriz aço) está em recorrente estudo, principalmente na Europa, pois se identificou um nicho de mercado com grande potencial de ascensão. Dentre esses materiais, os mais promissores tem sido os aços reforçados com diboreto de titânio (TiB_2). (ZHANG et al., 2016)

Segundo Springer et al. (2015), o TiB_2 possui uma ótima interação com a matriz ferrítica, formando uma interface com alta resistência. Além disso, o TiB_2 apresenta densidade de $4,5 \text{ g/cm}^3$ e módulo de elasticidade de 525 GPa , conferindo ao compósito uma classificação diferenciada de baixa densidade e alto módulo de elasticidade, conforme apresentado na figura 1.

Figura 1 - Variação do módulo de elasticidade e da densidade de um compósito Fe- TiB_2 , em função do volume de TiB_2 . O tracejado em vermelho indica a composição utilizada neste trabalho.



Fonte: adaptada de Zhang et al. (2016).

Por esses motivos, o compósito Fe-TiB₂ possui grande potencial de aplicabilidade em vários setores como automobilístico, aeroespacial, nuclear, energético, naval, entre outros. Esse compósito tem características tão inovadoras, que já está sendo classificado pela comunidade científica internacional como um “aço de quarta geração”. (SPRINGER et al., 2015)

Tal classe de compósito vem sendo estudada por meio de vários métodos de fabricação, e os processos envolvendo os conceitos de metalurgia do pó e sinterização vem se mostrando promissores, visto que é possível obter uma microestrutura mais homogênea e controlada, quando comparado a processos de fusão completa, em que ocorre flotação das partículas cerâmicas, por conta da diferença de densidade entre o ferro e o TiB₂. Dentro dessa perspectiva, temos como exemplo a sinterização SPS – *Spark Plasma Sintering*. (Sulima, Boczkal e Jaworska, 2016)

A técnica SPS, também conhecida como sinterização por corrente elétrica pulsada ou sinterização assistida por campo elétrico, pertence a uma classe de técnicas de metalurgia do pó. Na SPS, a amostra é submetida simultaneamente a uma pressão uniaxial e corrente elétrica sob vácuo ou atmosfera controlada. Embora os fundamentos e princípios deste procedimento tenham sido propostos pela primeira vez no início do século XX, a SPS adquiriu grande importância apenas nos últimos 20 anos. A comunidade científica percebe que a técnica SPS permite acelerar e controlar a densificação de materiais de difícil sinterização, por meio da aplicação de corrente elétrica e pressão de forma simultânea. (HU; ZHANG; CHENG; WANG; ZHANG; LI, 2020)

Vale ressaltar que, a maioria dos trabalhos avaliando compósitos de matriz aço obtidos por métodos de sinterização, tem utilizado aços inoxidáveis austeníticos. Neste trabalho foi realizada a análise de um compósito utilizando um aço microligado de matriz ferrítica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar um compósito constituído de uma matriz de aço microligado (ferrítica) e reforço de cerâmica TiB_2 de alta pureza (99%), por meio do método *Spark Plasma Sintering* – SPS, visando sua análise estrutural em escalas macro, micro e nano, incluindo as interfaces.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Aplicar técnicas de metalurgia do pó para síntese de pó de aço microligado e para diminuição de granulometria do TiB_2 ;
- Aplicar a técnica de compactação/sinterização *Spark Plasma Sintering* – SPS na síntese do compósito;
- Analisar o efeito da sinterização sobre a microestrutura por meio de técnicas avançadas de caracterização microestrutural;
- Analisar o efeito das técnicas de síntese aplicadas sobre o comportamento tribológico do compósito;
- Investigar o mecanismo de sinterização na interface metal/cerâmica.

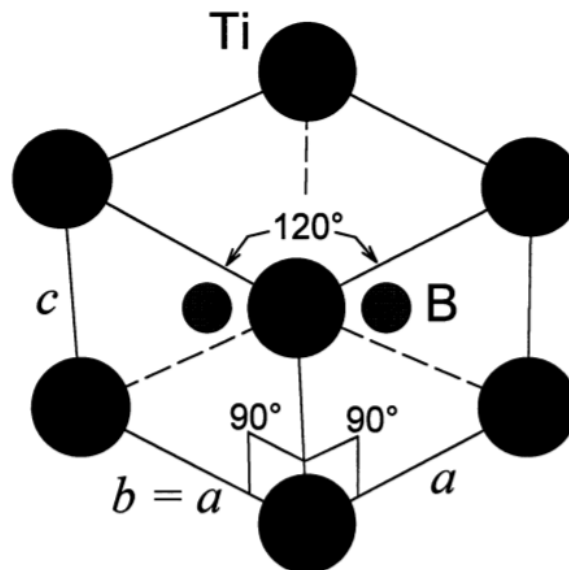
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 COMPÓSITOS FE-TiB₂

Compósitos de matriz metálica reforçados com partículas de TiB₂ estão em recorrente estudo, devido a características peculiares obtidas com essa liga, como por exemplo, alto módulo de elasticidade e baixa densidade. Segundo Zhang et al. (2016) é possível alcançar um aumento de 37 GPa e redução de 20% em massa, ao se adicionar 30% em volume de TiB₂ em um aço ferrítico.

O TiB₂ possui alto módulo de elasticidade (525 GPa) e baixa densidade (4,5 g/cm³). Além disso, sua estrutura cristalina é hexagonal (Figura 2), o que proporciona uma interface resistente com ferrita e austenita, pois os planos basal (1000) e prismático (10-10) possuem forte coesão com os planos (110) da ferrita e o plano (111) da austenita. (CHA et al., 2012)

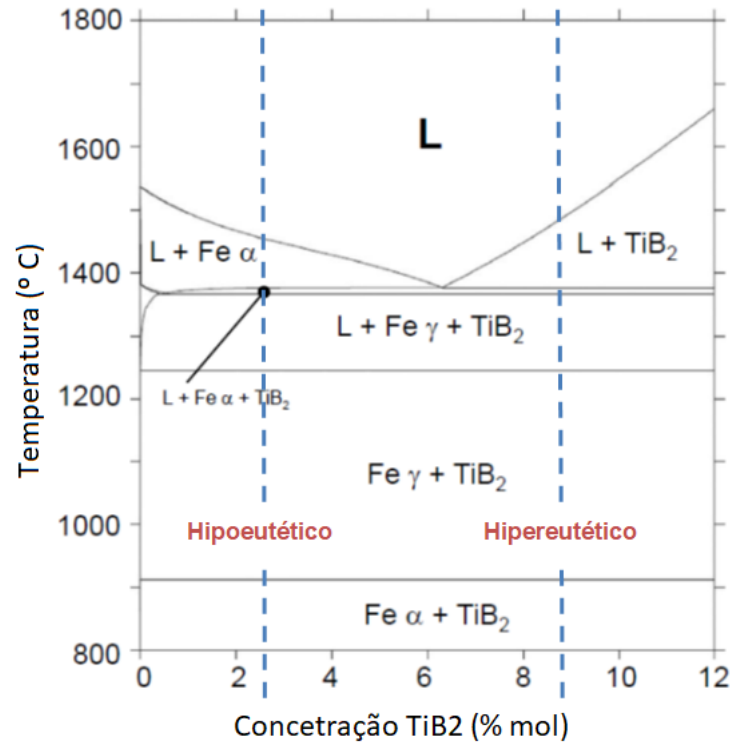
Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal para o TiB₂.



Fonte: Munro (2000)

Segundo Munro (2000), o ferro possui baixa solubilidade no TiB₂ (< 4%), de maneira a formar um diagrama pseudobinário, conforme apresentado na figura 3. Observa-se que há um ponto eutético em 6,3% mol, sendo possível obter tanto ligas hipo como hipereutéticas.

Figura 3 -Diagrama pseudobinário Fe-TiB₂, indicando regiões de formação de ligas hipo e hipereutéticas.



Fonte: adaptada de Zhang et al., (2016).

Compósitos Fe-TiB₂ podem ser obtidos por diferentes rotas e a partir de diferentes matérias primas. Diversos autores mostram estudos voltados para o desenvolvimento dessa nova classe de material, a qual já vem sendo considerada como “aços de 4ª geração”. (SPRINGER et al., 2015)

Cha et al. (2012) avaliaram a estrutura e química das interfaces de amostras hipereutéticas de Fe-TiB₂ produzidas pela ArcelorMittal França. Foi observada forte coesão e maior propensão dos planos prismáticos (10-10) da estrutura do TiB₂ com o plano (110) da matriz ferrítica, além da presença de TiC nas interfaces.

Lartigue-korinek et al. (2015) estudaram as interfaces e defeitos formados em amostras laminadas a quente de Fe-TiB₂, produzidas pelas ArcelorMittal França. Constatou-se a deformação plástica das partículas de TiB₂ preferencialmente pelos sistemas de deslizamento relacionados aos planos prismático e basal.

Springer et al. (2015) avaliaram ligas hipo e hipereutéticas produzidas em forno de indução a vácuo, a partir de ferro, boro e titânio de alta pureza, nas quais se aplicaram

diferentes taxas de resfriamento. Obtiveram-se diferentes morfologias e tamanho de partículas de TiB_2 , chegando até a escala nanométrica por *melt-spinning*.

Ziemnicka-sylwester, Gai e Miura (2015) estudaram a produção de ligas Fe- TiB_2 -Ti, para diferentes concentrações de titânio, via processo de sinterização SHS – *Self Propagating High Temperature Synthesis Method*. A liga foi produzida a partir de pós de Ti, Fe e TiB_2 comercialmente puros. Constatou-se que, com o aumento de concentração de Ti, a formação de Fe_2B e TiC foram suprimidas na microestrutura.

Sulima, Boczkal e Jaworska (2016) produziram ligas hipoeutéticas pelos processos de sinterização SPS e HP-HT (*High Pressure and High Temperature*), a partir de pós de aço 316L e TiB_2 . Observou-se que, amostras apresentaram homogeneidade microestrutural, baixa porosidade e formação de complexos de cromo, níquel, ferro e boro.

Baron, Springer e Raabe (2016) estudaram o efeito de adição de Manganês (10%, 20% e 30% em massa) em ligas hipo e hipereutéticas de Fe- TiB_2 produzidas em forno de indução a vácuo, e posteriormente recozidas a 700 °C, 650 °C e 600 °C. Observou-se a presença de austenita retida, martensita épsilon, além da ferrita na microestrutura. A presença dessas fases, juntamente com as partículas de TiB_2 , conferiram ao material aumento de resistência mecânica, chegando a 1200 MPa de limite de resistência à tração.

Aparicio-fernández et al. (2016) estudaram o efeito de adição de vários elementos de liga, em proporção de 5% em massa, para ligas hipereutéticas de Fe- TiB_2 produzidas em forno de indução a vácuo. Obtiveram-se diferentes morfologia e tamanhos de partículas de TiB_2 , assim como diferentes tamanhos de grão ferríticos. O Mn melhorou a resistência mecânica da matriz e o Co diminuiu o tamanho das partículas de TiB_2 comparados aos outros elementos.

Baron, Springer e Raabe (2016) estudaram a produção de ligas hipereutéticas de Fe- TiB_2 , a partir da redução de óxido de titânio pelo alumínio, como forma de diminuir custos de produção da liga. Tanto a redução do TiO_2 quanto a produção da liga Fe- TiB_2 foram em forno de indução a vácuo. Constatou-se a formação de boreto de ferro (Fe_2B) e baixa ocorrência de inclusões de alumina (Al_2O_3) na microestrutura final.

Antoni-zdziobek et al. (2016) estudaram o sistema ternário Fe-Ti-B a partir de fabricação de ligas com diferentes concentrações de Fe, Ti e B. Neste estudo definiu-se a reação eutética ternária para esse sistema, como também se observou a formação de fases Fe_2B , TiB_2 e ferrita.

Aparicio-fernández et al. (2017) avaliaram ligas hipereutéticas produzidas em forno de indução a vácuo e resfriadas por *melt-spinning*. Obteve-se, inicialmente, a liga em estado vítreo, no entanto, ao se reaquecer a liga, foi possível controlar o tamanho de grão ferrítico assim como o tamanho das partículas de TiB_2 . Desta forma, tornou-se possível a obtenção da liga nanoestruturada.

3.2 METALURGIA DO PÓ

É um processo de fabricação de peças metálicas, o qual consiste em compactar uma mistura de pós previamente homogeneizada, e aquecê-la durante a etapa de sinterização, com o intuito de melhorar a coesão da estrutura interna, conforme apresentado na figura 4.

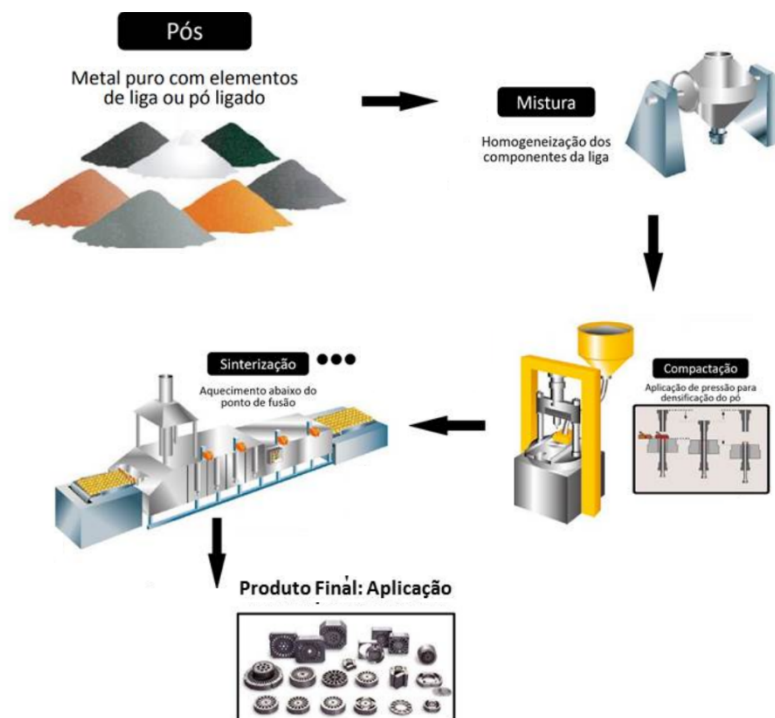
Distingue-se dos processos convencionais pela ausência ou presença parcial de fase líquida durante o processamento, permitindo a fabricação de peças complexas e simples, e sem necessidade de acabamento posterior. Além disso, obtêm-se peças de elevado índice de isotropia estrutural. (TSUKERMAN, 1965)

Todas essas características, em conjunto com a facilidade de automação do processo produtivo, tornam a metalurgia do pó aplicável em vários seguimentos da indústria mundial, como o aeroespacial, automobilístico, ortodôntico, eletrônicos e informática. (JAMES, 2015)

Segundo James (2015), o processo é dividido nas seguintes etapas:

- Fabricação dos pós;
- Mistura dos pós;
- Compactação;
- Sinterização.

Figura 4 - Etapas do processamento de metalurgia do pó: pó, mistura, sinterização, compactação e produto final.



Fonte: adaptada de Ames (2018).

A vantagem dessa técnica, em relação ao composto Fe-TiB₂, é obtenção de uma microestrutura mais homogênea, quando comparado à técnica de lingotamento, como observado pelos autores Zhang et al. (2016). Além disso, é possível obter uma liga nanoestruturada, aplicando técnicas de nanotecnologia para fabricação de pós, como a *top-down* e a *bottom-up*, as quais serão abordadas no próximo tópico. (ASHBY et al., 2009)

3.2.1 Fabricação dos Pós

Atualmente, existem várias técnicas de fabricação de pó, dentre elas, citam-se as tecnologias *bottom-up* e *top-down*. Os processos de síntese por *bottom-up* utilizam diretamente átomos, moléculas ou nanopartículas como elementos construtores básicos e então realizam a união destes para gerar um pó em nano ou microescala. (ASHBY et al., 2009)

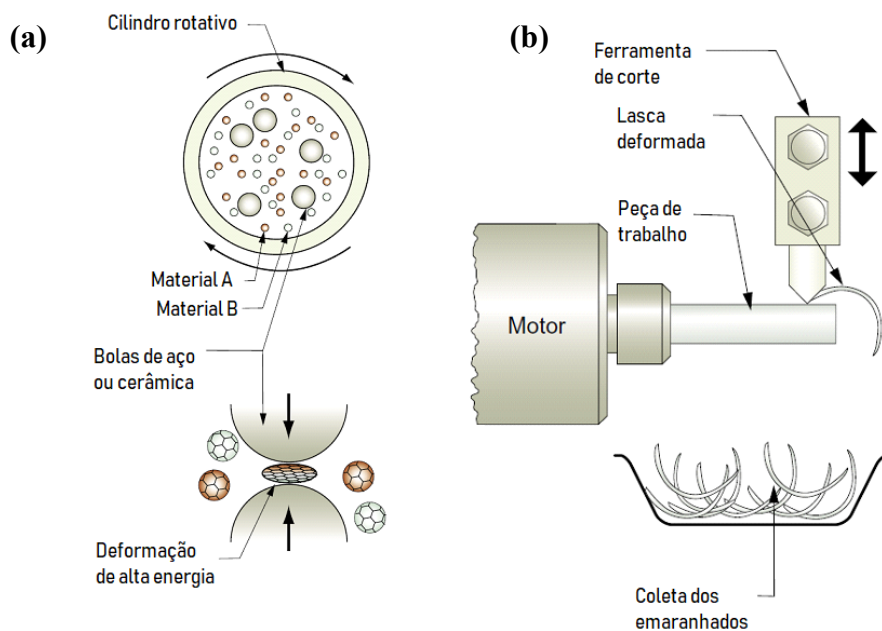
Neste trabalho, utilizou-se da tecnologia *top-down*, a mais tradicional no desenvolvimento de nanoestruturas e tem por objetivo reproduzir algo já existente,

porém em escala menor que a original, podendo ser realizada por meio de deformação plástica severa e fratura, para o caso dos materiais metálicos. Essa tecnologia pode ser aplicada utilizando diferentes processos de redução, que neste trabalho foram desbaste mecânico e moagem criogênica. (FERREIRA et al., 2014)

O processo de microusinagem ou usinagem de alta precisão, figura 5 (b), consiste no desbaste mecânico utilizando uma ponta de diamante de raio submicrométrico ou um micro rebolo sobre a peça a ser usinada. Durante esse processo são gerados cavacos, lascas e emaranhados com alta deformação, os quais são utilizados em manufatura de micro e nanoescala. (ASHBY et al., 2009)

Já processo de moagem, mostrado na Figura 5 (a), combina extrema deformação de um dado material, até o rompimento. Partículas (A e B) são giradas em um moinho de bolas de alta energia.

Figura 5 - Esquema das técnicas de moagem de alta energia (a) e microusinagem (b).



Fonte: adaptada de Ashby et al. (2009).

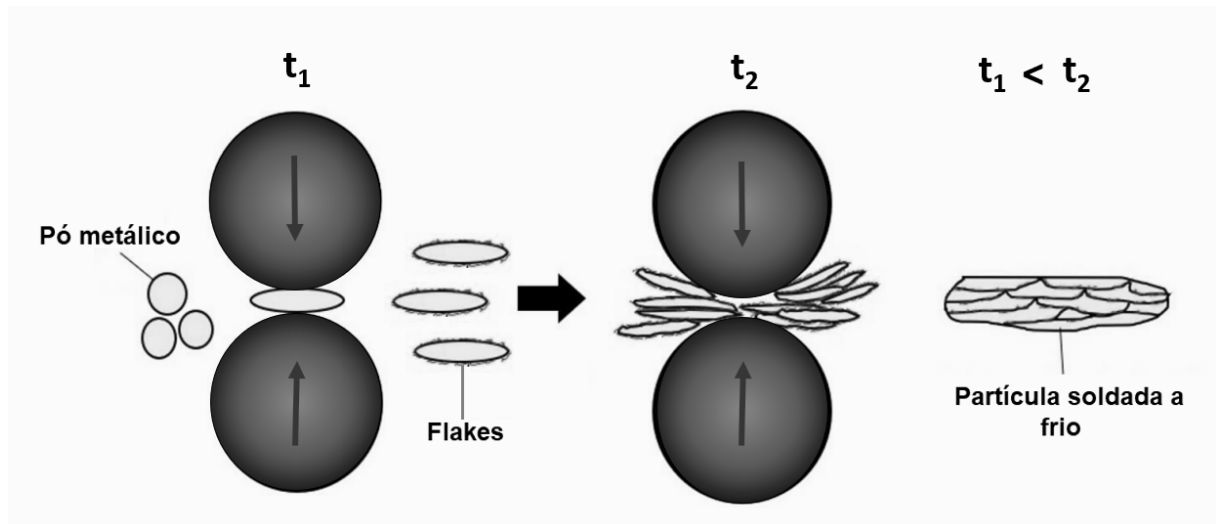
Essas bolas, confeccionadas de aço ou metal duro, são jogadas umas contra as outras, prendendo e esmagando as partículas de metal/cerâmica entre eles; as partículas metálicas são achatadas, submetidas a altas taxas de deformação, esforços de compressão, cisalhamento e atrito, e então vem a romper-se. A energia cinética das bolas pode ser calculada por meio da seguinte equação:

$$E_{cinética} = \frac{m_{bola} L_{cilindro}^2 f^2}{8} \quad (1)$$

Em que m_{bola} é massa da bola, $L_{cilindro}$ é o comprimento do cilindro e f é a frequência utilizada na moagem. (ASHBY et al., 2009)

No entanto, essa energia pode ser transferida das bolas para o pó provocando um aumento de temperatura, desencadeando mecanismos restaurativos (recuperação e recristalização) e maior probabilidade de soldagem a frio. Esse fenômeno pode ocasionar o aumento do tamanho das partículas do pó durante a moagem, conforme figura 6. (SADEGHI; CAVALIERE, 2021)

Figura 6 - Soldagem a frio durante a moagem: t_1 =tempo 1; t_2 = tempo 2.



Fonte: Adaptado de Sadeghi e Cavaliere (2021).

Geralmente, materiais metálicos necessitam ser submetido a um nível mínimo de deformação plástica para iniciar o processo de soldagem à frio. Para o processo de moagem a faixa de deformação deve ser de 40 a 70%. A pressão durante as colisões aumenta a área de contato entre as partículas de tal maneira que, a colisão das bolas com as partículas é suficiente para se aproximar de uma soldagem a frio de duas chapas sob alta pressão. (KATIYAR; BISWAS; TIWARY, 2020)

Diante disso, uma maneira de se evitar os mecanismos restaurativos e a soldagem a frio durante a moagem é reduzir o nível de energia das partículas. Para isso, neste trabalho, empregou-se o processo de moagem em temperaturas criogênicas, com uso

de nitrogênio líquido, a fim de minimizar deformação das partículas e evitar o aumento de temperatura, favorecendo fratura frágil, pelos planos de clivagem.

Os principais fatores que determinam a eficiência da moagem são:

- tempo de moagem;
- a razão entre o volume das esferas e o volume do pó: energia envolvida;
- a atmosfera da operação: evitar oxidação;
- a temperatura: evitar mecanismos restaurativos e solda a frio;
- as características dos mecanismos de deformação plástica e fratura do material processado: transição dúctil-frágil. (KATIYAR; BISWAS; TIWARY, 2020)

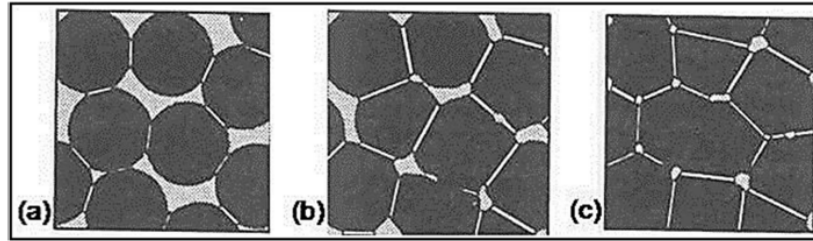
3.2.2 Sinterização

Após a confecção dos pós, esses são misturados, compactados e sinterizados, adquirindo forma e resistência. A mistura é feita em homogeneizadores, a fim de assegurar a isotropia estrutural do sinterizado. Já a compactação pode ocorrer antes ou durante a sinterização, dependendo do processo empregado. (TSUKERMAN, 1965)

Neste trabalho, utilizou-se sinterização e compactação concomitantemente. Segundo German (1996), o processo de sinterização em si consiste em unir partículas de pó, por meio de mecanismos de difusão (transporte de massa) em nível atômico, formando uma estrutura rígida e sólida. Tal processo pode ser dividido em três estágios, de acordo com a Figura 7.

O primeiro estágio se inicia no contato entre as partículas, de modo que a transferência de massa tende a se iniciar nestas interfaces. Com o decorrer do processo, esse contato se consolida, acarretando a uma diminuição da área superficial. O segundo estágio se caracteriza por poros mais arredondados, de forma que os gases possam permear pela estrutura. À medida que os poros se fecham, atinge-se o terceiro e último estágio da sinterização, o qual promove aumento de densidade, crescimento de grão e formação de poros fechados. (JONGUE; RAHAMAN, 2003)

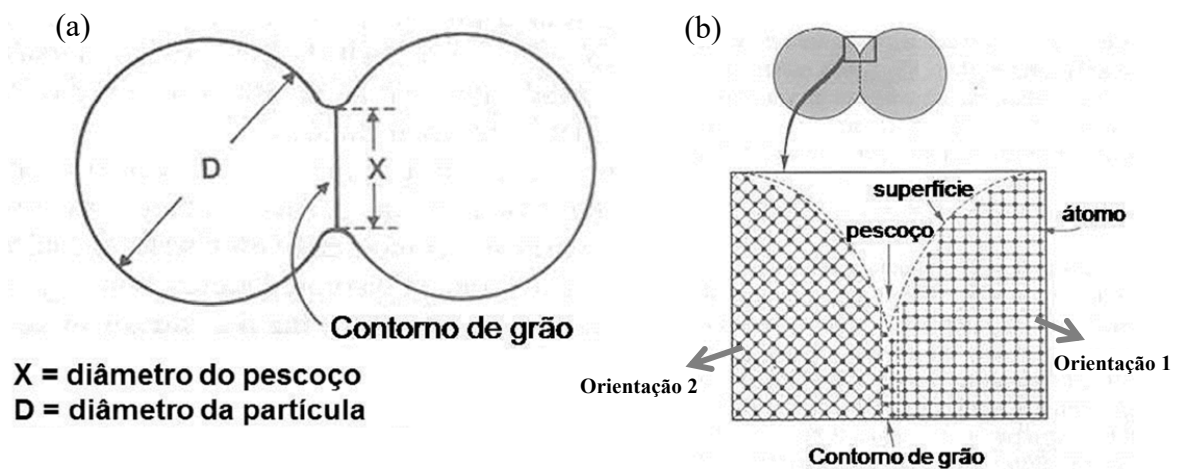
Figura 7 - Estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final.



Fonte: adaptada de German (1996).

Segundo German (1996), uma característica comum nesse processo é a denominada formação de pescoço, que consiste na diminuição da área superficial das partículas, em função das junções dessas por meio de difusão. No entanto, como as partículas geralmente possuem orientações cristalográficas diferentes, o pescoço tende a ser uma região de contorno de grão, conforme ilustrado na figura 8.

Figura 8 - Ilustração de formação de pescoço entre partículas e de contornos de grão: (a) tamanho do pescoço em função do diâmetro da partícula; (b) formação do pescoço e contorno de grão.



Fonte: adaptado de German (1996).

Segundo Kang (2005), a sinterização pode ser dividida em categorias, entre elas: estado sólido puramente, com fase líquida, com e sem tensão aplicada. A sinterização no estado sólido é baseada apenas em mecanismos de transporte de massa de superfície (predominante) e de volume, os quais produzem formação e crescimento de pescoço sem alterar a distância média entre partículas, pois o fluxo se concentra nas interfaces. Já quando há presença de fase líquida em pequenas proporções, essa aumenta a taxa de sinterização, desde que haja boa molhabilidade com o sólido, de

modo a melhorar a coesão entre as partículas, estabelecendo rápida ligação entre elas.

Quando há a aplicação de tensão, essa direciona o fluxo mássico, com o intuito de promover rápida ligação entre as partículas, diminuindo a área superficial. A tensão aplicada também melhora a densificação, pois minimiza a formação de poros fechados, sendo, portanto, uma importante variável no processo de sinterização.

Rahaman (2008) define as principais variáveis do processo de sinterização: tensão aplicada, reações químicas, tempo, taxa de aquecimento e presença de fase líquida. Ajustando esses parâmetros é possível sinterizar peças de forma mais rápida e com alta densidade relativa (>95%).

3.2.3 Spark Plasma Sintering

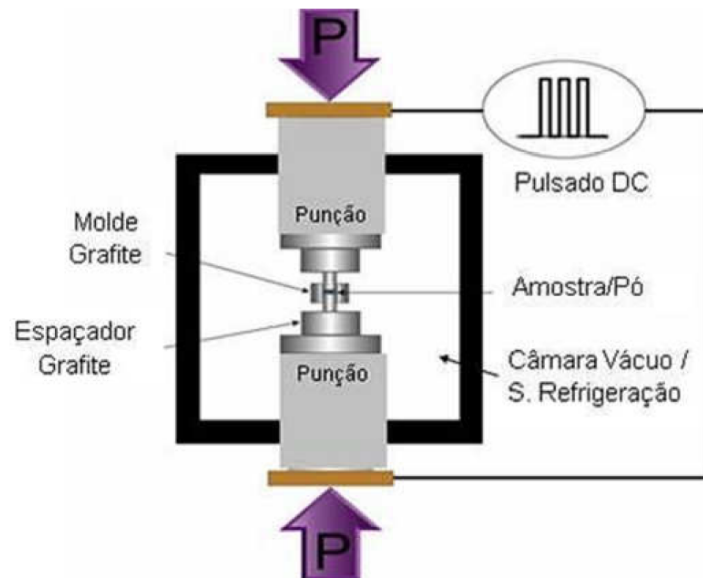
Do inglês *Spark Plasma Sintering*, a SPS é uma técnica de sinterização pertencente a uma classe de técnicas de metalurgia do pó, em que a amostra é submetida simultaneamente a uma pressão uniaxial e corrente elétrica em um vácuo ou atmosfera protetora. Os pós são inseridos em um molde de grafite ou aço, como ilustrado na figura 9. A compactação é controlada pelos punções, aplicando-se uma pressão uniaxial sobre a amostra, e o controle térmico é feito por aplicação de corrente elétrica, na forma de pulsos, de forma que ocorra efeito Joule, possibilidade geração de plasma localizado, difusão devido ao campo elétrico e aquecimento localizado na interface entre partículas. (TOKITA, 2000)

A SPS, também conhecida como sinterização assistida por corrente elétrica ou plasma, possui alta eficiência térmica, já que a fonte de calor é diretamente aplicada no molde e no pó a ser sinterizado, sendo esta a principal diferença em relação à sinterização convencional, em que a fonte de aquecimento é externa, conforme mostrado na figura 10. Portanto, na SPS a amostra é aquecida por fora (molde) e por dentro (auto aquecimento). Com isso, a temperatura de sinterização pode ser algumas centenas de graus mais baixa do que a normalmente usada em um processo de sinterização convencional. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Os pós podem ser condutores ou dielétricos, mudando-se apenas a natureza do molde, o qual precisa ser condutor para pós dielétricos. Os moldes podem ser

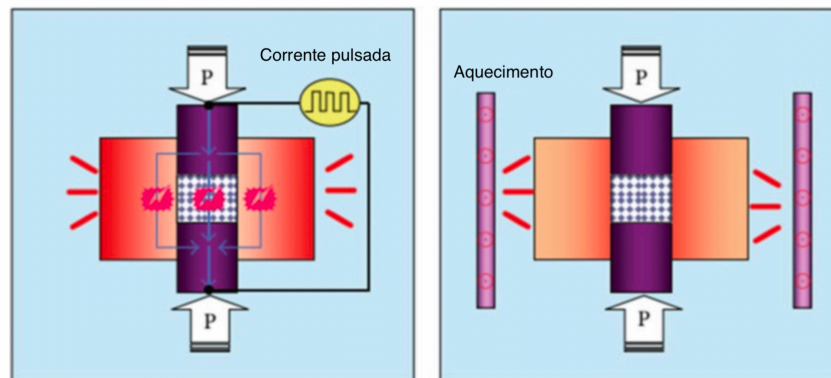
fabricados de aço, cerâmica ou grafite, sendo o mais usual o de grafite, suportando pressões de até 100 MPa. (ORRÚ et al., 2009)

Figura 9 - Ilustração do processo de sinterização por SPS.



Fonte: (CARNEIRO, 2014).

Figura 10 - Comparativo entre a SPS e a sinterização convencional.

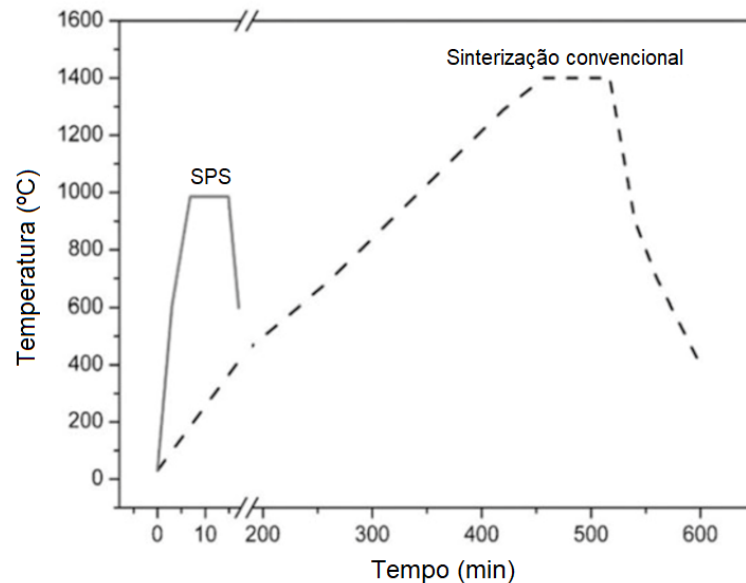


Fonte: Adaptado de (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019).

A sinterização é conduzida em atmosfera controlada, baixo vácuo ou atmosfera inerte. As taxas de aquecimento podem chegar a 1000° C/min, no entanto a taxa de resfriamento pode não ser bem controlada, dependendo da máquina utilizada. (CARNEIRO, 2014)

Todos os fatores aliados, tais como: corrente elétrica pulsada (auto aquecimento), pressão aplicada e elevada taxa de aquecimento contribuem para a obtenção de peças de alta densificação, em temperaturas de sinterização mais baixas e em menor tempo, conforme figura 11. (HU *et al.*, 2020)

Figura 11 - Comparação de temperatura e tempo para a SPS e sinterização convencional.



Fonte: Adaptado de (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

De modo geral, a técnica SPS possui inúmeras vantagens, devido ao controle das variáveis do processo de sinterização, obtendo-se maior controle energético e maior repetibilidade, além dos fatores anteriormente mencionados. Em contrapartida, o controle de distribuição de temperatura interna da amostra é agravado, principalmente em casos de períodos curtos de sinterização e geometrias complexas de amostra. (ORRÚ *et al.*, 2009) (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Além disso, por ser uma técnica relativamente recente, possui muitos assuntos ainda em discussão pela comunidade científica, dentre os quais podem ser citados:

- O processo SPS é um sistema com ação combinada de campos multifísicos, dentre eles campo de tensão, campos térmicos e campos elétricos. O campo de tensão é introduzido tanto pela pressão uniaxial quanto pela incompatibilidade de expansão térmica entre as amostras e a matriz. Já o campo térmico é causado por múltiplos mecanismos de aquecimento, incluindo aquecimento Joule, descargas elétricas e plasma de alta temperatura, associados à corrente elétrica. E o campo elétrico é acionado pela tensão

elétrica externa fornecida por um gerador. Ainda não há um consenso científico de como a combinação desses campos multifísicos afetam explicitamente o processo de sinterização, bem como as propriedades dos materiais.

- A corrente promove o calor necessário para obter a temperatura de sinterização desejada. Entretanto, os mecanismos de aquecimento envolvidos na SPS e suas respectivas contribuições para o processo de densificação dos materiais sinterizados ainda não foram explicitamente elucidados. Não se sabe ao certo se os mecanismos de aquecimento por efeito Joule e por descargas elétricas atuam separadamente ou de forma simultânea.
- O impacto do campo elétrico aplicado nos materiais, especialmente para metais condutores e cerâmicas iônicas, ainda está sendo debatido, pois a maioria dos modelos analíticos de cinética de densificação propostos até então não consideram a contribuição de eletromigração, eletromolhabilidade e intensificação do campo elétrico local. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019) (HU *et al.*, 2020) (ORRÚ *et al.*, 2009) (WU *et al.*, 2007)

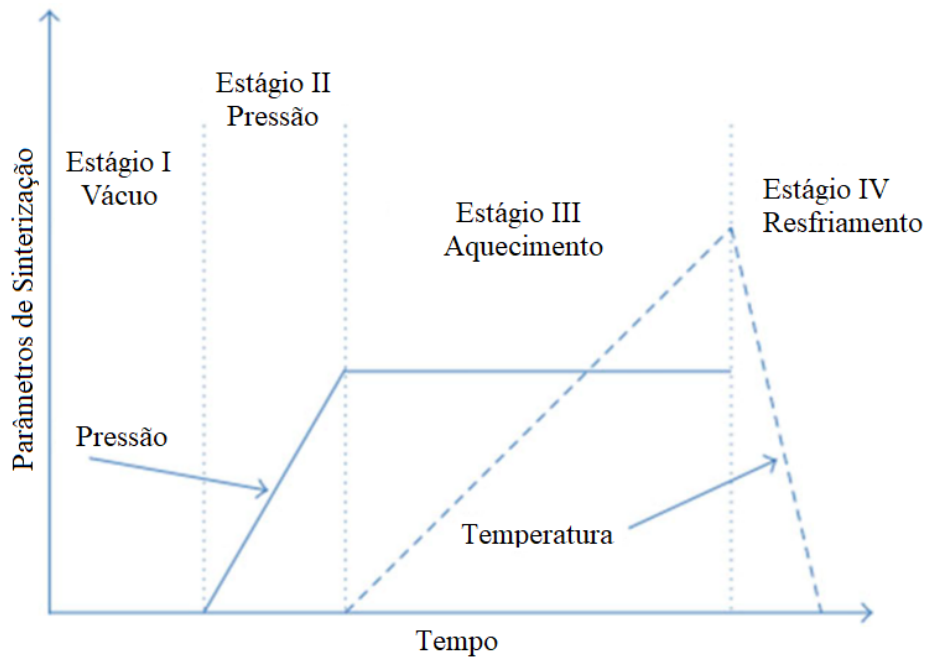
No entanto, apesar da falta de consenso sobre os tópicos citados acima, a SPS é um método de metalurgia do pó que pode conferir aos materiais propriedades excepcionais. Para isso, é necessária uma compreensão dos mecanismos fundamentais de densificação envolvidos na SPS já estabelecidos na literatura.

3.2.3.1 Princípios da SPS

De maneira geral, a SPS pode ser dividida em 4 principais estágios, conforme a figura 12. O primeiro estágio é constituído pela remoção de gases e a geração de vácuo. A aplicação de pressão durante o segundo estágio é seguida pelo aquecimento por resistência no terceiro estágio e, finalmente, pelo resfriamento no quarto estágio. (SAHEB *et al.*, 2012)

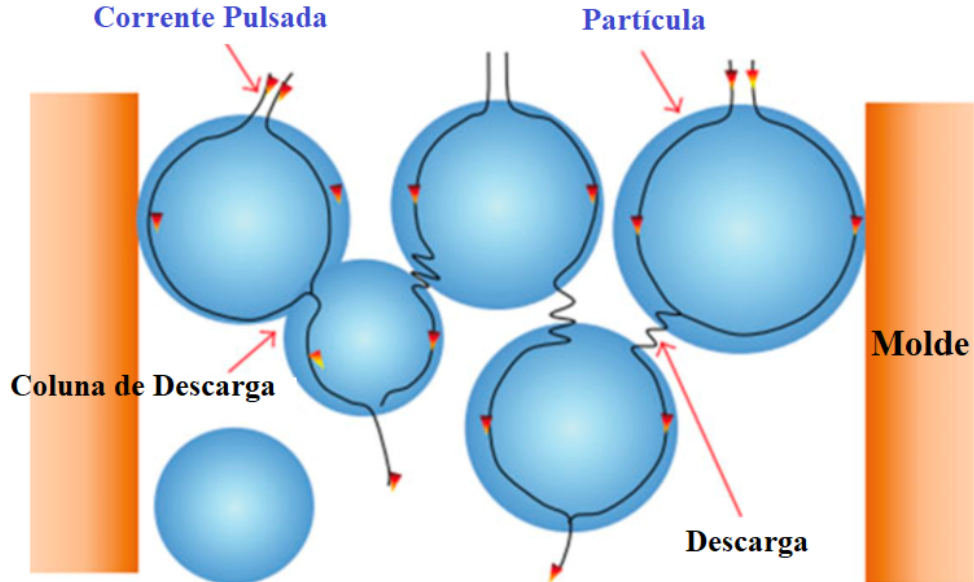
O aquecimento por resistência é gerado por aplicação de corrente elétrica, podendo ser pulsada, contínua ou alternada. A figura 13 mostra como ocorre a propagação da corrente pulsada através das superfícies das partículas.

Figura 12 – Estágios da SPS: (i) vácuo; (ii) aplicação de pressão; (iii) aplicação de corrente e (iv) resfriamento.



Fonte: Adaptado de Saheb *et. al* (2012).

Figura 13 – Exemplificação da propagação de corrente nas partículas durante SPS.



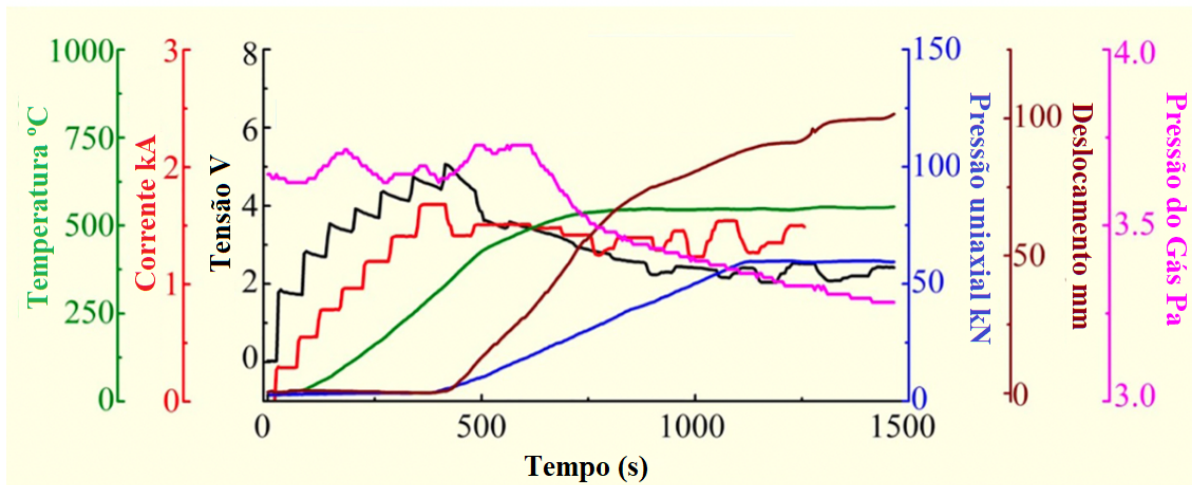
Fonte: Adaptado de (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019).

Em relação à aplicação de corrente, pode ser gerada uma coluna de descarga (*column discharge*) em espaços vazios ou pontos de contato das partículas de pó, sendo que o calor local gerado resulta em aumento temporário da temperatura para mais de 1000 °C. Essa alta temperatura leva à evaporação de impurezas e fusão na superfície das partículas de pó.

Considerando a tensão compressiva aplicada na SPS, entende-se que essa provoca um melhor contato entre as partículas de pó, promovendo mecanismos de densificação, tais como: deformação plástica e deslizamento de contorno de grão. A diminuição da área de contato entre partículas aumenta a pressão local por um fator de até 100, o que resulta em pressões locais teóricas de 1.000 a 10.000 MPa. A remoção dos poros, especialmente os grandes, permite grãos homogêneos e maior densificação. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Durante todos os estágios da SPS os parâmetros do processo são registrados em tempo real, incluindo temperatura, pressão uniaxial, tensão, resistência elétrica, deslocamento dos punções e pressão da câmara (vácuo ou gás inerte). Uma representação esquemática de uma típica dependência temporal dos parâmetros de sinterização é ilustrada na figura 14. (LUCAS *et al.*, 2014)

Figura 14 – Representação dos parâmetros de saída durante a SPS: temperatura, corrente, tensão, pressão do gás, pressão uniaxial e deslocamento durante a síntese de alumínio puro por SPS.



Fonte: adaptado de Lucas *et al.* (2014).

A coleta simultânea de dados oriundos de diferentes parâmetros de sinterização torna possível obter uma visão sobre os comportamentos de densificação, mecanismos de reação e processos de transição de fase dos materiais. Associada a esses parâmetros, a cinética de sinterização é crucial para o processo de densificação de materiais. Estudos recentes indicaram que o parâmetro cinético de sinterização Q da SPS pode ser calculado usando o método da curva mestre de sinterização (MSC – *Master Sintering Curve*). (HU *et al.*, 2020)

O modelo da curva mestre de sinterização (MSC) foi desenvolvido por Su e Johnson (1996) para generalizar o comportamento de densificação de um pó de sinterização com uma única curva para todo o perfil de tempo/temperatura de sinterização. A abordagem MSC é baseada em um modelo chamado de sinterização de estágio combinado desenvolvido por Hansen *et al.* (1992) dado como:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma\Omega}{k_B T} \left(\frac{\delta D_b \Gamma_b}{G^4} + \frac{D_v \Gamma_v}{G^3} \right) \quad (2)$$

Em que ρ é a densidade relativa do pó compacto, $\frac{d\rho}{dt}$ é a taxa de densificação, γ é a energia de superfície, Ω é o volume molar, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, G é o tamanho do grão, D é o coeficiente de difusão, δ é a espessura do contorno de grão, e Γ é um fator de escala geométrica. Os subscritos b e v representam os mecanismos de contorno de grão e difusão de volume, respectivamente.

O MSC foi originalmente pensado para simplificar o modelo de sinterização de estágio combinado (equação 2) e considerar apenas um único mecanismo de difusão, sendo esse ativado termicamente com uma energia de ativação Q . A equação resultante é dada por:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma\Omega}{k_B T} \left(\frac{D\Gamma}{G^n} \right) \quad (3)$$

Em que D é descrito pela lei de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (4)$$

Em que R é a constante dos gases e D_0 uma constante do sistema independente da temperatura. A partir das equações 3 e 4, a equação 2 pode ser reescrita como:

$$\frac{k_B G^n}{3\rho\gamma\Omega\Gamma D_0} \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = \frac{d\theta}{dt} \quad (5)$$

Integrando a equação 5, tem-se:

$$\frac{k_B}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt = \theta \quad (6)$$

Sendo assim, o MSC relaciona o parâmetro de densificação $\phi(\rho)$ ao tempo e temperatura de sinterização com a seguinte equação:

$$\phi(\rho) = \theta(t, T) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (7)$$

Em que $\theta(t, T)$ é definido como trabalho de sinterização. Com calibração e medições precisas de temperatura, é possível obter dados válidos de dilatométrica. Conseqüentemente, a taxa de densificação (densidade versus temperatura) pode ser calculada usando:

$$\rho = \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{dL}{L_0}\right)^3} \right] \rho_0 \quad (8)$$

Onde ρ_0 é a densidade a verde, ρ a densidade do sinterizado, L_0 a espessura inicial da amostra e dL a taxa de deslocamento instantânea. Em geral, na construção do MSC, os dados devem ser ajustados a uma curva sigmoidal e podem ser definidos por:

$$\rho = \rho_0 + \frac{100 - \rho_0}{1 + \exp\left[-\log(\theta) - \frac{a}{b}\right]} \quad (9)$$

Em que a e b são constantes que definem a curva sigmoidal. Dessa forma, o valor de Q pode ser estimado ajustando todos os pontos de dados com uma única curva sigmoidal. (FRUEH *et al.*, 2018) (HU *et al.*, 2020)

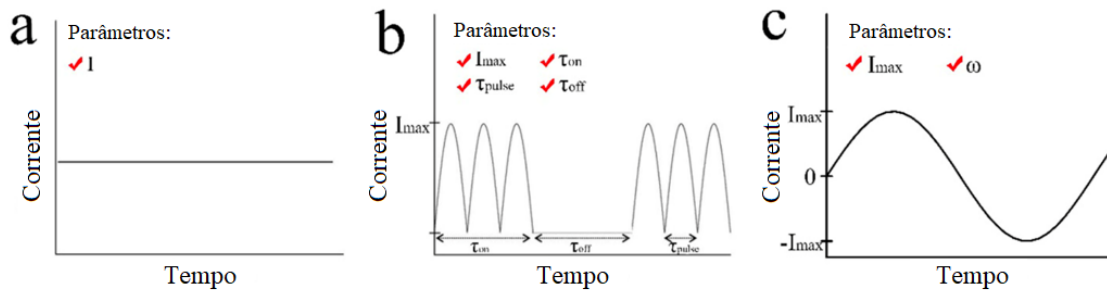
3.2.3.2 Mecanismos avançados da SPS

Como já foi citado anteriormente, a SPS é uma técnica com ação combinada de campos multifísicos, dentre eles campo de tensão, campos térmicos e campos elétricos, os quais envolvem mecanismos complexos e até por vezes não elucidados. Esses campos estão diretamente relacionados com a aplicação de corrente elétrica, pressão e o tipo/tamanho de pó utilizado. (HU *et al.*, 2020) (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

3.2.3.2.1 Corrente elétrica

A aplicação de corrente elétrica é a principal característica da técnica SPS. Em geral, um sistema SPS pode fornecer três padrões básicos de eletricidade, sendo esses corrente contínua, corrente pulsada e corrente alternada produzidas por um gerador elétrico. As formas de onda de corrente estão exemplificadas na figura 15. A intensidade de corrente I é usada para caracterizar completamente a corrente contínua. Já para a corrente pulsada mais parâmetros são necessários, como a duração do pulso τ_{pulse} , a corrente máxima I_{max} e os tempos *time-on* τ_{on} e *time-off* τ_{off} . A corrente alternada é caracterizada pela intensidade máxima de corrente I_{max} e frequência de alimentação ω . (HU *et al.*, 2020)

Figura 15 – Padrões de corrente elétrica empregados na SPS: (a) corrente contínua; (b) corrente pulsada; (c) corrente alternada.



Fonte: Adaptado de Hu et al (2020).

Todos os três padrões de podem ser utilizados e seus efeitos no comportamento de sinterização de materiais podem ser diferentes. Todavia, a mais popularmente empregada tem sido a corrente pulsada, provavelmente devido à comercialização mundial de equipamentos da Sumitomo Coal Mining Co. (HU *et al.*, 2020)

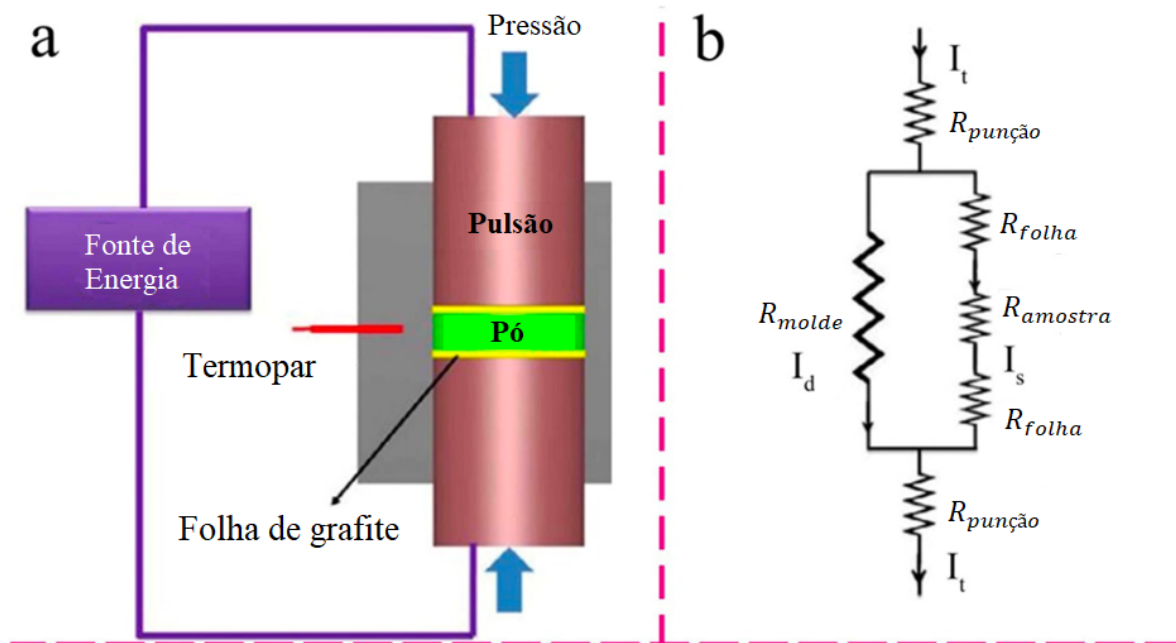
Vários estudos conduzidos por An *et al.* (2005) e Kollath *et al.* (2013) mostram que não há uma ascendência da corrente pulsada sobre os demais regimes de corrente (contínua e alternada). O que se verifica é que existem parâmetros ideais para cada sistema de materiais, podendo então, qualquer padrão ser empregado.

Relacionado ao emprego de corrente pulsada, estudos conduzidos por Belmonte, Osendi e Miranzo (2011) e Belmonte *et al.* (2010) revelaram que a sequência de pulso $\tau_{on}:\tau_{off}$ impacta diretamente na densificação dos materiais, pois foi observado que para a redução do τ_{on} é necessária uma maior intensidade de corrente para se atingir uma dada temperatura.

Como já mencionado, um dos principais benefícios da aplicação de corrente elétrica é a alta taxa de aquecimento e, independentemente do padrão de corrente, um mecanismo de geração de calor amplamente difundido é o aquecimento por efeito Joule devido às resistências e à corrente elétrica.

Na SPS as resistências podem ser definidas pelas contribuições de contatos entre partículas $R_{amostra}$, molde R_{molde} , punções $R_{punção}$ e contatos de folha de grafite R_{folha} , conforme esboço esquemático apresentado na figura 16. (CHAWAKE *et al.*, 2014)

Figura 16 – Esboço do sistema SPS: (a) diagrama esquemático de uma configuração típica do sistema; (b) um circuito ôhmico equivalente para a configuração (a).



Fonte: adaptado de Chawake *et al.* (2014).

A corrente pulsada fluirá diretamente através dos pó, como também do molde, quando a SPS for usado para sinterizar materiais condutores.

Embora a resistência intrínseca de materiais sólidos condutores não seja elevada, o $R_{amostra}$ medido pode ser significativamente maior (de 4 a 5 vezes) por causa da contribuição dos contatos entre as numerosas partículas cobertas com uma fina camada de óxido ou impurezas, indicando que, nos estágios iniciais da sinterização, o aquecimento por efeito Joule ocorre principalmente devido aos contatos entre partículas.

O aquecimento por efeito Joule fica concentrado na área do contorno de grão porque a resistência interfacial é maior (camada óxida) que a resistência ôhmica intrínseca, o que facilita a soldagem das partículas. Os contatos entre partículas diminuirão gradualmente com a densificação, conseqüentemente acarretando a fechamento de poros, diminuindo $R_{amostra}$. (VANMEENSEL *et al.*, 2005)

Além do Efeito Joule, descargas elétricas e *spark plasma* (centelhas) podem ser gerados na lacuna entre as partículas de pó, os quais são considerados outro mecanismo de sinterização ativo durante a SPS. (HU *et al.*, 2020)

No final da década de noventa foi publicado pela primeira vez uma descrição abrangente das características e do mecanismo de formação de plasma de alta temperatura por Tokita (1999).

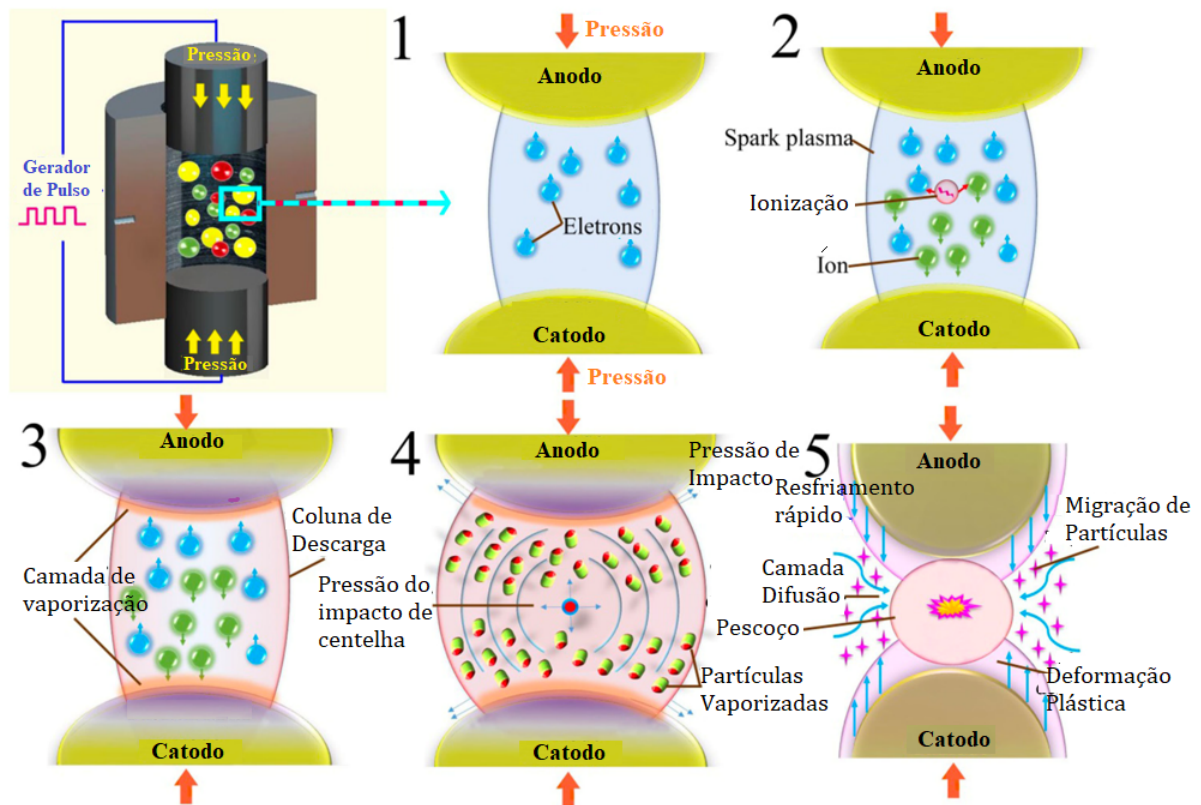
Ele propõe que o *spark plasma* aparece nos espaços entre as partículas sob uma condição apropriada no processo SPS, fazendo com que a temperatura nessa região atinja vários milhares de graus Celsius. Ele definiu os estados de alta temperatura como colunas de descarga/plasma de alta temperatura e concluiu que elas podem causar fusão e evaporação nas superfícies das partículas de pó.

Dessa forma, pescoços sinterizados podem ser formados rapidamente em torno das áreas de contato entre as partículas, e a densificação de materiais sinterizados pode ser acelerada.

Com base na análise, ele dividiu o processo de sinterização em cinco estágios, conforme ilustrado na figura 17:

1. Estágio inicial de descarga elétrica – *spark discharge*;
2. Geração do *spark plasma*;
3. Fusão e vaporização nas superfícies das partículas;
4. *Sputtering* de partículas fundidas/vaporizadas e surgimento de pressão de impacto da centelha;
5. Formação e crescimento do pescoço sinterizado causado por *spark plasma*.

Figura 17 – Ilustração do mecanismo de formação de *spark plasma* e pescoço sinterizado proposto por M. Tokita.



Fonte: Adaptado de Tokita (1999).

A combinação de efeitos térmicos e elétricos associados à corrente aplicada também influenciam a estrutura e as propriedades das partículas de pó e, portanto, contribuem significativamente para a rápida densificação durante o processo SPS, os quais são citados:

- Superfície das partículas: conforme citado anteriormente, acredita-se que a descarga elétrica e o plasma de alta temperatura possam romper ou remover a camada de óxido e quaisquer impurezas na superfície das partículas de pó, bem como gás adsorvido, resultando em rápida densificação dos materiais sinterizados;
- Difusão de átomos: a difusão atômica permite que os pescoços sinterizados se desenvolvam e evoluam em contornos de grão entre partículas adjacentes. Há pesquisas que indicam que difusão de átomos em SPS pode ser influenciada tanto pela temperatura, quanto pela corrente de pulso. (YANG *et al.*, 2017) (LI *et al.*, 2010)

Adda e Philibert (1996) propuseram a seguinte equação, a partir de Lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{D}{RT} F z^* \rho \cdot J \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

onde D é o coeficiente de difusão, J a densidade de corrente, c a concentração, F a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura, x a coordenada espacial, t o tempo e z^* a carga efetiva do átomo, a qual leva em conta a força eletrostática regular e a contribuição proveniente da transferência de momento dos elétrons. Vale ressaltar que, os estudos conduzidos por Adda e Philibert (1996) consideraram alta densidade de corrente ($\sim 10^3$ A/cm²) e tempo da ordem de 10^2 h.

O efeito mais difundido na comunidade científica sobre a corrente elétrica em materiais é a falha de interconexões eletrônicas por eletromigração. Este efeito é um processo de transporte de partículas de um ponto a outro, devido a interações entre elétrons e íons do material submetidos a altas densidades de corrente. Quando as sessões de interconexão são da ordem de micrometros, densidades de corrente muito elevadas podem ser alcançadas ($\sim 10^6$ A/cm²), permitindo uma rápida dissipação de calor por efeito Joule. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Outro efeito que pode ser destacado é o da direção da corrente na difusão. Guillon *et al.* (2014) sugeriram que os elétrons podem se espalhar nos átomos da rede e transferir parte de sua energia à medida que a corrente flui através de um material. O espalhamento cria uma direção preferencial para a difusão do átomo por causa do sentido e direção do fluxo da corrente, resultando em um gradiente de densidade/concentração dentro do material;

- Limite de escoamento: pesquisas realizadas por Salandro *et al.* (2014) indicam que a corrente elétrica pode reduzir a tensão de limite de escoamento (LE) de um material, contribuindo para a rápida consolidação de materiais em pó. De acordo com a teoria clássica da eletroplasticidade, a corrente pode diminuir o LE de cerâmicas e metais, facilitando o movimento de discordâncias e reduzindo o potencial eletroquímico das vacâncias próximas aos contornos de grão. Dessa forma, a corrente elétrica tem a capacidade de reduzir o LE nos materiais durante o processo SPS, devido aos seguintes fatores:
 - Aquecimento local: como já visto, descargas elétricas juntamente com a formação de plasma de alta temperatura pode fornecer uma grande quantidade de energia, o que pode acarretar o aumento da energia de

vibração da rede de átomos e facilitar a aniquilação de discordâncias nos materiais sinterizados. Consequentemente, grandes quantidades de “pontos quentes” locais serão formados e o limite de escoamento dos materiais será reduzido.

- *Electron wind*: a energia de vibração local devido ao espalhamento de elétrons (ligada à frequência de corrente pulsada) e a transferência direta de momento do fluxo de elétrons (para a rede) facilitam a mobilidade de discordâncias na estrutura de rede.
- Efeito de magnetoplasticidade: o fluxo de corrente elétrica através de uma peça irá gerar um campo magnético, levando à conversão dos estados de elétrons com defeitos paramagnéticos de S (*singlet*) para T (*triplet*). Quando isso ocorre, o estado de energia aumenta, o que pode permitir discordâncias superarem sua barreira de ancoramento e continuem o movimento, diminuindo o limite de escoamento. (HU *et al.*, 2020)
- Transformação de fase: a corrente elétrica pode ter efeitos significativos nas transformações de fase no estado sólido, acelerando ou retardando seus mecanismos. Os efeitos dependem tanto das características do material (composição química e tratamento prévios), como também das características da corrente, como densidade e frequência. Alguns estudos relataram efeitos de corrente os quais estão destacados abaixo:
 - O fluxo de corrente elétrica através do material pode levar à redução da energia de ativação da precipitação, devido ao aquecimento por efeito joule produzido pela eletropulsção;
 - Em materiais trabalhados a frio, a corrente elétrica pulsada pode reduzir a densidade de discordâncias e acelerar a transformação de fase, pois a corrente aumenta a frequência dos átomos envolvidos em processos que são termicamente ativados. (CONRAD, 2000) (HU *et al.*, 2020)

Vale ressaltar que esses fenômenos podem ser parcialmente explicados pelos efeitos da eletromigração e do movimento cooperativo dos átomos, os quais requerem densidade e frequência de corrente adequadas, mencionadas anteriormente. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

3.2.3.2.2 Campo elétrico

De acordo com estudos recentes, o campo elétrico aplicado pode afetar muitos aspectos relevantes para a densificação, incluindo variação do ângulo de contato da partícula/líquido, evaporação e condensação, migração de contorno de grão e até mesmo comportamentos de crescimento de grão. (HU *et al.*, 2020)

O primeiro efeito a ser mencionado, que sob a ação de um campo elétrico, o elétron não precisa de uma grande flutuação térmica para saltar com mais frequência, ou até mesmo saltar para a banda de condução, devido ao efeito Frenkel-Poole:

$$J \propto E \cdot \exp \left[\frac{-q \cdot (\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{k_B \cdot T} \right] \quad (11)$$

onde J é a densidade de corrente, E o campo aplicado, ϕ a tensão que um elétron deve superar para se mover, q é a carga elementar, T a temperatura, ϵ a permissividade dinâmica e k_B a constante de Boltzmann. (SZE *et al.* 2006)

Outra influência é o retardo do crescimento de grão em materiais iônicos, que o campo elétrico pode causar. Tal efeito é atribuído à diminuição da energia do contorno do grão devido à interação entre o campo e a carga do volume – *space charge*. (CONRAD *et al.*, 2011)

Segundo Conrad *et al.* (2011), o campo elétrico também pode aumentar a cinética de densificação, durante a etapa de rearranjo de partículas. Os autores atribuíram essa influência à teoria de eletromolhabilidade. A teoria explicita que o ângulo de contato θ depende da tensão aplicada V , de acordo com a equação 13:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\epsilon_0 \epsilon_d}{2d_{EDL} \sigma_{lv}} V^2 = \cos \theta_0 + \eta \quad (13)$$

onde o subscrito “0” sugere um valor de tensão de zero, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_d é a constante dielétrica do líquido, d_{EDL} a espessura da dupla camada elétrica, σ_{lv} a energia da superfície do líquido/vapor por unidade de área, e η é o número de eletromolhabilidade adimensional. Vale ressaltar que, para atingir a variação significativa do ângulo de contato é necessário um valor de tensão maior que 100V.

Dentro dessa perspectiva, Rahaman *et al.* (2007) demonstraram que as mudanças dimensionais iniciais das partículas de pó sinterizado desempenham um papel significativo na penetração de líquido ao longo dos contatos entre partículas. Como resultado, eles propuseram que a taxa de deformação $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$ deve ser fortemente dependente de θ , durante a SPS e pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{z} \frac{dz}{dt} \sim x = \sqrt{\frac{r \cdot \gamma \cdot t}{2\mu} \cdot \cos \theta} \sim \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d}{2d_{EDL} \sigma_{lv}} \cdot V^2 + \cos \theta^2\right)} \quad (14)$$

onde $\frac{1}{z} \frac{dz}{dt}$ é a taxa de contração relativa do material durante sinterização (*shrinkage*), r o raio capilar do poro, t o tempo de sinterização, μ a viscosidade do líquido e γ refere-se à energia de superfície líquido-vapor. Portanto, conclui-se que o campo elétrico pode aumentar a taxa de densificação/deformação, por meio da eletromolhabilidade.

Dentro desse contexto, a da Lei de Potência para fluência é considerada o principal mecanismo para densificação de pós cristalinos. A seguinte equação de cinética de densificação é usada para descrever este modelo:

$$\theta = -\left[\frac{G}{A_0 T} \left(\frac{b}{d}\right)^p e^{\frac{-Q}{RT}}\right] \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\theta)^{\frac{m-3}{2m}} \left(\frac{\sigma_z}{G}\right)^{\frac{1}{m}} \quad (15)$$

onde θ se refere à taxa de densificação (1/s), G é o módulo de cisalhamento, Q a energia de ativação de fluência, d o tamanho do grão, σ_z a tensão aplicada em z , p é o expoente do tamanho do grão, b é o vetor de Burgers, R é a constante ideal dos gases, A_0 refere-se à constante do material, T a temperatura absoluta e m é a sensibilidade da taxa de deformação. (BORDIA *et al.*, 2017)

De acordo com a teoria de fluência de Ashby, cada mecanismo de fluência está relacionado com a sensibilidade da taxa de deformação m . Portanto, pode concluir-se que o campo elétrico desempenha um papel importante na determinação do mecanismo de densificação dos materiais sinterizados. (WILKINSON; ASHBY, 1975)

Segundo Conrad (2001), outro efeito importante é que o campo elétrico também pode resultar em uma redução no limite de escoamento e um aumento no alongamento dos

materiais. Vale ressaltar que os mecanismos de redução do LE induzida pelo campo elétrico é diferente da corrente elétrica. A influência do campo elétrico está na migração de vacâncias ou complexos vacâncias-soluto ao longo dos contornos de grão para a superfície carregada. Conrad (2001) estabeleceu uma fórmula para estimar a diminuição do limite de escoamento ($\Delta\sigma_E^*$) induzida pelo campo:

$$\Delta\sigma_E^* = \frac{ZeEx_{SC}}{\Omega} \quad (16)$$

onde Z é a carga dos íons que controlam a taxa, e é a carga do elétron, E é a intensidade do campo, x_{SC} é a largura da região de carga espacial e Ω é o volume atômico. A redução do LE é reversível e proporcional à intensidade do campo.

No entanto, a tensão aplicada na SPS convencional é frequentemente menor do que a necessária para detectar os efeitos acima mencionados. Por outra perspectiva, pesquisas recentes realizadas por HU *et al.* (2020) sugerem que a formação de *spark plasma* e descargas elétricas requerem altas tensões, o que indica que um intenso campo elétrico local possa existir e afetar a formação de plasma juntamente com a corrente elétrica.

3.2.3.2.3 Pressão

No processo SPS, uma pressão mecânica uniaxial é usada para facilitar a sinterização. Como visto anteriormente, ao início do carregamento, a diminuição da área de contato entre partículas aumenta a pressão local por um fator de 100, o que resulta em pressões locais teóricas de 1000 a 10000 MPa. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

O campo de tensão mecânica induzido pela pressão externa é geralmente suposto ser distribuído homogeneamente dentro do corpo de prova sinterizado. Todavia, trabalhos recentes indicam que gradientes de tensão significativos podem ser induzidos nesses materiais processados com SPS. Isso sugere que um complexo efeito eletro-termo-mecânico possa existir durante o processo SPS.

Os aquecimentos por efeito Joule gerados nos punções, nas folhas de grafite e na amostra podem ser diferentes devido à diferença na resistência elétrica (figura 16). Dessa forma, gradientes de tensão seriam causados pela incompatibilidade da

expansão térmica entre a matriz e a amostra, bem como pelos gradientes térmicos radiais. (HU *et al.*, 2020)

Dentre as principais vantagens do uso da pressão, podem ser citados: quebra de aglomerado de pós, redução na temperatura de sinterização e indução de transformação de fase. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Em contrapartida, outros efeitos incertos da pressão também podem existir no processo de densificação. Estudos realizados por Liu *et al.* (2014) indicaram que a tensão mecânica poderia aumentar o crescimento de grãos de metais e cerâmicas durante o estágio final de densificação, porém não é um mecanismo completamente elucidado e que ainda está em estudo.

3.2.3.2.4 Tamanho das partículas do pó

A escolha do material em pó, o tamanho da partícula, a limpeza (em termos de presença ou ausência de uma camada de óxido) e a adição de uma etapa de moagem são fatores importantes a serem observados, pois podem afetar a densificação.

O efeito do tamanho de partícula na sinterização pode mudar dependendo de quais mecanismos de densificação estão ativos durante o processo SPS. Uma característica do material bem densificado é apresentado na figura 18, a qual deve conter 3 picos.

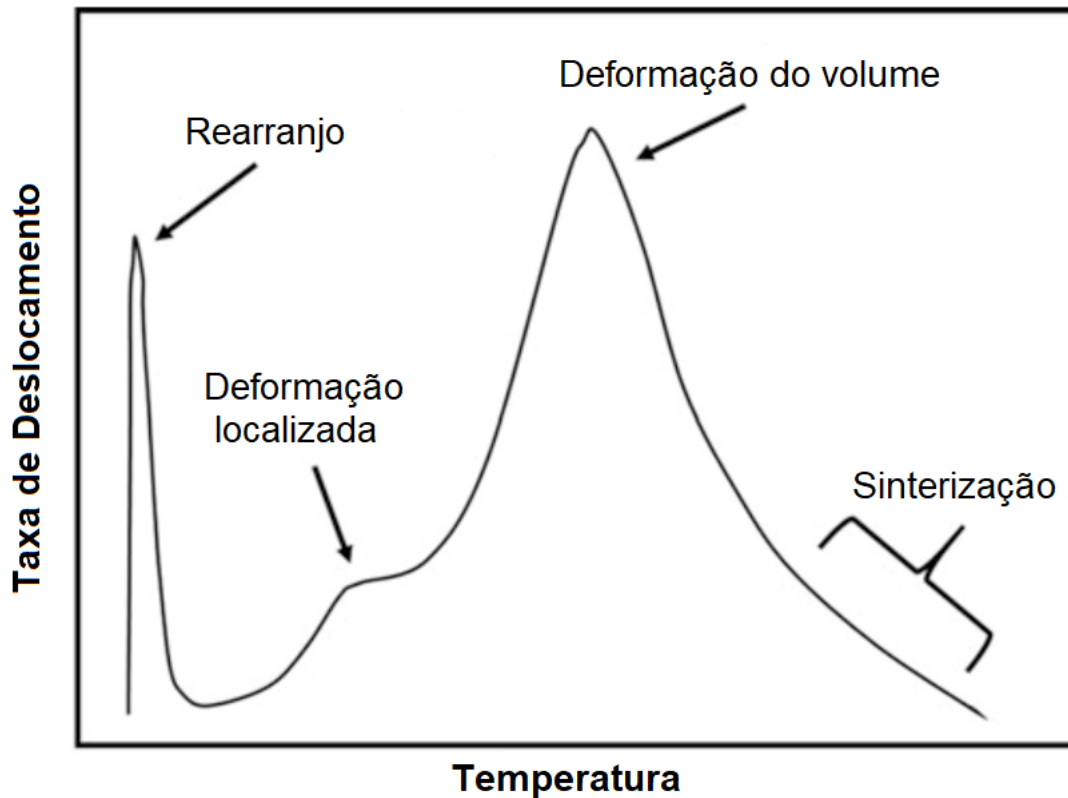
Esses picos representam mecanismos de densificação, incluindo rearranjo de partículas, deformação localizada e deformação do volume, como já mencionado. O tamanho da partícula do material pode afetar a taxa de deslocamento durante cada estágio de densificação. (CAVALIERE; SADEGHI; SHABANI, 2019)

Após a aplicação de pressão durante o estágio inicial do rearranjo das partículas, as partículas deslizam e giram umas sobre as outras para se tornarem mais compactadas. Este efeito é mais pronunciado em amostras com partículas maiores que possuem mais porosidade.

Em um estudo feito por Diouf e Molinari (2012) verificou-se que a altura do pico inicial de rearranjo de partícula aumentou com o tamanho da partícula. Também foi observado um aumento na altura e largura do pico secundário associado à deformação devido à pressão localizada e tamanhos de partículas maiores. O terceiro

pico da taxa de deslocamento, resultante da deformação do volume, não foi afetado pelo tamanho da partícula.

Figura 18 – Ilustração da curva de taxa de deslocamento versus temperatura, indicando mecanismos de densificação durante o processamento SPS.

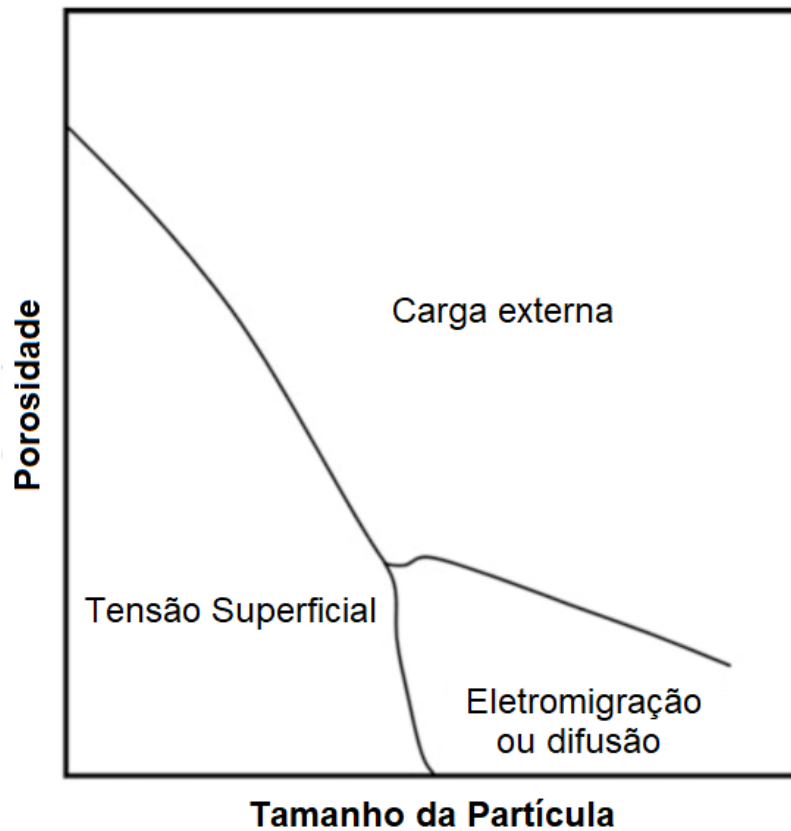


Fonte: adaptado de Diouf e Molinari (2012)

Durante o estágio final de densificação, a lei de potência para fluência (equação 15) é a responsável pela sinterização do pó. A influência da parcela de fluência na densificação é mais pronunciada em tamanhos de grão menores. Em geral, isso resulta em densidades mais altas para amostras com tamanhos de partícula iniciais mais finos. (DIOUF; MOLINARI, 2012)

Olevsky e Froyen (2006) desenvolveram mapas de densificação para pós condutores durante o processamento SPS. Um exemplo de um mapa de densificação típico é fornecido na figura 19. É sugerido que, quando a porosidade é maior, a carga externa serve como força motriz para a densificação. Em valores de porosidade mais baixos, a densificação passa a ser impulsionada pela tensão superficial em tamanhos de partícula muito pequenos (abaixo de $\sim 1 \mu\text{m}$), e para partículas maiores a densificação é impulsionada por processos de difusão ou eletromigração.

Figura 19 - Esquema de densificação de um pó condutor sob temperatura e carga constantes.

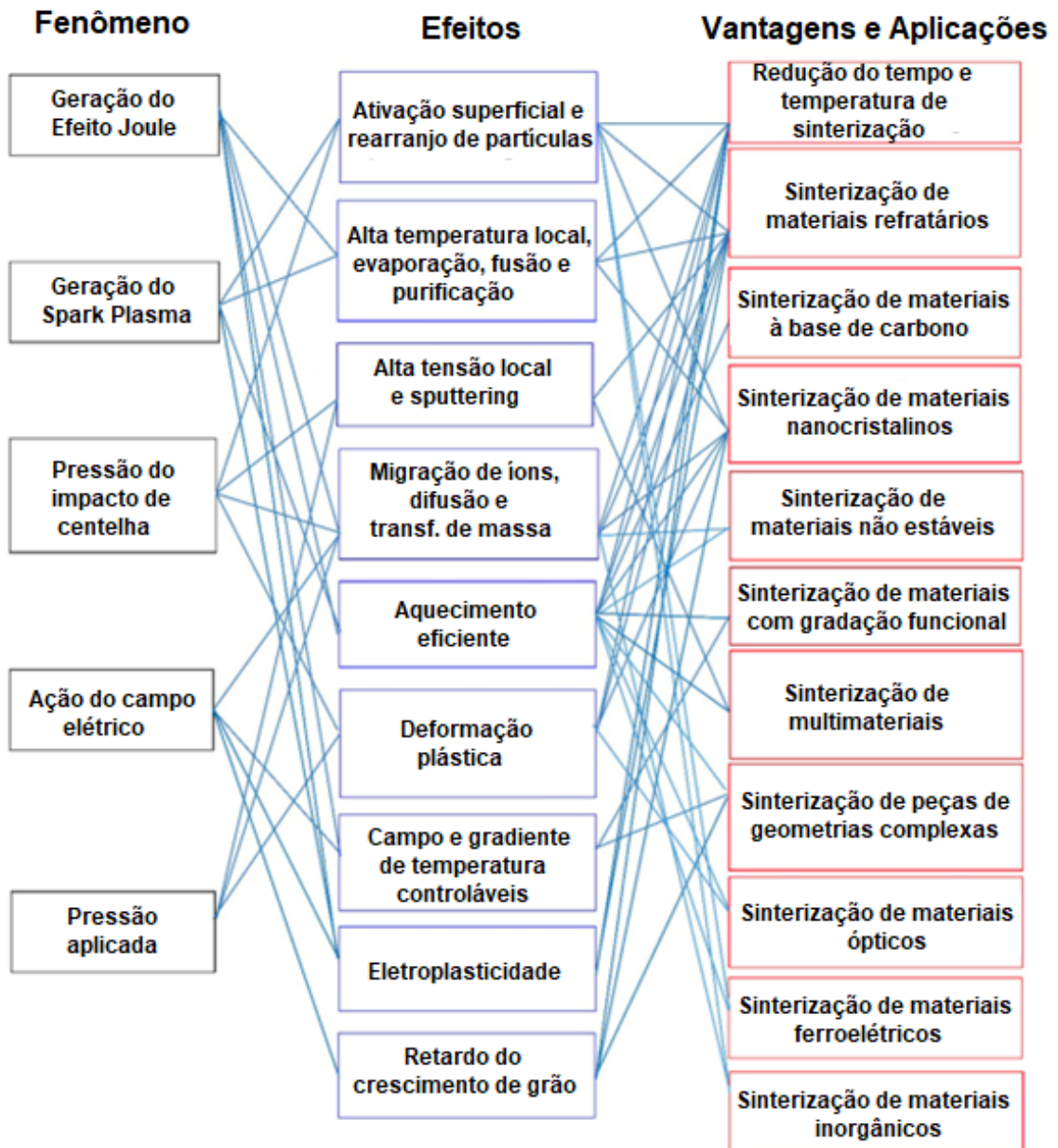


Fonte: adaptado de Olevsky e Froyen (2006).

Como conclusão, a SPS é um novo método de sinterização e exibe muitos efeitos multifísicos benéficos, incluindo ativação de superfície, alta temperatura local, evaporação, migração e difusão de átomos em alta velocidade, aquecimento eficiente, deformação plástica e temperatura controlável. A figura 20 resume brevemente o fenômeno e os efeitos induzidos por campos multifísicos presentes na SPS e as vantagens e aplicações correspondentes.

Esses efeitos multifísicos são introduzidos principalmente por tensões, campos térmicos e campos elétricos existentes no processo SPS e podem levar a uma série de vantagens significativas em comparação com os métodos convencionais de sinterização. (HU *et al.*, 2020)

Figura 20 – O fenômeno e os efeitos induzidos por campos multifísicos existentes na SPS e as vantagens e aplicações correspondentes.



Fonte: adaptado de (HU *et al.*, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

4.1.1 Fabricação dos pós

O TiB_2 foi comprado junto à Sigma-Aldrich, em granulometria média de 10 micrometros e 99% de pureza. A matriz de aço microligado foi obtida junto à ArcelorMittal Tubarão, na forma de chapa, com espessura de 8 mm, cuja composição química está apresentada na tabela 2.

Tabela 1 - Composição química do aço microligado fornecida pela ArcelorMittal.

Elementos	C máx	Si máx	Mn máx	P máx	S máx	Nb+Ti+V máx
% massa	0,12	0,35	1,60	0,025	0,015	0,20

Fonte: ArcelorMittal.

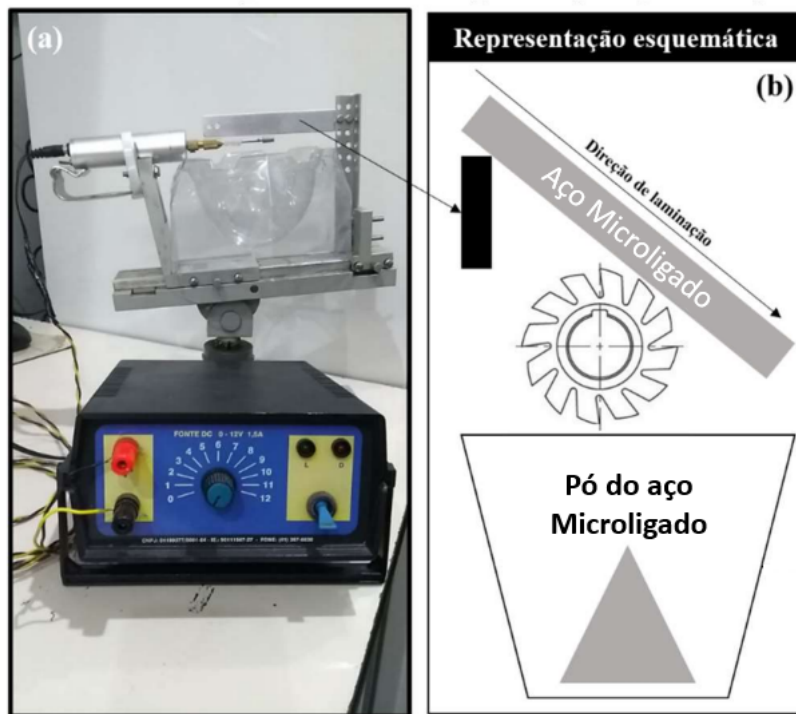
Ambos os materiais não estavam na condição ideal para síntese, sendo necessária a diminuição de granulometria, o aço para escala micro e o TiB_2 para escala micro/nano. Para tal, aplicaram-se técnicas *top-down*, as quais foram desbaste mecânico e moagem criogênica.

Para o desbaste mecânico (microusinagem), a peça de aço foi inicialmente desbastada numa atmosfera de argônio 99% com uma retífica de diamante de 10 mm de diâmetro, sob uma pressão de contato de 104 Pa em uma área de 1 mm², seguido de moagem criogênica. Este dispositivo foi construído no Laboratório de Nanometria Fotônica do departamento de Engenharia Mecânica da UFES.

Após o desbaste mecânico, o material foi pesado com uma balança analítica em uma caixa de luvas preenchida com gás argônio, sendo adicionado em seguida 12% em massa do pó de TiB_2 . Os dois pós foram misturados em um *mixer* de bolas da marca Equilab EQM-402, figura 21 (a). O pó foi inserido em uma cápsula cilíndrica de aço maraging, contendo uma esfera de WC de 10 mm, sob uma atmosfera inerte de argônio puro (99,99%). O conjunto (cápsula-esferas-pó) foi vedado em Teflon e imerso em nitrogênio líquido durante o tempo necessário para alcançar o equilíbrio térmico (77 K, em 2 minutos), conforme figura 21 (b). O conjunto resfriado foi instalado em um receptáculo adaptado com um sistema criogênico para manter a temperatura média de 90 K durante 5 minutos, sendo submetido à vibração com frequência de 12

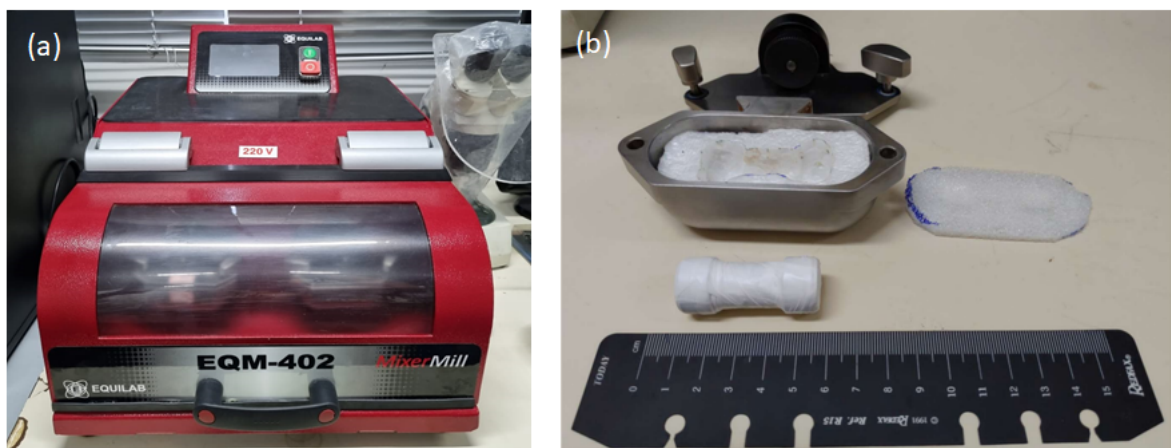
Hz com amplitude 2 cm. O procedimento de resfriamento foi repetido 10 vezes. O material homogeneizado foi então armazenado sob uma atmosfera de argônio 99% em um recipiente fechado para posterior utilização.

Figura 21 - Microusinagem na chapa de aço microligado. (a) dispositivo de microusinagem. (b) desenho esquemático do dispositivo.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 22 - Moagem criogênica. (a) moinho Equilab EQM-402; (b) arranjo experimental.



Fonte: a autora, 2023.

O nitrogênio líquido utilizado foi obtido de uma máquina de nitrogênio Elan2 Office Liquid Nitrogen Generation® com capacidade de produção de 6 a 8 litros a cada 24 horas. Ambos, o moinho e a máquina de nitrogênio líquido são pertencentes ao Laboratório de Nanometria Fotônica do departamento de Engenharia Mecânica da UFES.

4.1.1.1 Coeficiente de expansão térmica

Para análise de dilatação térmica do aço microligado utilizou-se a amostra em pó de aço (desbastada mecanicamente sem adição do TiB_2) em um dispositivo térmico (forno) montado num difratômetro modelo Ultima IV da RIGAKU na configuração Bragg-Bretano. O forno é feito por uma bobina com corpo de alumina e fio de platina de 0,5 mm de diâmetro, que não bloqueia o feixe de raios X. Para evitar oxidação das amostras, utiliza-se fluxo de argônio puro (99.9%), sendo a temperatura controlada por um controlador PTC 30^a. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Nanometria Fotônica do departamento de Engenharia Mecânica da UFES.

4.1.2 Sinterização SPS

Antes de se iniciar a sinterização, foi feita uma nova mistura do pó, com o intuito de garantir uma boa homogeneização. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície – LFS, da Escola Politécnica de Mecânica e Mecatrônica – USP. O equipamento utilizado foi um misturador Astecma de corpo em “Y”, conforme figura 23. A frequência utilizada foi 60 Hz, durante 30 minutos. O ambiente estava a uma temperatura de 21,4 °C, com 52% de umidade.

Figura 23 - Misturador Astecma.



Fonte: a autora, 2023.

Finalizada essa etapa, iniciaram-se os preparativos para os testes de Spark Plasma Sintering - SPS. Todos os testes de SPS foram realizados no Laboratório de Materiais Piezelétricos e SPS, na Escola Politécnica de Mecânica e Mecatrônica – USP.

As amostras foram previamente pesadas em uma balança de precisão AL200-Marte/BRA, 7 g da mistura por amostra, e colocadas em um molde de grafite com diâmetro de 20 mm, no qual são encaixados dois punções, também de grafite, conforme figura 24. Foi necessário revestir a parte interna do molde e dos punções, com uma folha de grafite, de modo que não houvesse contato com o pó.

Figura 24 - Molde de grafite com punções.



Fonte: a autora, 2023.

A sinterização foi feita na máquina SPS 1050 (Dr. Sinter®Syntex Inc./JAP). Os testes foram conduzidos em câmara de baixo vácuo a 1 MPa, com descarga de corrente contínua, na forma de pulsos com duração de 3 ms - 12:2 (on:off), com aplicação de pressão uniaxial de 60 MPa e taxa de aquecimento de 100 °C/min. O tempo de encharque (patamar) foi de 5 minutos a 1000 °C. O tempo de aquisição de dados foi de 30 minutos, sendo 10 para aquecimento, 5 para encharque e 15 para resfriamento. No entanto, após esses 30 minutos, as amostras continuaram em resfriamento até 200 °C, quando foram retiradas da câmara.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ E AMOSTRAS

4.2.1 Análise de densidade

Logo após a sinterização, as amostras foram lixadas (80 mesh) e desbastadas em disco de cobre com pasta de diamante (15 micrometros), de forma a retirar todo o grafite da superfície, oriundo da sinterização.

As densidades experimental e relativa das amostras foram calculadas pelo princípio de Arquimedes. As amostras foram deixadas no ultrassom - Unique UltraCleaner 1400 por 20 minutos, e em seguida, colocadas no dessecador em temperatura de aproximadamente 55 °C, durante 30 minutos. Feito isso, estas foram pesadas em balança de precisão - Mettler Toledo A8204, a fim de obter a massa seca m_1 . Repetiram-se as pesagens até que não houvesse alteração da massa. Posteriormente, montou-se o aparato de Arquimedes, conforme figura 25, por meio do qual as amostras foram pesadas dentro de água destilada, com intuito de obter a massa suspensa m_2 . Vale ressaltar que, as medidas foram feitas após 30 minutos para estabilização da balança.

A densidade da água foi calculada a partir da equação:

$$\rho_{\text{água}} = 1,0017 - 0,0002135T \quad (17)$$

Em que T é a temperatura ambiente dada em Celsius. A partir desses dados, calculou-se a densidade experimental das amostras, pela equação:

$$\rho_{\text{experimental}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{\text{água}} \quad (18)$$

Em que m_1 é a massa seca e m_2 é a massa saturada. (CARNEIRO, 2014)

Figura 25 - Aparato de Arquimedes.



Fonte: (CARNEIRO, 2014)

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica de Mecânica e Mecatrônica – USP.

4.2.2 Simulação Termodinâmica

Fez-se simulação termodinâmica no equilíbrio para a liga em estudo. Utilizou-se o software ThermoCalc™ 2018b, com banco de dados TCFE9. Essa etapa foi conduzida no Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil*, localizado na ArcelorMittal Tubarão.

4.2.3 Difração de raios X

A difração do pó foi realizada no difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando radiação de cobre, passo de $0,02^\circ$, time-step de 8 segundos, potência de 800 W, conjunto ótico divergente, com fenda de $\frac{1}{2}^\circ$, localizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

Já a difração de raios X das amostras sinterizadas foram realizadas no difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean 2ª geração, localizado no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil*, na ArcelorMittal Tubarão. Utilizou-se radiação de Cobalto, ótica divergente, fendas $DS1=1/4^\circ$ e $DS2=1/2^\circ$, máscara de 5° , potência de 1600 W, variação angular de 10° a 150° , passo de $0,02^\circ$ e time-step de 110 segundos. O refinado de Rietveld foi realizado utilizando o software HighScore Plus.

4.2.3.1 Tensão Residual

A medida de tensão residual foi realizada também no equipamento Empyrean – PANalytical, A configuração do difratômetro utilizada foi:

- Ótica do feixe incidente: tubo de Cr em foco ponto, filtro de Vanádio, lente de feixes paralelos com fenda divergente de 4 mm e máscara de 4 mm;
- Ótica do feixe difratado: colimador de feixes paralelos, soller de $0,02$ rad e detector de área PIXcel 3D 14x14 mm.

Quanto às características da medida, foram utilizados: tensão de 1600 W, variação de 2θ de $103,19^\circ$ a $109,15^\circ$ com passo de $0,04^\circ$ a cada 10 s, e passo de $\sin^2 \psi$ de 0,0891 em 7 posições (negativa e positiva). A fase de análise no aço foi a ferrita, para o plano

(200). O software X'Pert foi utilizado para o cálculo da tensão residual, o qual utilizada da metodologia do $\sin^2 \Psi$.

4.2.4 Microtomografia

A medida foi feita em um microtomógrafo Bruker, modelo 1173, de alta energia. Os parâmetros de medida utilizados foram: energia de 130 kV e corrente de 61 μA ; matriz do detector de 2240 x 2240 pixels; tamanho de pixel magnificado de 3 μm ; passo angular de 0,5°; número de 5 frames para cada projeção e filtro de cobre de 0,50 mm. Esta etapa foi realizada na Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ, com apoio do Professor Dr. Haimon Alves.

4.2.5 Microscopia

Antes da preparação de superfícies, as amostras foram embutidas na SimpliMet 3000 - Buehler, com resina condutora KonductoMet – Buehler. O ciclo de embutimento foi a 100 °C, pressão de 180 bar, aquecimento de 1 minuto e resfriamento de 4 minutos. As etapas de preparação de superfície das amostras foram conduzidas da seguinte forma: desbaste, polimento e ataque. O desbaste e o polimento foram feitos em politriz automática – Sistema Struers Tegra, em rotação de 150 rpm (base e cabeçote) e força de 100 N. A tabela 2 mostra a sequência adotada. Para o ataque, utilizou-se o reagente Nital 5%, durante 5 segundos.

Tabela 2 - Sequência de preparação de superfície das amostras.

Preparação de superfície		
Suspensão de diamante (μm)	Disco	Tempo (min)
15	Cobre	15
9	Cobre	15
6	Pano	15
3	Pano	10
1	Pano	10

Fonte: a autora, 2023.

4.2.5.1 *Eletrônica de Varredura*

A micrografia eletrônica do pó foi realizada no microscópio eletrônico de varredura JEOL – JSM 6701 com detector EDS Thermo, no Laboratório de Microscopia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Para essa análise, o pó foi fixado sobre uma fita de carbono e então levado ao microscópio.

A micrografia das amostras sinterizadas foi realizada no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil*, localizado na ArcelorMittal Tubarão. O microscópio utilizado foi o JEOL – JSM 7100FT, com detector EDS X-MAX^N - Oxford.

4.2.5.2 *EBSD*

Para análises de EBSD as amostras precisaram de uma preparação especial. Após a preparação metalográfica convencional citada anteriormente, as amostras foram polidas em sílica coloidal OP-Suspension – Struers, na politriz VibroMet 2 – Buehler, com frequência de 40 Hz durante 3 horas.

Posteriormente, as análises foram conduzidas no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil*, localizado na ArcelorMittal Tubarão. O microscópio utilizado foi o JEOL – JSM 7100FT, com detector NordlysMax² - Oxford para EBSD. Foram feitos três tipos de análises distintas, com passos de 800, 300 e 50 nano, com as respectivas ampliações de 200, 1000 e 2000 vezes. Para o tratamento de dados foi utilizado o software AZTechKL – Oxford.

4.2.5.3 *Transmissão*

- Etapa 1

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microscopia do IPEN. Inicialmente, as amostras foram preparadas cortando-se uma fina camada da superfície destas, utilizando a cortadeira de precisão ISOMET *Low Speed Saw* – Buehler. Posteriormente, a fina camada obtida foi cortada em discos de 3 mm, utilizando arco elétrico submerso em querosene, na máquina SERVOMET SMD – *Metals Research*.

Cada disco de 3 mm foi lixando em lixas de 600 mesh até chegar na espessura de aproximadamente 150 micrometros. Feito isto, os discos passaram por ataque de

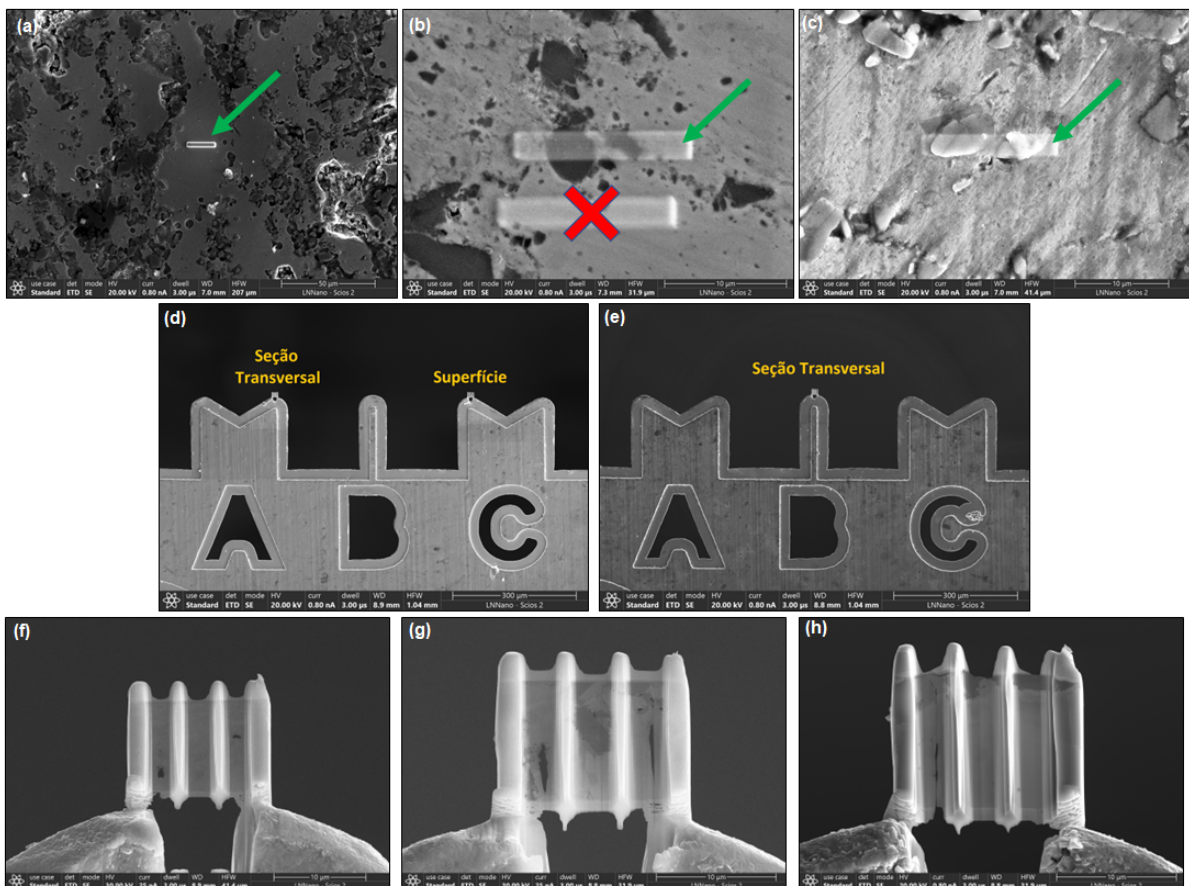
duplo jato eletrolítico, em solução de 70% etanol+20% de ácido perclórico, em uma tensão de 30 V, utilizando politriz Tenupol 5 – Struers.

Após preparação, as amostras foram analisadas no microscópio JEOL - JEM 2100, com detector EDS Thermo. As análises foram conduzidas em tensão de 200 kV.

- Etapa 2

A etapa 2 foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, em Campinas. As amostras foram preparadas por microscopia de feixes de íons localizados – FIB, utilizando o microscópio *Thermo Fisher Scientific Helios NanoLab 660*, conforme apresentado na figura 26.

Figura 26 – Amostras para microscopia de transmissão preparadas por FIB. (a) região da amostra A; (b) região da amostra B; (c) região da amostra C; (d) indicação da amostra A e C; (e) indicação da amostra B; (f) amostra A finalizada; (g) amostra B finalizada; (h) amostra C finalizada.



Fonte: a autora, 2023.

Após preparação, as amostras foram analisadas no microscópio JEOL - JEM 2100F, com detectores EDS e EELS. As análises foram conduzidas em tensão de 200 kV.

4.2.6 Microabrasão

Para avaliar resistência ao desgaste foram realizados ensaios de desgaste nas amostras sinterizadas utilizando o microabrasômetro da marca PLINT, modelo TE66.

Parâmetros utilizados:

- Contra corpo de esfera de aço martensítico AISI 52100, $\varnothing = 25,4$ mm;
- Rotação do eixo motor de 20 rpm; carga normal de 0,3 N;
- Abrasivo sílica (SiO_2);
- Concentração do abrasivo de 100 mg/cm^3 (suspensão em água destilada);
- Fluxo de abrasivo de 25 a 30 gotas por minuto.

Esta etapa foi realizada no Laboratório TRICORRMAT da UFES.

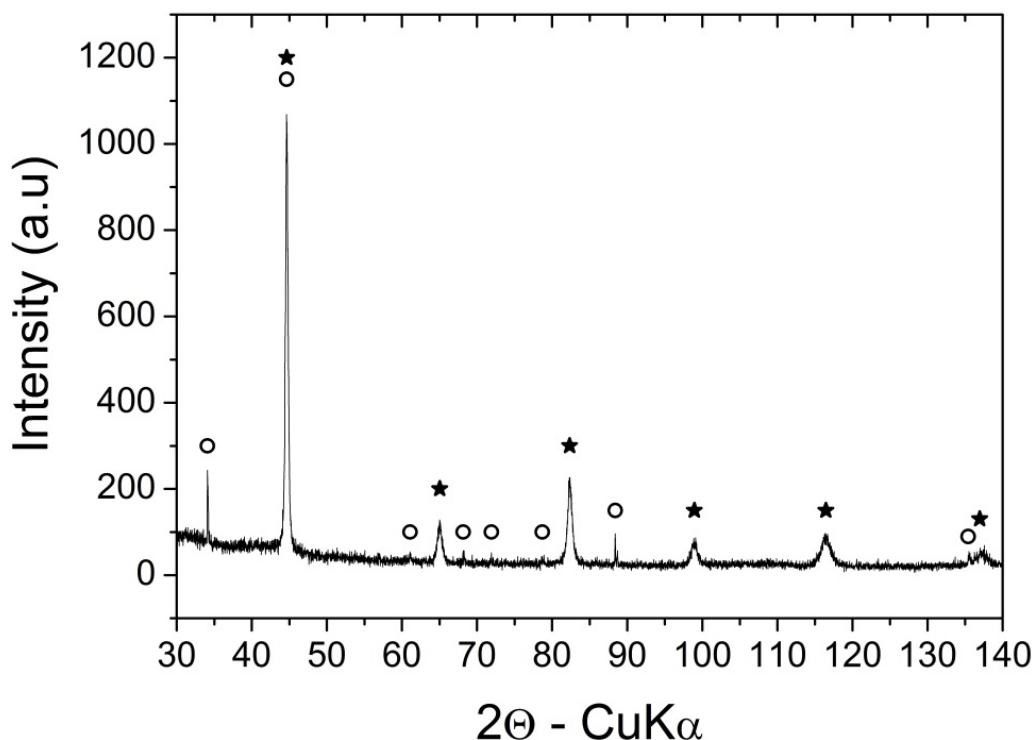
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DO PÓ

A análise da mistura do pó foi realizada utilizando-se as técnicas de MEV e EDS.

Uma análise qualitativa foi feita, por difração de raios X, a fim de identificar as fases que constituem o pó. O difratograma é mostrado na figura 27. Constata-se a presença da ferrita (matriz do aço microligado) e a cerâmica TiB_2 . A análise de Rietveld do difratograma da mistura Aço- TiB_2 em forma de pó apresentou uma qualidade de ajuste de $\chi^2 = 1.64$ e $RF^2 = 0.09$. A quantificação das fases indicou a presença de 89 ± 2 % de aço microligado e 11 ± 1 % de TiB_2 .

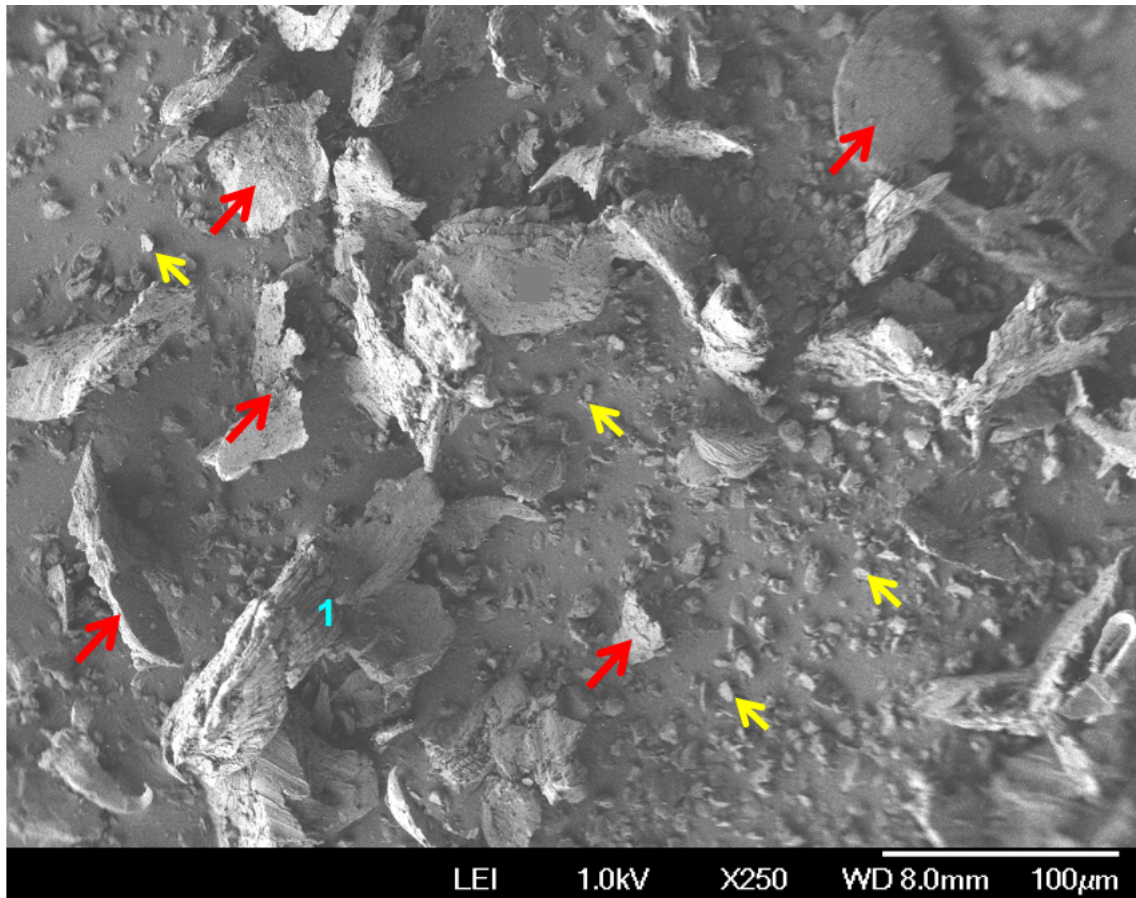
Figura 27 - Difratograma do pó/mistura Aço- TiB_2 . As estrelas representam a fase ferrita (aço microligado) e os círculos vazios a fase TiB_2 .



Fonte: a autora, 2023.

A partir da Figura 28, observa-se a distribuição das partículas maiores oriundas da matriz do aço (seta vermelha) e as menores de TiB_2 (seta amarela). O fundo liso da imagem corresponde à fita de carbono utilizada para fixar as partículas.

Figura 28 - Micrografia da mistura de pó composto, via elétron secundário. Setas vermelhas indicam partículas de aço; setas amarelas indicam diboreto de titânio.



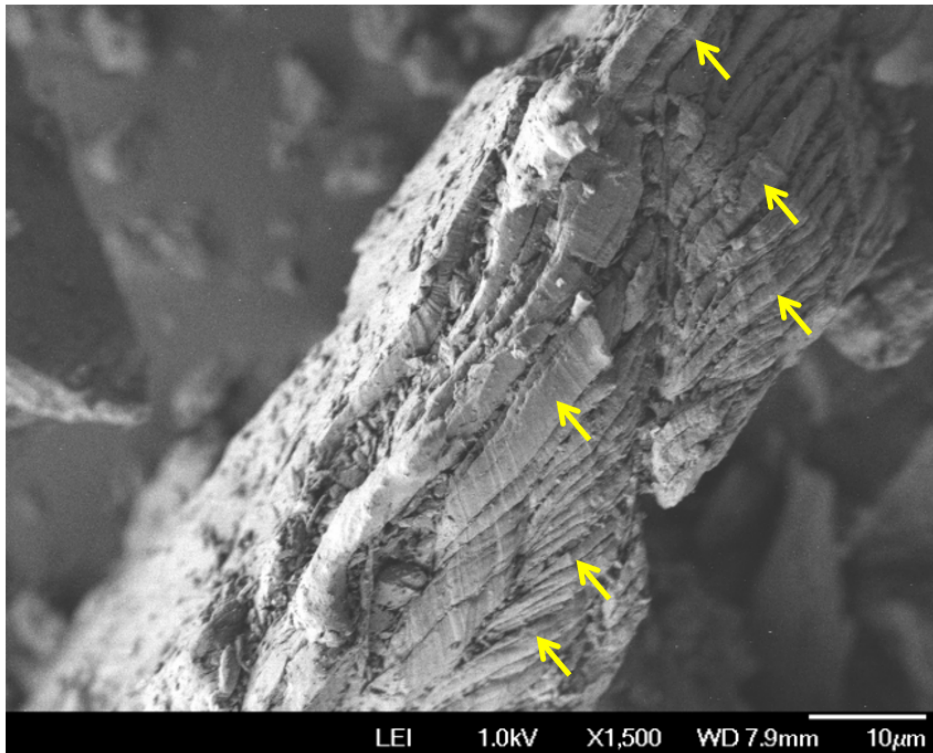
Fonte: a autora, 2023.

Constata-se que, as partículas da matriz possuem morfologia do tipo *Flake-like*, cuja formação é devida ao processo de desbaste mecânico. Esse tipo de morfologia é característico em materiais que apresentam ductilidade.

Já na figura 29, região 1 da figura 28, é possível observar, além da estrutura em camadas, as ondulações oriundas do processo de desbaste mecânico, conhecidas também como *ripples*, indicadas pelas setas amarelas. Essas ondulações são observadas mais frequentemente em materiais que possuem grãos refinados, como é o caso do aço microligado utilizado. (ELIAZ et al. 2000)

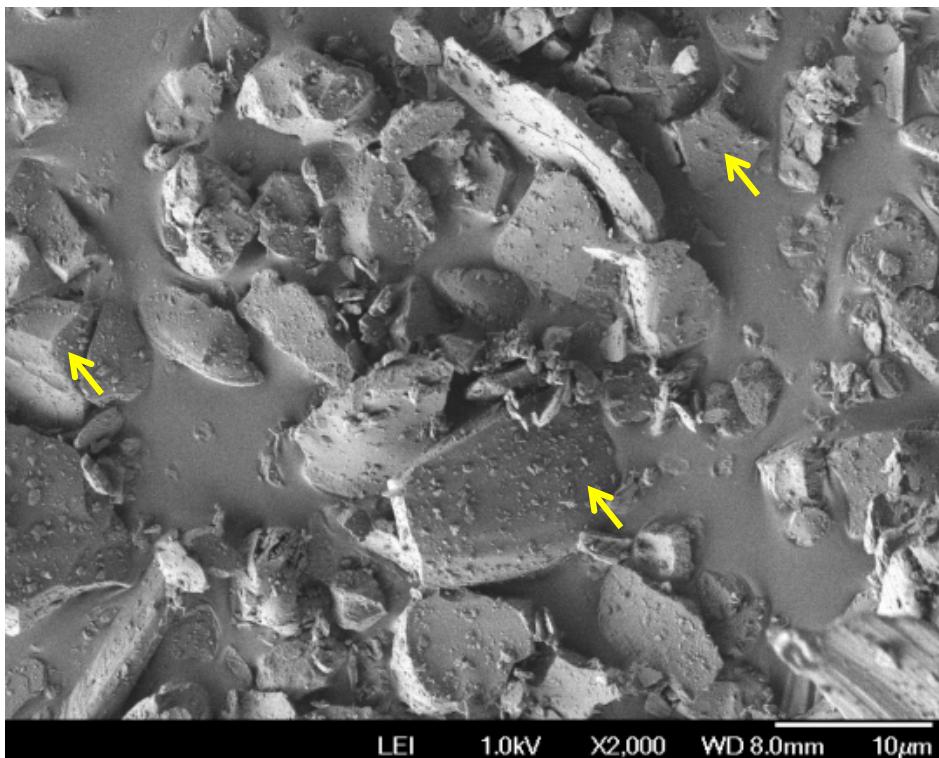
A partir da figura 30, observam-se as micropartículas de TiB_2 . Essas possuem morfologia facetada oriunda da moagem criogênica, a qual favorece rupturas pelos planos de clivagem. No caso da estrutura hexagonal, esse plano é o basal, representado por (1000), em termos dos índices de Miller. (MUNRO, 2000)

Figura 29 - Micrografia do flake de ferrita, via elétron secundário. Setas amarelas indicam a formação de “casca de cebola” e ripples.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 30 - Distribuição de partículas de TiB_2 , indicadas pelas setas amarelas.



Fonte: a autora, 2023.

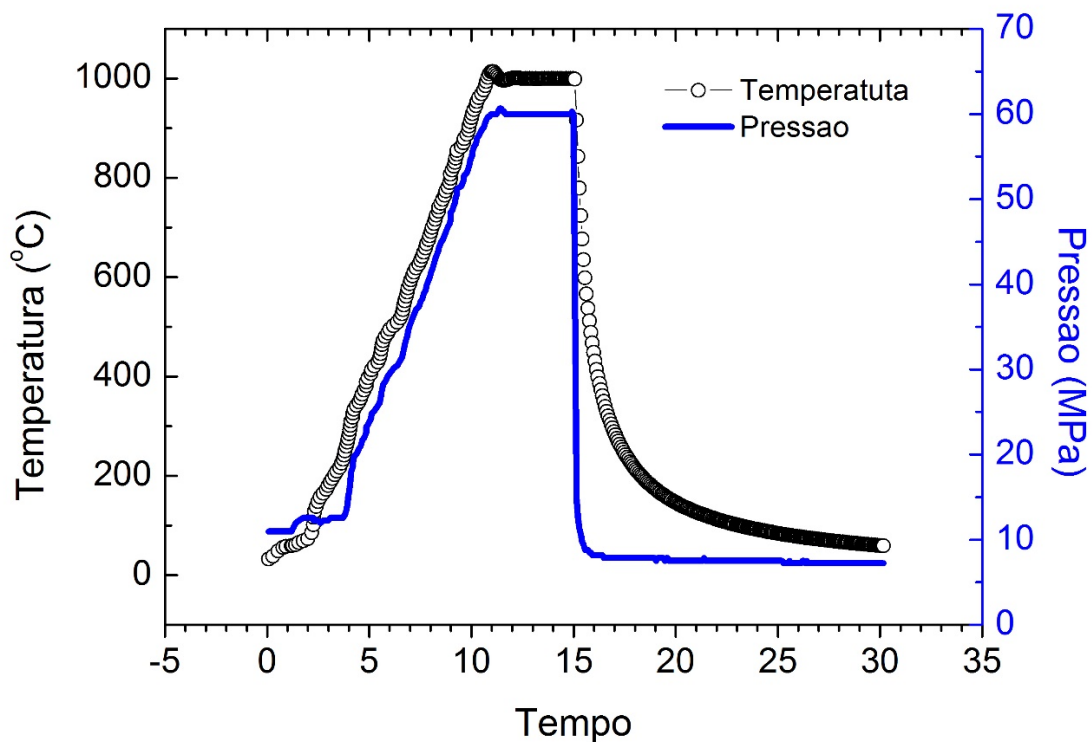
5.2 ANÁLISE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

O equipamento de SPS utilizado possui alguns instrumentos de medição, os quais permitem avaliar o processo de sinterização empregado, dentre eles: termopar, sensor de deslocamento do punção, amperímetros e célula de carga.

Neste trabalho, avaliaram-se os parâmetros temperatura, pressão e deslocamento do punção durante todo o período de sinterização. Para efeito elucidativo, as figuras 31 e 32 indicam o comportamento dos parâmetros durante a sinterização. Neste caso, percebe-se que houve uma perfeita coerência entre os parâmetros configurados na máquina e os mensurados no processo de sinterização, indicados a seguir:

- Pressão de 60 MPa;
- Taxa de aquecimento de 100 °C/min;
- Temperatura de patamar de 1000 °C;
- Tempo de patamar de 5 minutos.

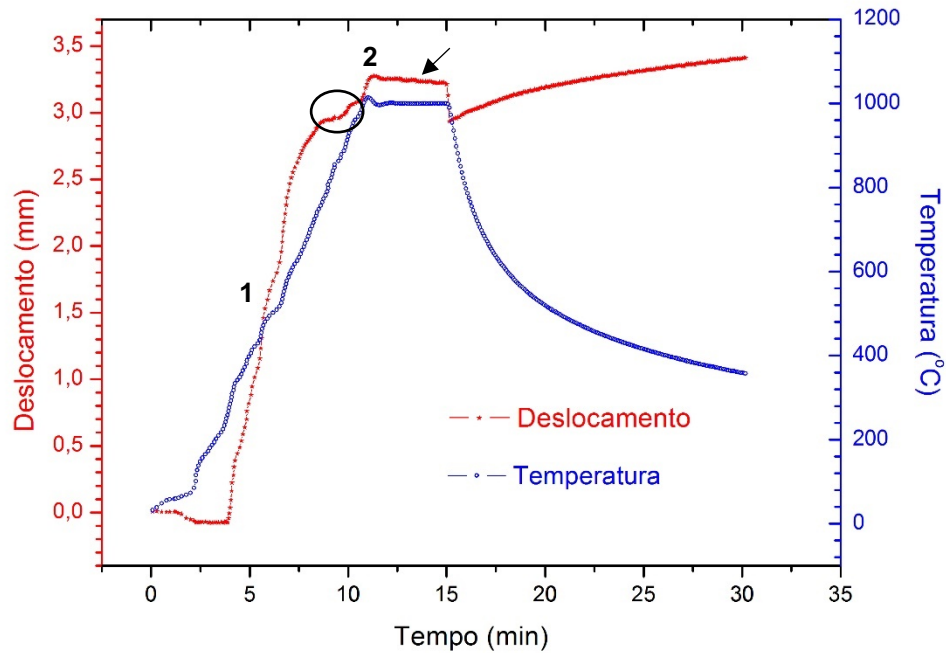
Figura 31 - Variação de pressão e temperatura durante a sinterização SPS.



Fonte: a autora, 2023.

A figura 32 mostra a variação do deslocamento e temperatura em função do tempo. Por meio dessa variável é possível identificar períodos de contração ou expansão da amostra, e conseqüentemente, correlacionar com fenômenos do processo.

Figura 32 – Variação de deslocamento do punção e temperatura durante a sinterização.



Fonte: a autora, 2023.

Vale destacar que, em termos de referencial, deslocamentos positivos do punção indicam contração da amostra, já os negativos, expansão. O primeiro grande deslocamento, indicado pelo número 1, está associado ao deslocamento mecânico dos pós, devido à pressão aplicada até o valor de 60 MPa, a qual acarreta o primeiro rearranjo das partículas, intensificando a compactação. (GERMAN, 1996)

Em seqüência, observa-se que a amostra sofreu algumas oscilações de expansão e compressão na faixa de 781 a 863 ° C (circunferência preta), possivelmente indicando a transformação de fase da ferrita em austenita.

O número 2 mostra um pico com seguida contração do material, o que caracteriza a formação e crescimento de pescoço entre as partículas, isto é, o estágio de densificação, podendo inclusive haver formação de fase líquida em níveis locais. (CARNEIRO, 2014)

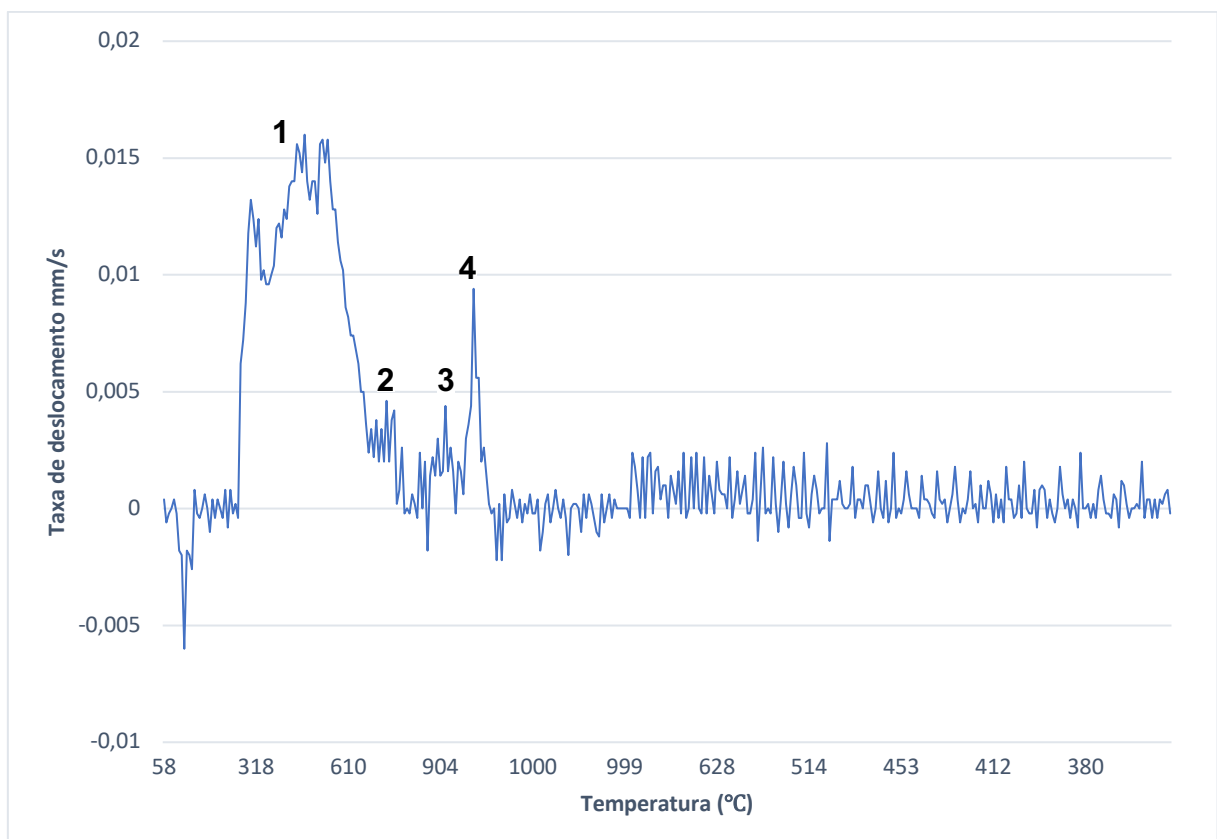
Observa-se que, após o pico 2, o material continua em expansão até o fim do patamar, indicado pela seta vermelha. Essa expansão durante o patamar é importante, pois Kang (2005) cita que essa está associada a mecanismos correlacionados à fase líquida e/ou ao estado sólido:

- Na condição líquida, uma fração líquida se dissolve no sólido, ocasionando a expansão.
- Na condição sólida, a expansão é provocada pela difusão de aditivos na matriz, acarretando formação de poros, ou ainda, devido à formação de novas fases.

Durante a expansão, a amostra apresentou deslocamento de 60 micrometros, o que corresponde a uma variação de 1,5% em relação ao volume final da peça, desconsiderando os efeitos de dilatação térmica. E ao fim do ciclo, a contração da amostra é devida ao resfriamento e ao alívio hidráulico do punção da máquina.

Comparativamente à figura 18, a figura 33 mostra a taxa de deslocamento em função da temperatura.

Figura 33 – Taxa de deslocamento durante a sinterização SPS em função da temperatura.



Fonte: a autora, 2023.

Segundo Diouf e Molinari (2012), o pico 1 está relacionado à compactação inicial, e o aumento de intensidade e alargamento se dá devido à presença de partículas grandes de pó, como no caso do pó de aço observado por microscopia. Já o segundo pico, conforme citado acima, ocorre na faixa de 781 a 863 ° C, possivelmente provocado pela transformação da ferrita em austenita. O pico 3 aparece por conta da deformação devido à pressão localizada e tamanhos maiores de partículas, e o pico 4 devido à deformação do volume. Portanto, observa-se que o material estudado passou por todos os estágios de sinterização, conforme previsto pela literatura, indicando uma alta densificação final, como será apresentado nos próximos tópicos.

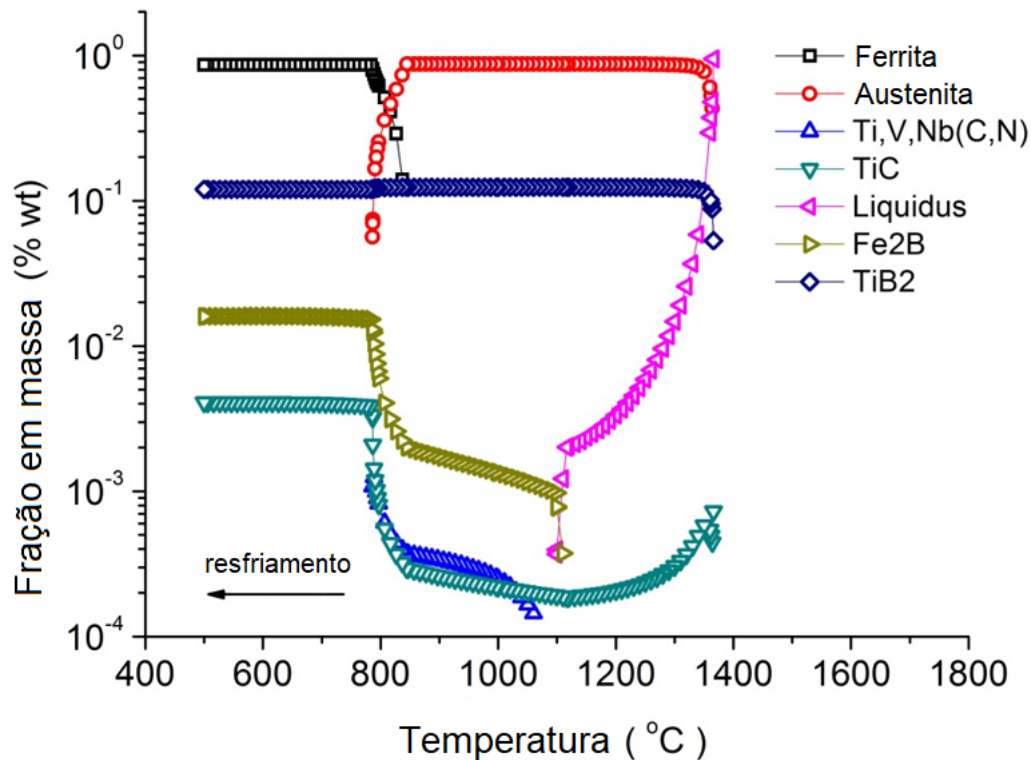
5.2.1 Simulação Termodinâmica no equilíbrio

Uma simulação termodinâmica no equilíbrio foi realizada, utilizando o software ThermoCalc™ 2018b - *Database TCFE9*, com o intuito de se obter indicativos que pudessem ser correlacionados aos fenômenos do processo de sinterização por SPS. A composição química utilizada considerou a porcentagem elementar em peso da mistura de 88% de aço microligado e 12% de TiB₂. A análise foi feita de 1600 °C até 500 °C, pois abaixo dessa temperatura os resultados não são confiáveis, devido a limitações do software. (COSTA E SILVA, 2017)

A figura 34 mostra a simulação da fração molar das fases. Inicialmente, observa-se a faixa de transformação da ferrita em austenita de 783 a 844 °C. Esses valores estão próximos aos constatados no processo de sinterização, pelo sensor de deslocamento dos punções, de 781 a 864 °C, conforme apresentado no tópico anterior. Nota-se também, a presença de duas novas fases, Fe₂B e TiC, além das fases pré-existent na mistura antes da sinterização: ferrita, TiB₂ e Ti,V,Nb(C,N).

Como será mostrado nos próximos tópicos, ressalta-se aqui que, as medidas de DRX e EBSD confirmaram a presença de TiC e Fe₂B na microestrutura das amostras sinterizadas. Isto indica que, a formação dessas fases pode ter contribuído com a expansão observada até o fim do patamar da sinterização, como discutido no tópico anterior. Mas não se descarta a possibilidade de formação de fase líquida no processo.

Figura 34 – Simulação de fração molar das fases de 500 a 1600 °C.



Fonte: a autora, 2023.

A formação das fases TiC e Fe₂B foi observada pelos autores Antoni-zdziobek et al. (2016) e Baron, Springer e Raabe (2016) para ligas formadas a partir de Ferro, Titânio e Boro puros, e Ferro-ligas de Ti e B, em que houve fusão completa. Em contrapartida, na sinterização por SPS, como citado no tópico anterior, embora não haja fusão completa, a formação de pescoço entre as partículas, durante compactação, é uma etapa que envolve mecanismos de difusão, eletromigração, além de possibilidade de formação de fase líquida em níveis locais, podendo favorecer a formação de novas fases. (KANG, 2005)

Durante muito tempo, a origem da formação do Fe₂B foi questionada pela comunidade científica, e ainda continua sendo motivo de estudos, devido ao crescente foco no desenvolvimento de compósitos Fe-TiB₂. (ANTONI-ZDZIOBEK et al., 2016)

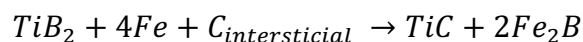
Baron, Springer e Raabe (2016) estudaram a formação do boreto de ferro e observaram que esse é produto da reação eutética ternária (Líquido → γ Fe + Fe₂B + TiB₂), considerando solubilização parcial de titânio. Antoni-Zdziobek et al. (2016) observaram que, a formação do Fe₂B é consequência da reação de TiB₂ com

C ou B₄C, cujo produto é o TiC. Ao se formar o carboneto de titânio, um excesso de boro é gerado, de modo a favorecer a formação de boreto de ferro.

Segundo Springer (2015), quando a composição química da liga utilizada possui 17% a mais de titânio, em relação à estequiometria do TiB₂ desejado, a formação de Fe₂B é suprimida. Tal fato sustenta a teoria, que o boreto de ferro é formado em função do excesso de Boro, provocado pela solubilização do Ti ou pela sua reação com carbono.

As figuras 35(a) e 35(b) mostram como as fases TiC e Fe₂B se formariam no equilíbrio. A simulação indica que o TiC se forma primeiro que o Fe₂B, e ambos possuem formação massiva compreendida na faixa de 844 a 783 °C, apontando baixa solubilidade na ferrita. A simulação reforça a hipótese que a origem do boreto de ferro é consequência da formação do carboneto de titânio. A princípio, como a formação de B₄C não foi observada, o carbono, o qual dá origem ao TiC, advém da matriz.

A figura 36 mostra a simulação da fração molar do TiB₂ em função da temperatura. Constata-se uma diminuição da fração compreendida na faixa de 844 a 783 °C, na mesma faixa de ocorrência de formação massiva de TiC e Fe₂B. Isso pode indicar que, essas fases são formadas a partir das partículas de diboreto de titânio em reação com carbono intersticial na matriz. Desta forma, propõe-se a seguinte reação global:



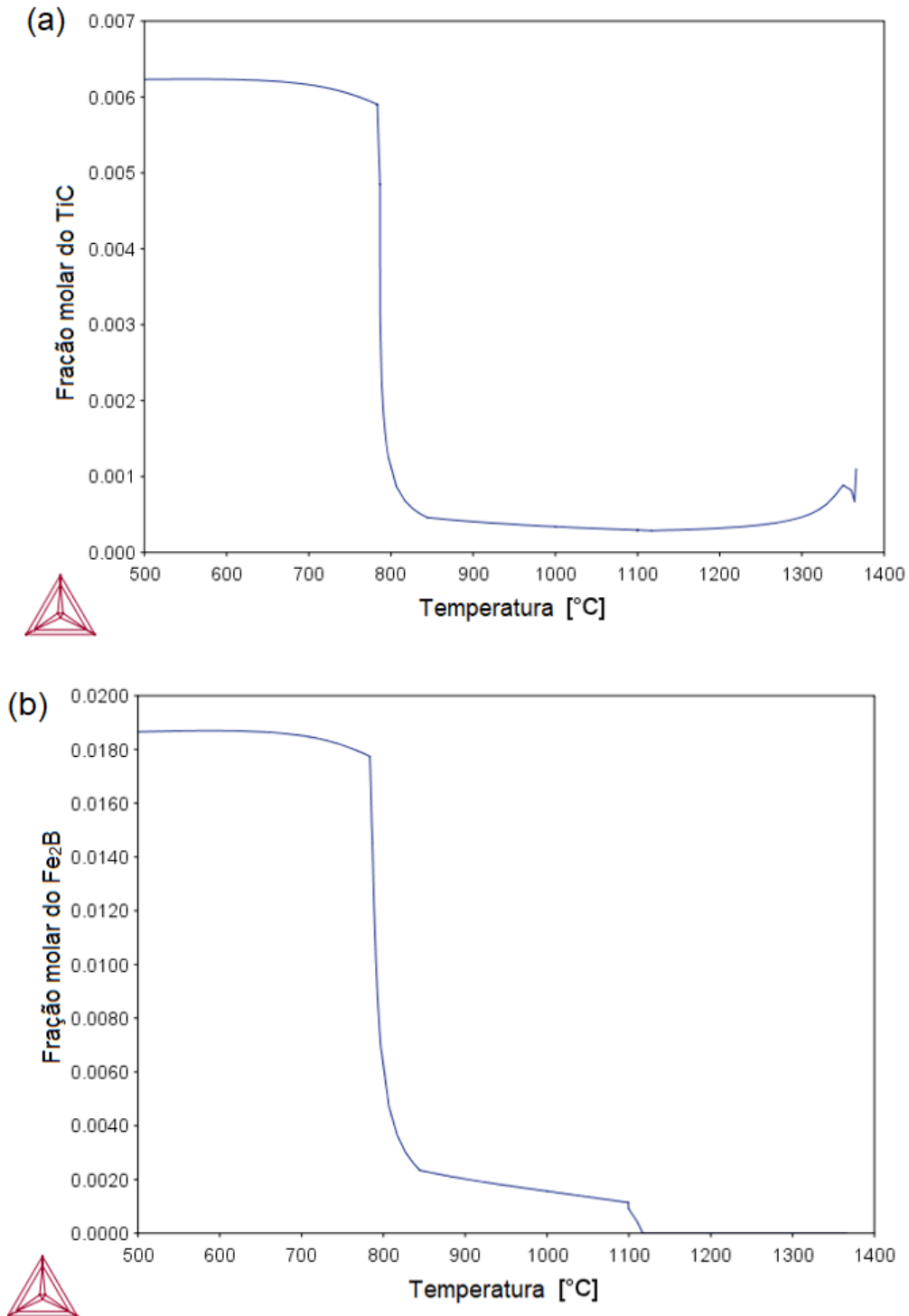
Para cada mol de TiC formado, formam-se aproximadamente 2 mols de Fe₂B, o que justifica uma diferença entre as respectivas frações molares. Ressalta-se que, a estequiometria do TiC não é estável, podendo existir algum nível de gradiente de composição química nos respectivos grãos formados. (BAKER, 2016)

A simulação termodinâmica mostrou a influência dos elementos presentes no aço-matriz, na formação dos TiC e Fe₂B. Verificou-se que, o carbono é principal elemento a influenciar a formação dessas fases. À vista disso, supõem-se alternativas, além do uso de 17% a mais de Ti, em relação ao TiB₂, com o intuito de suprimir a nucleação de TiC e Fe₂B, as quais seguem:

- Utilizar uma matriz que contenha carbono, porém estabilizado com algum elemento de maior afinidade que o Ti, na temperatura de formação das fases.

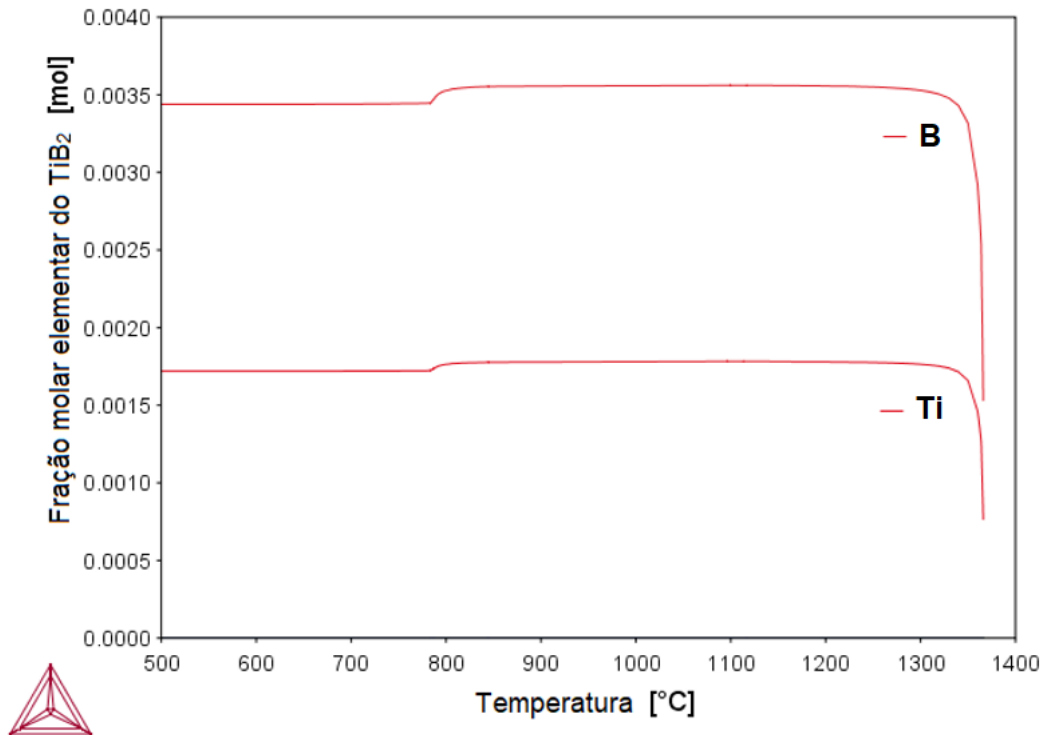
- Elevar a taxa de resfriamento, a fim de inibir mecanismos de difusão para nucleação das fases em questão.

Figura 35 – Simulação de formação das fases (a) TiC e (b) Fe₂B, considerando a liga estudada.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 36 – Simulação da fração molar elemental de TiB₂, considerando a liga estudada.



Fonte: a autora, 2023.

5.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

5.3.1 Análise de densidade

A densidade teórica da liga formada foi calculada, aplicando-se média ponderada, a partir dos valores de densidade obtidos por refinamento de Rietveld para aço microligado (7,85 g/cm³) e para TiB₂ (4,49 g/cm³), por meio do qual obteve-se o valor de $\rho_{teórica} = 7,43(5)$ g/cm³, uma redução de aproximadamente 5% em relação ao aço. A densidade experimental das amostras foi calculada pelo princípio de Arquimedes e da água foi calculada a partir da equação 17:

$$\rho_{água} = 1,0017 - 0,0002135T$$

Em que T é a temperatura ambiente dada em Celsius. A partir desses dados, calculou-se a densidade experimental das amostras, pela equação 18:

$$\rho_{experimental} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{água}$$

Em que m_1 é a massa seca e m_2 é a massa saturada. A tabela 3 mostra os resultados encontrados para uma dada amostra. (CARNEIRO, 2014)

Tabela 3 – Valores obtidos de densidade experimental e relativa.

Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
7,44(3)	100,1(2)

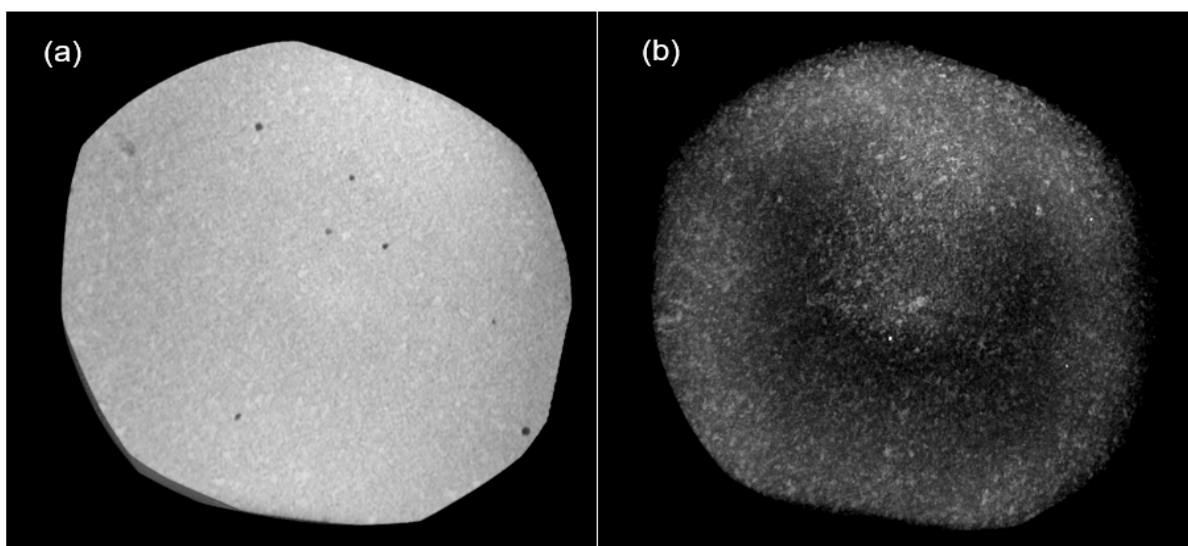
Fonte: a autora, 2023.

O valor de densidade relativa, maior que 100%, é explicado pelo grau de incerteza das densidades. A densidade experimental encontrada mostra que o material apresentou um valor próximo ao teórico. Embora seja um método simples, tem-se um indicativo da qualidade da densificação.

5.3.2 Microtomografia

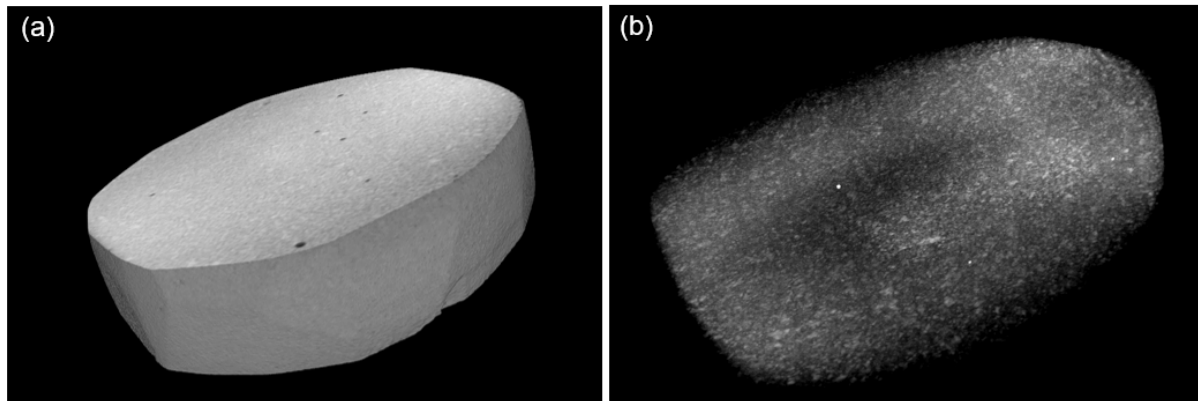
A microtomografia computadorizada por raios X (μ CT) foi realizada com o intuito de analisar a distribuição 3D das partículas e defeitos na amostra. As figuras 37 e 38 comparam a geometria de uma das amostras com a distribuição interna das partículas, indicando que pode ter ocorrido uma não uniformidade na distribuição da cerâmica (pontos mais claros) no volume da amostra, ou pode indicar também uma limitação da energia utilizada em função da espessura da amostra, na medida de μ CT.

Figura 37 – Microtomografia: (a) Vista superior da amostra; (b) distribuição das partículas no interior da amostra.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 38 – Microtomografia da amostra: (a) vista lateral; (b) distribuição das partículas (pontos claros) na amostra.



Fonte: a autora, 2023.

As tabelas de 4 a 6 resumem os resultados, obtidos de forma quantitativa, relacionados ao volume dos poros presentes na amostra analisada.

Tabela 4 – Avaliação do volume sólido.

Volume total (mm³)	Volume sólido (mm³)	Vol_{sólido}/Vol_{total} (%)
166,445	166,38	99,96

Fonte: a autora, 2023.

Tabela 5 – Avaliação volumétrica dos vazios.

Volume total (mm³)	Volume do vazio (mm³)	Vol_{vazios}/Vol_{total} (%)
166,445	0,066	0,039

Fonte: a autora, 2023.

Tabela 6 – Avaliação dos poros associados aos vazios.

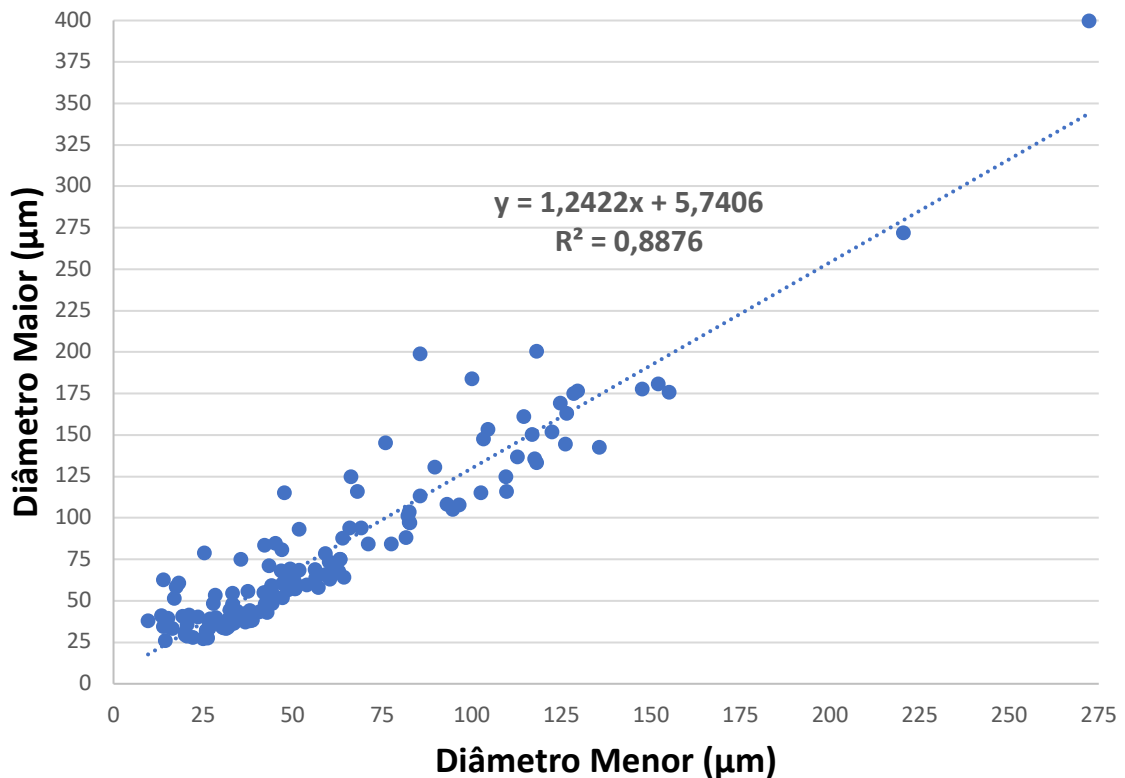
Número de poros fechados	183
Volume de poros fechados (mm³)	0,061
Porosidade fechada (%)	0,037
Volume de poros abertos (mm³)	0,004
Porosidade aberta (%)	0,003

Fonte: a autora, 2023.

Verifica-se que, ocorreu uma boa densificação da amostra (99,96%), considerando uma resolução de 3 μm . Dessa forma, os parâmetros de sinterização aplicados foram adequados, confirmado pelos valores quantificados nas medidas de microtomografia.

O gráfico indicado na Figura 39 revela que, a sinterização por SPS promoveu uma pequena assimetria (redução da esfericidade) dos vazios, uma vez que não apresenta uma correlação angular de 45% entre os diâmetros do eixo maior e do eixo menor do elipsoide associado às porosidades. Sugere-se que, essa assimetria seja causada pela tensão aplicada durante o patamar de sinterização, juntamente com o complexo efeito eletro-termo-mecânico típico do processo SPS.

Figura 39 – Relação entre os diâmetros maior e menor associados à geometria dos poros.



Fonte: a autora, 2023.

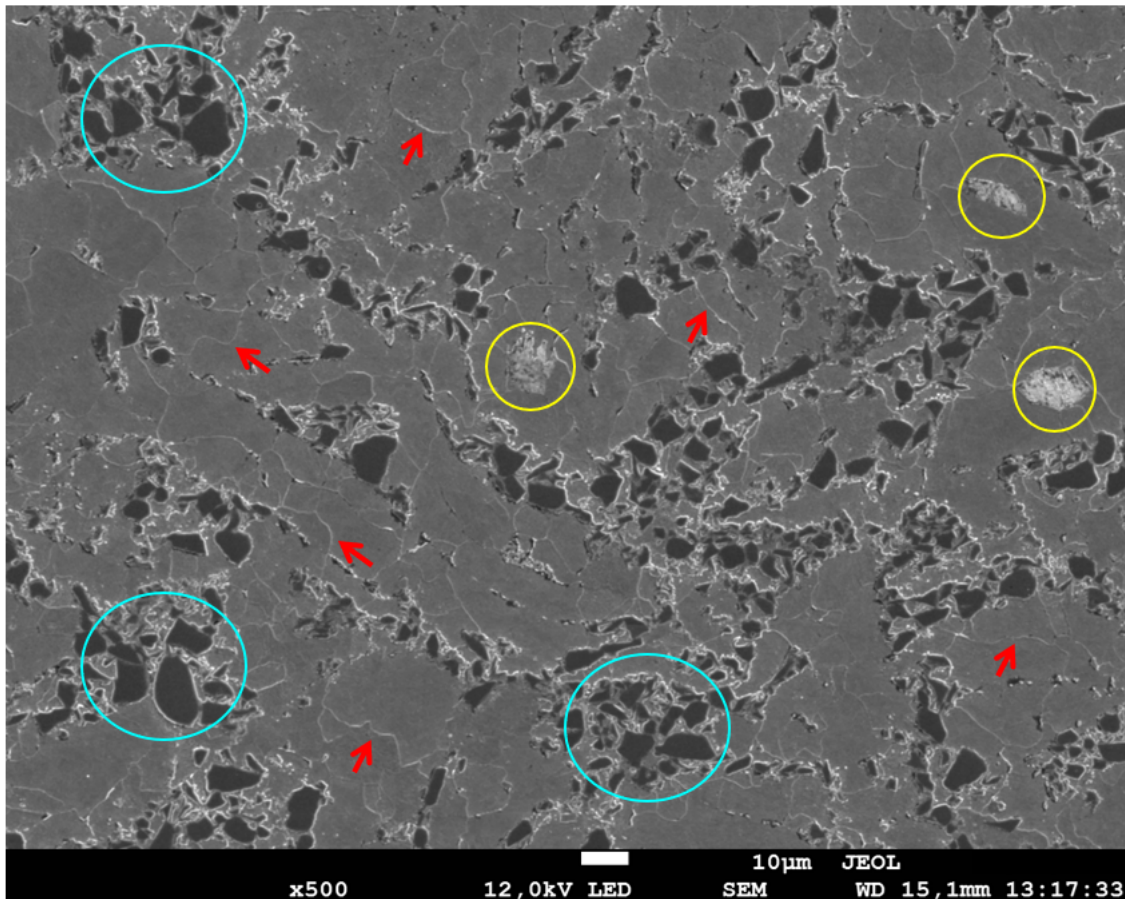
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

A figura 40 apresenta a microestrutura do compósito Fe-TiB₂. É possível observar as partículas de TiB₂ (circunferência azul), contornos de ferrita (seta vermelha) e regiões de microconstituintes (circunferência amarela), que neste caso é perlita esboroadada. Esse microconstituente é comum em aços microligados, obtidos via laminação controlada. (MISRA; JANSTO, 2016)

Para avaliar se houve ocorrências de partículas nanométricas, fez-se uma análise em magnificações mais altas, conforme apresentado na figura 41. Fez-se uma análise de

EDS, do tipo mapa, com intuito de revelar a composição elementar da partícula de TiB_2 , figura 42. Ressalta-se a limitação dos detectores de EDS na identificação de elementos leves como o boro, apresentando apenas um indicativo.

Figura 40 – Micrografia eletrônica da amostra. Setas vermelhas indicam contorno de grão da ferrita; círculos azuis indicam partículas de diboreto de ferro; círculos amarelos indicam a perlita esboroadada. Ataque Nital 2%.

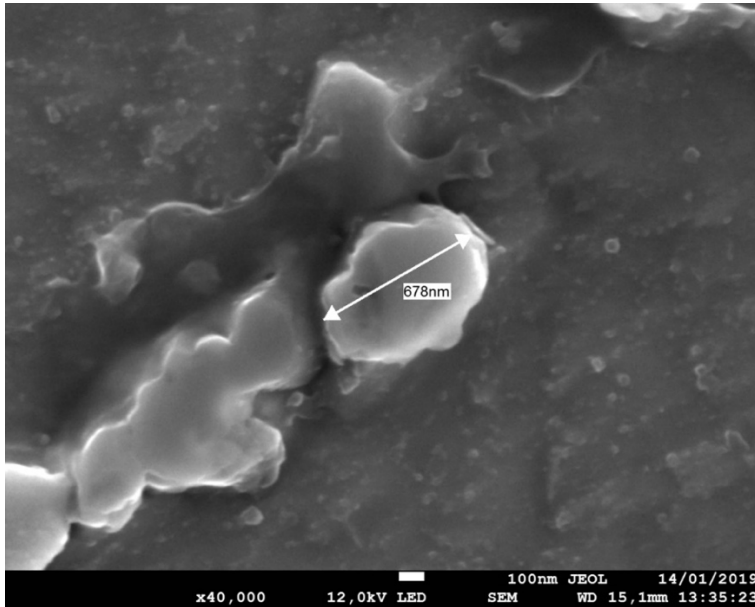


Fonte: a autora, 2023.

Na figura 43, foram identificadas possíveis novas fases (seta amarela), evidenciadas pela morfologia e diferença de contraste em relação ao TiB_2 e à matriz de aço. Os contornos arredondados indicam a formação de fase líquida durante sinterização, o que reforça os mecanismos de sinterização desse material. Pode concluir-se que a expansão observada na figura 32 está associada tanto à formação de novas fases (Fe_2B e TiC), como também à formação de fase líquida. Nota-se também a presença de micro e nanoporos (seta vermelha), gerados durante a sinterização, os quais podem ser visíveis mais nitidamente na figura 44. Isso mostra que, a amostra possui um nível de porosidade baixo, conforme indicado pelas análises de microtomografia.

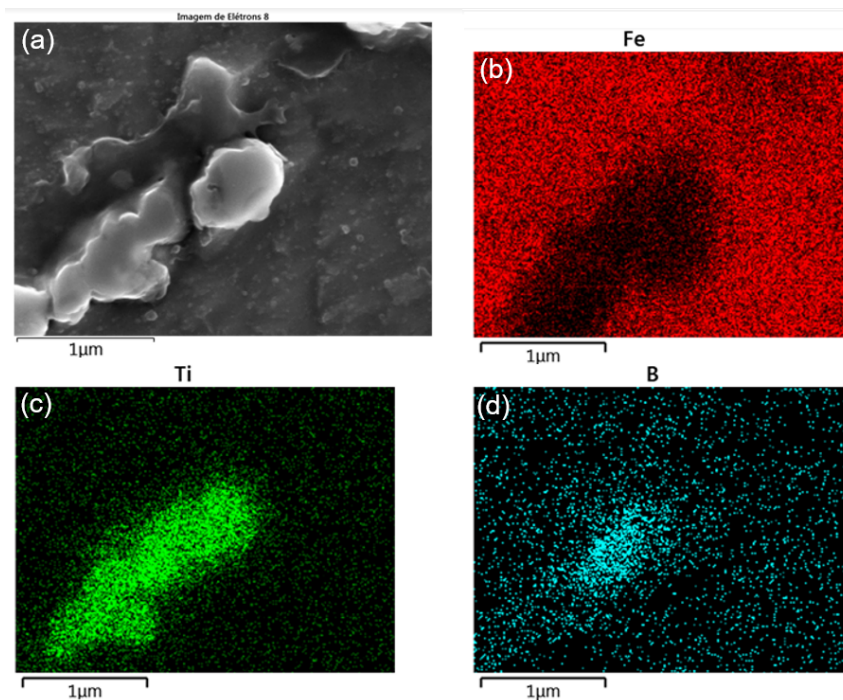
A fim de se obter um indicativo das novas fases, fez-se um mapa elemental por EDS, apresentado na figura 45. A circunferência branca mostra possíveis regiões de TiC, as vermelhas de Fe₂B, além da presença de TiB₂ indicada pelas amarelas.

Figura 41 – Micrografia eletrônica de uma nanopartícula de TiB₂.



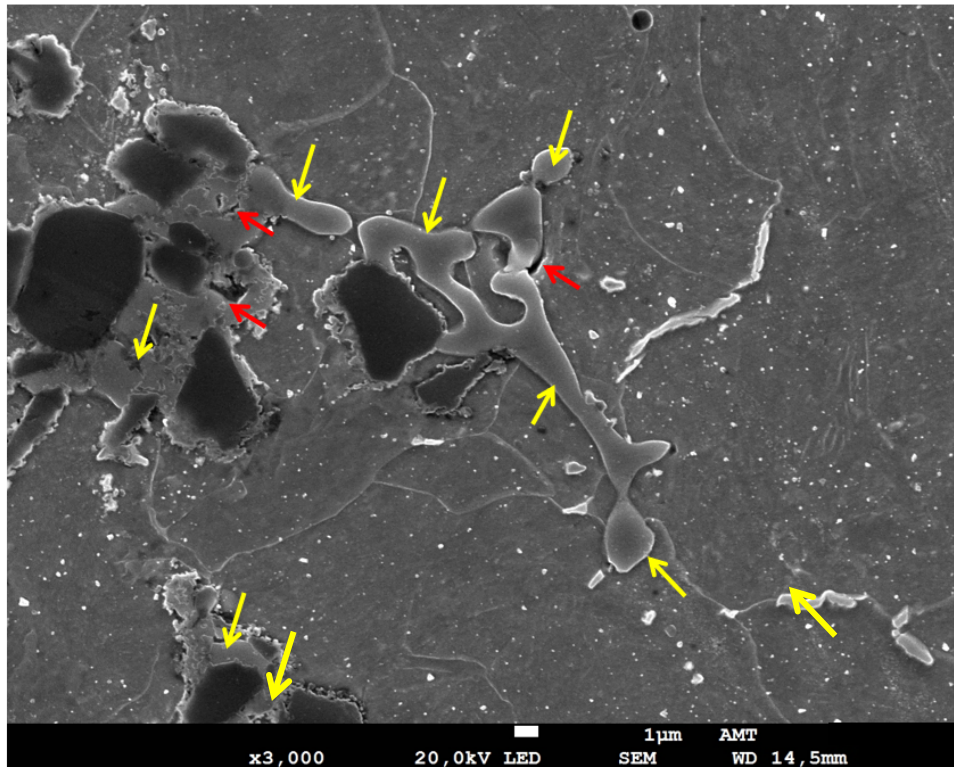
Fonte: a autora, 2023.

Figura 42 – Análise EDS em mapa da nanopartícula de TiB₂: (a) área de análise; (b) distribuição do Ferro; (c) distribuição do Titânio; (d) distribuição do Boro.



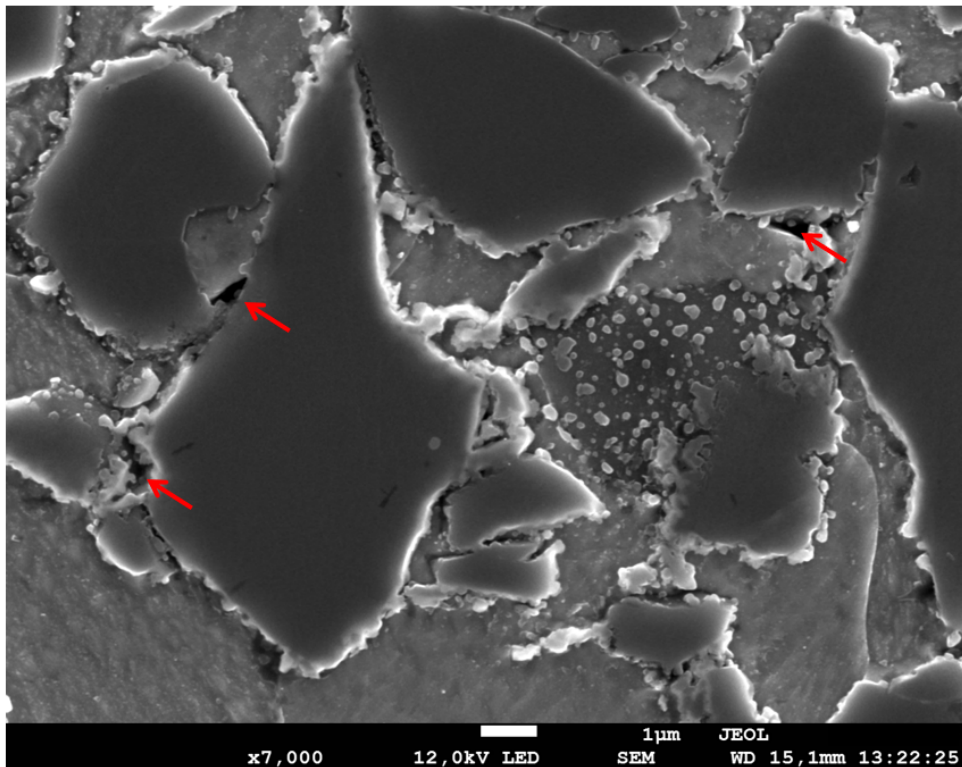
Fonte: a autora, 2023.

Figura 43 – Micrografia eletrônica da amostra indicando formação de novas fases. Setas amarelas indicam regiões de formação de fase líquida; setas vermelhas indicam poros.



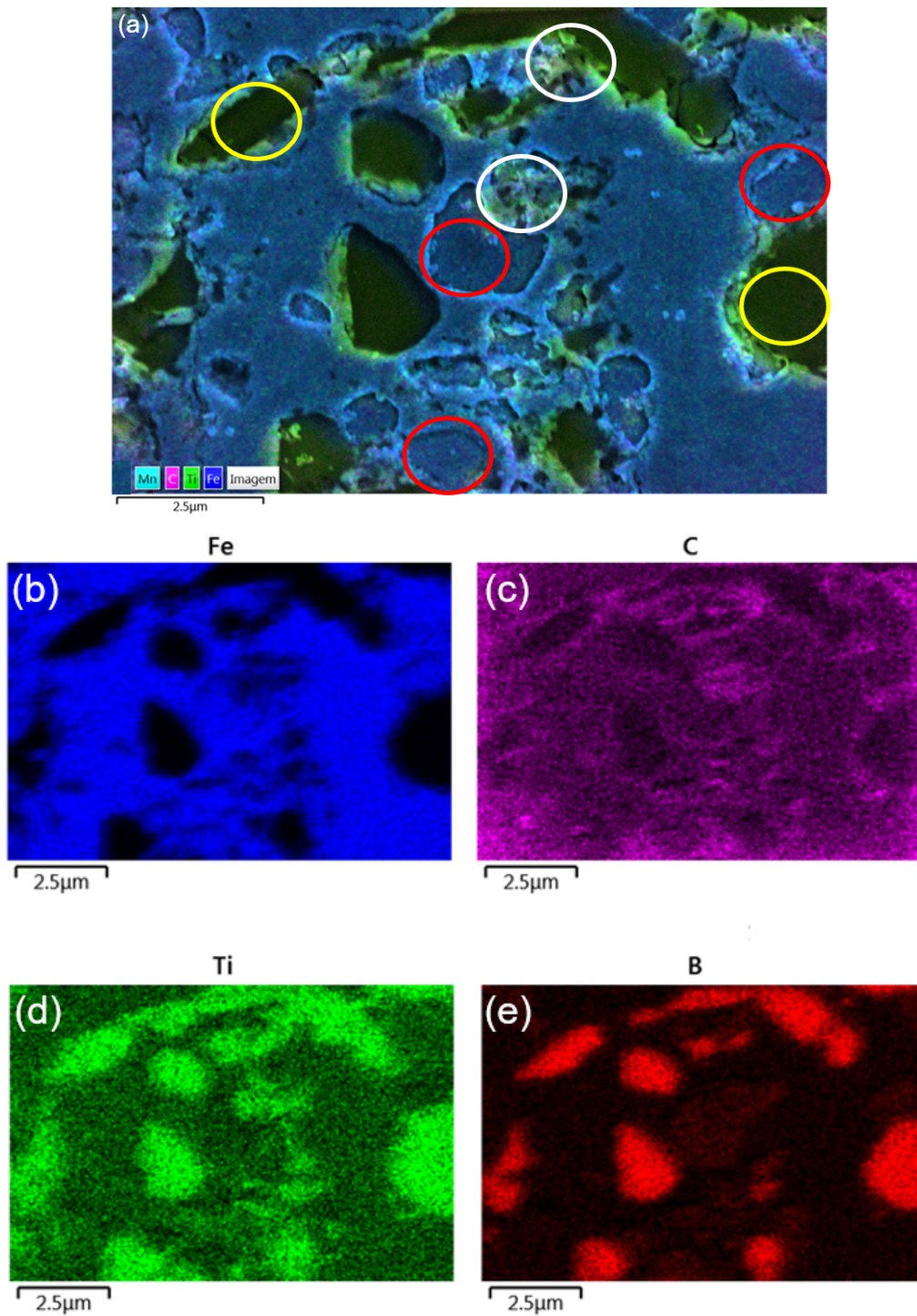
Fonte: a autora, 2023.

Figura 44 – Micrografia eletrônica das interfaces indicando a presença de nanoporos.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 45 – Análise de EDS em Mapa indicando a formação de novas fases: (a) área de análise; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do carbono; (d) distribuição do titânio; (e) distribuição do boro.

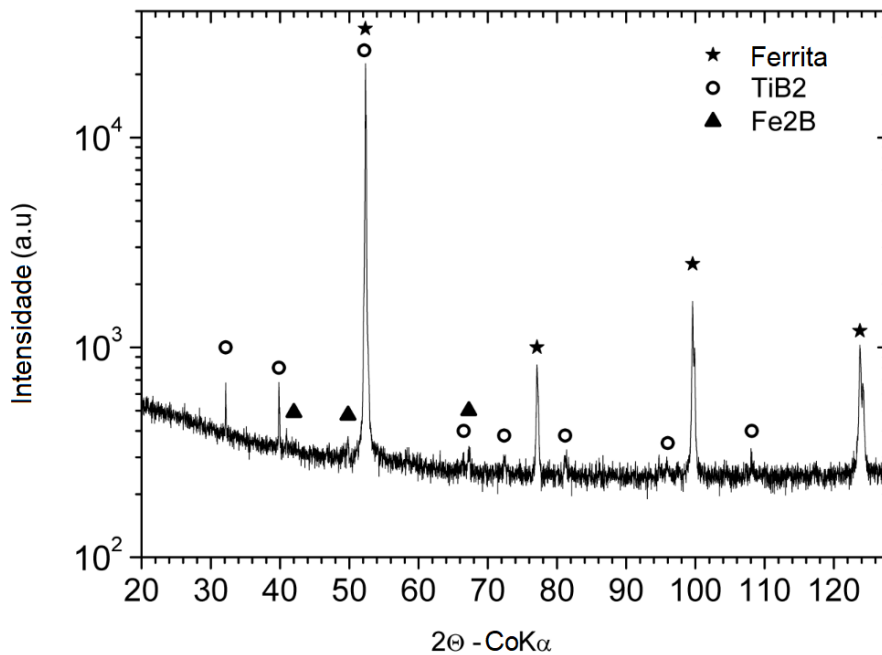


Fonte: a autora, 2023.

5.3.4 Difração de raios X

O difratograma da amostra é apresentado na figura 46. Por meio da ferramenta de identificação de fases do software *HighScore - PANalytical*, foram indexados picos de ferrita, TiB_2 e Fe_2B .

Figura 46 – Difratograma da amostra sinterizada, indicando a presença das fase ferrita, TiB_2 e Fe_2B .



Fonte: a autora, 2023.

Desta forma, comprova-se efetivamente a presença de Fe_2B , conforme indicado na simulação termodinâmica. O TiC não foi detectado possivelmente por estar em baixa concentração na amostra, menor que o nível de ruído do difratograma, cujo valor é aproximadamente 2%. Porém, esta fase foi encontrada por meio das análises de EBSD. A tabela 7 mostra informações cristalográficas das fases presentes na amostra.

Tabela 7 – Informações cristalográficas das fases encontradas na liga estudada.

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Tipo da estrutura	Ficha – ICSD
Ferrita	Cúbico	Im-3m	CCC	631729
TiB_2	Hexagonal	P6/mmm	AlB_2	615599
Fe_2B	Tetragonal	I4/mcm	Al_2Cu	613876
TiC	Cúbico	Fm-3m	NaCl	1546

Fonte: Adaptado Ficha ICSD.

5.3.4.1 Refinamento de Rietveld

Para quantificar as fases presentes foi utilizada a técnica de Refinamento de Rietveld, via HighScore Plus, utilizando a função Pseudo-Voigt. Inicialmente, fez-se o refinamento do Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) – Padrão do *National Institute of Standards and Technology - NIST*, a fim de encontrar os valores mínimos de (U, V, W), considerando o conjunto ótica divergente de feixe incidente/difratado utilizado nas medidas das amostras. O resultado da quantificação é expresso na tabela 8.

Os resultados de quantificação comprovam que, o pó utilizado foi bem homogeneizado, pois a quantidade de TiB_2 está muito próxima da especificação para a obtenção do pó, de 12% de TiB_2 .

A tabela 9 mostra os dados de confiabilidade estatística do refinamento de Rietveld indicando que o refinamento apresenta boa confiabilidade estatística ante aos parâmetros de qualidade.

Tabela 8 – Fração das fases obtidas por Refinamento de Rietveld.

Fase	(%) em Volume	(%) Massa	Incerteza (%)
Ferrita	75,9	83,3	± 0,5
TiB_2	19,9	12,4	± 0,5
Fe_2B	4,2	4,3	± 0,5

Fonte: a autora, 2023.

Tabela 9 – Dados de confiabilidade estatística do refinamento realizado.

Variável	Ferrita	TiB_2	Fe_2B	Referência
R_{exp}		2.48		< 5
R_{wp}		4.45		< 10
GOF		1.79		1<GOF<4
Shape	0.59	0.54	0.60	0 a 1
U	2.13×10^{-3}	1.44×10^{-3}	3.04×10^{-2}	4.94×10^{-4} **
V	1.86×10^{-2}	1.57×10^{-2}	3.51×10^{-2}	5.07×10^{-3} **
W	1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3} **

Fonte: a autora, 2023. ** Obtidos a partir do padrão de difração de LaB_6 – NIST.

5.3.4.2 Tensão Residual

Foi realizada análise de tensão residual no material sinterizado, por difração de raios X, utilizando a método do $\text{sen}^2 \Psi$. Este método é estruturado na combinação da lei de Bragg com a teoria da elasticidade, e fundamentado na medida de deformação em relação ao ângulo difratado, sendo esse caracterizado pela posição angular da linha de difração.

O método consiste em obter o espaço interplanar do conjunto de planos $(h k l)$ definido para a medida, em pelo menos quatro posições de Ψ da amostra em relação ao feixe incidente, de forma que, para cada orientação Ψ , os planos cristalográficos definidos estejam em posição de difração. (TURIBUS, 2014)

A partir da equação de deformação $\varepsilon_{\phi\Psi}$, é possível construir um gráfico ε versus $\text{sen}^2 \Psi$, por meio do qual se obtém uma reta, cujo coeficiente angular m permite o cálculo da tensão residual:

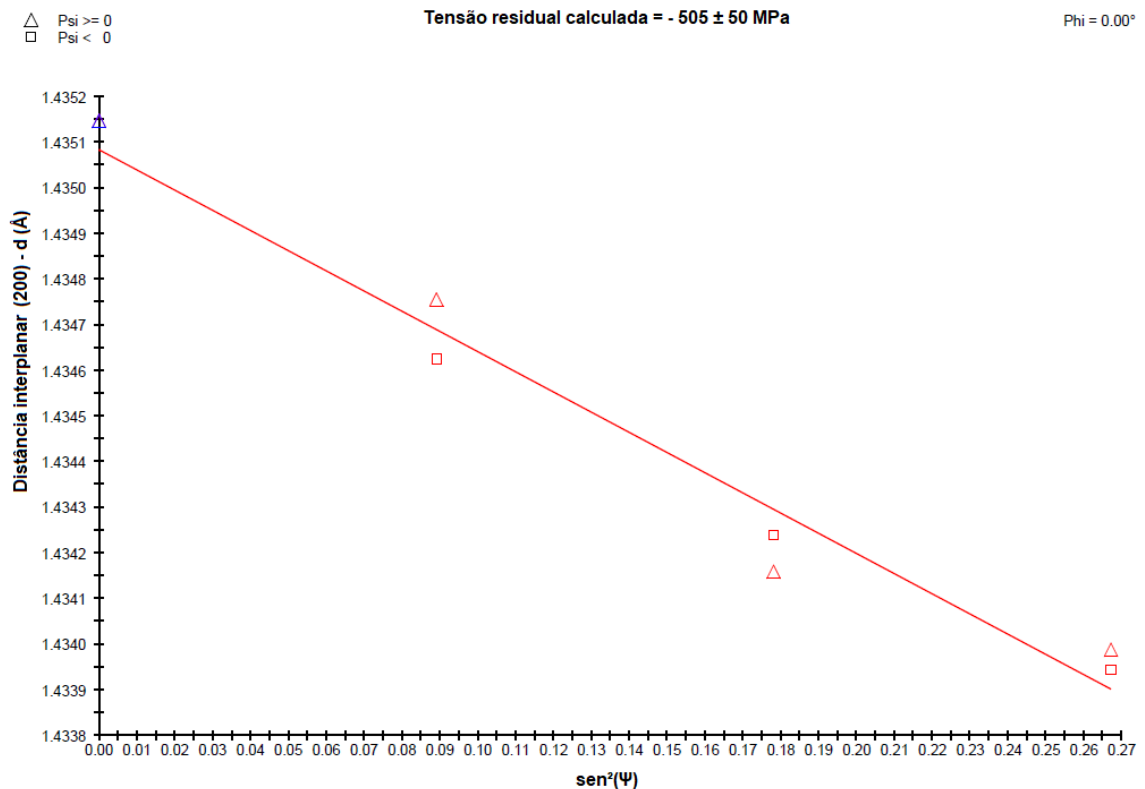
$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \frac{d - d_0}{d_0} = \left(\frac{1 + \nu}{E} \right) \sigma_{\phi} \text{sen}^2 \Psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = m \text{sen}^2 \Psi - b \quad (19)$$

Em que ϕ é o ângulo azimutal, Ψ é o ângulo polar (ângulo de tombamento da amostra), $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ são tensões principais, σ_{ϕ} é a tensão residual superficial, E é o módulo de Young, ν é o coeficiente de Poisson, d é distância interplanar do material deformado, e d_0 corresponde à distância interplanar sem deformações e b coeficiente linear. (GUIMARÃES, 1990)

A figura 47 mostra os valores de d para cada valor de $\text{sen}^2 \Psi$, obtidos por meio do programa X'Pert da PANalytical. A partir da análise desses dados, calculou-se a tensão residual no material, do tipo compressiva, da ordem de 505 ± 50 MPa. Isso indica que a ferrita sofreu algum nível de deformação durante a sinterização.

Conforme visto na sessão 3.2.3, na SPS o material é submetido a ação de campos multifísicos, elétrico, térmico e mecânico que podem induzir tensões no material, além da tensão que pode ser induzida pela diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre a ferrita e o TiB_2 , o qual será discutido com mais detalhes no próximo tópico.

Figura 47 - Gráfico de distância interplanar versus $\text{sen}^2 \Psi$, para valores de Ψ positivos e negativos



Fonte: a autora, 2023.

5.3.5 Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD

As análises de EBSD foram feitas em diferentes regiões da amostra, variando passo e magnificação. A tabela 10 mostra os parâmetros utilizados em cada medida.

Tabela 10 – Descrição das análises de EBSD para cada região.

Análise	Região	Passo (nm)	Magnificação (x)
1	Transversal	800	200
2	Superfície	300	1000
3	Superfície	50	2000

Fonte: a autora, 2023.

Cada análise teve uma finalidade diferente, como demonstrado a seguir:

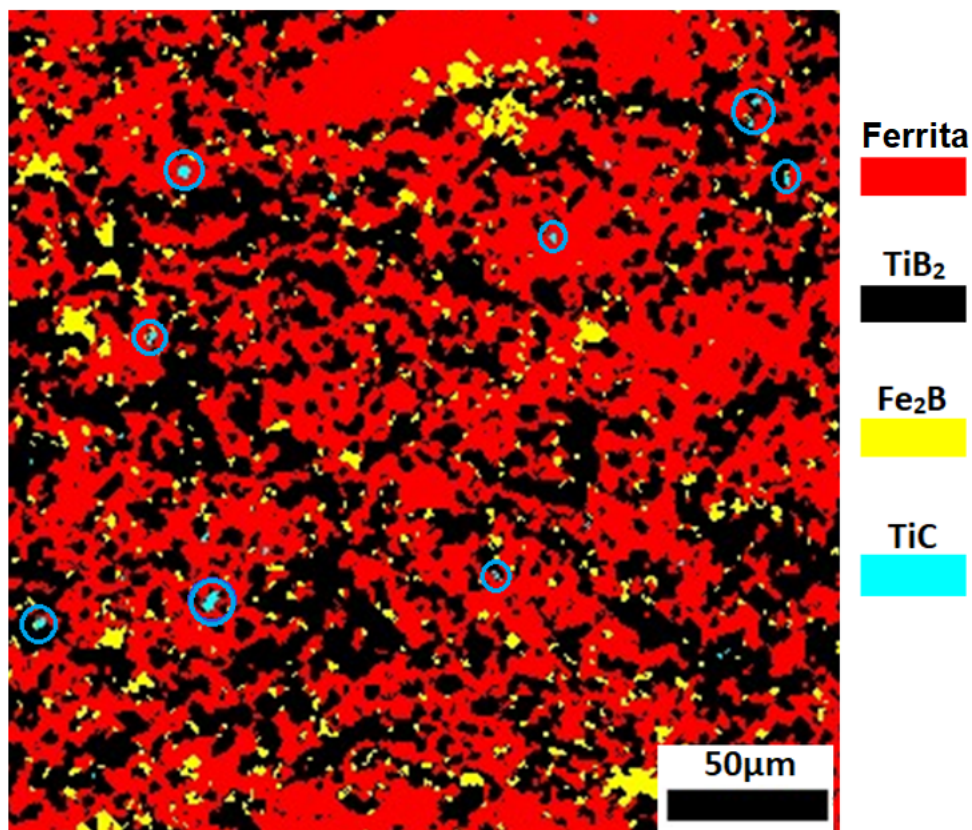
- Análise 1: identificação de fase, textura;
- Análise 2: análise de subgrão, misorientação e microtensão;
- Análise 3: análise de interfaces, subgrão e misorientação;

Vale ressaltar que, as análises com magnificação de 200 só foram possíveis, pois o microscópio utilizado possui um recurso chamado lente ACL, permitindo magnificações baixas sem alterar a distância de trabalho ideal para análises de EBSD, de 15 a 20 mm.

5.3.5.1 Análise 1 – EBSD

A figura 48 mostra a distribuição e quantificação das fases. É confirmada a presença das fases Fe_2B e TiC , conforme indicado na simulação termodinâmica. Observa-se heterogeneidade na microestrutura, apresentando “bolsões de ferrita”.

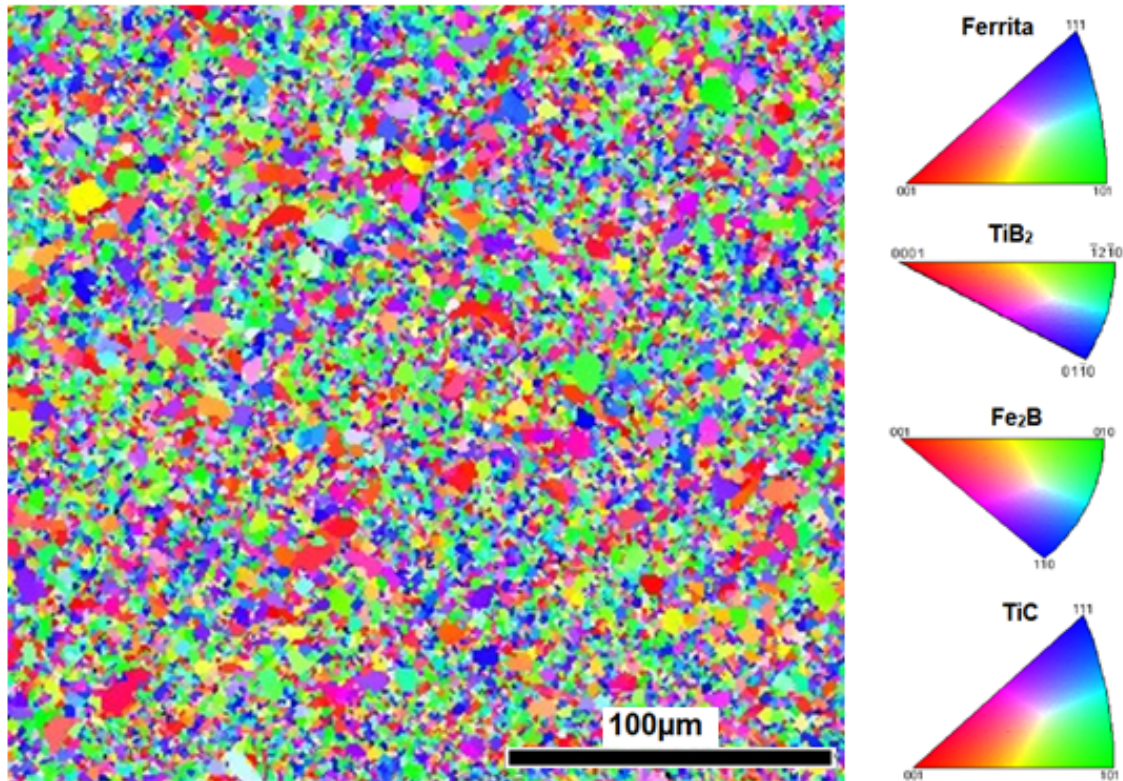
Figura 48 – Mapa de distribuição e quantificação das fases.



Fonte: a autora, 2023.

A figura 49 mostra o mapa de orientação para cada fase presente, em função da Figura de Polo Inversa ao eixo Z (*Inverse Pole Figure - IPF*).

Figura 49 - Figura de polo inversa.



Fonte: a autora, 2023.

Para um melhor entendimento de possíveis orientações presentes na ferrita, foi realizada uma análise da Função de Distribuição de Orientação (ODF – *Orientation Distribution Function*), em $\varphi_2 = 45^\circ$, com o intuito de identificar fibras e componentes de textura e suas respectivas intensidades, conforme figura 50. Já a figura 51 mostra o ábaco de referência da ODF, em $\varphi_2 = 45^\circ$.

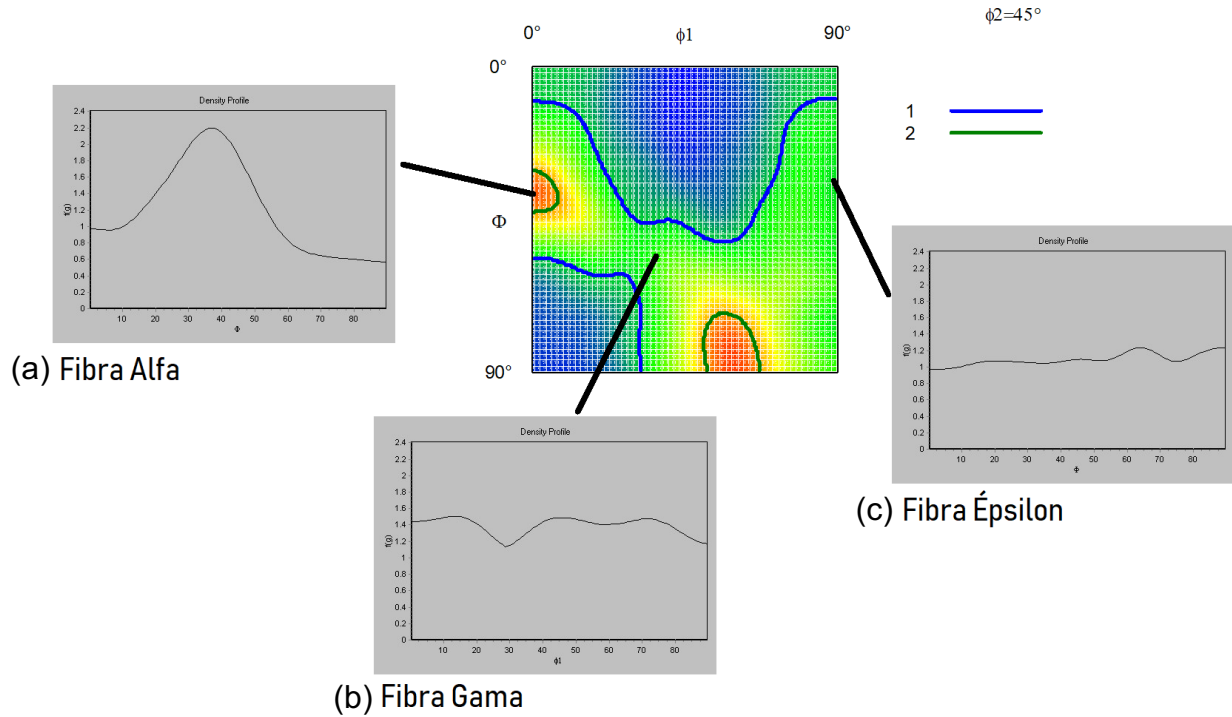
A fibra alfa é caracterizada pela direção $\langle 110 \rangle // DL$, a fibra gama pela $\langle 111 \rangle // DN$ e a fibra épsilon pela $\langle 011 \rangle // DT$. Essas fibras são as mais importantes na análise de textura em aços oriundos de processamento termomecânico. (JAVAHERI et al., 2018)

Vale ressaltar que, como as amostras analisadas são sinterizadas e cilíndricas (apenas DN é definida), todas as análises são apenas um indicativo, já que as análises de macro ou microtextura em aço, em sua maioria, são realizadas em aços laminados, com DT, DN e DL definidas.

No perfil de fibra alfa, destaca-se a componente $\{112\} \langle 110 \rangle$ em $\varphi_1 = 0^\circ$ e $\Phi = 35^\circ$. Segundo Tschiptschin et al. (2003), esse tipo de componente é muito comum em materiais deformados a frio. Correlacionando ao processo de sinterização, isso pode

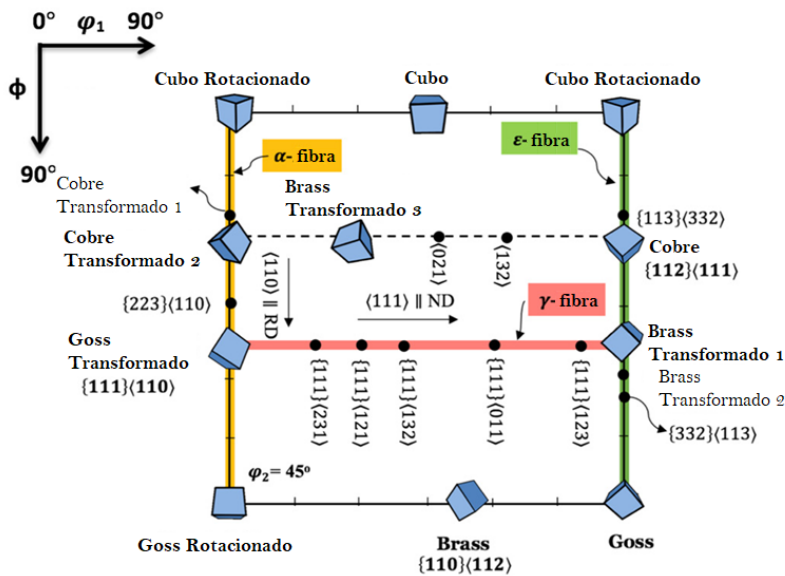
indicar que o material possa ter sofrido algum nível de deformação no campo ferrítico (durante o resfriamento), correlacionando com a tensão encontrada no material.

Figura 50 - Função de distribuição de orientação da fase ferrita em $\phi_2 = 45^\circ$: (a) perfil de densidade da fibra alfa; (b) perfil de densidade da fibra gama; (c) perfil de densidade da fibra épsilon.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 51 - Ábaco da função de distribuição de orientação em $\phi_2 = 45^\circ$.



Fonte: adaptado de Javaheri et al. (2018).

Quanto à fibra gama, essa pode ser oriunda tanto de deformação, quanto de mecanismos restaurativos. Para identificar sua origem, seria necessário submeter a amostra a diferentes tratamentos termomecânicos, de forma a acompanhar a evolução das texturas no material. (RAABE, 2003)

5.3.5.2 *Análise 2 – EBSD*

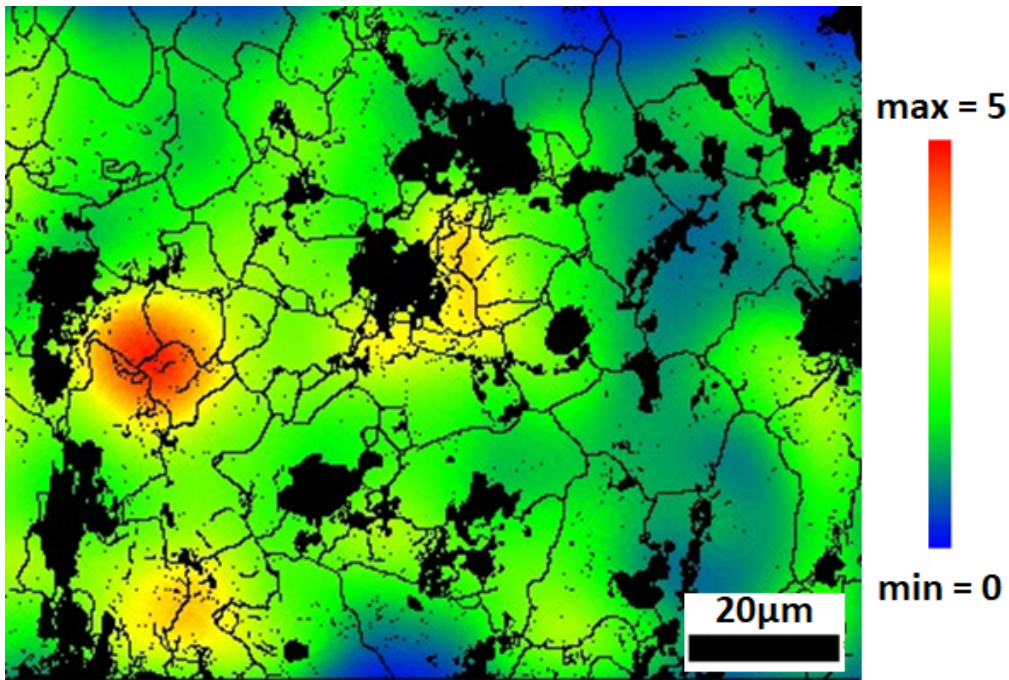
A figura 52 mostra a análise de microtensão. Observa-se que, a ferrita possui regiões de microtensão, indicadas pelas zonas vermelhas, corroborando os resultados obtidos pela técnica de análise de tensão residual. Sugere-se que, essas tensões macro e microscópicas identificadas tenham sido induzidas, não só pelo efeito eletro-termomecânico associado aos campos multifísicos envolvidos na SPS, mas como também pela diferença dos coeficientes de dilatação térmico entre a ferrita e o TiB_2 , durante o resfriamento.

A figura 53 mostra a curva dos coeficientes de dilatação térmica, em função da temperatura, para o TiB_2 e para um aço microligado. Adicionaram-se linhas de tendência linear, a fim de observar o coeficiente angular das retas, de maneira a correlacionar com a taxa de contração de ambos os materiais, durante o resfriamento. Observou-se que, o coeficiente angular correspondente ao aço é aproximadamente seis vezes maior que o correspondente ao TiB_2 .

Diante disso, propõe-se um esquema simplificado (figura 54), a fim de ilustrar o resfriamento do compósito em regiões locais, próximas às interfaces ferrita/ TiB_2 .

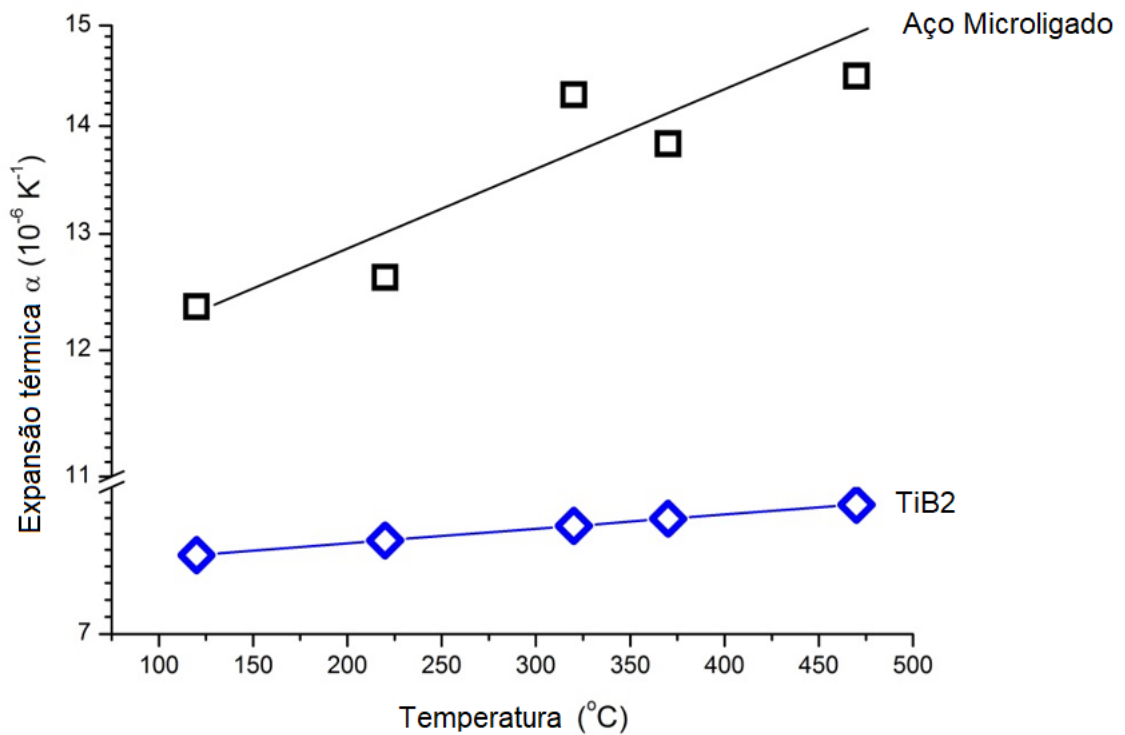
De acordo com o coeficiente de dilatação das fases, durante o resfriamento, a variação de volume da ferrita ($\Delta V_{ferrita}$) é muito maior que a variação de volume do TiB_2 (ΔV_{TiB_2}). Tal fato, juntamente com o efeito eletro-termomecânico associados aos campos multifísicos inerentes ao processo SPS, pode acarretar a formação de uma região deformada nas proximidades da interface ferrita/ TiB_2 , conseqüentemente o aumento da densidade de discordâncias. Supõe-se que a ferrita deforme mais que o TiB_2 , devido à diferença de resistência mecânica entre as fases. Para comprovar tal hipótese, são necessárias técnicas de caracterização de interfaces, como serão apresentadas nos próximos tópicos.

Figura 52 – Mapa de microtensão indicando que a ferrita possui microtensões locais.



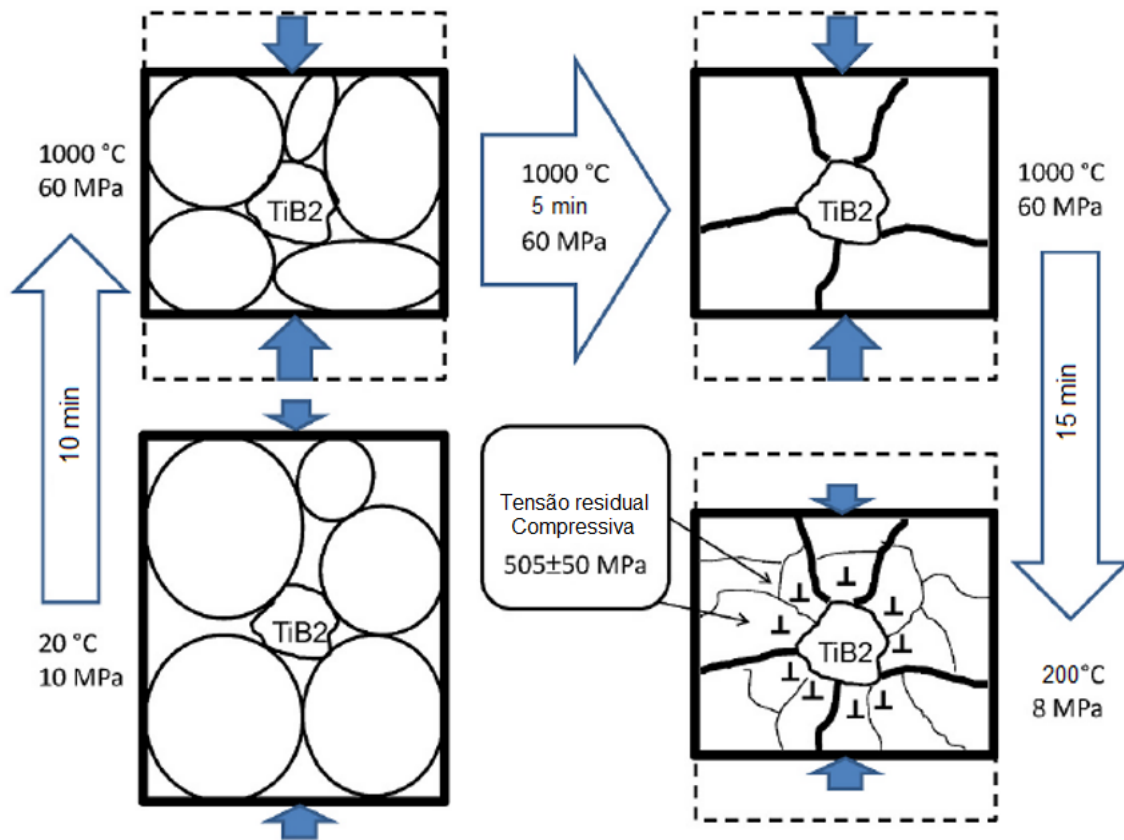
Fonte: a autora, 2023.

Figura 53 – Os quadrados pretos representam a média das medidas do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura do aço microligado sem TiB_2 . Os pontos em azul representam o coeficiente de expansão térmica do TiB_2 e foi construído com base no trabalho de Munro (2000).



Fonte: a autora, 2023.

Figura 54 – Ilustração simplificada do comportamento da interface ferrita/TiB₂, durante o resfriamento.



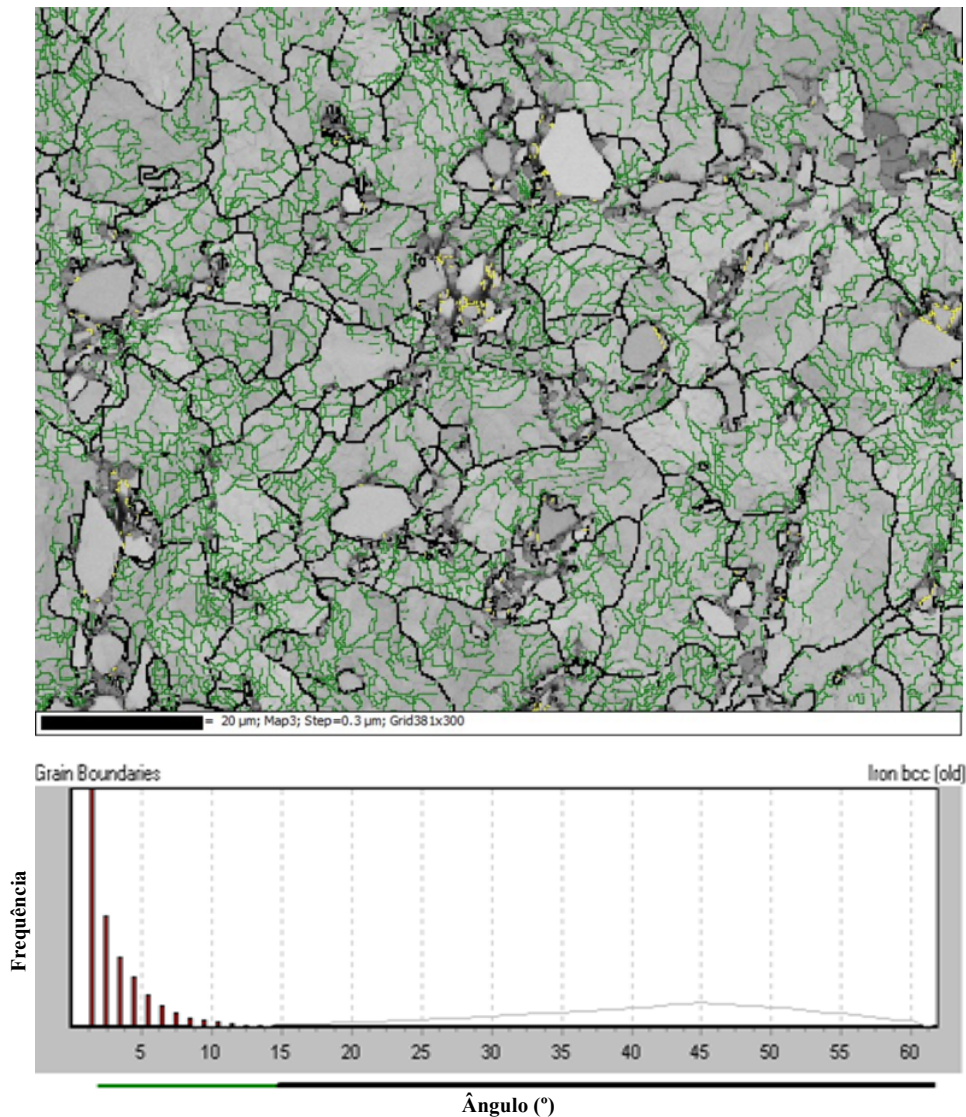
Fonte: a autora, 2023.

A figura 55 mostra os contornos de alto ângulo (>15° - linha preta) e de baixo ângulo (de 2° a 15° - linha verde). Observa-se um alto volume de contorno de baixo ângulo (linha verde), de modo a formar uma estrutura celular (subgrãos), principalmente em torno das partículas de TiB₂. Em termos de frequência relativa, o volume de contorno de baixo ângulo é muito maior que de alto ângulo (linha preta).

A figura 56 mostra o mapa de Kernel, por meio do qual se observa a misorientação presente no material, de 0 a 5°. Para a ferrita, há uma predominância de misorientação no valor de 0 a 1°. Neste caso, também se nota a presença de subgrãos, e que em alguns locais, confundem-se com emaranhados devido à alta intensidade desse tipo de contorno, sendo necessária uma análise de maior resolução para maior nitidez.

Quanto às partículas de TiB₂, ao se analisar o mapa de Kernel, a misorientação local é muito baixa, sem indícios de possíveis tensões locais, conforme já previsto pela literatura. (MUNRO, 2000)

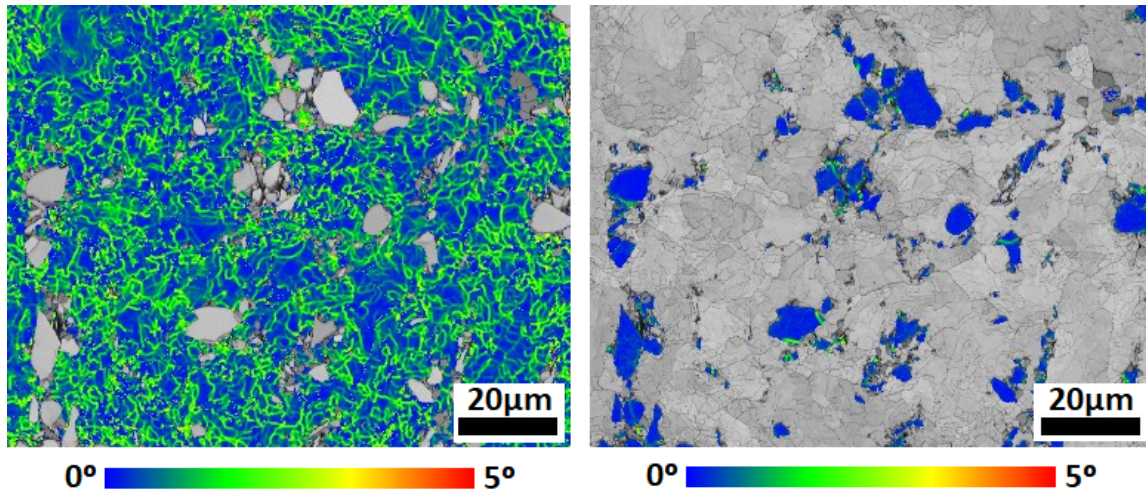
Figura 55 – Mapa de análise contorno de alto e baixo ângulo para a ferrita.



Fonte: a autora, 2023.

Segundo Padilha e Siciliano Jr. (2005), estrutura celular ou subgrãos são características de materiais que passaram por mecanismos restaurativos de recuperação. Como as amostras não passaram por nenhum tratamento térmico após a sinterização, sugere-se que estas sofreram recuperação, durante o período do resfriamento. Supõe-se que, à medida que a ferrita foi sendo deformada (figura 54) devido à diferença das taxas de contração ferrita/TiB₂, a temperatura foi suficiente para ativar os mecanismos de recuperação, estabelecendo assim o processo de recuperação da amostra.

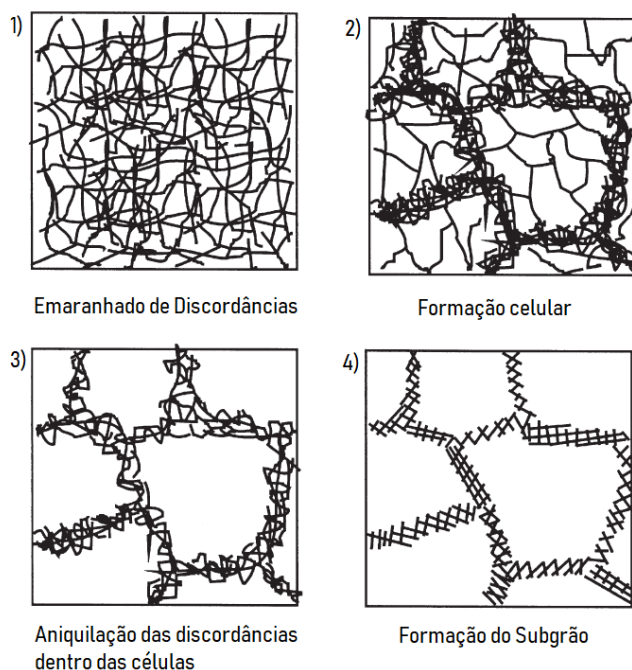
Figura 56 – Mapa de Kernel para a ferrita.



Fonte: a autora, 2022.

A recuperação ocorre, geralmente, acima de 40% da temperatura de fusão do material ($>0,4T_f$), pois a formação de subgrãos requer maior energia térmica de ativação, de forma que haja mecanismos de deslizamento cruzado (*dislocation cross-slip*) e escalagem (*dislocation climb*) de discordâncias, em função do rearranjo dessas, conforme apresentado da figura 57. As discordâncias de sinais opostos se aniquilam, e as de mesmo sinal se movimentam nos planos de escorregamento, agrupando-se em subcontornos. (PADILHA; SICILIANO JR, 2005)

Figura 57 – Ilustração do mecanismo de formação de subgrãos.



Fonte: adaptada de Humphreys e Hatherly (2004).

Tratando-se desse processo de forma dinâmica, durante os estágios iniciais de deformação, há um aumento na tensão, já que as discordâncias interagem e se multiplicam. Em contrapartida, esse aumento da densidade de discordâncias acarreta o aumento da taxa de recuperação, e dessa forma, uma microestrutura de subgrãos e contornos de baixo ângulo se desenvolve. A uma dada tensão, as taxas de encruamento e recuperação alcançam um equilíbrio dinâmico, a densidade de discordâncias permanece constante e uma tensão em estado estacionário é obtida. (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004)

De modo geral, o compósito em estudo possui algumas particularidades, as quais facilitam a ocorrência de recuperação:

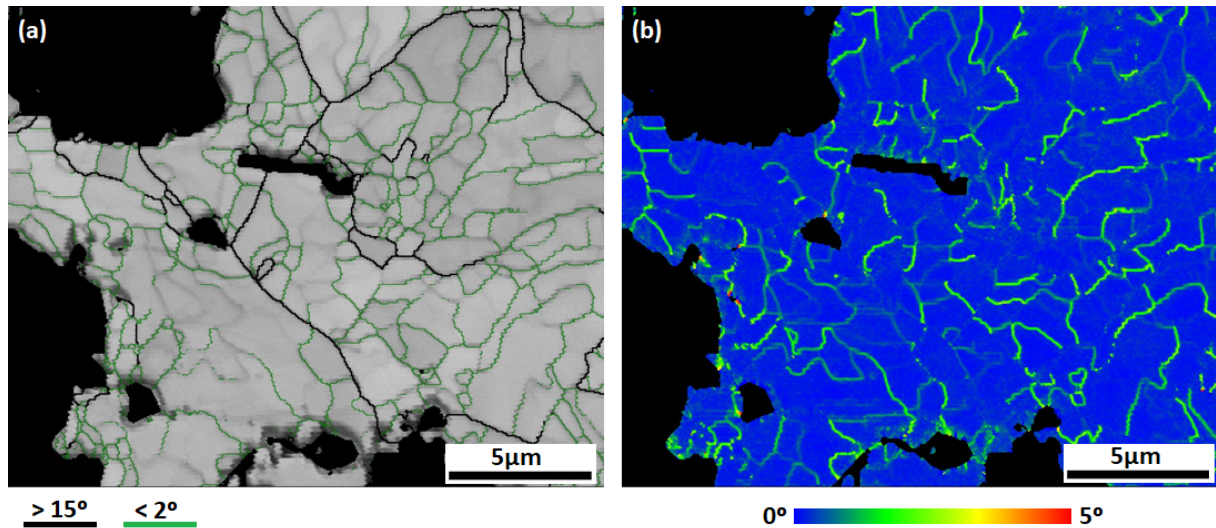
- Deformação no campo ferrítico: aços ferríticos possuem alta energia de falha de empilhamento (EFE), a qual facilita a cinética de recuperação pelo favorecimento da escalagem e do deslizamento cruzado das discordâncias;
- Presença de partículas: a presença do TiB_2 favorece a formação de subgrão, pois diminui o caminho livre médio das discordâncias;
- Presença de tensão: ao fim da sinterização, uma tensão de 10 MPa continua aplicada ao material durante o resfriamento. Aplicações de leves tensões facilitam a ativação de movimentação das discordâncias. (PADILHA; SICILIANO JR, 2005)

5.3.5.3 Análise 3 – EBSD

Ao se fazer uma análise de maior resolução, com passo de 50 nm, observa-se as regiões de interface, apresentadas na figura 58. Observa-se a estrutura de subgrãos na ferrita com mais nitidez.

Pelo método dos interceptos calculou-se o diâmetro equivalente dos subgrãos formados, cujo valor encontrado é de 900 nm. A combinação da composição química do compósito com as características do processo empregado resultou na formação inédita de uma “subestrutura submicrométrica” na ferrita presente no compósito Fe-TiB₂. Tal estrutura pode conferir propriedades únicas ao material, pois subgrãos melhoram propriedades, como por exemplo, tenacidade à fratura e resistência mecânica (Hall-Petch).

Figura 58 – Análise de subgrãos na ferrita e sua respectiva orientação: (a) Mapa de Kernel indicando subgrãos ($<2^\circ$); (b) análise de grão ($>15^\circ$) e subgrãos ($>2^\circ$); (c) mapa de orientação de grãos e subgrãos.



Fonte: a autora, 2022.

Ressalta-se aqui que, a produção do pó nanoparticulado de aço não é condição necessária para obter uma matriz nanoestruturada, conforme os resultados encontrados neste trabalho. Isso implica em uma redução de custo na produção do compósito estudado, uma vez que técnicas de nanotecnologia podem se tornar muito onerosas, dependendo da dimensão final visada, como é o caso da *bottom-up*. Adiciona-se ainda que a técnica *top-down*, utilizada neste trabalho, usou a infraestrutura pré-existente, sem custos adicionais. (ASHBY et al., 2009)

5.3.6 Microscopia de Transmissão

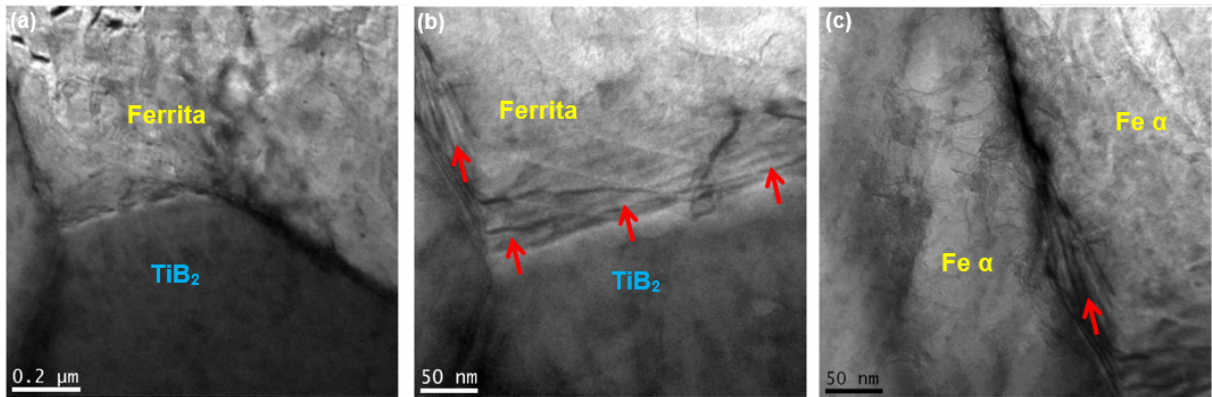
A figura 59 mostra a micrografia de transmissão das interfaces ferrita/TiB₂ e ferrita/ferrita, realizadas na etapa 1. Observa-se a possível presença de bandas de cisalhamento na ferrita indicadas pelas setas vermelhas (figura 59b), corroborando a hipótese de deformação por diferença dos coeficientes de dilatação térmica ferrita/TiB₂, durante o resfriamento.

Não foi possível fazer difração de elétrons no reticulado, devido à limitação do método de preparação empregado na etapa 1.

Já na etapa 2 foi possível avaliar não só a interface, como também a subestrutura submicrométrica na ferrita, conforme mostra a figura 60. Isso revela a precisão das

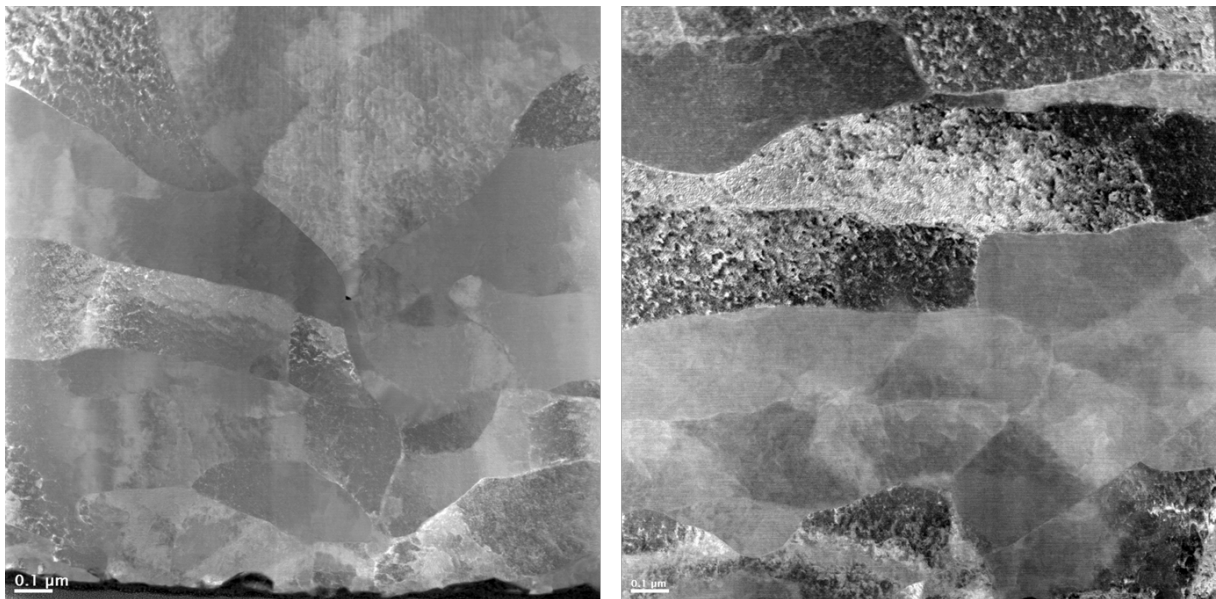
análises de EBSD, como um técnica importante para análises de mecanismos em materiais cristalinos.

Figura 59 – Micrografia de transmissão das interfaces de ferrita/TiB₂ (a) e (b), e ferrita/ferrita (c). As seta vermelhas indicam possíveis bandas de cisalhamento.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 60 - Imagem de STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy* evidenciando a subestrutura submicrométrica na ferrita.

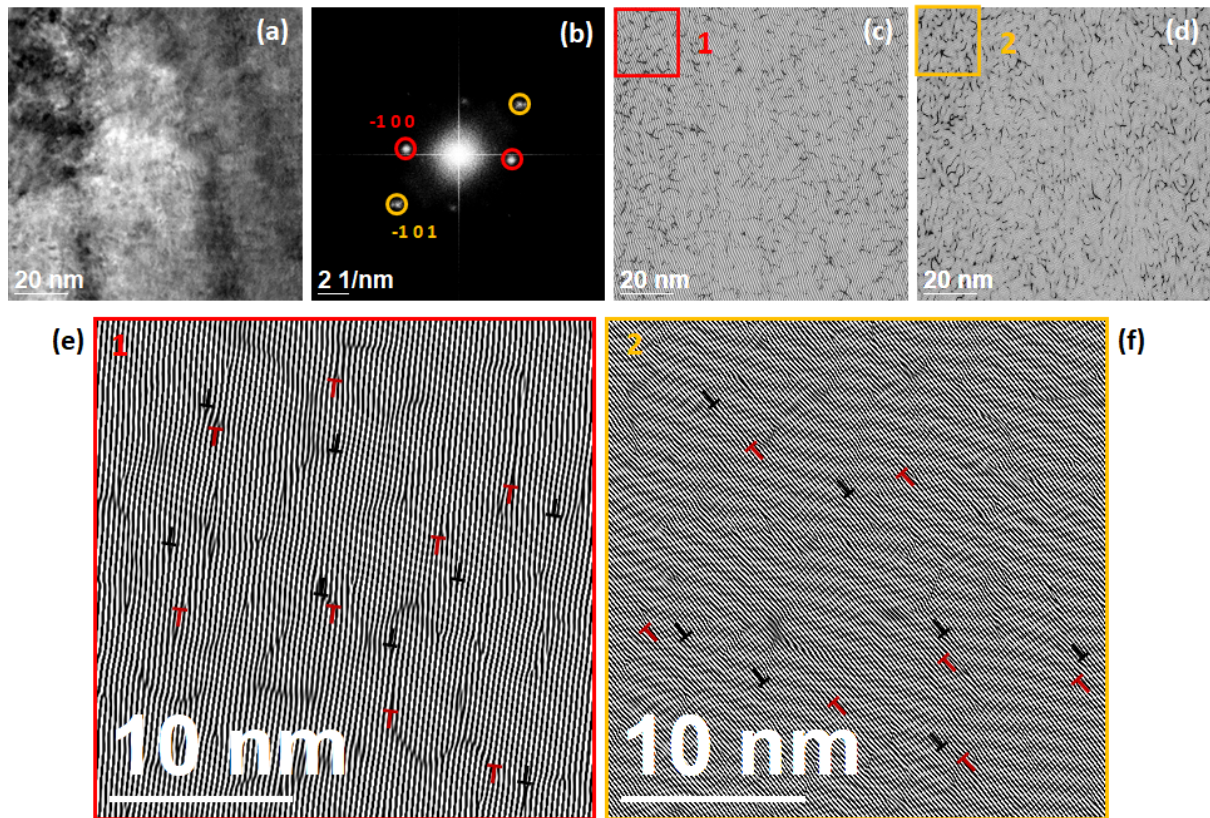


Fonte: a autora, 2023.

A figura 61 mostra a análise de alta resolução, conjuntamente com FFT – *Fast Fourier Transform* e IFFT – *Inverse Fast Fourier Transform*, indicando a projeção de discordâncias de uma área próximo a um contorno de baixo ângulo na subestrutura mostrada na figura 60. O planos avaliados são os (-100) e (-101), figura 61 (b). Observa-se uma grande quantidade de discordâncias na figura 61 (c) e (d), e com a amplificação, figura 61 (e) e (f), nota-se a presença de discordâncias com sinais

opostos, indicando que há tensão a ser aliviada, corroborando o resultados das análises de tensão residual e a hipótese de deformação da ferrita. (WANG *et al.*, 2013)

Figura 61 – (a) imagem de alta resolução HRTEM; (b) imagem FFT indicando os planos (-100) e (-101); (c) IFFT do plano 1; (d) IFFT do plano 2; (e) Ampliação da região 1 indicando a projeção de discordâncias pelos símbolos \perp - as cores preto e vermelho representam a natureza de sinais opostos; (f) ampliação da região 2 indicando a projeção das discordâncias.

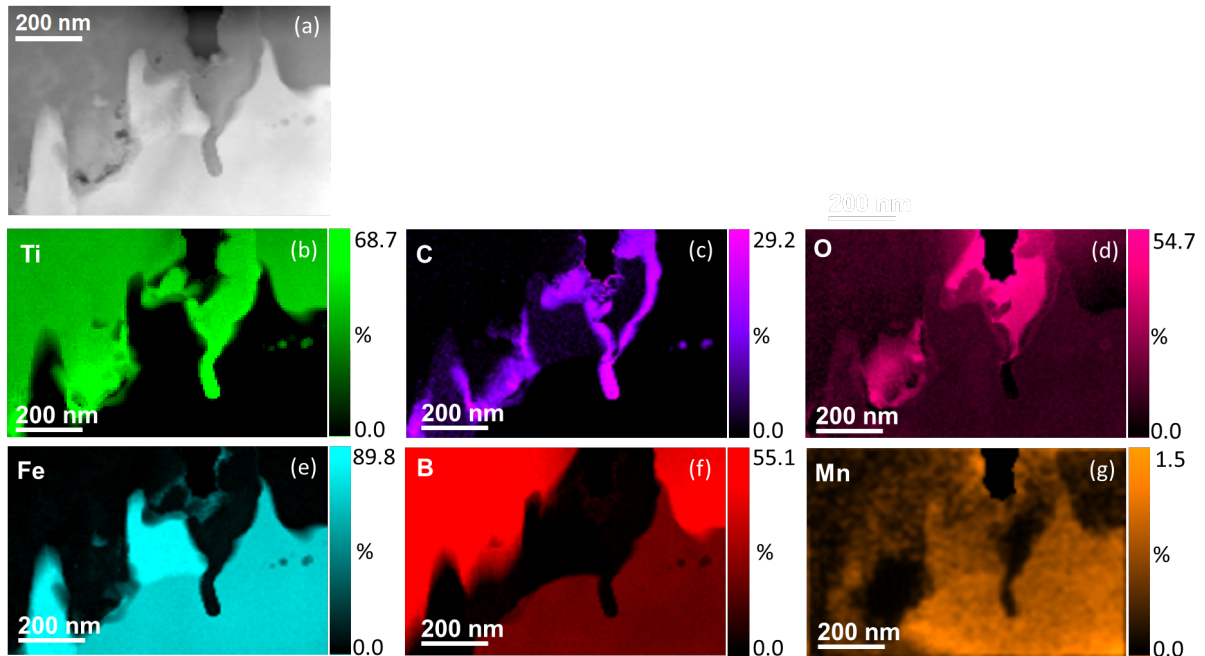


Fonte: a autora, 2023.

Foi realizada uma análise detalhada da interface aço/TiB₂, visando o entendimento do mecanismo de sinterização nas interfaces. A figura 62 mostra o mapa elemental de uma região de interface, feita por EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*, com as respectivas concentrações dos elementos encontrados. Além dos elementos das fases já identificadas, identificou-se a presença de oxigênio. Vale ressaltar que, parte desse oxigênio detectado pode ser oriundo de oxidação da amostra após a preparação. Para avaliar as fases formadas na interface, fez-se a indexação das fases com base nos resultados do EELS, conforme mostrado na figura 63.

Além das fases identificadas anteriormente, Ferrita, TiB₂, Fe₂B e TiC, identificou-se o TiO₂.

Figura 62 – Imagem realizada por EELS de uma região de interface aço/TiB₂. (a) região analisada; (b) mapa elementar do Ti; (c) mapa elementar do C; (d) mapa elementar do O; (e) mapa elementar do Fe; (f) mapa elementar do B; (g) mapa elementar do Mn. As concentrações são dadas em porcentagem em massa.



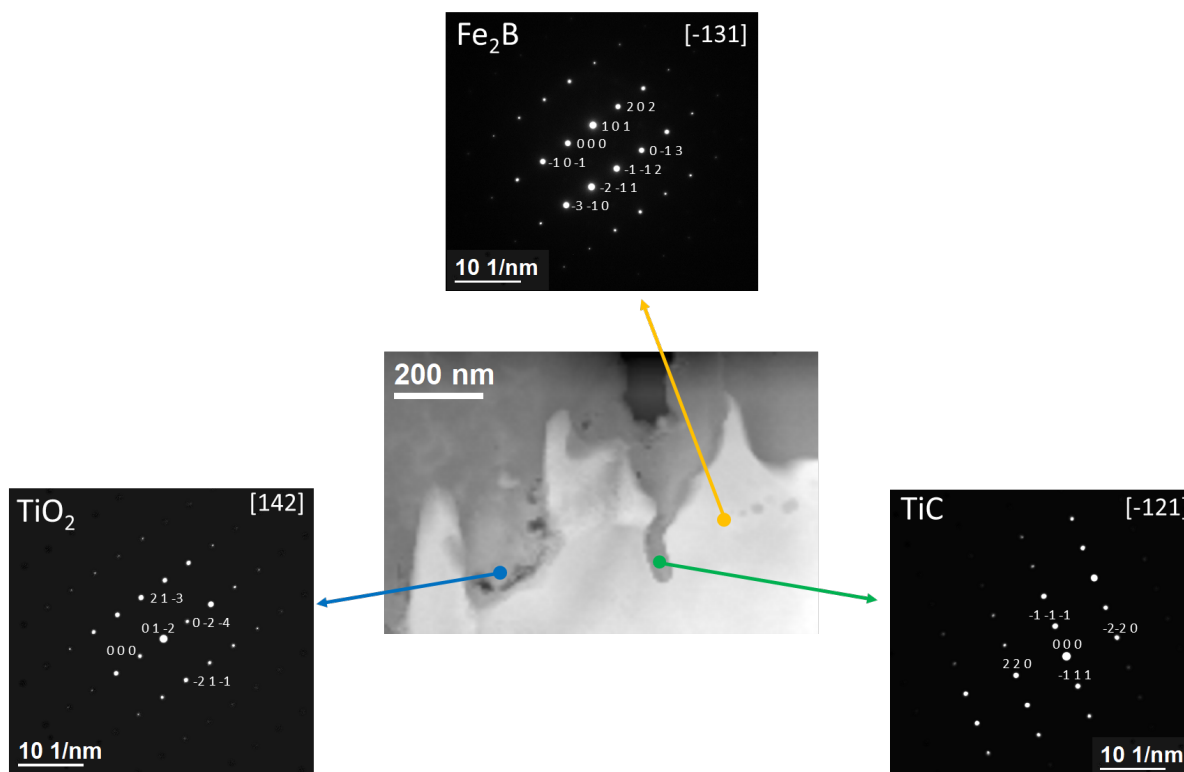
Fonte: a autora, 2023.

Conforme já previsto na literatura, pós metálicos utilizados na metalurgia do pó, formam uma fina camada de óxido em torno das partículas, quando em contato com o oxigênio da atmosfera. Sugere-se que esse oxigênio presente seja oriundo dessa oxidação. (HU *et al.*, 2020)

Durante a SPS, conforme mencionado na sessão 3.2.3, sugere-se que a descarga elétrica e o plasma de alta temperatura possam remover total ou parcialmente a camada de óxido e quaisquer impurezas na superfície das partículas de pó. Ao analisar a faixa de oxigênio presente na região de interface, percebe-se que essa está concentrada em alguns pontos.

Estudos feitos por Li *et al.* (2013) apontam que a remoção total da camada óxida está relacionada com a taxa de aquecimento, além da aplicação da corrente elétrica. Neste caso, para se obter a remoção total da camada óxida de pó do aço utilizado, seria necessário aumentar a taxa de aquecimento aplicada.

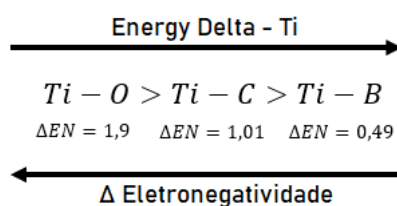
Figura 63 – Resultado de difração de elétrons na interface aço/TiB₂. As setas amarelas, azul e verde indicam a indexação das fases Fe₂B, TiO₂ e TiC respectivamente.



Fonte: a autora, 2023.

A indexação das fases permitiu uma análise pontual. A fim de se ter um indicativo da distribuição das fases na interface, fez-se uma avaliação do *chemical shift* e *energy delta* dos elementos identificados, por meios dos quais é possível identificar a natureza da ligação química envolvida.

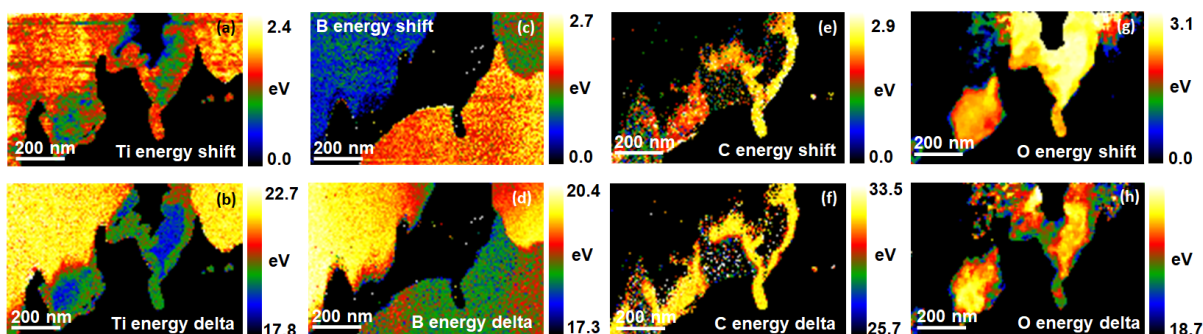
A figura 64 mostra a análise de EELS com as variações do *chemical shift* e *energy delta* para os elementos Ti, B, C e O. Para todas as fases identificadas por difração (TiO₂, TiB₂ e TiC), verifica-se uma tendência do Ti a ter uma valência (+IV). Neste caso, a diferenciação dessas fases na interface foi feita a partir da diferença da eletronegatividade (ΔEN) do Ti com $O > C > B$, conforme indicado abaixo:



(20)

O efeito dessa diferenciação é realçado na figura 64 (b), em que é possível associar a região em azul ao TiO_2 , a região em verde ao TiC e a região em amarelo ao TiB_2 . A análise não é trivial, mas é baseada na força do campo elétrico cristalino da fase. Para uma mesma valência do Ti, quanto maior esse campo, menor o *Energy Delta* do Ti. O campo elétrico cristalino é mais forte, quando a diferença de eletronegatividade entre os elementos da ligação é maior.

Figura 64 – Análise de EELS de shift e delta de energia para os elementos, respectivamente: (a) e (b) Ti; (c) e (d) B; (e) e (f) C; (g) e (h) O.

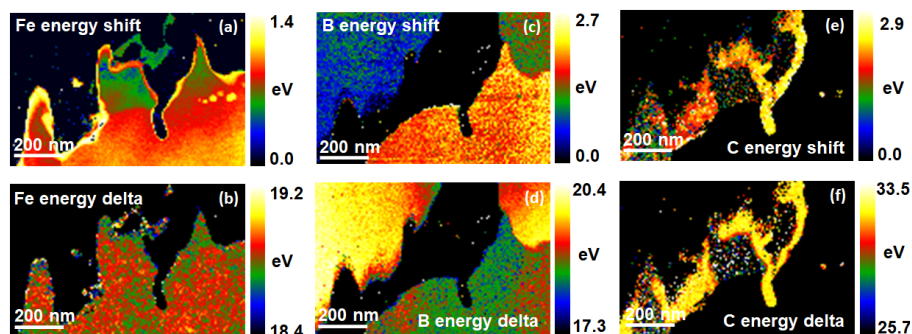


Fonte: a autora, 2023.

A figura 65 mostra a análise de EELS com as variações do *chemical shift* e *energy delta* para os elementos Fe, B e C. Por meio da difração, identificou-se a ferrita e Fe_2B . Neste caso, a diferenciação dessas fases na interface se dará pela natureza da ligação química e valência do Fe.

Na figura 65 (a) identificam-se três regiões distintas, a verde, a vermelha, e a amarela fina bem próxima à interface. O menor *energy shift* em verde está associado à ferrita, devido à natureza da ligação metálica do Fe e consequentemente a valência do ferro metálico. Nota-se que nessa região, não há presença de outros elementos, apenas um residual de carbono. A região vermelha está associada ao Fe_2B , em que a valência do Fe tende a (+II). Em linhas gerais, quanto maior a valência, maior será o *chemical shift*. Já a região amarela pode estar associada a possível presença do Fe_2B_2 , porém serão necessárias mais análises para essa confirmação.

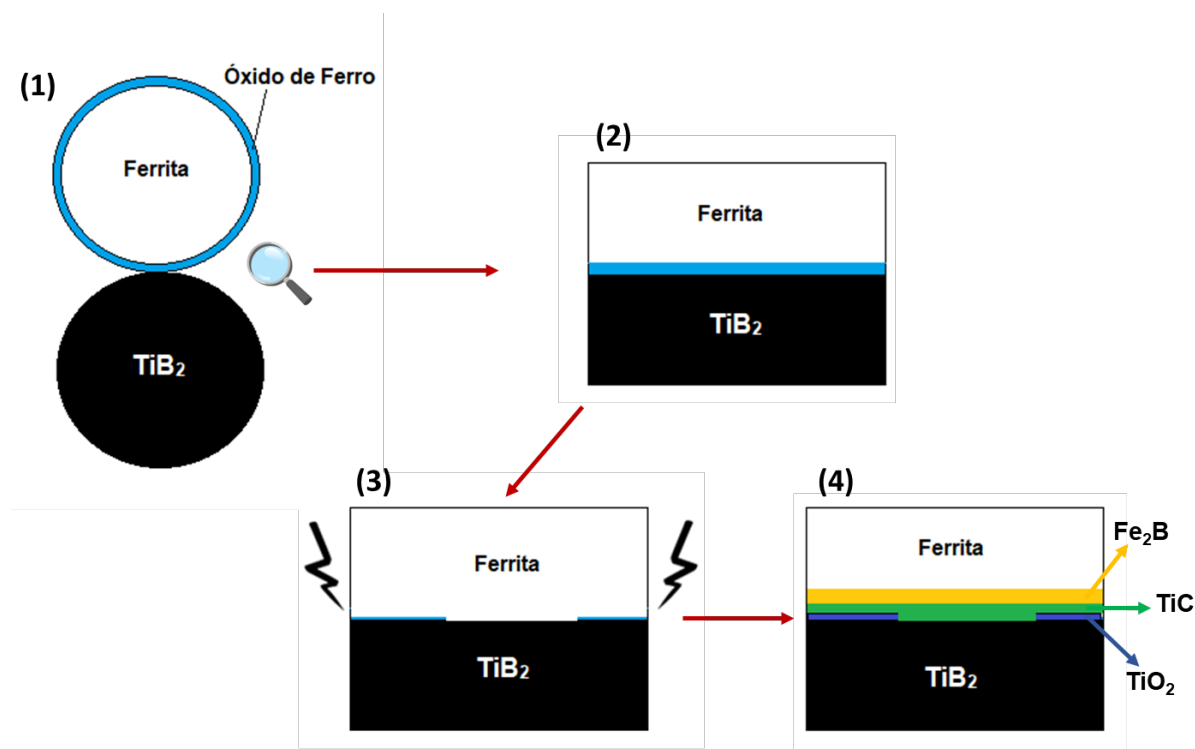
Figura 65 - Análise de EELS de shift e delta de energia para os elementos, respectivamente: (a) e (b) Fe; (c) e (d) B; (e) e (f) C; (g).



Fonte: a autora, 2023.

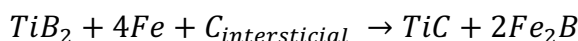
A partir das análises de difração por transmissão e EELS foi possível propor o modelo de mecanismo de sinterização do material estudado. A figura 66 exemplifica o mecanismo proposto. No estágio 1 tem-se a compactação, no 2 uma ampliação da interface, o 3 exemplifica a aplicação de corrente elétrica e remoção parcial da camada óxida, e no 4, dadas as condições de sinterização SPS, a formação das fases próximo à interface.

Figura 66 – Modelo de mecanismo de sinterização proposto para a interface ferrita/diboreto de titânio. (1) compactação; (2) ampliação da interface; (3) aplicação de corrente e remoção parcial da camada óxida; (4) formação das fases durante sinterização.



Fonte: a autora, 2023.

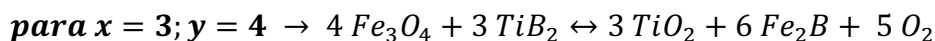
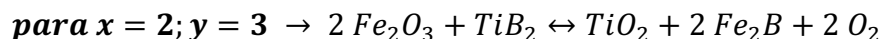
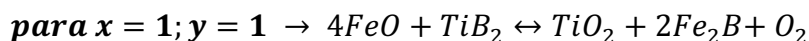
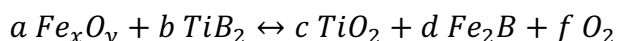
A formação das fases TiC e Fe₂B foram previstas pela simulação termodinâmica no equilíbrio, com temperaturas de formação de 1400 °C e 1100 °C respectivamente, de acordo com a reação proposta:



Em relação ao processo SPS, a formação dessas fases pode ser facilitada pelos seguintes fatores:

- Aplicação de corrente pode diminuir a energia de ativação para precipitação de novas fases;
- Aplicação de pressão também diminui a energia de ativação;
- Formação de fase líquida, facilitando a difusão;
- O tamanho de partícula utilizado foi maior que 1 micron, sendo dessa forma a força motriz para densificação impulsionada pela difusão e/ou eletromigração;
- Na transformação de fase de austenita para ferrita, o carbono tende a ficar concentrado próximo à interface (figura 62 (c)), devido a sua baixa solubilidade na ferrita.

Além disso foi observado que o filme óxido formado na ferrita não foi completamente removido na SPS, e as análises de EELS indicam que o óxido de ferro tenha sido reduzido pelo titânio, formando óxido de titânio, conforme reação global proposta abaixo:



As reações acima necessitam de estudos mais elaborados, nos quais serão avaliados a contribuição energética de cada variável do processo SPS (corrente, campo elétrico, pressão, tamanho da partícula...) em trabalhos futuros. Para tanto, serão necessários experimentos que mantenham todos os parâmetros fixos, exceto o parâmetro avaliado.

5.3.7 Microabrasão

A figura 67 representa o ensaio de uma amostra no microabrasômetro. A Tabela 11 apresenta a comparação entre a média dos valores encontrados para o coeficiente de desgaste K nas amostras sinterizadas e os valores encontrados nas medidas com o mesmo equipamento para o aço como fabricado.

O valor de K pode ser interpretado como o volume de material desgastado em função da distância percorrida S e da carga normal N de acordo com a Equação $K = V/SN$, definida pela lei de Archard, em que V é o volume desgastado. Quanto maior o volume desgastado, maior é a calota formada durante o ensaio e menor será resistência ao desgaste do material. (HUTCHINGS, 1992)

Segundo Dogan e Hawk (2001), a resistência ao desgaste não é um propriedade intrínseca dos materiais, pois depende dos parâmetros do ensaio. No entanto, existem propriedades que influenciam a resistência ao desgaste, como dureza e tenacidade à fratura, e parâmetros microestruturais, como presença de precipitados, porosidade e tamanho de grão.

Tabela 11 - Comparação do valor médio encontrado para K nas amostras sinterizadas e o valor médio medido para o aço como recebido.

Tipo de amostra	Valor de K [m³ (Nm)⁻¹]
Amostra como recebida	$(7.6 \pm 0.5)10^{-13}$
Média amostras sinterizadas	$(4.8 \pm 0.3)10^{-13}$

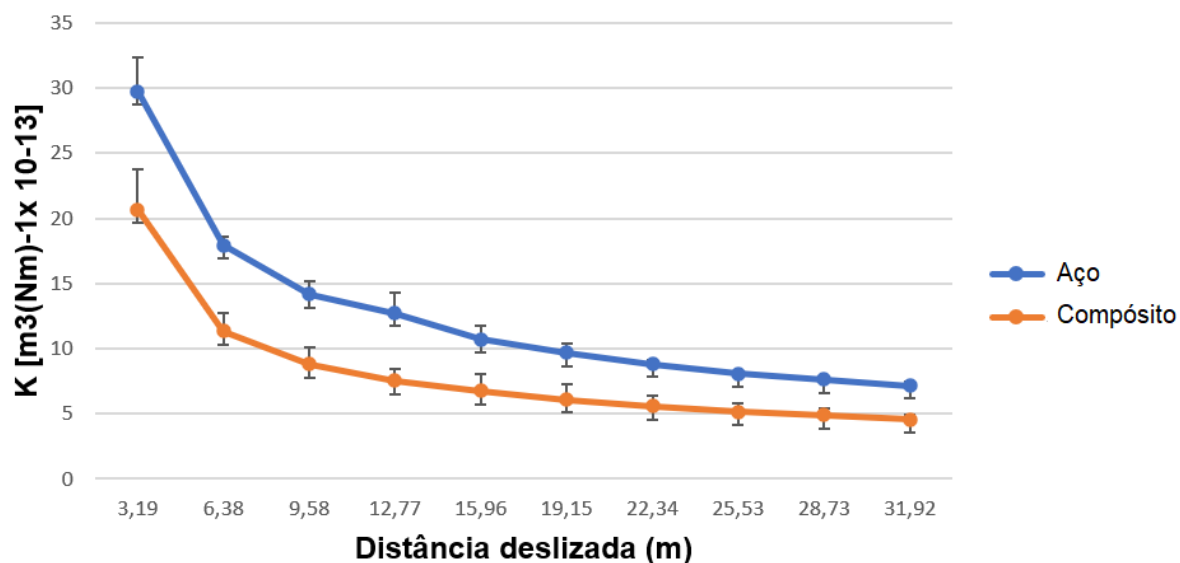
Fonte: A autora, 2023.

Para o caso do compósito Fe-TiB₂, observa-se uma maior resistência ao desgaste quando comparado ao aço microligado como recebido. Esse aumento pode estar relacionado à presença das partículas de TiB₂ e à subestrutura submicrométrica formada na matriz ferrítica, que aumenta a tenacidade à fratura.

A regra geral de que uma grande fração de partículas de segundas fases duras promovem aumento da resistência ao desgaste nem sempre é verdadeira. Para que isso aconteça, a matriz deve ter boa tenacidade para absorver a energia do contato da partícula abrasiva com a fase dura, e entende-se que este é o caso do compósito Fe-TiB₂ estudado neste trabalho.

Caso a matriz seja frágil, as partículas duras agirão como concentradores de tensão e induzirão à formação de trincas que se propagarão pela matriz e removerão o material junto com as segundas fases, que podem passar a agir como abrasivos no sistema. (HUTCHINGS, 1992)

Figura 67 - Curva representando a distância de deslizamento da esfera sobre o aço microligado como recebido e para o composto Fe-TiB₂.



Fonte: A autora, 2023.

6 CONCLUSÃO

Partindo da fragmentação mecânica (*top-down*) seguida de moagem criogênica (*cryomilling*) do aço microligado, foi possível obter partículas micrométricas e com morfologia do tipo *flake-like*. Esse tipo de morfologia é característico em materiais que apresentam ductilidade. Destaca-se que a mistura dos pós apresentou nanopartículas de TiB_2 formadas durante a moagem criogênica.

Com o pó preparado, utilizou-se a técnica sinterização por SPS na síntese das amostras do compósito Fe- TiB_2 , revelando a potencialidade do método para gerar novos compósitos metal/cerâmica nanoestruturados. Os parâmetros utilizados se mostraram adequados diante da elevada densificação das amostras obtidas, confirmadas pela microtomografia (99,96%). Por meio da análise de deslocamento do punção foi possível avaliar os estágios de sinterização: compactação inicial, deformação localizada, deformação em volume, além da transformação da ferrita em austenita.

Utilizando a simulação termodinâmica, por meio do *software* ThermoCalcTM foi possível prever a transformação de fases, indicando a presença de TiC e Fe_2B . As fases previstas foram confirmadas pelas análises de EBSD. Identificou-se ainda que, o carbono intersticial na matriz é o principal elemento a influenciar a formação dessas fases.

A estrutura inédita submicrométrica encontrada na ferrita foi avaliada nas análises de EBSD e MET, indicando que ocorreu recuperação no material, durante resfriamento das amostras na SPS. Sugere-se que esse fenômeno foi promovido por ação de: campos multifísicos da SPS, diferença das taxas de contração ferrita/ TiB_2 , temperatura, tensão aplicada e a alta EFE da ferrita. Destaca-se que, a análise de MET subsidiou o modelo do mecanismo de densificação proposto neste trabalho.

Como característica tribológica relevante, entende-se que a adição de TiB_2 acarretou um aumento da resistência ao desgaste do compósito, combinado às propriedades da matriz ferrítica. A proposta de produção de amostras menos densas e mais resistentes ao desgaste pode ser obtida através do procedimento aqui descrito.

7 PUBLICAÇÕES

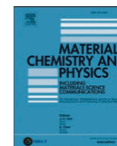
[1]

Materials Chemistry and Physics 302 (2023) 127736



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Study of steel matrix composite samples with 12%Wt TiB₂ produced by spark plasma sintering

Mariane Gonçalves de Miranda Salustre^a, Tiago Bristt Gonoring^a,
João Batista Ribeiro Martins^{a,b}, Haimon Diniz Alves Lopes^c,
Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando^{a,*}

^a Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Vitória, ES, Brazil

^b Departamento de Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Av. Vitória, 1729, Vitória, ES, Brazil

^c Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciências, Instituto de Física. Rua São Francisco, Xavier 524, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

HIGHLIGHTS

- Steel matrix composite reinforced with 12%Wt of TiB₂ ceramic dispersed.
- Initial microalloyed steel powder produced by top-down mechanical grinding.
- Particles (TiB₂) dispersion in the microalloyed steel powder by cryomilling.
- Bulk TiB₂ steel/ceramic samples were produced by spark plasma sintering process.
- Reduction in abrasive wear of 36.8% of bulk compared to the microalloyed steel used.

ABSTRACT

Composites consisting of a steel matrix reinforced with diluted ceramics have been investigated as a way to reduce weight and increase wear resistance. This paper describes a composite made with TiB₂ ceramic powder and a microalloyed steel turned into powder by the top-down technique. The dispersion method of 12% weight percentage of TiB₂ particles in the steel powder was performed by cryomilling techniques. With this powder, bulk TiB₂ steel/ceramic samples were produced using the Spark Plasma Sintering (SPS) process. The produced steel matrix composite samples with 12%wt TiB₂ were characterized and showed a low level of porosity. The multiphysics fields associated with the SPS process activated the recovery mechanisms that formed a nanostructure in the ferritic matrix. The dispersion of TiB₂ particles in microalloyed caused a reduction in abrasive wear of 36.8% as compared with low alloy steel used. This reduction was accompanied by a 5% reduction in density.

1. Introduction

The development of new materials such as polymers, composites and even higher strength aluminum alloys has made steel less competitive in the industrial market considering the strength versus density ratio. As an example, currently 70% of the weight of a car is due to the use of steel, which leads to higher fuel consumption, and consequently higher generation of pollutants. This scenario has driven large companies to invest in research and development of new materials which are lighter, but without loss of strength. The development of high-strength steels reinforced with ceramic particles (steel matrix composite) is currently under recurrent study, especially in Europe, because it has been identified as a market niche with great upward potential. According to Zhang et al. [1],

the most promising among these materials have been steels reinforced with titanium diboride (TiB₂). This steel has such innovative characteristics that it is already being classified by the international scientific community as an advanced fourth generation steel [2,3].

The advantages of TiB₂ are its high modulus of elasticity (i.e. E, about 525 GPa), low density (i.e. about 4.5 g/cm³) and its crystal structure to generate a strong interface with ferrite and austenite. The basal (1000) and prismatic (10-10) planes of TiB₂ have strong cohesion with the (110) ferrite planes and the (111) austenite plane. These characteristics enabled developing the TiB₂ particle-reinforced steel matrix composite. This material presents peculiar characteristics such as high modulus of elasticity and low density [4].

Studies developed by Zhang et al. [1] indicated that it is possible to

* Corresponding author.

E-mail address: marcos.orlando@ufes.br (M.T.D. Orlando).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127736>

Received 2 September 2022; Received in revised form 30 March 2023; Accepted 5 April 2023

Available online 6 April 2023

0254-0584/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

[2] GONORING, Tiago Bristt; SALUSTRE, Mariane Gonçalves de Miranda; CAETANO, Gabriela Aksascki; MARTINS, João Batista Ribeiro; ORLANDO, Marcos Tadeu D'Azeredo. A constitutive model for the uniaxial tensile plastic behavior of metals based on the instantaneous strain-hardening exponent. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 20, p. 2421-2443, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.189>.

[4] BEZZON, Vinicius Danilo Nonato; SALUSTRE, Mariane Gonçalves de Miranda; VANELI, Julia Boni; SEPULVEDA, Alex Arbey Lopera; GALVÃO, Elson Silva; ORLANDO, Marcos Tadeu D'azeredo. Refinement of the Crystal Structure of Low-Carbon Polycrystalline AISI 420 Martensitic Steel (C = 0.15%). **Brazilian Journal Of Physics**, [S.L.], v. 53, n. 3, 3 mar. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13538-023-01269-x>.

[3] NUNES, L.G.; PASSOS, C.A.C.; ORLANDO, M.T.D.; CHAGAS, J.V.s.; SALUSTRE, M.G.De M.; GALVÃO, E.s.. Sintering process and characterization of the SmBaCuO/Al composite. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [S.L.], v. 607, p. 1354243, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2023.1354243>.

REFERÊNCIAS

ADDA, Yves; PHILIBERT, Ean. **La Diffusion dans les solides**. Paris: Bibliothèque Des Sciences Et Techniques Nucléaires, 1966.

ALMANGOUR, Bandar; GRZESIAK, Dariusz; YANG, Jenn-Ming. Rapid fabrication of bulk-form TiB₂/316L stainless steel nanocomposites with novel reinforcement architecture and improved performance by selective laser melting. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 680, p. 480-493, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.156>.

AMES. **Basic Manufacturing Process**. Disponível em: <<https://www.ames-sintering.com/basic-manufacturing-process/>>. Acesso em: 15 out. 2018.

AN, Y.B. *et al.* Mechanical properties of environmental-electro-discharge-sintered porous Ti implants. **Materials Letters**, [S.L.], v. 59, n. 17, p. 2178-2182, jul. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.059>.

ANTONI-ZDZIOBEK, A. *et al.* Solidification paths in the iron-rich part of the Fe–Ti–B ternary system. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 657, p.302-312, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.104>.

APARICIO-FERNÁNDEZ, R. *et al.* In-situ metal matrix composite steels: Effect of alloying and annealing on morphology, structure and mechanical properties of TiB₂ particle containing high modulus steels. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 107, p.38-48, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.048>.

APARICIO-FERNÁNDEZ, R. *et al.* Crystallisation of amorphous Fe – Ti – B alloys as a design pathway for nano-structured high modulus steels. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 704, p.565-573, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.077>.

ASHBY, Michael; SCHODEK, Daniel; FERREIRA, Paulo. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects**. Oxford: Butterworth-heinemann, 2009. 560 p.

BARON, C.; SPRINGER, H.; RAABE, D.. Effects of Mn additions on microstructure and properties of Fe–TiB₂ based high modulus steels. **Materials & Design**, [s.l.], v. 111, p.185-191, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.003>.

BARON, C.; SPRINGER, H.; RAABE, D.. Efficient liquid metallurgy synthesis of Fe–TiB₂ high modulus steels via in-situ reduction of titanium oxides. **Materials & Design**, [s.l.], v. 97, p.357-363, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.076>.

BELMONTE, M. *et al.* Spark plasma sintering: a powerful tool to develop new silicon nitride-based materials. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 30, n. 14, p. 2937-2946, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.025>.

BELMONTE, M.; OSENDI, M.I.; MIRANZO, P.. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 65, n. 3, p. 273-276, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.04.029>.

BLACK, David R. *et al.* Certification of Standard Reference Material 660B. **Powder Diffraction**, [s.l.], v. 26, n. 02, p.155-158, jun. 2011. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1154/1.3591064>.

BORDIA, Rajendra K. *et al.* Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 100, n. 6, p. 2314-2352, 16 maio 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.14919>.

CHA, Limei *et al.* Interface structure and chemistry in a novel steel-based composite Fe–TiB₂ obtained by eutectic solidification. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 60, n. 18, p.6382-6389, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.017>.

CHAWAKE, Niraj *et al.* On Joule heating during spark plasma sintering of metal powders. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 93, p. 52-55, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.003>.

CARNEIRO, Marcelo Bertolete. **Fabricação de ferramenta de corte em gradação funcional por Spark Plasma Sintering**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CAVALIERE, Pasquale; SADEGHI, B.; SHABANI, A.. Spark Plasma Sintering: process fundamentals. **Spark Plasma Sintering Of Materials**, [S.L.], p. 3-20, 2019. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1.

CONRAD, Hans. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 287, n. 2, p. 227-237, ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)00780-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(00)00780-2).

DIOUF, S.; MOLINARI, A.. Densification mechanisms in spark plasma sintering: effect of particle size and pressure. **Powder Technology**, [S.L.], v. 221, p. 220-227, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.005>.

DOGAN, C.P.; HAWK, J.A.. Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics. *Wear*, vol. 250, p. 256-263, 2001.

ELIAZ, N. et al. Hydrogen-assisted processing of materials. **Materials Science And Engineering A**, Oxford, v. 289, n. 289, p.41-53, mar. 2000.

FERREIRA, Marystela et al. **Nanoestruturas: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Elsevier, 2014. 320 p.

FRUEH, T. *et al.* A critique of master sintering curve analysis. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 38, n. 4, p. 1030-1037, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.025>.

GERMAN, R.M., 1996, "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons Inc., New York, 550 p.

GUILLON, Olivier *et al.* Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, [S.L.], v. 16, n. 7, p. 830-849, 30 abr. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201300409>.

GUIMARÃES, L.R.; Estudo de Parâmetros Experimentais Envolvidos na Determinação de Macrotensões Residuais, em Tubos de Aço Inoxidável, pelo Método da Difração de Raios-X. Dissertação - IPEN, São Paulo, 1990.

HANSEN, James D. *et al.* Combined-Stage Sintering Model. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 75, n. 5, p. 1129-1135, maio 1992. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05549.x>.

HU, Zheng-Yang; ZHANG, Zhao-Hui; CHENG, Xing-Wang; WANG, Fu-Chi; ZHANG, Yi-Fan; LI, Sheng-Lin. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: fundamentals and applications. **Materials & Design**, [S.L.], v. 191, p. 108662, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>.

HUMPHREYS, F.j.; HATHERLY, M.. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2004. 605 p.

HUTCHINGS, I. M. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. London: Edward Arnold, 1992.

JAMES, W. Brian. Powder Metallurgy Methods and Applications: Powder Metallurgy Methods and Applications. **Powder Metallurgy**, Ohio, v. 7, n. 7, p.9-19, 2015. ASM International. <http://dx.doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006022>.

JAVAHERI, Vahid et al. Effect of niobium and phase transformation temperature on the microstructure and texture of a novel 0.40% C thermomechanically processed steel. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 142, p.295-308, ago. 2018. Elsevier BV.

JONGUE, Lutgard C. de; RAHAMAN, Mohamed N.. Sintering of Ceramics. In: SōMIYA, Shigeyuki. **Handbook of Advanced Ceramics**. Oxford: Elsevier, 2003. Cap. 4. p. 187-264.

KANG, Suk-joong. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. Oxford: Butterworth-heinemann, 2005. 280 p.

KATIYAR, N. K.; BISWAS, K.; TIWARY, C. S. Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials. *International Materials Reviews*, v. 0, n. 0, p. 1– 40, 30 set. 2020.

KOLLATH, V. Ozhukil *et al.* AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 33, n. 13-14, p. 2715-2721, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.030>.

LARTIGUE-KORINEK, Sylvie *et al.* Interfaces and defects in a successfully hot-rolled steel-based composite Fe–TiB 2. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 98, p.297-305, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.024>.

LI, Y.y. *et al.* Nucleation and growth mechanism of crystalline phase for fabrication of ultrafine-grained Ti66Nb13Cu8Ni6.8Al6.2 composites by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 528, n. 1, p. 486-493, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.037>.

LI, X.P. *et al.* The critical role of heating rate in enabling the removal of surface oxide films during spark plasma sintering of Al-based bulk metallic glass powder. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 375, p. 95-98, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.001>.

LIU, Dongming *et al.* Stress-enhanced grain growth in a nanostructured aluminium alloy during spark plasma sintering. **Philosophical Magazine Letters**, [S.L.], v. 94, n. 11, p. 741-748, 2 nov. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09500839.2014.975295>.

LUCAS, Romain *et al.* Elaboration of ZrC–SiC composites by spark plasma sintering using polymer-derived ceramics. **Ceramics International**, [S.L.], v. 40, n. 10, p. 15703-15709, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.093>.

MISRA, Devesh; JANSTO, Steven G.. Niobium-Based Alloy Design for Structural Applications: Processing-Structure-Property Paradigm. **Hsla Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015**, [s.l.], p.261-266, 2016. Springer International Publishing.

MUNRO, Ronald G.. Material Properties of Titanium Diboride. **Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology**. Gaithersburg, p. 709-720. set. 2000.

OLEVSKY, Eugene; FROYEN, Ludo. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 55, n. 12, p. 1175-1178, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.07.009>.

ORRÚ, R; LICHERI, R; LOCCI, A.M.; CINCOTTI, A; CAO, G. Consolidation of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science and Engineering R**, 63, p. 127-287, 2009.

PADILHA, Angelo Fernando; SICILIANO JUNIOR, Fulvio. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: Abm, 2005. 232 p.

RAABE, Dierk. **Crystallographic textures of hot rolled steels**. Düsseldorf: Max Planck Institut Für Eisenforschung, 2003. 26 p.

RAHAMAN, M. N. *et al.* Liquid Phase Sintering. **Inorganic Reactions And Methods**, [S.L.], p. 49-54, 29 maio 2007. John Wiley & Sons, Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470145333.ch25>.

RAHAMAN, Mahamed N. **Sintering of Ceramics**. Flórida: Crc Press, 2008. 388 p.

SADEGHI, Behzad; CAVALIERE, Pasquale. Progress of Flake Powder Metallurgy Research. **Metals**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 931, 8 jun. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met11060931>.

SAHEB, Nouari; IQBAL, Zafar; KHALIL, Abdullah; HAKEEM, Abbas Saeed; AQEELI, Nasser Al; LAOUI, Tahar; AL-QUTUB, Amro; KIRCHNER, René. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: a review. **Journal Of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2012, p. 1-13, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/983470>.

SALANDRO, Wesley A. *et al.* The Effect of Electric Current on Metals. **Springer Series In Advanced Manufacturing**, [S.L.], p. 37-54, 17 ago. 2014. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-08879-2_3.

SILVA, Andre Costa e. **Introdução à Termodinâmica Computacional Thermo-Calc e DICTRA**. Vitória: Arcelormittal Global R&d Brazil Center, 2017.

SPRINGER, H. *et al.* Stiff, light, strong and ductile: Nano-structured High Modulus Steel. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.1-6, 5 jun. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-02861-3>.

SPRINGER, H. *et al.* Microstructure refinement for high modulus in-situ metal matrix composite steels via controlled solidification of the system Fe–TiB 2. **Acta Materialia**,

[s.l.], v. 96, p.47-56, set. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.017>.

SU, Hungjai; JOHNSON, D. Lynn. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. **Journal Of The American Ceramic Society**, La Jolla, v. 79, n. 12, p. 3211-3217, jun. 1996.

SULIMA, Iwona; BOCZKAL, Sonia; JAWORSKA, Lucyna. SEM and TEM characterization of microstructure of stainless steel composites reinforced with TiB₂. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 118, p.560-569, ago. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.005>.

SZE, S. M.; NG, Kwok K. Physics and properties of semiconductors—A review. **Physics of semiconductor devices**, Wiley New York, 2006.

TOKITA, M.. Mechanism of spark plasma sintering. **Proc. Nedo Int. Symp. Function. Graded Mater**, Kanagawa, v. 22, n. 21, p. 23-33, 1999.

TOKITA, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering. **Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress**, Kyoto, Japão, p. 729-732, 2000.

TSUKERMAN, S. A.. **Powder Metallurgy**. Oxford: Pergamon Press, 1965. 146 p.

TSCHIPTSCHIN, André Paulo et al. **Textura e relações de orientação**. 2. ed. São Paulo: Ipen, 2003. 480 p.

TURIBUS, N. Sérgio. Análise de difração de raios-X do estado das tensões residuais em chapas de aço inoxidável duplex após soldagem. Tese - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro 2014.

VANMEENSEL, K *et al.* Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 53, n. 16, p. 4379-4388, set. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>.

WANG, Hong-Bo *et al.* Synthesis and stress relaxation of ZnO/Al-doped ZnO core-shell nanowires. **Nanoscale**, [S.L.], v. 5, n. 7, p. 2857, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr33584d>.

WILKINSON, D.S; ASHBY, M.F. Pressure sintering by power law creep. **Acta Metallurgica**, [S.L.], v. 23, n. 11, p. 1277-1285, nov. 1975. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90136-4](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(75)90136-4).

WU, Xiyong *et al.* Effect of liquid phase on densification in electric-discharge compaction. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 42, n. 18, p. 7787-7793, set. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1646-2>.

YANG, C. *et al.* Reaction diffusion rate coefficient derivation by isothermal heat treatment in spark plasma sintering system. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 134, p. 91-94, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.005>.

ZHANG, H. *et al.* Improving the mechanical properties of Fe – TiB₂ high modulus steels through controlled solidification processes. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 118, p.187-195, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.056>.

Zhao, H., Wynne, B.P., Palmiere, E.J. A phase quantification method based on EBSD data for a continuously cooled microalloyed steel. **Materials Characterization**, Elsevier, 2016, 123. pp. 339-348. ISSN 1044-5803.

ZIEMNICKA-SYLWESTER, Marta; GAI, Li; MIURA, Seiji. Effect of (Ti: B) atomic ratio on mechanical properties of TiB₂-Fe composites “in situ” fabricated via Self-propagating High-temperature Synthesis. **Materials & Design**, [s.l.], v. 69, p.1-11, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.036>.