

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

**MARIANE GONÇALVES DE MIRANDA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
NANOESTRUTURADO AÇO (ARBL) /CERÂMICA (TiB<sub>2</sub>)**

VITÓRIA  
2019

MARIANE GONÇALVES DE MIRANDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
NANOESTRUTURADO AÇO (ARBL)/Cerâmica (TiB<sub>2</sub>)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência dos Materiais.

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

VITÓRIA

2019

MARIANE GONÇALVES DE MIRANDA

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NANOESTRUTURADO AÇO (ARBL)/Cerâmica (TiB<sub>2</sub>)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência dos Materiais.

Aprovada em 11 de março de 2019.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

**Prof. Dr. Antônio Eduardo Martinelli**  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Examinador externo

---

**Prof. Dr. Haimon Diniz Lopes Alves**  
Universidade Estadual do Rio de Janeiro  
Examinador externo

---

**Dr. Charles De Abreu Martins**  
Global R&D Brazil Center - ArcelorMittal  
Examinador externo

*“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 zelo, carinho, amor e compreensão.

Aos meus familiares (Sirilos, Mirandas e Fukais), 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 à pena acreditar e perseverar pela Ciência Brasileira e por tantos ensinamentos que vão muito além desta dissertação. 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, em especial a Erica e Joelma, pela amizade e por estarem sempre presentes.

Ao Global R&D Brazil Center - ArcelorMittal, pela oportunidade e parceria nesta pesquisa, proporcionando toda infraestrutura necessária. Agradeço a toda equipe, em especial a 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 do IPEN, pelo auxílio nas análises de microscopia de 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.

Em nome de toda equipe de pesquisa, agradeço e homenageio o Professor Dr. André Luiz Pinto (*In Memoriam*), o qual foi nosso parceiro e nos auxiliou no entendimento da técnica EBSD. O tópico 2.3 *EBS*D, presente neste trabalho, foi especialmente dedicado a ele, haja vista que suas relevância e contribuições científicas deixaram um marco na história da ciência Brasileira e Internacional.

À agência de fomento CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado.

A todos os citados, muito obrigada!

## RESUMO

Aços compósitos do tipo Fe-TiB<sub>2</sub> têm sido amplamente investigados, pois se identificou um grande potencia aplicação, devido suas propriedades físicas e químicas, como redução de peso e aumento de resistência mecânica. Utilizando um pó gerado por fragmentação mecânica (*Top Down*) seguida de decriptação por hidrogênio de um Aço Microligado ao Nb (Alta Resistência e Baixa Liga – ARBL) e um pó da cerâmica de TiB<sub>2</sub> (99%), amostras de um compósito com proporção em massa dada por Aço(88%)/Cerâmica(12%) foram sintetizadas por meio da técnica sinterização assistida por corrente elétrica ou plasma (*SPS – Spark Plasma Sintering*). As amostras sinterizadas foram caracterizadas por Microtomografia de raios X ( $\mu$ CT), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Simulação Termodinâmica, Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron BackScatter Diffraction –EBSD*), Difração de Raios-X, Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Observou-se a alta densificação obtida por SPS, a redução de peso  $\rho_{exp} = 7,44(3) \text{ g/cm}^3$ , mais baixa que a matriz, e ainda a análise detalhada de EBSD revelou que a matriz do compósito é constituída de nano-subestruturas, resultante da alta energia de falha de empilhamento da ferrita combinada com as características do processo e da partícula.

Palavras-Chave: Compósito Aço/Cerâmica, Nanoestruturas, Metalurgia do Pó, SPS, EBSD, TiB<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Fe-TiB<sub>2</sub> composite steels have been widely investigated as a large application was identified because of their physical and chemical properties, such as weight reduction and increased mechanical strength. Using a powder generated by mechanical fragmentation (Top Down) followed by Hydrogen Decrepitation of a Nb-Microalloyed Steel and a powder of the TiB<sub>2</sub>, samples of a composite with a mass ratio of Steel (88%) / Ceramics (12%) were synthesized by the SPS (Spark Plasma Sintering) technique. The composite samples produced by SPS were characterized by Microtomography ( $\mu$ CT), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermodynamic Simulation, Electron BackScatter Diffraction (EBSD), X-ray Diffraction, Optical Microscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM). It was observed the high densification obtained by SPS, the weight reduction  $\rho_{exp} = 7.44$  (3) g / cm<sup>3</sup>, lower than the matrix, and also the detailed analysis of EBSD revealed that the composite matrix consists of nano- substructures, resulting from the high energy of stacking fault of the ferrite combined with the characteristics of the process and the ceramic particles.

Keywords: Composite Steel / Ceramics, Nanostructures, Powder Metallurgy, SPS, EBSD, TiB<sub>2</sub>.

## LISTA DE SIGLAS

- ARBL – Alta Resistência e Baixa Liga
- SPS – *Spark Plasma Sintering*
- $\mu$ CT – *Micro Computed Tomography*
- EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*
- CCC – Cúbico de Corpo Centrado
- CFC – Cúbico de Face Centrada
- HP-HT – *High Pressure High Temperature*
- WD – *Work Distance*
- ODF – *Orientation Distribution Function*
- IPF – *Inverse Pole Figure*
- USP – Universidade de São Paulo
- LFS – Laboratório de Fenômeno de Superfície
- DS1 – Fenda divergente
- DS2 – Fenda antiespalhamento
- IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas
- EDS – *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- DRX – Difração de Raios-X
- TG – Tamanho de Grão
- ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
- GOF – *Goodness of Fit*
- FWHM – *Full Width at Half Maximum*
- DT – Direção Transversal
- DN – Direção Normal
- DL – Direção longitudinal

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  – ângulo de incidência

$E_{cinética}$  – energia cinética

$m_{bola}$  – massa da bola

$L_{cilindro}$  – comprimento do cilindro

$f$  – frequência

$n$  – índice de interferência construtiva

$\lambda$  – comprimento de onda

$d_{hkl}$  – distância interplanar

$\theta$  – ângulo de incidência

$\eta$  – eficiência de elétrons retroespalhados

$Z$  – número atômico

$f_i(\theta)$  – fator de espalhamento

$(x_i, y_i, z_i)$  – frações das coordenadas de um átomo

$w$  – distâncias entre linhas de Kikuchi

$l$  – distância da amostra à tela fosforescente

$CI$  – índice de confiança

$NS$  – número total de soluções

$N_1$  – número de votos da solução mais votada

$N_2$  – número de votos da segunda solução mais votada

$\rho$  – Coordenada na transformada de Hough

$m_1$  – massa saturada

$m_2$  – massa seca

$\rho_{água}$  – densidade da água

$\rho_{experimental}$  – Densidade experimental

$T$  – Temperatura

$\rho_{teórica}$  – Densidade teórica

$\sigma_y$  – Limite de escoamento

$k_y$  – Constante do material

$d$  – Diâmetro do grão

$\sigma_0$  – Constante do material

$T_f$  – Temperatura de fusão

$(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  – Coordenadas do espaço de Euler

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

$\Delta V_{TiB_2}$  – Variação volumétrica do diboreto de titânio

$d_{equiv}$  – diâmetro equivalente

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO .....</b>	<b>22</b>
2.1	AÇOS REFORÇADOS COM TIB2 .....	22
<b>2.1.1</b>	<b>Trabalhos Correlatos.....</b>	<b>23</b>
2.2	METALURGIA DO PÓ.....	25
<b>2.2.1</b>	<b>Fabricação dos pós.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Sinterização.....</b>	<b>29</b>
2.2.2.1	Técnica de Sinterização por SPS.....	31
2.3	EBSD.....	32
<b>2.3.1</b>	<b>Coleta de Dados.....</b>	<b>38</b>
2.3.1.1	Tamanho do Spot.....	38
2.3.1.2	Tensão do Canhão.....	39
2.3.1.3	Posição da amostra no Microscópio.....	39
2.3.1.4	Distância de Trabalho - WD.....	40
2.3.1.5	Magnificação.....	40
2.3.1.6	Binning.....	40
<b>2.3.2</b>	<b>Tratamento de Dados .....</b>	<b>41</b>
2.3.2.1	Band Contrast e Band Slop,.....	42
2.3.2.2	Inverse Pole Figure - IPF.....	42
2.3.2.3	Local Misorientation Map.....	44
2.3.2.4	Grain, Fase and Special Boundaries.....	44
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>46</b>
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	46
<b>3.1.1</b>	<b>Fabricação dos Pós.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Sinterização por SPS.....</b>	<b>46</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	49
<b>3.2.1</b>	<b>Análise de Densidade.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Simulação Termodinâmica.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Difração de Raios-X.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Microscopia.....</b>	<b>52</b>

3.2.4.1	Ótica.....	52
3.2.4.2	Eletrônica de Varredura.....	52
3.2.4.3	EBSD.....	52
3.2.4.4	Transmissão.....	53
<b>3.2.5</b>	<b>Microdureza.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Microtomografia.....</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
4.1	ANÁLISE DO PÓ.....	54
4.2	ANÁLISE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO .....	60
<b>4.2.1</b>	<b>Simulação Termodinâmica no Equilíbrio .....</b>	<b>61</b>
4.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	68
<b>4.3.1</b>	<b>Análise de densidade.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Microtomografia - <math>\mu</math>CT.....</b>	<b>70</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Microscopia Ótica.....</b>	<b>72</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS .....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Difração de raios-X.....</b>	<b>83</b>
4.3.5.1	Refinamento de Rietveld.....	85
<b>4.3.6</b>	<b>Microdureza .....</b>	<b>88</b>
<b>4.3.7</b>	<b>Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD.....</b>	<b>88</b>
4.3.7.1	Análise 1 - EBSD.....	90
4.3.7.2	Análise 2 - EBSD.....	96
4.3.7.3	Análise 3 - EBSD.....	102
<b>4.4.7</b>	<b>Análise de transmissão .....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>107</b>
5.1	TRABALHO DESENVOLVIDO .....	107
5.2	TRABALHOS FUTUROS.....	109
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>110</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Materiais utilizados nos componentes estruturais de um carro. ....	19
Figura 2 – Variação do módulo de elasticidade e da densidade de um aço compósito Fe-TiB <sub>2</sub> , em função do volume de TiB <sub>2</sub> . ....	20
Figura 3 – Classificação dos aços de primeira, segunda e terceira geração. ....	21
Figura 4 – Estrutura Cristalina hexagonal para o TiB <sub>2</sub> . ....	22
Figura 5 – Diagrama pseudobinário Fe-TiB <sub>2</sub> , indicando regiões de formação de ligas hipo e hipereutéticas. ....	23
Figura 6 – Etapas do processamento de metalurgia do pó. ....	26
Figura 7 – Esquema das técnicas de moagem de alta energia e microssinagem. ....	27
Figura 8 - Ilustração das etapas de dissolução do hidrogênio em um metal. ....	28
Figura 9 – Estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final. ....	29
Figura 10 – 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. ....	30
Figura 11 - Ilustração do processo de sinterização por SPS. ....	31
Figura 12– Formação das linhas de Kikuchi: (a) ilustração das linhas de Kikuchi; (b) imagem real de uma medida das linhas de Kikuchi ....	33
Figura 13 – Variação das linhas de Kikuchi em função da posição do cristal. ....	34
Figura 14 – Posicionamento da amostra frente à tela fosforescente. ....	34
Figura 15 – Variação da resposta de elétrons retroespalhados, em função da incidência angular do feixe: (a) Variação da pera de interação para 0°, 50° e 70°; (b) variação da eficiência de elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. ....	35
Figura 16 – Resposta de elétrons retroespalhados, em função do número atômico Z. ....	35
Figura 17 – Formação das linhas de Kikuchi, em função dos planos de difração. ....	36
Figura 18 – Exemplo de aplicação da Transformada de Hough. ....	38
Figura 19 – Resolução obtida em função do tamanho do <i>spot</i> . ....	38
Figura 20 - Resultados da iteração feixe-matéria. ....	39
Figura 21 – Ilustração do posicionamento ideal da amostra. ....	40
Figura 22 - Profundidade de campo em função da distância de trabalho. ....	40

Figura 23 - Qualidade dos Padrões de Kikuchi em função do Binning.....	41
Figura 24 - Band Contrast de uma amostra de um aço duplex. ....	42
Figura 25 - Mapa de orientação de um aço duplex. ....	43
Figura 26 - Figuras de polo inversas para diferentes sistemas cristalinos. ....	43
Figura 27 – Análise de misorientação local: (a) mapa de kernel da amostra de um aço duplex; (b) frequência relativa para cada ângulo de misorientação encontrado na amostra. ....	44
Figura 28 – Mapa de análise de contornos de um aço duplex. ....	45
Figura 29 – Misturador Astecma. ....	47
Figura 30 – Molde de grafite com punções. ....	47
Figura 31 – Máquina de Sinterização SPS.....	48
Figura 32 – Fase líquida no topo do punção indicada pela seta vermelha.....	49
Figura 33 - Aparato de Arquimedes. ....	50
Figura 34 – Difrátograma do pó compósito. ....	55
Figura 35 – Micrografia da mistura de pó compósito, via elétron secundário.....	56
Figura 36 – Micrografia do <i>flake</i> de ferrita, via elétron secundário. Setas amarelas indicam a formação de “casca de cebola”......	57
Figura 37 – <i>Ripples</i> indicados pelas seta amarelas no <i>flake</i> de ferrita, via elétron secundário.....	58
Figura 38 – Distribuição de partículas de TiB <sub>2</sub> , indicadas pelas setas amarelas. ....	59
Figura 39 – Presença de nanopartículas de TiB <sub>2</sub> indicadas pelas setas amarelas...59	59
Figura 40 – Análise de EDS das partículas de TiB <sub>2</sub> : (a) imagem analisada; (b) espectro do ponto 1; (c) espectro do ponto 2.....	60
Figura 41 - Variação de pressão (a), temperatura (b) e corrente (c) durante a sinterização para amostra 2. ....	61
Figura 42 – Variação de deslocamento do punção durante a sinterização. ....	61
Figura 43 – Simulação de fração molar das fases de 500 a 1600°C.....	63
Figura 44 – Simulação de formação das fases (a) TiC e (b) Fe <sub>2</sub> B, considerando a liga estudada.....	65
Figura 45 – Simulação da fração molar elementar de TiB <sub>2</sub> , considerando a liga estudada.....	65
Figura 46 – Simulação da fração molar elementar de Fe <sub>2</sub> B, considerando a liga estudada.....	66

Figura 47 – Simulação da fração molar elementar do TiC, considerando a liga estudada.....	67
Figura 48 - Comparação entre os produtos de solubilidade de alguns carbonetos e nitretos para aço microligado. ....	67
Figura 49 – Simulação de formação de fase do Nb(C,N), considerando o aço que originou o pó.....	68
Figura 50 – Microtomografia da amostra 2: (a)Vista superior da amostra; (b) distribuição das partículas no interior da amostra. ....	71
Figura 51 – Microtomografia da amostra 2: (a) vista lateral; (b) distribuição das partículas (pontos claros) na amostra. ....	71
Figura 52 – Relação entre os diâmetros maior e menor associados à geometria dos poros. ....	73
Figura 53 – Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 100X. Ataque Nital 5%.....	74
Figura 54 - Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 500x. Ataque Nital 5%.....	74
Figura 55 – Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 500x. Ataque Le Pera.....	75
Figura 56 – Micrografia ótica do aço microligado utilizado. Aumento 500x. Ataque Nital 5%.....	76
Figura 57 – Micrografia eletrônica da espessura da amostra sinterizada 2. Ataque Nital 2%.....	77
Figura 58 – Micrografia eletrônica da amostra 2: (a) topo; (b) base; (c) meio. Ataque Nital 2%.....	78
Figura 59 – Micrografia eletrônica da amostra 2. Ataque Nital 2%.....	79
Figura 60 – Micrografia eletrônica de perlita esboroadada presente na amostra 2. Ataque Nital 2%.....	80
Figura 61 – Ilustração do mecanismo de formação da perlita esboroadada. ....	81
Figura 62 – Micrografia eletrônica de uma nanopartícula de TiB <sub>2</sub> . ....	82
Figura 63 – Análise EDS em mapa da nanopartícula de TiB <sub>2</sub> : (a) área de análise; (b) distribuição do Ferro; (c) distribuição do Titânio; (d) distribuição do Boro.....	82
Figura 64 – Micrografia eletrônica da amostra 2 indicando formação de novas fases. ....	83

Figura 65 – Micrografia eletrônica das interfaces indicando a presença de nanoporos. ....	84
Figura 66 – Análise de EDS em Mapa indicando a formação de novas fases: (a) área de análise; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do manganês; (d) distribuição do carbono; (e) distribuição do titânio; (f) distribuição do boro. ....	85
Figura 67 – Difratoograma da amostra sinterizada 2. ....	86
Figura 68 – Mapa de distribuição e quantificação das fases. ....	91
Figura 69 – Mapa de distribuição de orientação das fases: (a) todas as fases em conjunto; (b) IPF da ferrita; (c) IPF do $TiB_2$ ; (d) IPF do $Fe_2B$ ; (e) IPF do $TiC$ . ....	92
Figura 70 – Distribuição das fibras alfa (a), gama (b) e épsilon (c). Os gráficos indicam a frequência relativa da fibra em função do ângulo de desvio da orientação ideal. ....	93
Figura 71 – 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. ....	94
Figura 72 – Ábaco da função de distribuição de orientação em $\varphi_2 = 45^\circ$ . ....	94
Figura 73 – Mapa de microtensão: (a) para todas as fases; (b) para ferrita; (c) frequência relativa em função da misorientação máxima por grão. ....	95
Figura 74 – Variação do coeficiente de dilatação térmica de um aço e do $TiB_2$ , em função da temperatura. ....	96
Figura 75 – Ilustração simplificada do comportamento da interface ferrita/ $TiB_2$ , durante o resfriamento. ....	97
Figura 76 – Mapa de análise contorno de alto e baixo ângulo para a ferrita. ....	98
Figura 77 – Mapa de Kernel para a ferrita. ....	99
Figura 78 – Ilustração do mecanismo de formação de subgrãos. ....	100
Figura 79 – Ilustração da recuperação dinâmica, correlacionada ao gráfico de tensão x deformação. ....	101
Figura 80 – Variação da misorientação da liga Al-Mg em função do nível de deformação atingido durante a recuperação dinâmica. ....	101
Figura 81 – Mapa de Kernel para o $TiB_2$ . ....	102
Figura 82 – Mapa de Kernel do $TiB_2$ . ....	103
Figura 83 – 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. ....	104

Figura 84 – Micrografia de transmissão das interfaces de ferrita/TiB <sub>2</sub> (a) e (b), e ferrita/ferrita (c).....	106
Figura 85 – Comparação do modelo proposto (b) com a micrografia real da amostra (a).....	106
Figura 86 – Nanopartículas na matriz ferrítica indicadas pelas setas amarelas: (a) área de análise de EDS; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do titânio. ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sequência de preparação de superfície das amostras.....	52
Tabela 2 – Quantificação simulada de fases a 500°C para a liga estudada.....	69
Tabela 3 – Valores obtidos de densidade experimental e relativa para a amostra 2.	70
Tabela 4 – Avaliação do volume sólido. ....	72
Tabela 5 – Avaliação volumétrica dos vazios.....	72
Tabela 6 – Avaliação dos poros associados aos vazios. ....	72
Tabela 7 – Tamanho de grão ferrítico para o aço microligado e o aço compósito resultante.....	76
Tabela 8 – Informações cristalográficas das fases encontradas na liga estudada....	86
Tabela 9 – Fração das fases obtidas por Refinamento de Rietveld. ....	87
Tabela 10 – Dados de confiabilidade estatística do refinamento realizado.....	88
Tabela 11 – Microdureza Vickers da amostra sinterizada 2.....	89
Tabela 12 – Descrição das análises de EBSD para cada região. ....	89

## 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, no momento atual, 70% do peso de um automóvel são devidos ao emprego de aços, o que acarreta a um maior consumo de combustível, e conseqüentemente, maior geração de poluentes. (SPRINGER et al., 2017)

A figura 1 mostra os materiais empregados nos componentes estruturais de um carro.

Figura 1 – Materiais utilizados nos componentes estruturais de um carro.

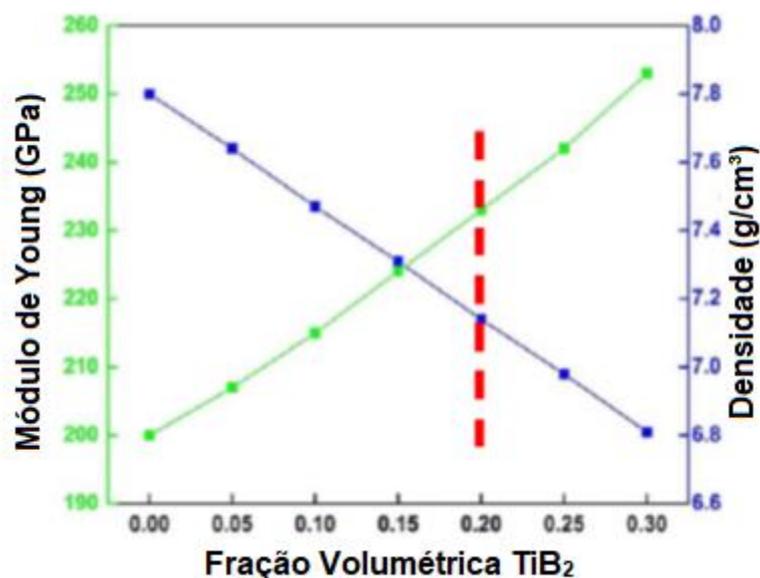


Fonte: adaptada de Cabral (2014).

Tal cenário tem levado grandes empresas a investir em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, que sejam mais leves, porém sem perda 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, o mais promissor tem sido os aços reforçados com diboreto de titânio ( $TiB_2$ ). (ZHANG et al., 2016)

Segundo Zhang et al. (2016), o  $\text{TiB}_2$  possui uma ótima interação com a matriz ferrítica, formando uma interface com alta resistência. Além disso, o  $\text{TiB}_2$  apresenta densidade de  $4,5 \text{ g/cm}^3$  e módulo de elasticidade de  $525 \text{ GPa}$  (à temperatura ambiente), conferindo ao aço uma classificação diferenciada de baixa densidade e alto módulo de elasticidade, chegando a uma redução de 19% em peso, conforme apresentado na figura 2.

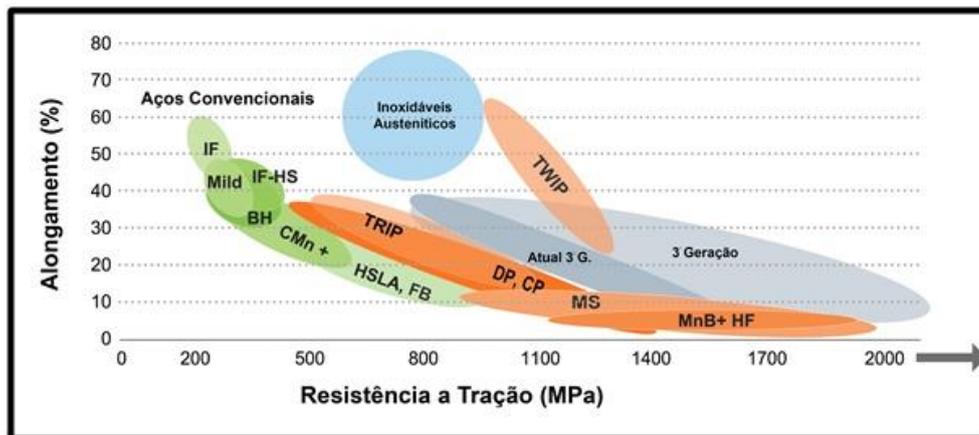
Figura 2 – Variação do módulo de elasticidade e da densidade de um aço compósito Fe- $\text{TiB}_2$ , em função do volume de  $\text{TiB}_2$ .



Fonte: adaptada de Zhang et al. (2016). O tracejado vermelho indica a composição utilizada neste trabalho.

Por esses motivos, segundo Springer et al., 2015, o aço compósito Fe- $\text{TiB}_2$  possui grande potencial de aplicabilidade em vários setores como automobilístico, aeroespacial, nuclear, energético, naval, entre outros. A figura 3 mostra a atual classificação dos aços de primeira, segunda e terceira geração. Esse aço tem características tão inovadoras, que já está sendo classificado pela comunidade científica internacional como um aço de quarta geração.

Figura 3 – Classificação dos aços de primeira, segunda e terceira geração.



Fonte: Adaptada de WorldAutoSteel (2014).

No Brasil e América Latina, de modo geral, essa linha de pesquisa ainda é pouco desenvolvida, visto que há uma escassez de trabalhos científicos relacionados a esse tema. A fim de reverter esse contexto, este projeto, o qual possui um caráter altamente exploratório e de prospecção tecnológica, teve como objetivos o estudo e desenvolvimento dessa nova classe de aços, assim como a criação de uma nova linha de pesquisa na Universidade.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar e caracterizar estruturalmente um compósito constituído de um aço microligado ao Nb e a cerâmica  $TiB_2$  de alta pureza.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Aplicar técnicas de metalurgia do pó e nanotecnologia para produção de pó de aço microligado ao Nb e para diminuição de granulometria do  $TiB_2$ ;
- Avaliar a influência da técnica de compactação/sinterização *Spark Plasma Sintering* – SPS no compósito final;
- Obter e identificar nanoestruturas no compósito;
- Aplicar e desenvolver técnicas de caracterização estrutural avançadas (macro, micro e nano);
- Gerar uma nova linha de pesquisa na Universidade.

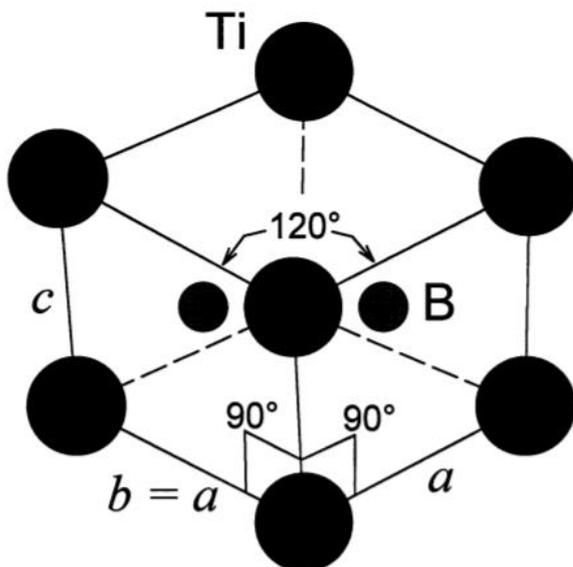
## 2. REVISÃO

### 2.1 AÇOS REFORÇADOS COM $TiB_2$

Aços compósitos reforçados com partículas de  $TiB_2$  estão em recorrente estudo, devido a características peculiares obtidas com essa liga, como por exemplo, alto módulo de elasticidade e baixa densidade. Segundo Yhang et al. (2016) é possível alcançar um aumento de 37GPa e redução de 20% em peso, ao se adicionar 30% em volume de  $TiB_2$  em um aço ferrítico.

O  $TiB_2$  possui alto módulo de elasticidade (525 GPa) e baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ). Além disso, sua estrutura cristalina é hexagonal (Figura 4), 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)

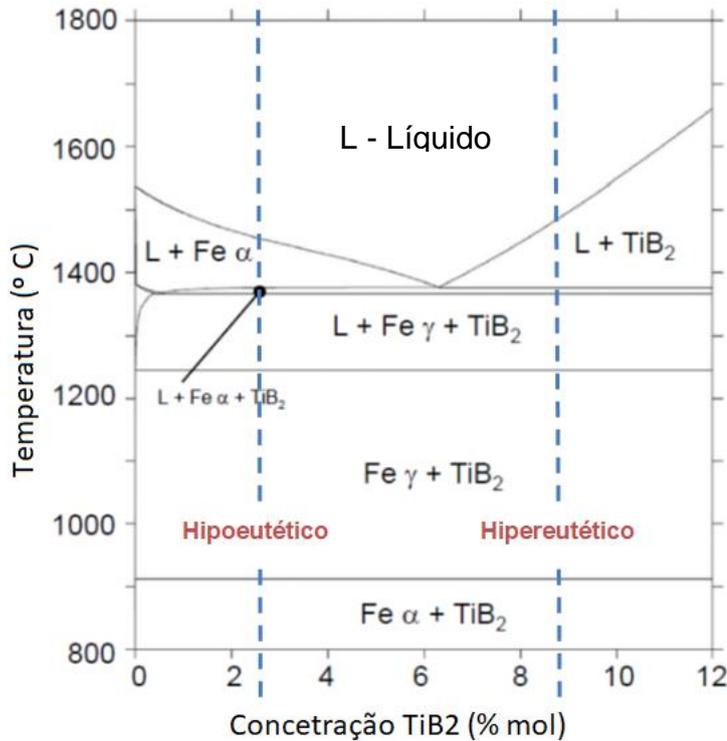
Figura 4 – Estrutura Cristalina hexagonal para o  $TiB_2$ .



Fonte: (MUNRO, 2000).

Segundo Munro (2000), o ferro possui baixa solubilidade no  $TiB_2$  ( $< 4\%$ ), de maneira a formar um diagrama pseudobinário, conforme apresentado na figura 5. Observa-se que há um ponto eutético em 6,3% mol, sendo possível obter-se tanto ligas hipo como hipereutéticas.

Figura 5 – Diagrama pseudobinário Fe-TiB<sub>2</sub>, indicando regiões de formação de ligas hipo e hipereutéticas.



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

Compósitos Fe-TiB<sub>2</sub> podem ser produzidos 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 4<sup>a</sup> geração. (SPRINGER et al., 2015)

### 2.1.1 Trabalhos Correlatos

Cha et al. (2012) avaliaram a estrutura e química das interfaces de amostras hipereutéticas de Fe-TiB<sub>2</sub> produzido pela ArcelorMittal França. Foi observado forte coesão e maior propensão dos planos prismáticos (10-10) da estrutura do TiB<sub>2</sub> 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-TiB<sub>2</sub>, produzidas pelas ArcelorMittal França. Constatou-se a deformação plástica das partículas de TiB<sub>2</sub> 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  $\text{TiB}_2$ , chegando até a escala nanométrica por *melt-spinning* ( $10^8$  K/s).

Ziemnicka-sylwester, Gai e Miura (2015) estudaram a produção de ligas Fe- $\text{TiB}_2$ -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  $\text{TiB}_2$  comercialmente puros. Constatou-se que, com o aumento de concentração de Ti, a formação de  $\text{Fe}_2\text{B}$  e TiC foram suprimidas na microestrutura.

Sulima, Boczkal e Jaworska (2016) produziram ligas hipoeutéticas produzidas pelos processos de sinterização SPS e HP-HT (*High Pressure and High Temperature*), a partir de pós de aço 316L e  $\text{TiB}_2$ . 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- $\text{TiB}_2$  produzidas em forno de indução a vácuo, e posteriormente recozidas a 700°C, 650°C e 600 °C. Observou a presença de austenita retida, martensita épsilon, além da ferrita na microestrutura. A presença dessas fases, juntamente com as partículas de  $\text{TiB}_2$ , 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- $\text{TiB}_2$  produzidas em forno de indução a vácuo. Obteve-se diferentes morfologia e tamanhos de partículas de  $\text{TiB}_2$ , assim como diferentes tamanhos de grão ferríticos. O Mn melhorou a resistência mecânica da matriz e o Co diminuiu o tamanho das partículas de  $\text{TiB}_2$  comparados aos outros elementos.

Baron, Springer e Raabe (2016) estudaram a produção de ligas hipereutéticas de Fe- $\text{TiB}_2$ , a partir da redução de óxido de titânio pelo alumínio, como forma de diminuir custos de produção da liga. Tanto a redução do  $\text{TiO}_2$  quanto a produção da liga Fe- $\text{TiB}_2$  foram em forno de indução a vácuo. Constatou-se a formação de boreto

de ferro ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) e baixa ocorrência de inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 observaram-se formação de fases  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{TiB}_2$  e ferrita.

Aparicio-fernández et al. (2017) avaliaram ligas hipereutéticas produzidas em forno de indução a vácuo e resfriadas por *melt-spinning* ( $10^8$  K/s). 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  $\text{TiB}_2$ . Desta forma, tornou-se possível a obtenção da liga nanoestruturada.

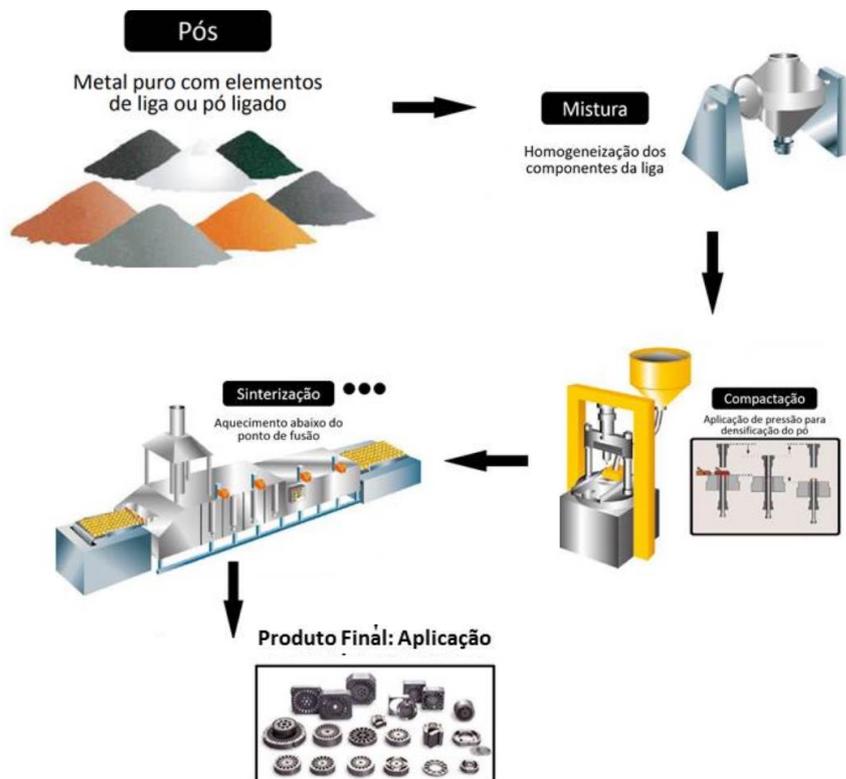
Wang et al. (2018) analisaram formação de trincas em ligas hipereutéticas de Fe- $\text{TiB}_2$ , variando o tamanho das partículas de  $\text{TiB}_2$ . Aplicaram um modelo matemático de predição de trincas para um dado tamanho de partículas a uma dada tensão crítica, concluindo que partículas maiores são mais propensas a trincas.

## 2.2 METALURGIA DO PÓ

É um processo de fabricação de peças metálicas ou não 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 6. 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)

Figura 6 – Etapas do processamento de metalurgia do pó.



Fonte: adaptada de Ames (2018).

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

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

A vantagem dessa técnica, em relação ao composto Fe-TiB<sub>2</sub>, 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)

### 2.2.1 Fabricação dos pós

Atualmente, existem várias técnicas de fabricação de pó, dentre elas, citam-se atomização, deposição eletrolítica, *Bottom up* e *Top down*. (ASHBY et al., 2009)

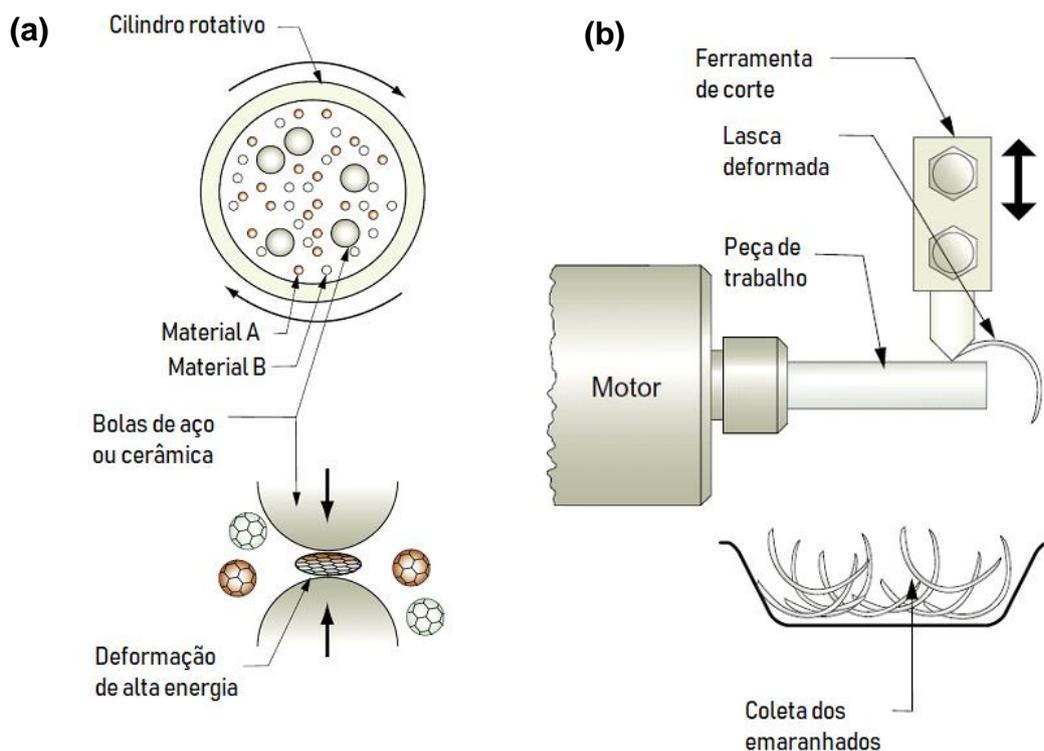
Neste trabalho, utilizou-se da tecnologia *Top-Down*, a mais tradicional no desenvolvimento de nanoestruturas e tem por objetivo reproduzir algo já existente, porém em escala menor que a original, podendo ser utilizados diferentes meios de redução, que neste caso foram desbaste mecânico, moagem de alta energia e decrepitação por hidrogênio. (FERREIRA et al., 2014)

O processo de moagem, mostrado na Figura 7 (a), combina extrema deformação de dois materiais que, normalmente, não se misturam. Partículas (A e B) são giradas em um moinho de bolas de alta energia. 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 são achatadas e depois se rompem. 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)

Figura 7 – Esquema das técnicas de moagem de alta energia e microssusinagem.

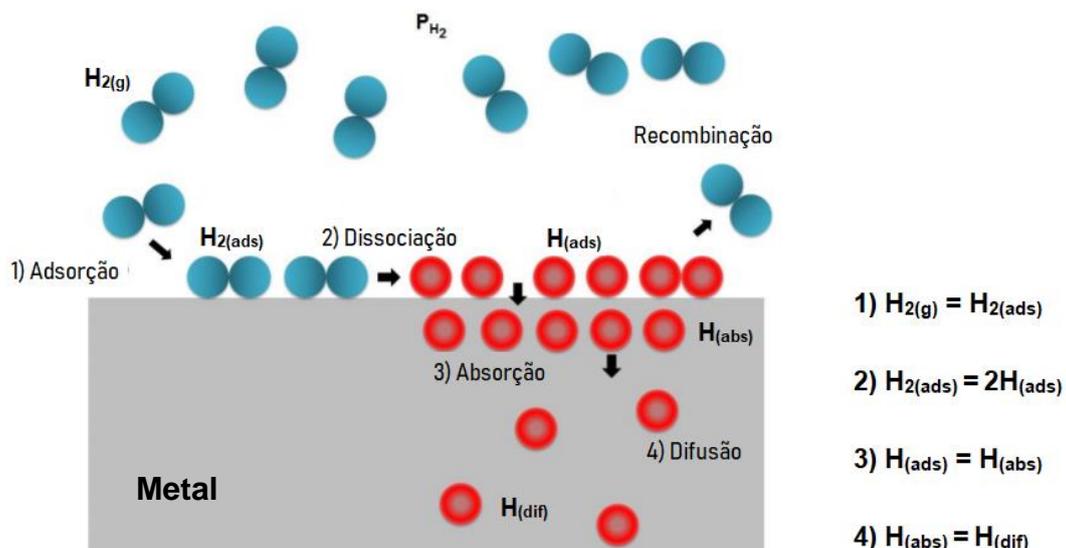


Com o intuito de reduzir o nível de energia das partículas, neste trabalho, empregou-se o processo de moagem em temperaturas criogênicas, com uso de nitrogênio líquido, a fim de minimizar deformação das partículas, favorecendo a moagem pelos planos de clivagem.

O processo de microusinagem ou usinagem de alta precisão, Figura 7 (b), consiste no desbaste mecânico utilizando uma ponta de diamante de raio submicrométrico 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 o processo de decrepitação ou fragilização por hidrogênio, segundo Eliaz et al. (2000), consiste em submeter o material a uma atmosfera controlada, rica em hidrogênio gasoso e que seja livre de oxigênio. Como o hidrogênio possui raio atômico muito pequeno, ele interage com o material de diversas formas, fragmentando-o em partículas micro e nanométricas. A figura 8 ilustra o processo de dissolução do Hidrogênio em um dado metal. Por meio de adsorção química e física, ao encontrar a superfície do metal, as moléculas de  $H_2$  são adsorvidas na superfície e, posteriormente, dissociam-se. Uma parte do hidrogênio que dissociou pode recombinar-se em moléculas de  $H_2$  ou absorver no metal, de modo a se difundir na estrutura.

Figura 8 - Ilustração das etapas de dissolução do hidrogênio em um metal.



Para o caso dos aços, ao se difundir, o hidrogênio pode migrar para os contornos, ou ainda ocupar os espaços tetraédricos ou octaédricos da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da ferrita. Após difusão, o hidrogênio pode interagir de algumas formas a ocasionar a fragmentação do material:

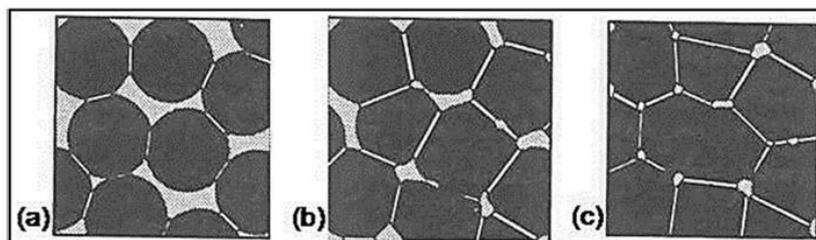
- Alta concentração de hidrogênio solubilizado: pode ocasionar uma expansão do reticulado a ponto de levar ao rompimento da estrutura;
- Reação entre átomos de hidrogênio: os hidrogênios na forma elementar podem reagir entre si, formando novamente moléculas de  $H_2$ . Isso causa alta expansão volumétrica do reticulado, de forma a fragmentar a estrutura;
- Reação com o carbono: A reação do hidrogênio com o carbono é muito mais agressiva, pois resulta na formação de moléculas de  $CH_4$ , as quais possuem maior volume comparado ao  $H_2$ . (TORRES, 2011)

### 2.2.2 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 9.

Figura 9 – Estágios da sinterização: (a) estágio inicial; (b) estágio intermediário; (c) estágio final.

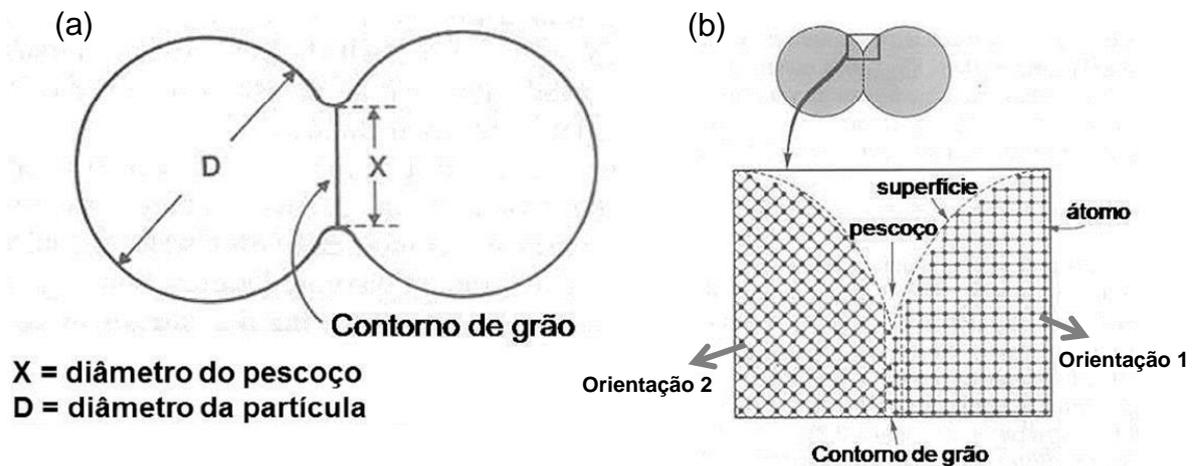


Fonte: adaptada de German (1996).

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)

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 figura 10.

Figura 10 – 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.

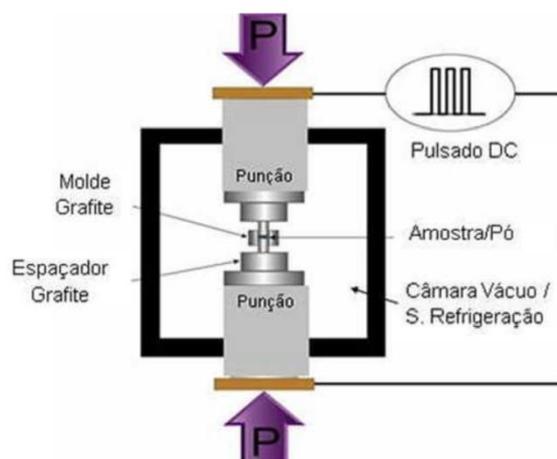
Quando há a aplicação de tensão, essa direciona o fluxo mássico, com o intuito de promover rápida ligação entre as partículas, diminuindo a área superficial. A tensão aplicada também melhora a densificação, pois minimiza a formação de poros fechados, sendo, portanto, uma importante força motriz no processo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

Rahaman (2008) define algumas variáveis como forças motrizes da 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%).

#### 2.2.2.1 Técnica de sinterização SPS

Do inglês *Spark Plasma Sintering*, o SPS é uma técnica que combina compactação e sinterização simultaneamente, isto é, possui tensão aplicada durante todo o processo. Os pós são inseridos em um molde de grafite ou aço, como ilustrado na figura 11. 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, diretamente no molde e na amostra, 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)

Figura 11 - Ilustração do processo de sinterização por SPS.



O SPS, também conhecido 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. 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)

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)

De modo geral, a técnica SPS possui inúmeras vantagens, devido ao controle das forças motrizes do processo de sinterização, obtendo-se maior controle energético, maior repetibilidade, maior velocidade de sinterização e menor temperatura de processamento. De contra partida, o controle de distribuição de temperatura interna da amostra é dificultado, principalmente em casos de períodos curtos de sinterização e geometrias complexas de amostra. (ORRÚ et al., 2009)

### 2.3 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS - EBSD

O EBSD - *Electron BackScatter Diffraction* é uma técnica utilizada na análise de microestrutura de um dado material, possibilitando identificação de fases presentes e a determinação da orientação cristalográfica grão a grão, de acordo com o espaço de Euler. Os dados obtidos para a formação da imagem de EBSD é baseado nos padrões de Kikuchi combinados à Transformada de Hough. (SCHWARTZ; KUMAR; ADAMS, 2000)

A formação do padrão de linhas de Kikuchi é oriunda da interação do feixe de elétrons com a matéria, quando este sofre espalhamento elástico, obedecendo à lei de difração de Bragg, conforme equação abaixo.

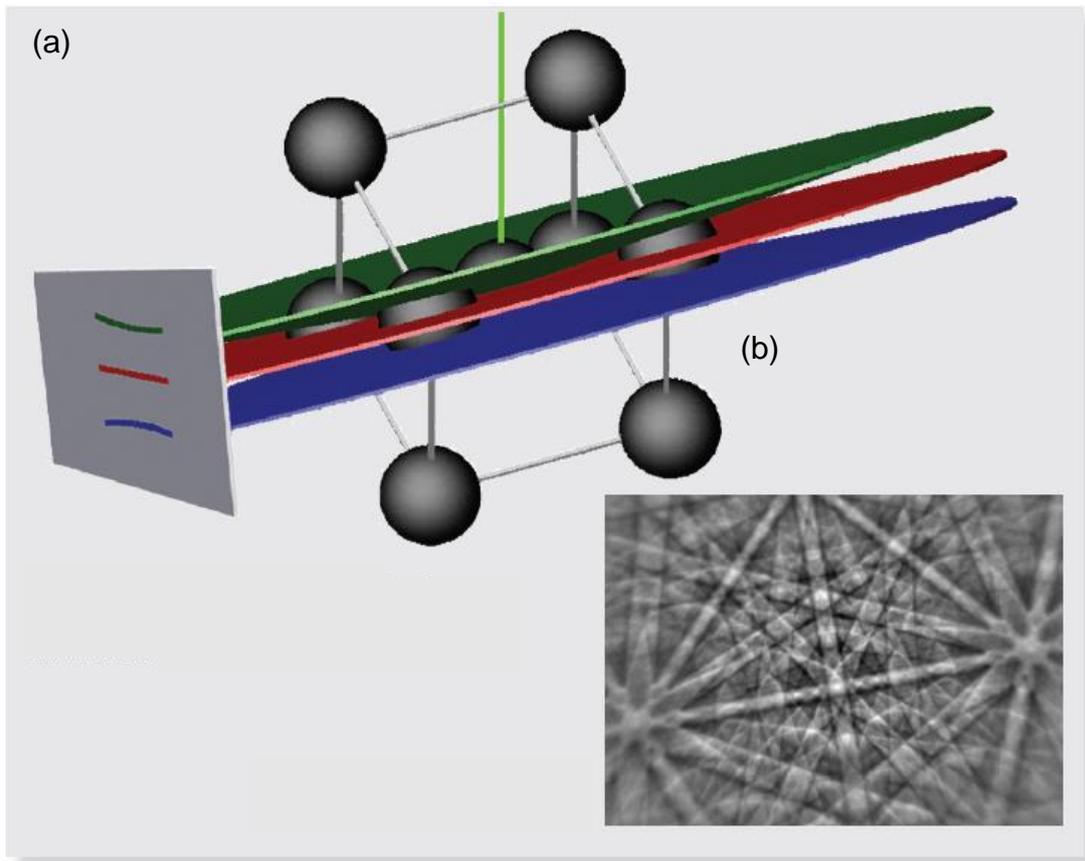
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe,  $n$  corresponde ao padrão de interferência construtiva,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar do plano correspondente à difração e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. Desta forma, a mesma construção da

esfera Ewald pode ser usada para o padrão de linhas de Kikuchi. (VON HEIMENDAHL; BELL; THOMAS, 1964)

Como ilustrado na figura 12, ao interagir com um plano, o feixe se espalha em todas as direções, formando dois cones de igual intensidade em volta daquele, chamados cones de Kossel. No entanto, quando o plano em questão não está paralelo ao feixe incidente, a maior parte dos elétrons é espalhada preferencialmente em uma direção, acarretando a uma diferença de intensidade entre os cones. Quando esses cones interceptam a tela fosforescente para captação de imagem, formam-se as linhas de Kikuchi. (WILLIAMS; CARTER, 2009)

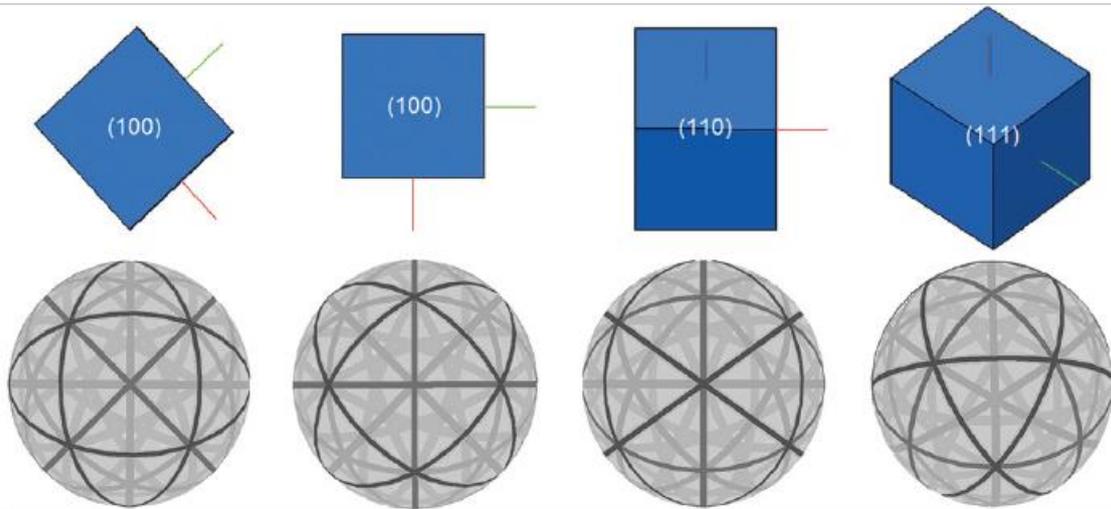
Figura 12– Formação das linhas de Kikuchi: (a) ilustração das linhas de Kikuchi; (b) imagem real de uma medida das linhas de Kikuchi



Fonte: adaptado de Oxford (2005).

A origem desses cones é correlacionada ao cristal, de modo que, quando a amostra é girada para um lado, as linhas se movimentam como se estivessem fixas à amostra, conforme figura 13.

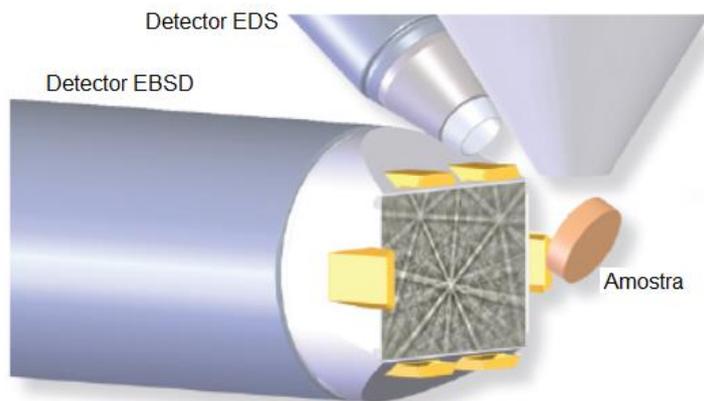
Figura 13 – Variação das linhas de Kikuchi em função da posição do cristal.



Fonte: (OXFORD, 2005)

Dessa forma, as linhas de Kikuchi são extremamente úteis para se determinar com precisão a orientação cristalográfica, apresentando todos os planos de difração do cristal. Portanto, aplicando-se a lei de Bragg e o fator de estrutura apropriado é possível construir teoricamente o padrão de linhas. A fim de maximizar o sinal dos elétrons retroespalhados, e conseqüentemente, linhas de Kikuchi mais intensas, a amostra precisa ser fixada a  $20^\circ$  em relação ao feixe incidente, conforme figura 14. (WILLIAMS; CARTER, 2009)

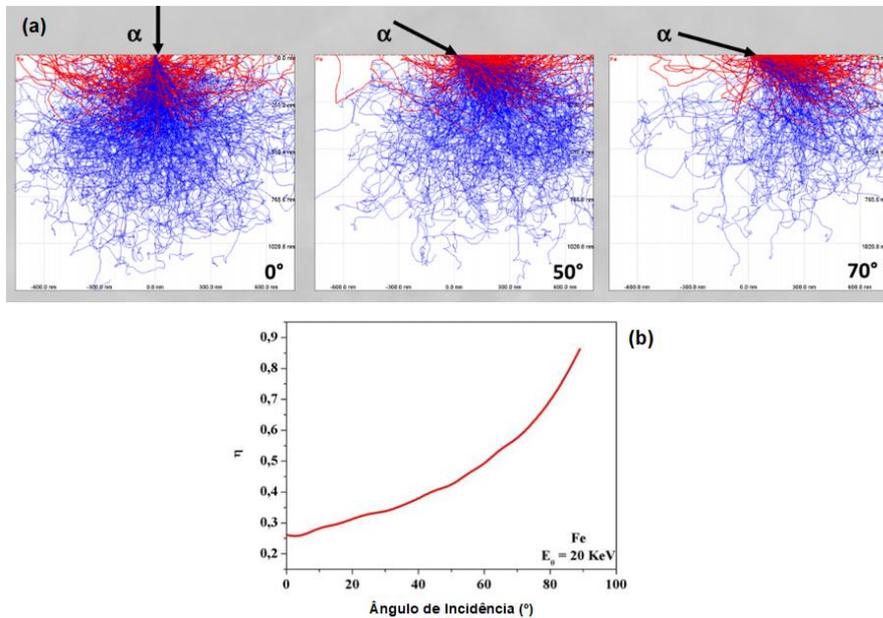
Figura 14 – Posicionamento da amostra frente à tela fosforescente.



Fonte: adaptado de Oxford (2005).

Tal fato foi comprovado experimentalmente, ao se relacionar o ângulo de incidência  $\alpha$  com a resposta de elétrons retroespalhados, de acordo com a figura 15. O experimento mostra que quanto maior  $\alpha$ , maior é a respostas de elétrons junto à superfície, em que  $\eta$  corresponde à eficiência dos elétrons retroespalhados em relação aos incididos. (BRISSET, 2010)

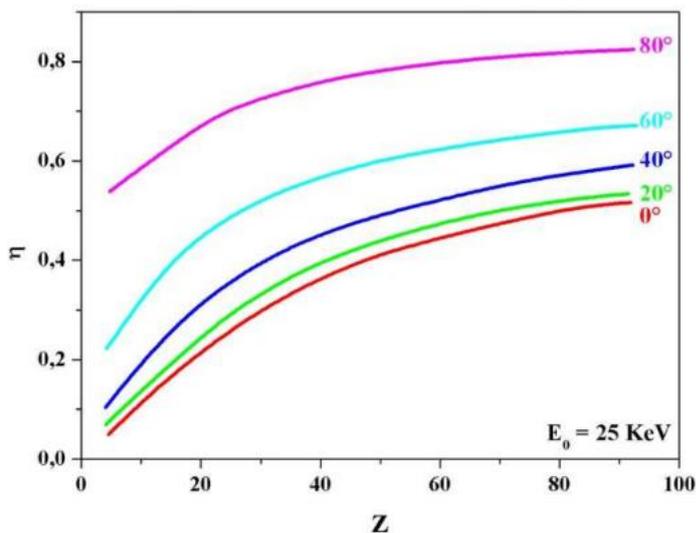
Figura 15 – Variação da resposta de elétrons retroespalhados, em função da incidência angular do feixe: (a) Variação da pera de interação para  $0^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $70^\circ$ ; (b) variação da eficiência de elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência.



Fonte: adaptado de Brisset (2010).

Correlacionou-se também, o ângulo de incidência  $\alpha$  com o número atômico  $Z$  do elemento que compõe uma rede cristalina. Quanto maior  $\alpha$ , menor a dependência em relação a  $Z$ , conforme figura 16.

Figura 16 – Resposta de elétrons retroespalhados, em função do número atômico  $Z$ .



Fonte: adaptado de Brisset (2010).

Embora a relação entre o ângulo de incidência e a resposta de elétrons retroespalhados seja um fato empírico aceito pela comunidade científica, o cálculo exato da intensidade das linhas de Kikuchi pode ser desenvolvido, sendo este

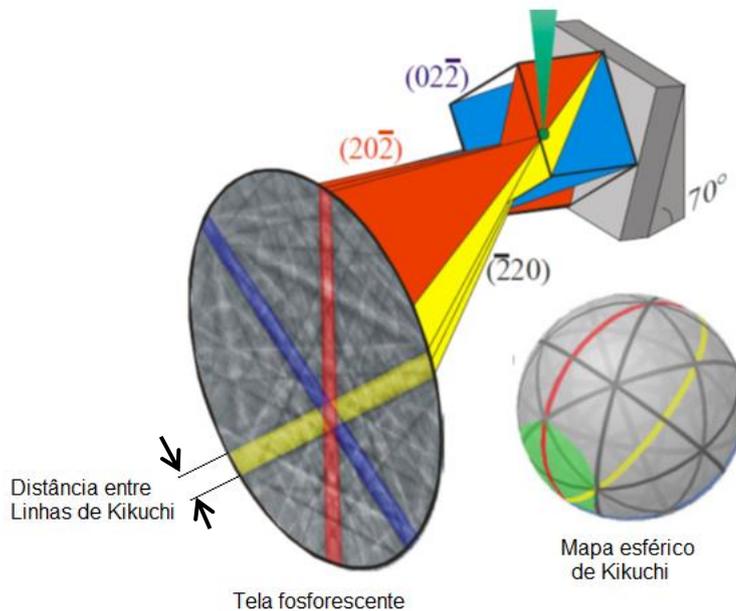
complexo. Dessa forma, como uma aproximação, entende-se que a intensidade pode ser descrita por uma parte em fase e uma fora de fase, sendo então dada por:

$$I_{hkl} = \left[ \sum f_i(\theta) \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right]^2 + \left[ \sum f_i(\theta) \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right]^2 \quad (3)$$

Em que  $f_i(\theta)$  é o fator de espalhamento atômico para elétrons e  $x_i y_i z_i$  são as frações das coordenadas na célula unitária para o átomo  $i$ .

Além disso, como visto anteriormente pela Lei de Bragg, as linhas de Kikuchi estão diretamente relacionadas com a distância interplanar, correspondente ao plano que a gerou (Figura 17). O reconhecimento dos padrões pode ser realizado por meio da medida de distância e ângulos entre as linhas, ou seja, identifica-se uma família de planos pela distância entre as linhas, os eixos de zona pela intercessão das linhas, e os demais planos pelos ângulos formados entre linhas correspondentes a planos distintos. (WILLIAMS; CARTER, 2009)

Figura 17 – Formação das linhas de Kikuchi, em função dos planos de difração.



Fonte: adaptado de Oxford (2005).

À vista disso, a distância  $w$  entre as linhas de Kikuchi pode ser calculada por:

$$w \approx 2l\theta \approx \frac{nl\lambda}{d_{hkl}} \quad (4)$$

Em que  $l$  é a distância da amostra até a tela fosforescente. No entanto, tal informação é raramente utilizada na identificação dos padrões. Isso ocorre, pois nem sempre as medidas de EBSD são feitas com velocidades suficientemente baixas, a ponto de se obter uma excelente resolução para que a precisão das linhas fique elevada. Costuma utilizar-se a medição dos ângulos formados pelas linhas retas identificadas, sucedida pela comparação com uma tabela de ângulos teóricos correspondentes aos planos que apresentam difração do sistema cristalino em questão. Essa comparação é feita por uma metodologia de votação. (WILLIAMS; CARTER, 2009)

Entre os padrões identificados, todas as possíveis combinações entre três linhas são consideradas. Desse modo, associam-se a cada trio de linhas, dois ângulos do banco de dados teórico. No entanto, mais de uma solução poderá existir para cada trio, isso depende da tolerância permitida. Sendo assim, cada solução terá um voto para cada cruzamento de trio de linhas/par de ângulos. Com o intuito de direcionar a análise, define-se um índice de confiança  $CI$ , determinado por:

$$CI = \frac{N_1 + N_2}{NS} \quad (5)$$

Em que  $N_1$  é o número de votos da solução mais votada,  $N_2$  é o número de votos da segunda mais votada e  $NS$  é o número total de soluções encontradas. Padrões com  $CI$  maior que 0,1 terão 95% de chance de estarem corretamente identificados.

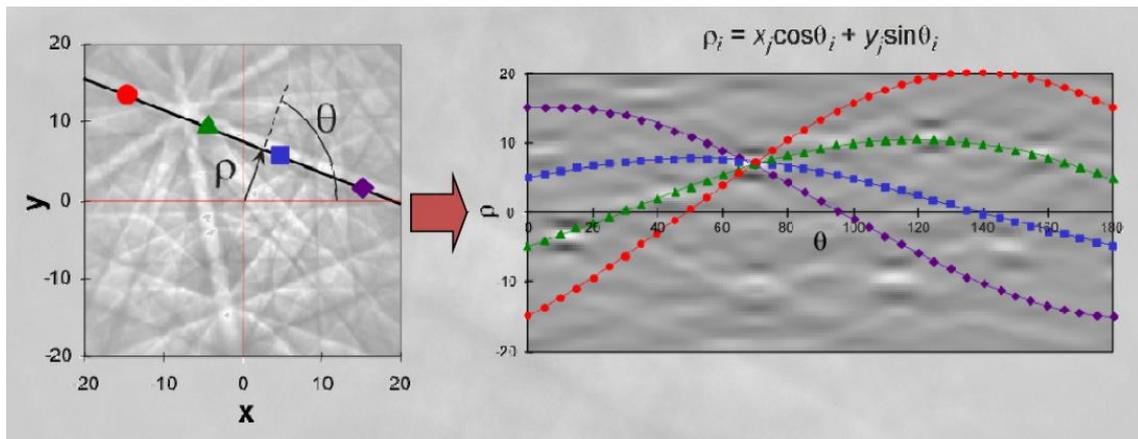
Além disso, como citado anteriormente, a Transformada de Hough é utilizada na identificação das bandas de Kikuchi. Essa transformação é paramétrica, a qual transforma um conjunto de pontos em um parâmetro espacial discreto, em que cada ponto representa um único exemplo da forma procurada. No caso da imagem do padrão de linhas de Kikuchi, os pontos são os "*pixels*" da imagem digitalizada e a forma desejada é uma linha em duas dimensões.

Considerando-se, por exemplo, quatro *pixels* ao longo de uma linha, conforme figura 18. Para cada *pixel* na linha, todos os valores possíveis de  $\rho$  são calculados para  $\theta$ , variando em valores de 0 a 180 graus usando a equação:

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (6)$$

Esse processo resulta em quatro curvas sinusoidais. Tais curvas se cruzam em um ponto em um  $\rho$ , em que  $\theta$  é coordenada correspondente ao ângulo da linha original da imagem e a sua posição em relação à origem ( $\rho$ ). Assim, uma linha no espaço da imagem se transforma em um ponto no espaço Hough. (BRISSET, 2010)

Figura 18 – Exemplo de aplicação da Transformada de Hough.



Fonte: (BRISSET, 2010).

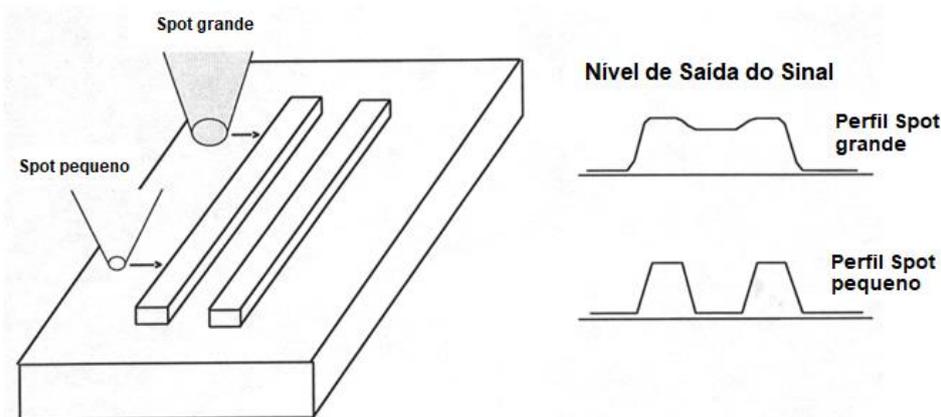
### 2.3.1 Coleta de Dados

Ao se realizar uma medida, existem alguns fatores a serem ajustados, de forma a se adequarem ao tipo de análise desejada.

#### 2.3.1.1 Tamanho do spot

Quanto menor o spot, maior é a resolução da medida, porém menor é o sinal de elétrons retroespalhados, conforme ilustrado na figura 19. (PINTO, 2017)

Figura 19 – Resolução obtida em função do tamanho do spot.

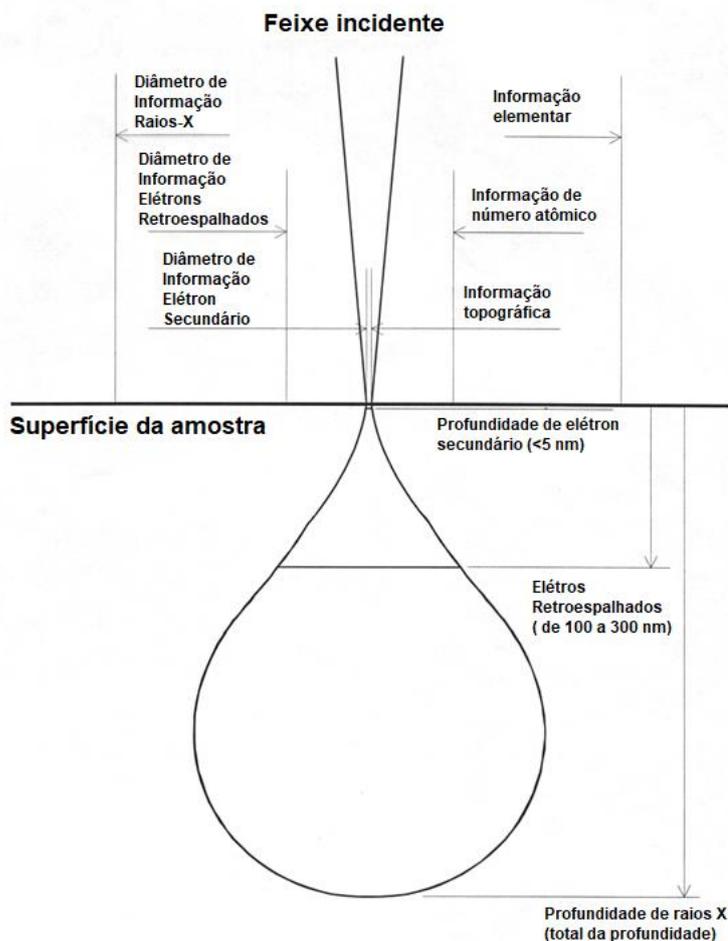


Fonte: adaptada de Pinto (2017).

### 2.3.1.2 Tensão do canhão

Quanto maior a tensão do canhão, maior é a aceleração dos elétrons, e conseqüentemente, maior é a profundidade de penetração (Figura 20). O ideal é usar entre 10 a 20 kV, para não se obter informações que não correspondam à análise. Pinto (2017)

Figura 20 - Resultados da interação feixe-matéria.

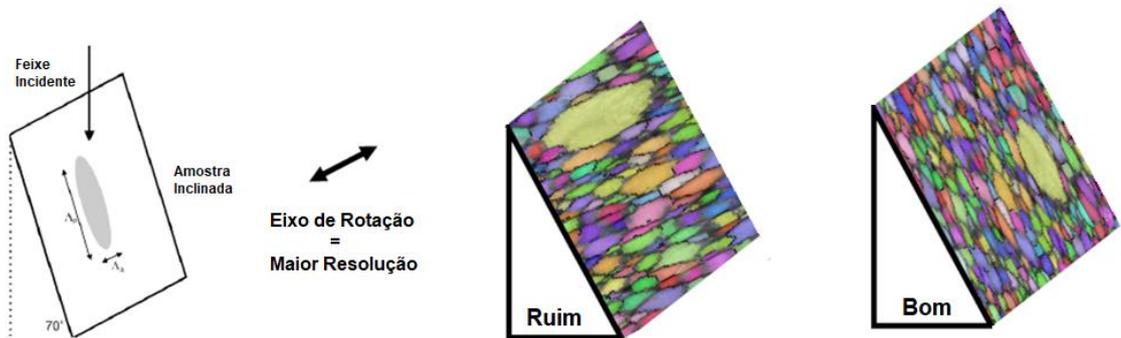


Fonte: adaptado de Pinto (2017)

### 2.3.1.3 Posição da amostra dentro do microscópio

A resolução em X é muito superior à resolução em Y, devido à inclinação da amostra, conforme figura 21. (OXFORD, 2005)

Figura 21 – Ilustração do posicionamento ideal da amostra.

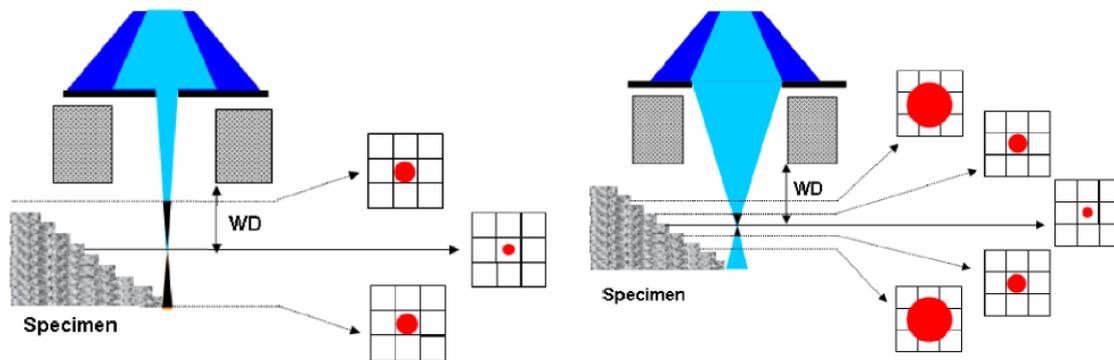


Fonte: adaptado de Oxford (2005).

#### 2.3.1.4 Distância de trabalho – WD

É a distância entre a amostra e a lente objetiva. Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução. Por outro lado, quanto maior a distância de trabalho tanto maior será a profundidade de campo obtida (Figura 22). Para análises de EBSD, esse valor varia de 10 a 20 mm. (PINTO, 2017)

Figura 22 - Profundidade de campo em função da distância de trabalho.



Fonte: (PINTO, 2017).

#### 2.3.1.5 Magnificação

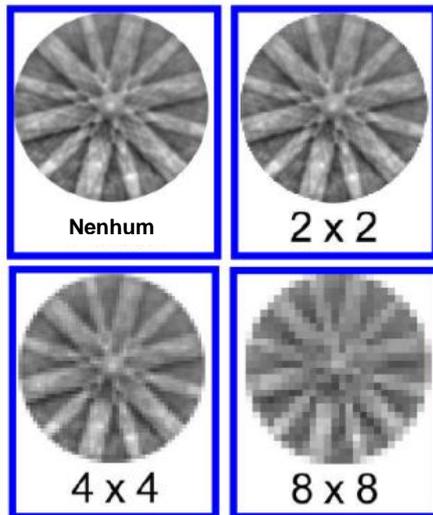
O aumento adotado está diretamente relacionado ao tamanho do spot, e consequentemente, com a resolução da medida. A magnificação é inversamente proporcional ao diâmetro do pixel da imagem da amostra. (OXFORD, 2005)

#### 2.3.1.6 Binning

Está relacionado com a velocidade de aquisição de padrões por segundo, durante a medida. Quanto maior, maior é a velocidade de aquisição, porém comprometendo a

qualidade dos padrões de Kikuchi (Figura 23). De forma a balancear rapidez e resolução, o valor recomendado é 4x4. (PINTO, 2017)

Figura 23 - Qualidade dos Padrões de Kikuchi em função do Binning.



Fonte: adaptado de Pinto (2017).

### 2.3.2 Tratamento de dados

O tratamento dos dados obtidos durante medidas de EBSD são tratados em softwares próprios disponíveis no mercado, como por exemplo, os pacotes da Oxford e EDAX. O pacote utilizado neste trabalho foi o AZtecHKL, disponibilizado pelo Global R&D Brazil Center. O AZtecHKL contém softwares de tratamento especiais de dados de EBSD, entre eles: Tango, Mambo e Salsa. O Mambo é usado para formação de figuras de polo e figuras de polo inversas, já o Salsa é usado para cálculo de Função de distribuição de orientação - ODF.

Tango é uma ferramenta de software para gerar, exibir e medir uma grande variedade de mapas, a partir dos dados de EBSD, como por exemplo, orientação cristalográfica, contornos de grão, fase e microtensões. O Tango também possui ferramentas para medição automática do tamanho de grão e criação de subconjuntos definidos pelo usuário.

O Tango é dividido em três grandes grupos de análise: Malha, Grão e Contorno. As análises de Malha correspondem medições feitas em um ponto específico, como orientação e fase. As de Contorno exibem diferenças entre pontos adjacentes da Malha, como contornos de grão ou fase. Já as de Grão correlacionam informações do grão, como tamanho e deformação. (OXFORD, 2010)

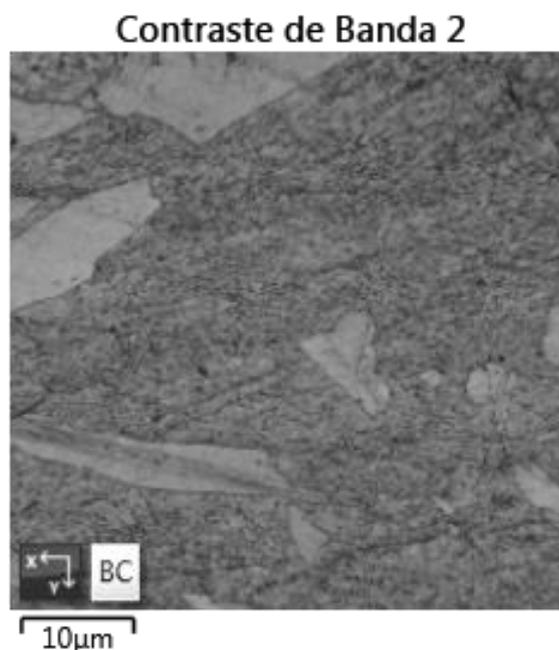
### 2.3.2.1 *Band Slop e Band Contrast*

São ferramentas para análise de qualidade dos padrões de Kikuchi, baseados no índice de confiabilidade de indexação dos padrões. Quanto maior o seus valores, melhor a qualidade. Regiões deformadas e os limites de grão geralmente possuem baixos valores de contraste. (OXFORD, 2010)

Essas ferramentas têm sido usadas na identificação de microconstituintes dos aços, como a bainita. E quanto à identificação de fases, têm sido utilizadas na distinção entre ferrita e martensita, visto que essas fases possuem padrões parecidos, quando a relação  $c/a$  é próxima a 1, correspondente aos parâmetros de rede. Ambos os casos necessitam de tratamentos estatísticos e ainda estão em desenvolvimento pela comunidade científica. (ZHAO et al., 2016)

A figura 24 mostra o Band Contrast para uma amostra de um aço duplex. Os pontos escuros na matriz correspondem aos precipitados de cromo que não foram indexados na análise.

Figura 24 - Band Contrast de uma amostra de um aço duplex.



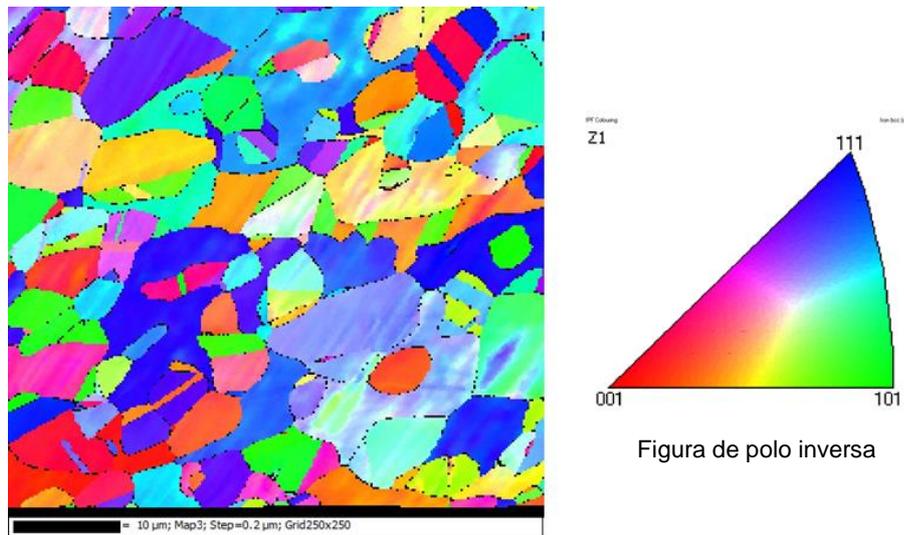
Fonte: (ARCELORMITTAL, 2017).

### 2.3.2.2 *Inverse Pole Figure Component – IPF*

Também conhecidas como mapa de orientação, permitem a rápida e visual interpretação das orientações cristalográficas dos grãos, em função do sistema de

coordenadas da amostra (X,Y,Z) e baseadas na projeção estereográfica da posição de cada cristal (Figura 25). Uma figura de pólo traça direções cristalográficas no sistema de coordenadas de uma amostra, enquanto que, uma IPF traça direções na amostra.

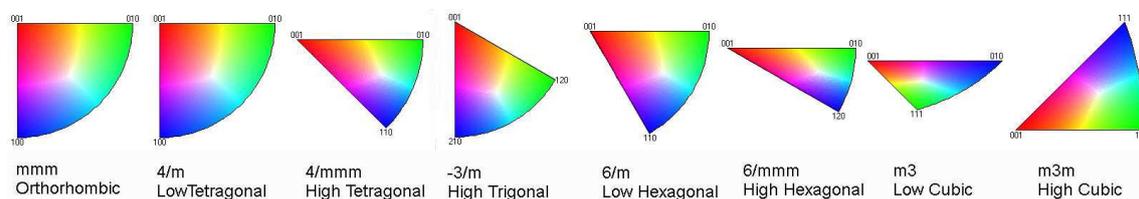
Figura 25 - Mapa de orientação de um aço duplex.



Fonte: (ARCELORMITTAL, 2017)

Conforme figura 26, o aparecimento de uma figura inversa depende da simetria do sistema cristalino em questão. Isso determina o tamanho do "triângulo unitário", ou seja, o espaço simetricamente equivalente em toda a projeção estereográfica. Por exemplo, um cristal triclinico não tem simetria e, portanto, é necessária a análise da figura de pólo completa para mostrar todas as possíveis direções de cristal.

Figura 26 - Figuras de pólo inversas para diferentes sistemas cristalinos.



Fonte: (OXFORD, 2010).

À medida que a simetria da estrutura aumenta, o tamanho da região simetricamente equivalente diminui, como é o caso da estrutura cúbica de alta simetria. Para esse grupo existem 24 regiões simetricamente equivalentes em o círculo completo. (OXFORD, 2010)

Vale ressaltar que, essa ferramenta é altamente utilizada nos estudos anisotropia, envolvendo microtextura. (PINTO, 2017)

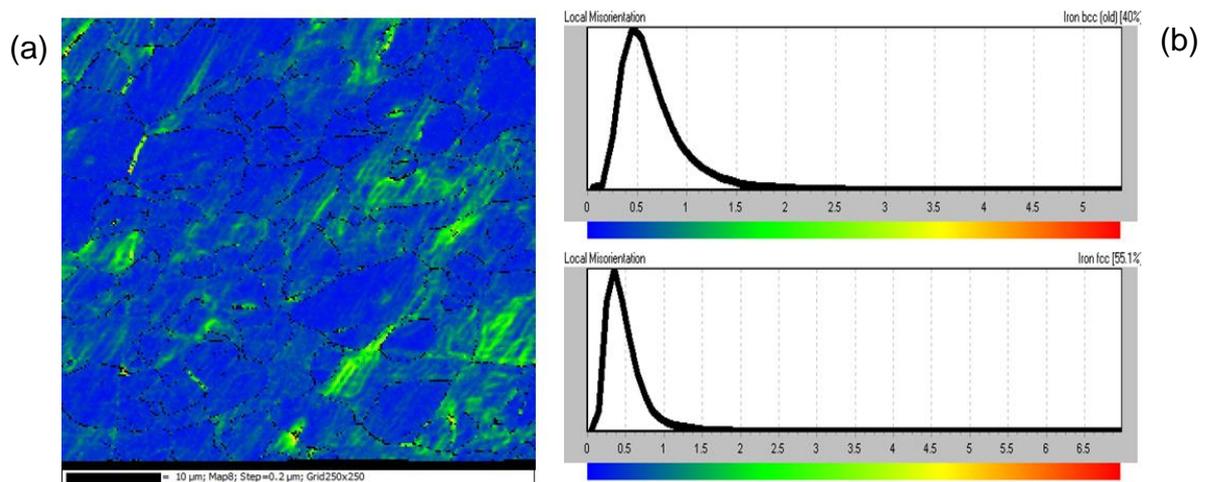
### 2.3.2.3 Local Misorientation Map

Também conhecido como Mapa de Kernel, essa ferramenta exibe pequenas mudanças de orientação no mapa, destacando regiões de maior deformação. O cálculo é feito a partir da média de desorientação entre cada *pixel* e seus *pixels* adjacentes, atribuindo o valor médio a esse *pixel*. Dessa forma, obtém-se informação de cada *pixel* que compõe a imagem. No entanto, alguns valores de desorientação são descartados, pois fica a critério do usuário a faixa de desvio angular adotada, geralmente de 0 a 5°. Ainda fica a critério do usuário o tamanho do filtro a ser utilizado, 3x3, 5x5 ou 11x11. Quanto menor o filtro, maior será o destaque de variações locais. (OXFORD, 2010)

Essa ferramenta é muito utilizada na análise de alinhamento de discordâncias, deformações localizadas, e até mesmo para análise de qualidade de preparação de amostra. (PINTO, 2017)

A figura 27 ilustra pequenas deformações oriundas do polimento durante preparação de amostra.

Figura 27 – Análise de misorientação local: (a) mapa de kernel da amostra de um aço duplex; (b) frequência relativa para cada ângulo de misorientação encontrado na amostra.



Fonte: (ARCELORMITTAL, 2017).

### 2.3.2.4 Grain , Phase and Special Boundaries

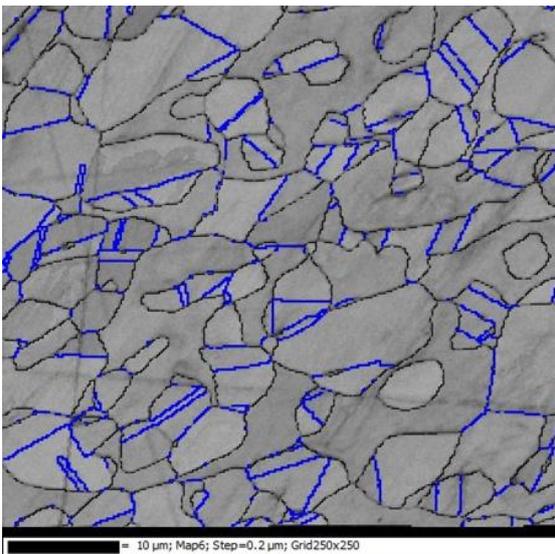
São ferramentas de análise de contornos, seja de grão, de fase ou especiais. Os contornos denominados especiais correspondem aos contornos de macla. Os

contornos de grão separam duas regiões adjacentes, entre as quais existe uma desorientação entre as redes cristalinas. (OXFORD, 2010)

Dessa forma, o contorno de grão pode ser caracterizado como um defeito planar do arranjo de átomos. Cada contorno de grão pode ser descrito por um eixo de rotação comum às redes cristalinas, o qual leva uma rede a coincidir com a outra, somada a um vetor normal ao plano do contorno. Portanto, a caracterização dos contornos é feita por meio da orientação relativa entre as redes adjacentes e pela inclinação do plano do contorno. (SUTTON; BALLUFFI, 2007)

A figura 28 mostra os contornos de fase (linhas pretas) e os contornos de grão e especiais (linhas azuis) da amostra de um aço duplex.

Figura 28 – Mapa de análise de contornos de um aço duplex.



Fonte: (ARCELORMITTAL, 2017).

Vale ressaltar que, o presente tópico foi escrito com o intuito de destacar e difundir a técnica de EBSD dentro da Universidade, uma vez que essa é pouco explorada. O EBSD é de grande potencialidade, permitindo diferentes estudos devido à diversidade de ferramentas de análises fornecidas juntos aos softwares de tratamento de dados.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

##### 3.1.1 Fabricação dos pós

O  $TiB_2$  foi comprado junto à Sigma-Aldrich, em granulometria média de 10 micra e 99% de pureza. A matriz de aço microligado ao Nb foi obtida junto à ArcelorMittal Tubarão, na forma de chapa, cujos dados são: N° T0436750T4, bobina FA065961 e espessura de 8 mm.

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, fragilização por hidrogênio e moagem de alta energia.

A chapa 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  $10^4$  Pa (0,1bar) em uma área de  $1\text{mm}^2$ . O pó micrométrico produzido foi introduzido em uma ampola de quartzo, a qual foi preenchida com a pressão de 1bar de hidrogênio 99% e, posteriormente, aquecida a  $365\text{ }^\circ\text{C}$  por 8h. Após o resfriamento, o material foi pesado em uma caixa de luvas preenchida com gás Argônio. E este foi adicionado 12% em massa do pó de  $TiB_2$ . A mistura obtida foi separada em porções de 5,0 g. Cada massa de aproximadamente 5,0 g da composição foi homogeneizada em um cilindro com quatro esferas de aço com volume total de  $1/3$  do volume do recipiente. Após a introdução do pó o vaso cilíndrico foi preenchido com nitrogênio líquido, fechado e submetido à vibração com frequência de 60 Hz durante 1 hora. O material homogeneizado foi então armazenado sob uma atmosfera de Argônio 99% em um recipiente fechado para posterior utilização. Esta etapa foi realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - USP.

##### 3.1.2 Sinterização por 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 29. A frequência utilizada foi 60 Hz, durante 30 minutos. O ambiente estava a uma temperatura de 21,4°C, com 52% de umidade.

Figura 29 – Misturador Astecma.



Fonte: A autora, 2019.

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 precisão AL200-Marte/BRA, aproximadamente 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 30. 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 30 – Molde de grafite com punções.



Fonte: A autora, 2019.

A sinterização foi feita na máquina SPS 1050 (Dr. Sinter®Syntex Inc./JAP), apresentada na figura 31. Os testes foram conduzidos em câmara de baixo vácuo a 1 MPa, com descarga de corrente contínua, na forma de pulsos com duração de 3ms - 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 total de sinterização 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.

Figura 31 – Máquina de Sinterização SPS.



Fonte: (CARNEIRO, 2014).

Os testes foram realizados com 6 amostras, cujas as descrições estão apresentadas a seguir:

- Amostra 1: Foi descartada. O molde de 14 mm rompeu durante o aquecimento. Não foi possível recuperar a amostra;
- Amostra 2: utilizou-se 7,03 gramas de pó. A sinterização ocorreu perfeitamente, sem vazamento de fase líquida;
- Amostra 3: utilizou-se 7,05 gramas de pó. Houve vazamento de fase líquida durante o encharque;
- Amostra 4: utilizou-se 6,99 gramas de pó. Houve vazamento de fase líquida durante o encharque;

- Amostra 5: utilizou-se 7,23 gramas de pó. Houve vazamento de fase líquida durante o encharque, de modo que não foi possível recuperar a amostra. (Figura 32)

Figura 32 – Fase líquida no topo do punção indicada pela seta vermelha.



Fonte: A autora, 2019.

- Amostra 6: utilizou-se 6,95 g de pó. Aplicou-se taxa de aquecimento de 93°C/min e temperatura de encharque de 930°C durante 5 minutos. No entanto, aos 4,5 minutos do encharque, o molde rompeu, sendo necessário paralisar o teste.

As amostras caracterizadas neste trabalho foram as 2, 3 e 4. Como o ideal é não haver vazamento de fase líquida durante o teste, para efeito de resultado, considerou-se apenas a amostra 2. No entanto, foram realizados testes em todas as amostras, em que foi comprovada a repetibilidade dos resultados encontrado para amostra 2.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Análise de densidade

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

A análise de densidade permite avaliar o nível de porosidade na amostra. 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 33, 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 tomadas após 30 minutos para estabilização da balança.

Figura 33 - Aparato de Arquimedes.



Fonte: Tese USP

A densidade da água foi calculada a partir da equação:

$$\rho_{\text{água}} = 1,0017 - 0,0002135T$$

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

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

Em que  $m_1$  é a massa seca e  $m_2$  é a massa saturada. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica de Mecânica e Mecatrônica – USP.

### 3.2.2 Simulação Termodinâmica

A fim de se obter informações sobre possíveis transformações de fase durante a sinterização, fez-se simulação termodinâmica no equilíbrio para a liga em estudo. Utilizou-se o software ThermoCalc <sup>TM</sup> 2018b, com banco de dados TCFE9. Essa etapa foi conduzida no Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil Centre*, localizado na ArcelorMittal Tubarão.

### 3.2.3 Difração de raios-X

A difração do pó foi realizada, com o intuito de avaliar se houve contaminação durante a fabricação do pó. Esta etapa foi conduzida no difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando radiação de Cobre, passo de 0,02°, time-step de 8 segundos, potência de 800W, conjunto ótico divergente, com fenda de ½°, localizado no Laboratório de Raio-X do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

Já a difração das amostras sinterizadas foi realizada, com o objetivo de identificar e quantificar fases. O equipamento utilizado foi difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean 2ª geração, localizado no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil Centre*, na ArcelorMittal Tubarão. Utilizou-se radiação de Cobalto, ótica divergente, fendas DS1=1/4° e DS2=1/2°, máscara de 5°, potência de 1600 W, variação angular de 10° a 150°, passo de 0,02° e time-step de 110 segundos. O refinamento de Rietveld para quantificação de fases foi realizado utilizando o software HighScore Plus.

### 3.2.4 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 100N. A tabela 1 mostra a sequência adotada. Para o ataque, utilizou-se o reagente Nital 5%, durante 5 segundos.

Tabela 1 – Sequência de preparação de superfície das amostras.

<b>Preparação de superfície</b>		
<b>Suspensão de diamante (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Disco</b>	<b>Tempo (min)</b>
15	Cobre	15
9	Cobre	15
6	Pano	15
3	Pano	10
1	Pano	10

Fonte: A autora, 2019.

#### 3.2.4.1 Ótica

A análise ótica foi feita, a fim de se examinar a microestrutura. Esta etapa foi realizada no microscópio Olympus BX60M, no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica de Mecânica e Mecatrônica – USP. Fez-se também análise ótica com ataque Le Pera, no entanto essa foi realizada Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil Centre*, localizado na ArcelorMittal Tubarão.

#### 3.2.4.2 Eletrônica de Varredura

A micrografia eletrônica pó compósito foi realizada no microscópio eletrônico de varredura JEOL – JSM 6701 com detector EDS Thermo, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, com o intuito de observar a morfologia do pó obtido. 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 Centre*, localizado na ArcelorMittal Tubarão. O microscópio utilizado foi o JEOL – JSM 7100FT, com detector EDS X-MAX<sup>N</sup> – Oxford, a fim de examinar a microestrutura a uma escala menor e obter informações elementares da amostra.

#### 3.2.4.3 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. Esta etapa teve como referência o padrão Oxford.

Posteriormente, as análises foram conduzidas no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil Centre*, localizado na ArcelorMittal Tubarão. O microscópio utilizado foi o JEOL – JSM 7100FT, com detector NordlysMax<sup>2</sup> - 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. Tais análises foram feitas, visando informações sobre a cristalografia grão a grão das fases presentes.

#### 3.2.4.4 Transmissão

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 lixado em lixas de 600 mesh até chegar na espessura de aproximadamente 150 micra. 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 poltriz 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 200kV, com o objetivo de identificar nanoestruturas nas amostras, como também a análise das interfaces metal/cerâmica.

#### 3.2.5 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado no Laboratório do Centro de Pesquisas *Global R&D Brazil Centre*, localizado na ArcelorMittal Tubarão, Utilizou-se um microdurâmetro Shimadzu HMV-G. Para análise de cada fase separadamente (áreas pequenas), empregou-se uma carga de 0,025 gf e para as duas em conjunto (áreas grandes), empregou-se carga de 2 kgf. Ambas as situações, a duração da carga foi

de 15 segundos. Esta análise foi feita, a fim de se obter informações inerentes à propriedade mecânica do material.

### **3.2.6 Microtomografia**

Esta etapa foi realizada, com o intuito de obter informações sobre homogeneidade e porosidade do material. 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  $\mu\text{A}$ ; matriz do detector de 2240 x 2240 pixels; tamanho de pixel magnificado de 6  $\mu\text{m}$ ; passo angular de 0,3°; número de 3 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.

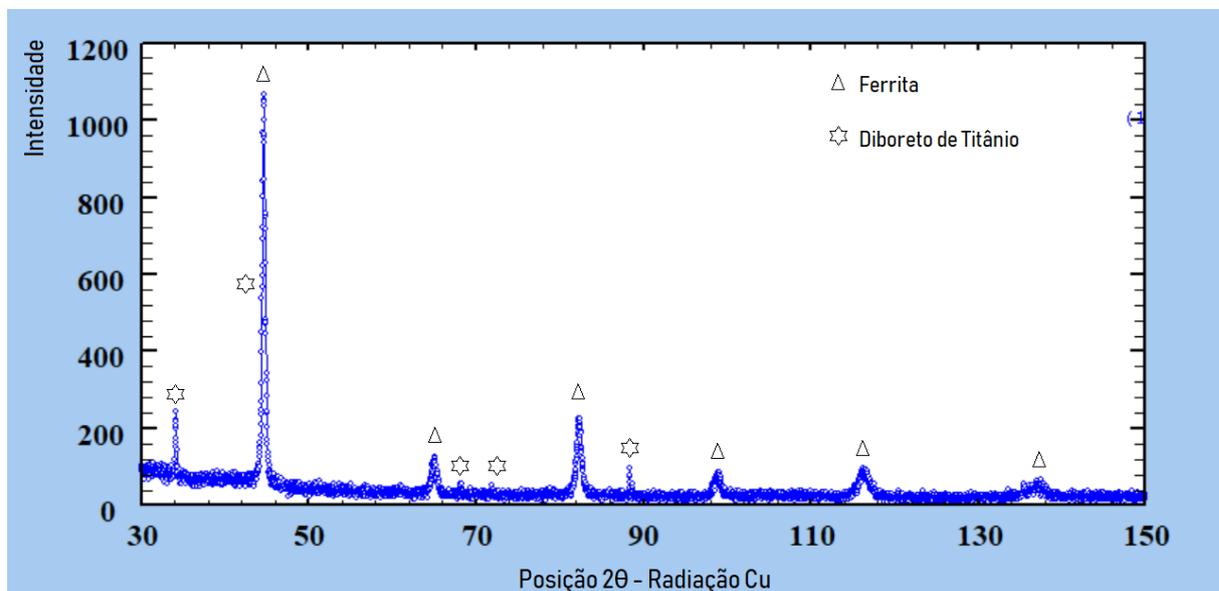
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE DO PÓ COMPÓSITO

A análise do pó compósito 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 34. Constata-se a presença da ferrita (matriz do aço microligado ao Nb) e a cerâmica  $TiB_2$ .

Figura 34 – Difratograma do pó compósito.



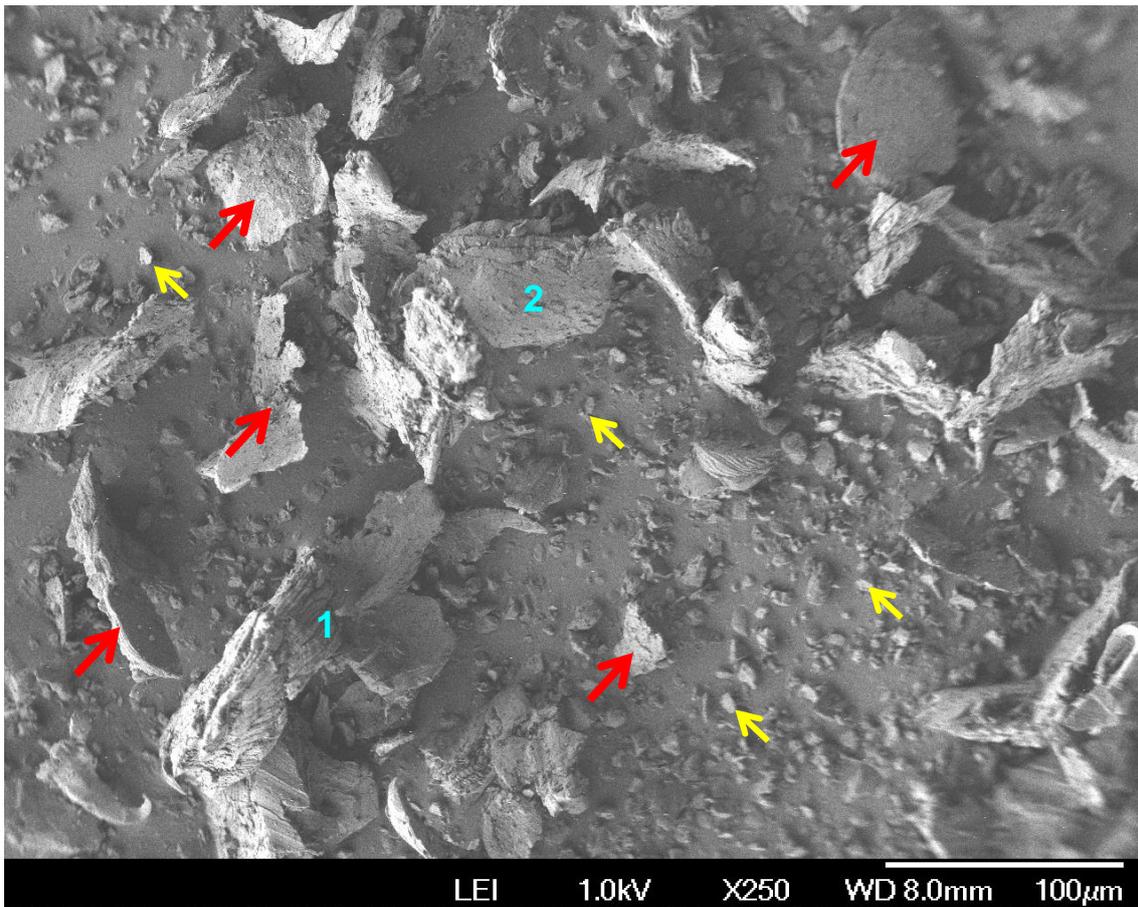
Fonte: A autora, 2019.

A partir da Figura 35, 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.

Constata-se que, as partículas da matriz possuem morfologia do tipo *Flake-like*, cuja formação é devida aos processos de decrepitação por hidrogênio e desgaste mecânico. Esse tipo de morfologia é característico em materiais que apresentam algum nível de ductilidade.

Os *flakes* são produzidos por um processo de formação do tipo “casca de cebola”, no qual uma elevada concentração de hidrogênio se difunde no material até certa profundidade, de forma que haja sua solubilização na matriz e posterior expansão volumétrica no reticulado, ocasionada pelas reações típicas da fragilização, gerando as camadas pelo processo de ruptura da matriz. (ELIAZ et al., 2000)

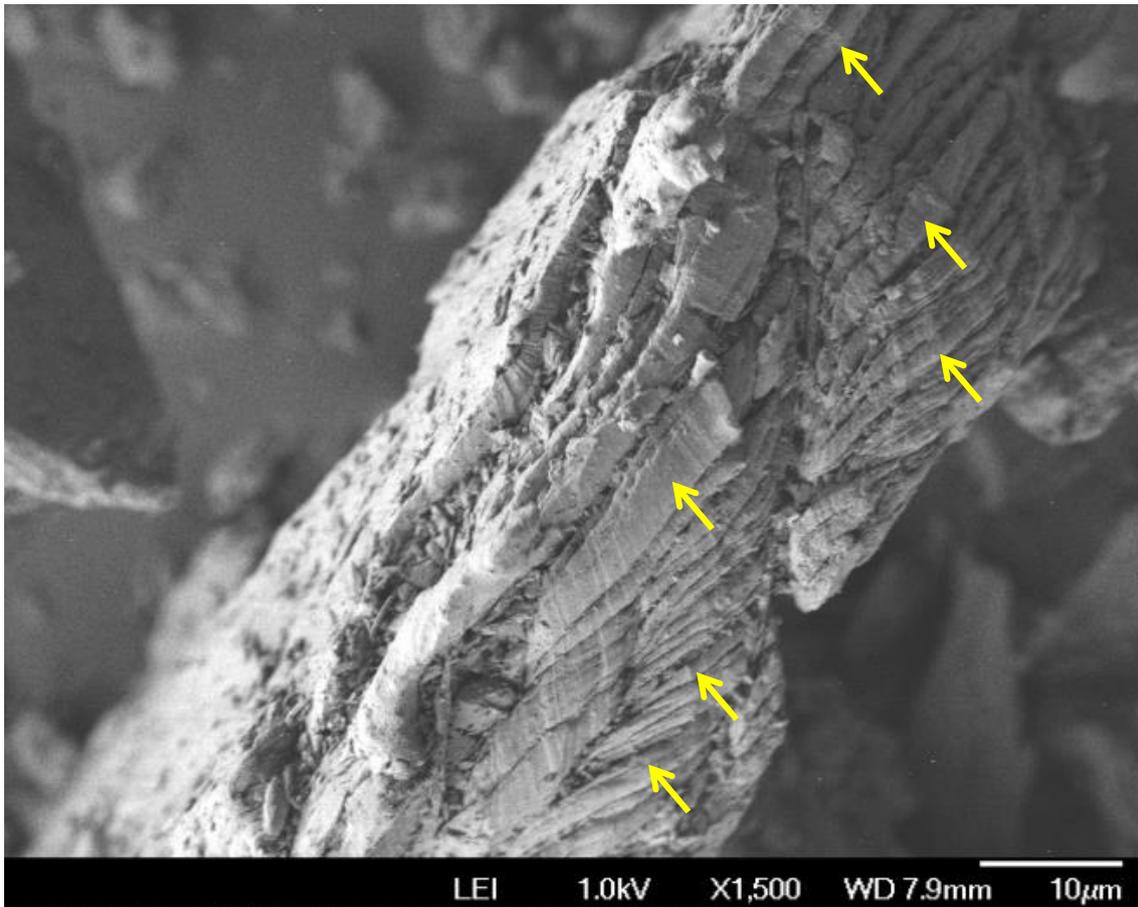
Figura 35 – Micrografia da mistura de pó composto, via elétron secundário.



Fonte: A autora, 2019.

Na figura 36, região 1 da figura 35, observa-se a formação dessas camadas tipo “casca de cebola”, em que a expansão volumétrica do  $H_2$  no reticulado não foi suficiente para quebrar completamente o *flake* maior em *flakes* menores.

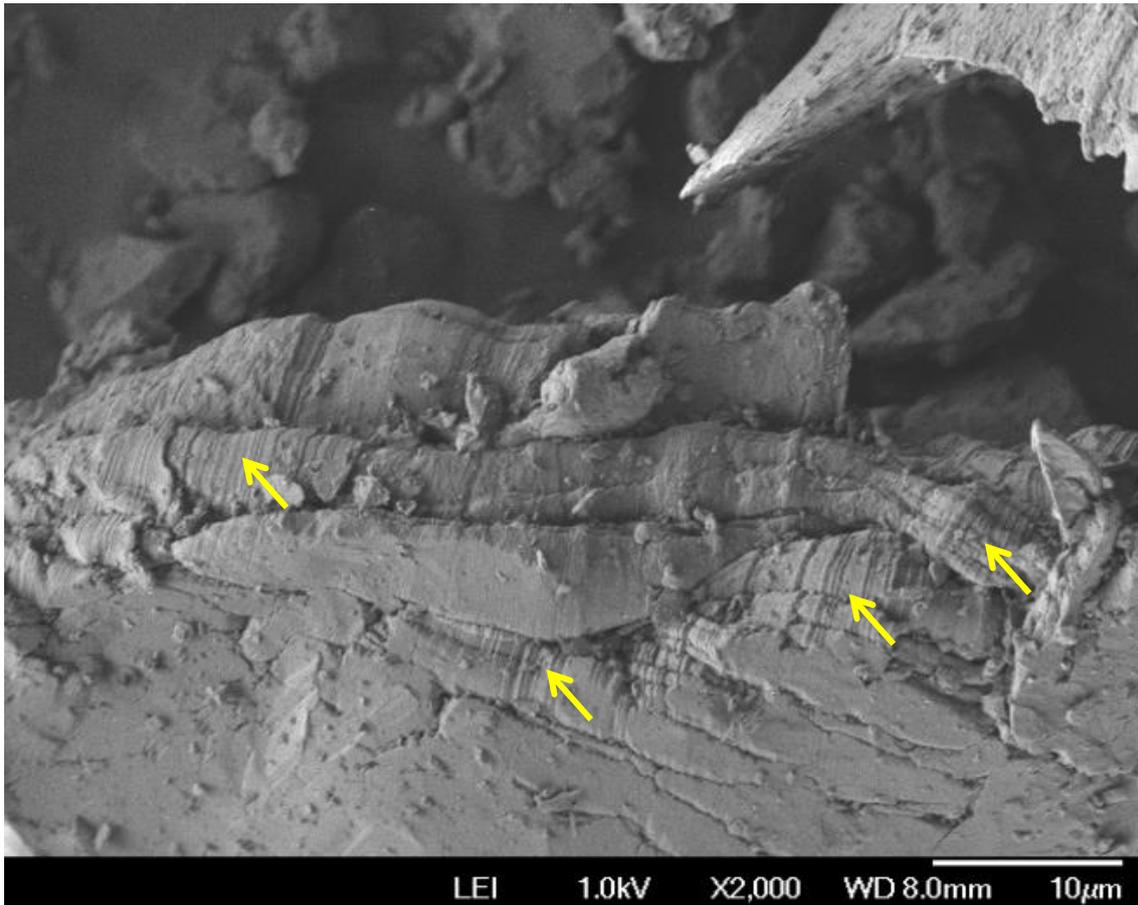
Figura 36 – Micrografia do *flake* de ferrita, via elétron secundário. Setas amarelas indicam a formação de “casca de cebola”.



Fonte: A autora, 2019.

Já na figura 37, região 2 da figura 35, 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)

Figura 37 – *Ripples* indicados pelas seta amarelas no *flake* de ferrita, via elétron secundário.

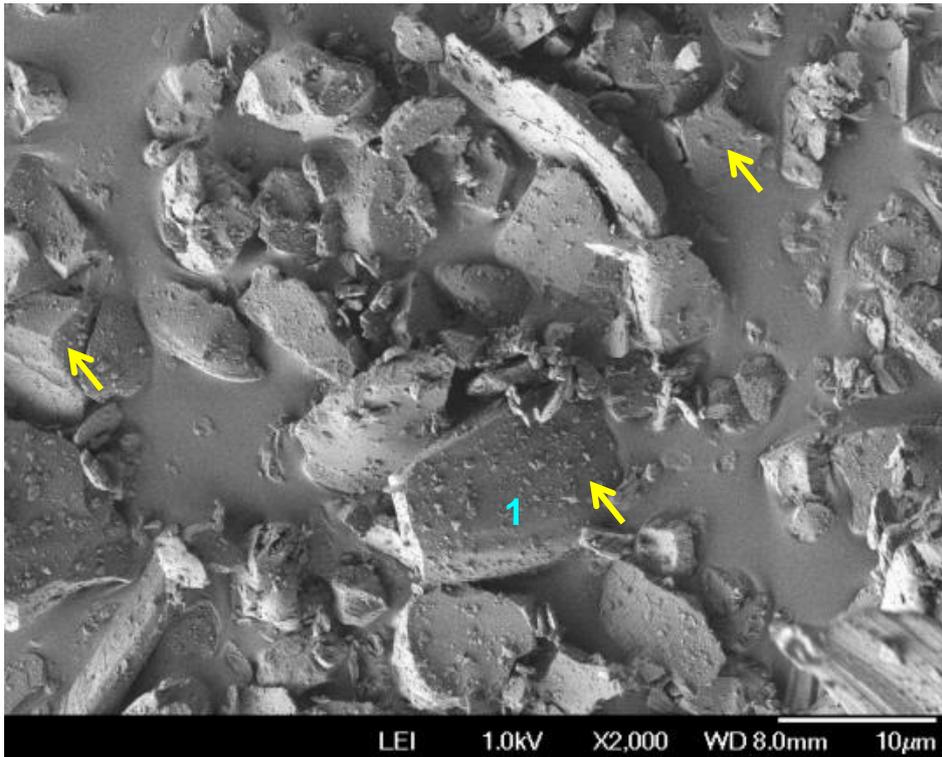


Fonte: A autora, 2019.

A partir da figura 38, observa-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)

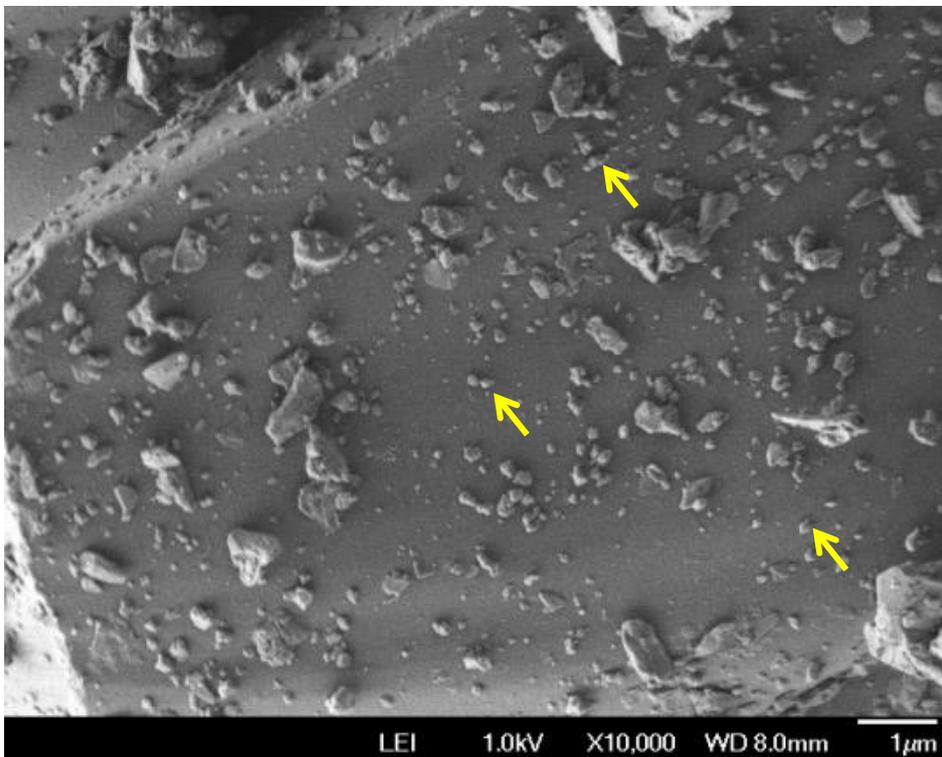
Conforme figura 39, região 1 da figura 38, constata-se a presença das nanopartículas de  $TiB_2$  formadas durante a moagem criogênica, indicadas pelas setas amarelas. Foi feita análise por EDS (Figura 40), a fim de comprovar a composição das nanopartículas. O Boro não foi detectado devido aos limites da técnica, a qual não identifica bem elementos leves. (GOLDSTEIN et al., 2003)

Figura 38 – Distribuição de partículas de TiB<sub>2</sub>, indicadas pelas setas amarelas.



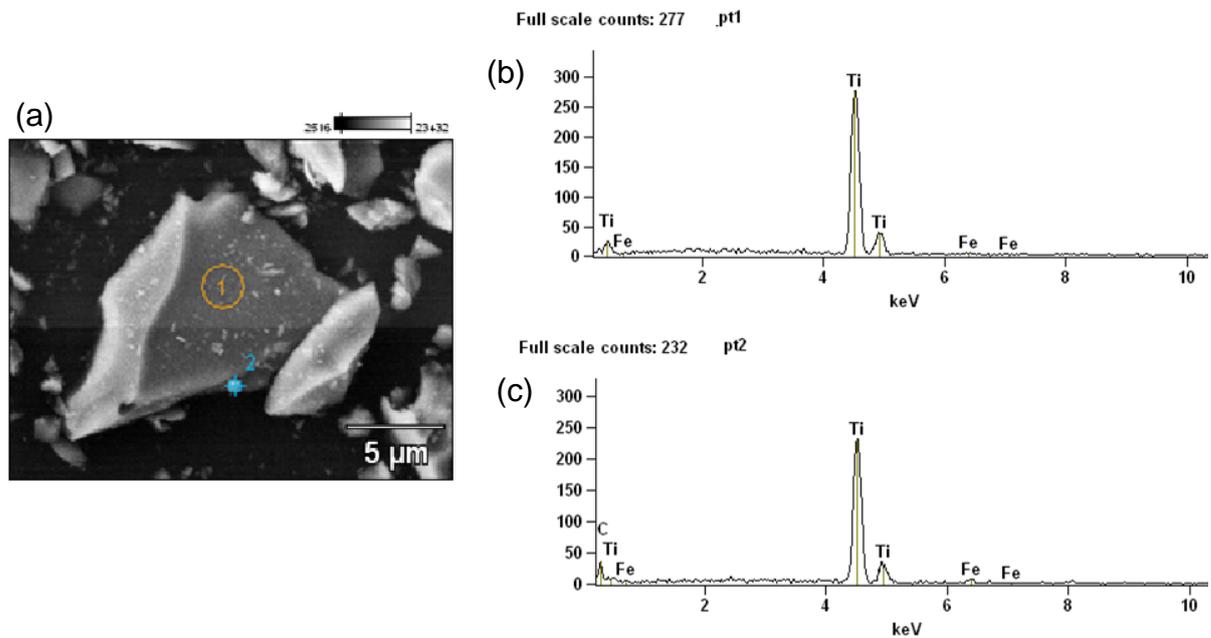
Fonte: A autora, 2019.

Figura 39 – Presença de nanopartículas de TiB<sub>2</sub> indicadas pelas setas amarelas.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 40 – Análise de EDS das partículas de  $TiB_2$ : (a) imagem analisada; (b) espectro do ponto 1; (c) espectro do ponto 2.



Fonte: A autora, 2019.

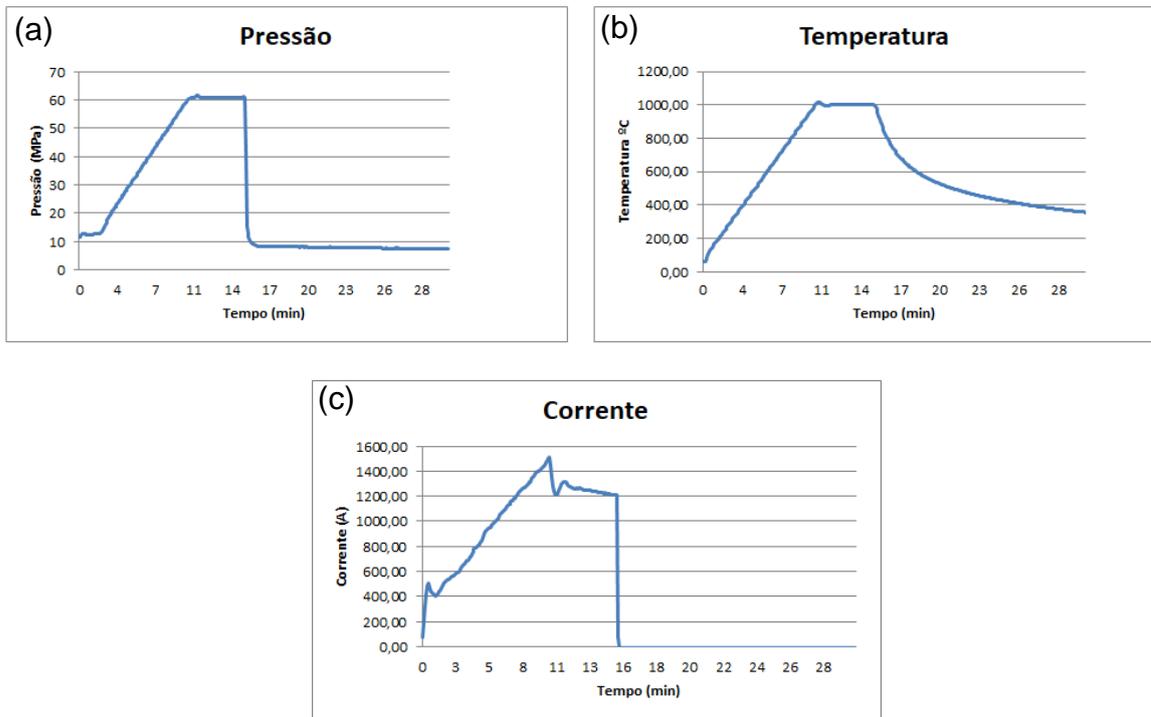
#### 4.2 ANÁLISE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

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, corrente e deslocamento do punção durante todo o período de sinterização. Para efeito elucidativo, as figuras 41 e 42 indicam o comportamento dos parâmetros durante a sinterização da amostra 2, uma vez que essa foi a melhor amostra. 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.

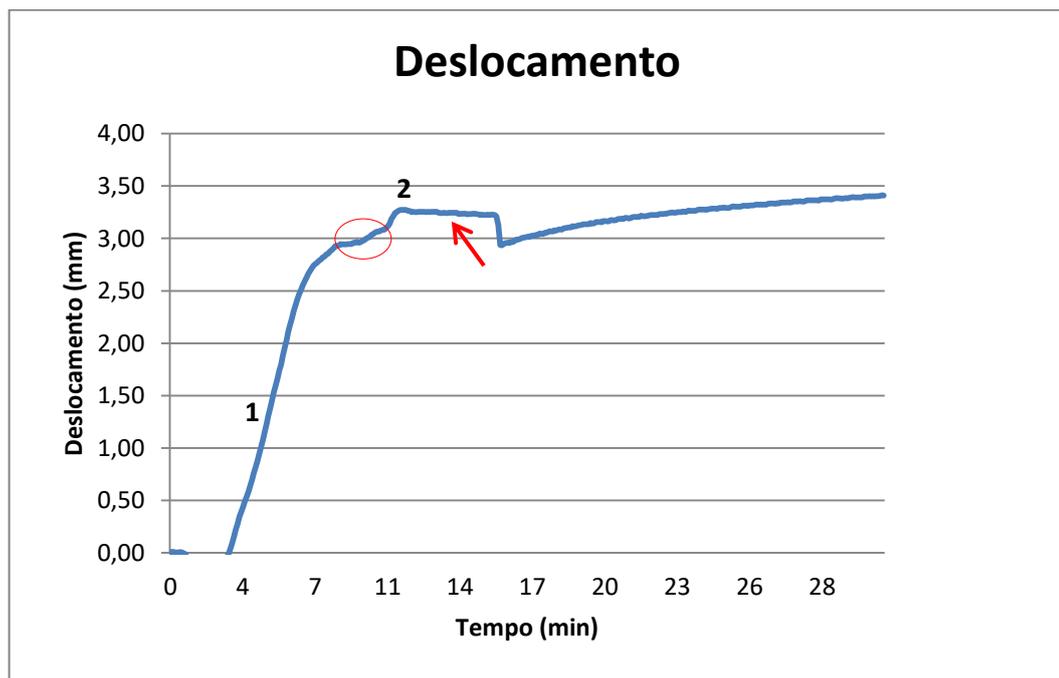
Figura 41 - Variação de pressão (a), temperatura (b) e corrente (c) durante a sinterização para amostra 2.



Fonte: A autora, 2019.

A figura 42 mostra a variação do deslocamento em função da temperatura. Por meio dessa variável é possível identificar períodos de contração ou expansão da amostra, e conseqüentemente, correlacionar com fenômenos do processo.

Figura 42 – Variação de deslocamento do punção durante a sinterização.



Fonte: A autora, 2019.

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 sequência, observa-se que a amostra sofreu algumas oscilações de expansão e compressão na faixa de 781° a 864 ° C (circunferência vermelha), 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 por mecanismos de difusão, 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 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 micra, 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 devido ao resfriamento e ao alívio hidráulico do punção da máquina.

#### **4.2.1 Simulação Termodinâmica no Equilíbrio**

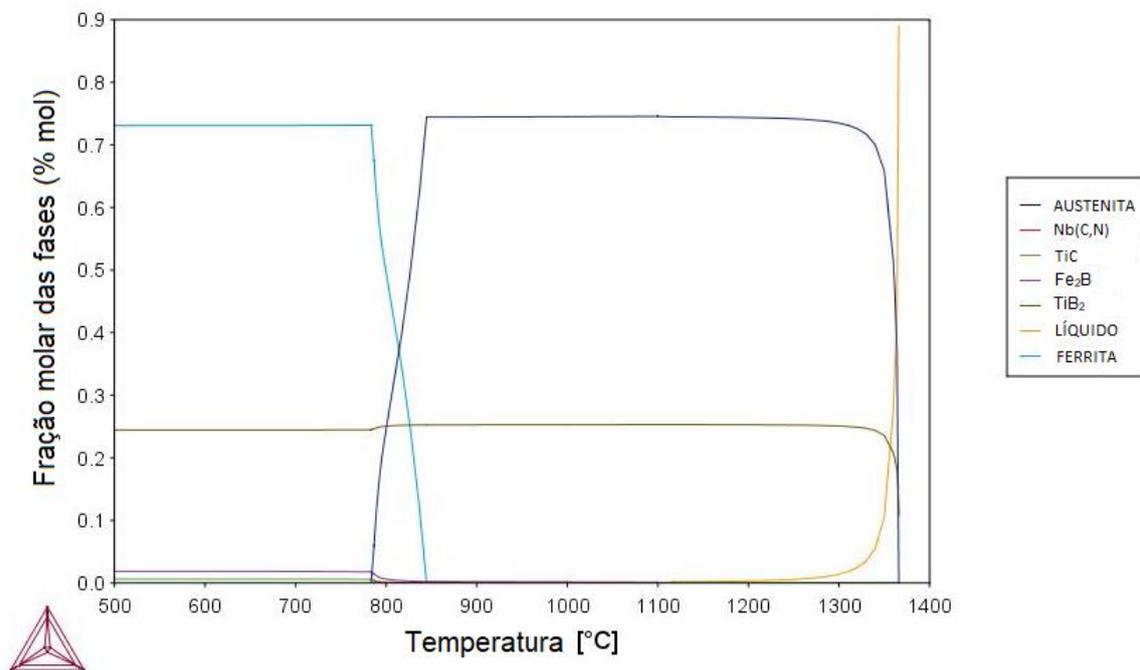
Uma simulação termodinâmica no equilíbrio foi realizada, utilizando o software ThermoCalc<sup>TM</sup> 2018b - *Database TCFE9*, com o intuito de se obter indicativos que pudessem ser correlacionados aos fenômenos do processo de sinterização por SPS. A composição química utilizada considerou a porcentagem elementar em peso da mistura de 87,6% de Aço microligado e 12,4% de TiB<sub>2</sub>. 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 43 mostra a simulação da fração molar das fases. Inicialmente, observa-se a faixa de transformação da ferrita em austenita de 783°C a 844°C. Esses valores estão próximos aos constatados no processo de sinterização, pelo sensor de deslocamento dos punções, de 781°C a 864°C, conforme apresentado no tópico anterior. Nota-se também, a presença de duas novas fases, Fe<sub>2</sub>B e TiC, além das fases pré-existentes na mistura antes da sinterização: Ferrita, TiB<sub>2</sub> e Nb(C,N).

Como será mostrado no próximo tópico (4.3), ressalta-se aqui que, as medidas de DRX e EBSD confirmaram a presença de TiC e Fe<sub>2</sub>B na microestrutura das amostras sinterizadas. Isto indica que, a expansão observada até o fim do patamar da sinterização, possivelmente foi devida à formação dessas novas fases, como discutido no tópico anterior.

Figura 43 – Simulação de fração molar das fases de 500 a 1600°C.



Fonte: A autora, 2019.

A formação das fases TiC e Fe<sub>2</sub>B 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 contra partida, 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, além de possibilidade de formação de fase líquida em níveis locais, podendo favorecer a formação de novas fases. (KANG, 2005)

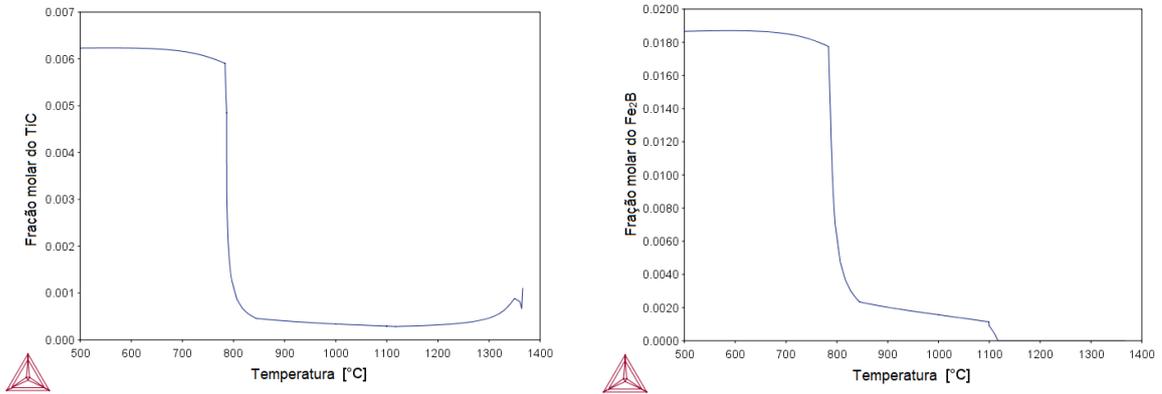
Durante muito tempo, a origem da formação do  $\text{Fe}_2\text{B}$  foi questionada pela comunidade científica, e ainda continua sendo motivo de estudos atualmente, devido ao crescente foco no desenvolvimento de compósitos Fe-TiB<sub>2</sub>. (ANTONI-ZDZIOBEK et al., 2016)

Baron, Springer e Raabe (2016) estudaram a formação do boreto de ferro e observaram que esse é produto da reação eutética ternária (Líquido  $\rightarrow$   $\gamma$  Fe +  $\text{Fe}_2\text{B}$  +  $\text{TiB}_2$ ), considerando solubilização parcial de titânio. Antoni-Zdziobek et al. (2016) observaram que, a formação do  $\text{Fe}_2\text{B}$  é consequência da reação de  $\text{TiB}_2$  com C ou  $\text{B}_4\text{C}$ , 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 Ti, em relação à estequiometria do  $\text{TiB}_2$  desejado, a formação de  $\text{Fe}_2\text{B}$  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 44(a) e 44(b) mostram como as fases TiC e  $\text{Fe}_2\text{B}$  se formariam no equilíbrio. A simulação indica que o TiC se forma primeiro que o  $\text{Fe}_2\text{B}$ , e ambos possuem formação massiva compreendida na faixa de 844°C 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  $\text{B}_4\text{C}$  não foi observada, o carbono, o qual dá origem ao TiC, advém da matriz.

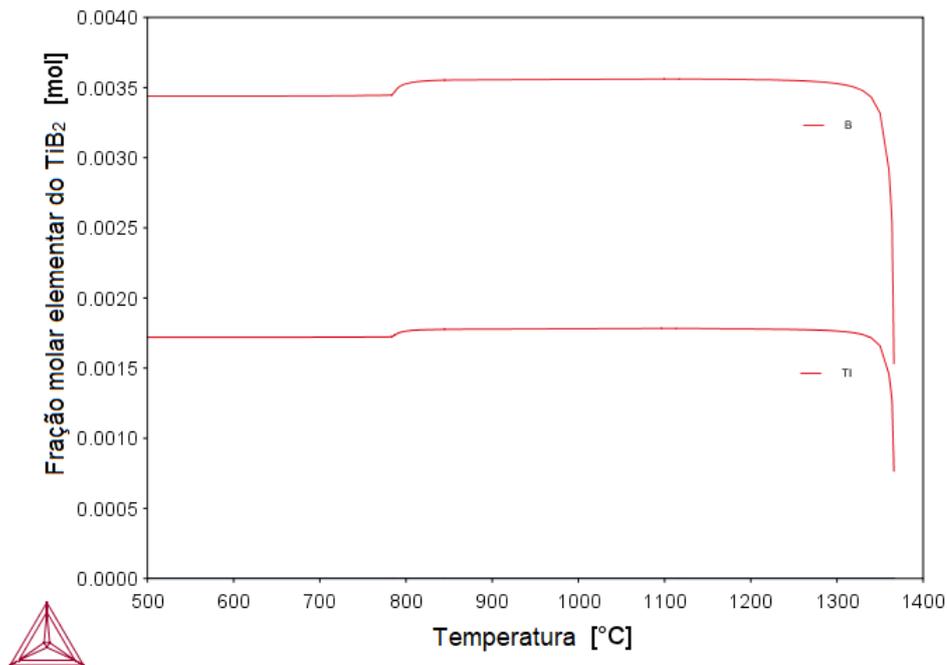
Figura 44 – Simulação de formação das fases (a) TiC e (b) Fe<sub>2</sub>B, considerando a liga estudada.



Fonte: A autora, 2019.

A figura 45 mostra a simulação da fração molar do TiB<sub>2</sub> em função da temperatura.

Figura 45 – Simulação da fração molar elemental de TiB<sub>2</sub>, considerando a liga estudada.



Fonte: A autora, 2019.

Constata-se uma diminuição da fração compreendida na faixa de 844°C a 783°C, na mesma faixa de ocorrência de formação massiva de TiC e Fe<sub>2</sub>B. Isso indica que, essas fases são formadas a partir das partículas de diboreto de titânio em reação com carbono livre na matriz. Desta forma, propõe-se a seguinte reação global:

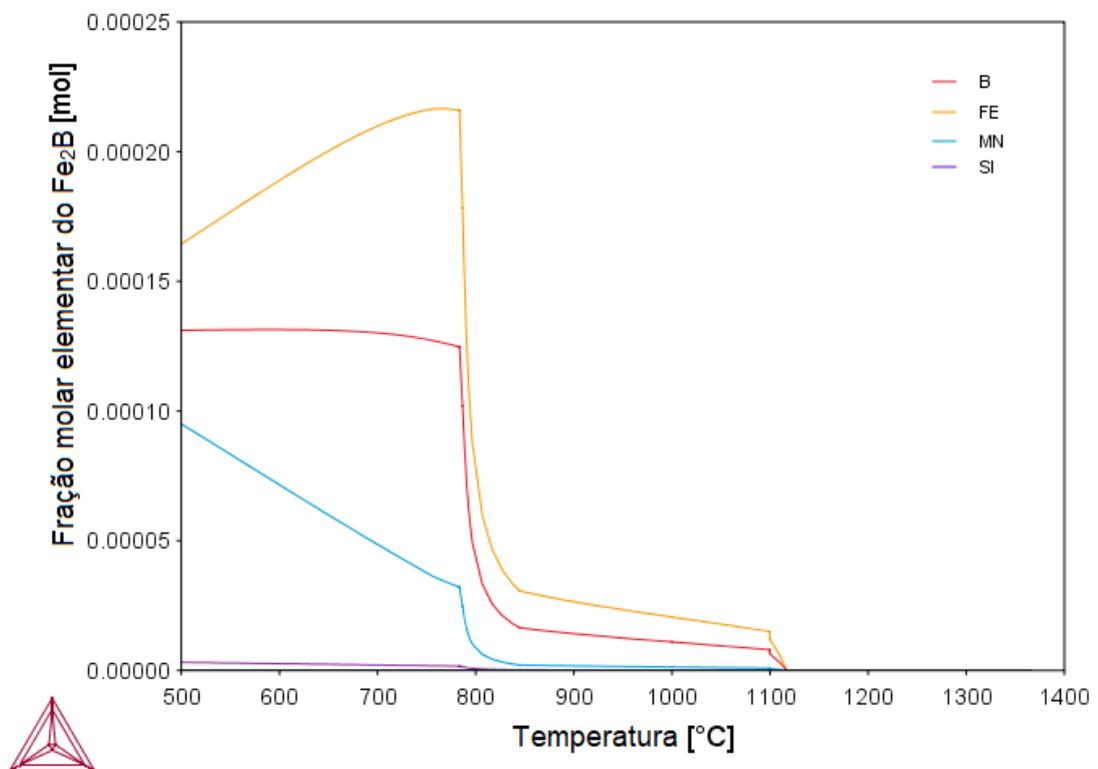


Para cada mol de TiC formado, formam-se aproximadamente 2 mols de Fe<sub>2</sub>B, o que justifica a diferença entre as respectivas frações molares. Ressalta-se que, a

estequiometria do TiC não é estável, podendo existir algum nível de gradiente de composição química nos respectivos grãos formados. (BAKER, 2016)

A figura 46 mostra a simulação da fração molar elementar do  $\text{Fe}_2\text{B}$ . A temperatura de início de formação é próxima de  $1116\text{ }^\circ\text{C}$  e se observa a presença do Manganês, a qual sugere a ocorrência de solução sólida substitucional nos sítios de ferro. O Manganês está presente na composição química do aço utilizado. Segundo Baker (2016), este elemento é usado em aços microligados, visando o endurecimento por solução sólida.

Figura 46 – Simulação da fração molar elementar de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , considerando a liga estudada.

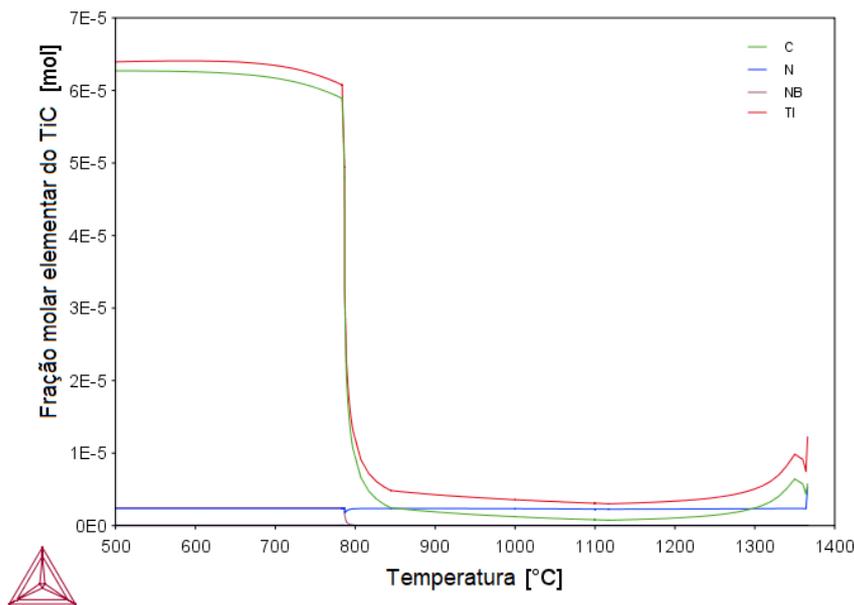


Fonte: A autora, 2019.

O  $\text{Fe}_2\text{B}$  é frágil, e considerando o seu tipo de formação no aço estudado, este pode não ser tão eficaz na melhoria das propriedades físicas dos aços, como por exemplo, o aumento do módulo de elasticidade. No entanto, o  $\text{Fe}_2\text{B}$  formado nos contornos de fase, pode ser esferoidizado, quebrado e homogeneamente disperso por processamento termomecânico, melhorando a resistência mecânica. (BARON, SPRINGER, RAABE, 2016)

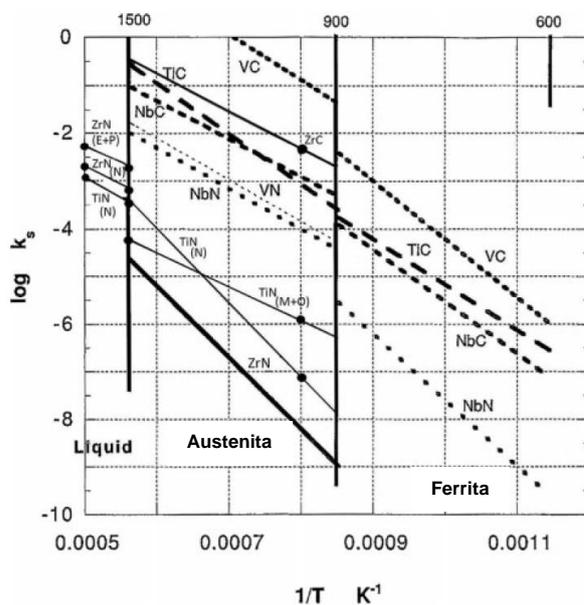
A figura 47 mostra simulação da fração molar elemental do TiC. Essa fase possui alta temperatura de início de formação ( $\sim 1366^\circ\text{C}$ ), nucleando de forma massiva na faixa de  $844^\circ\text{C}$  a  $783^\circ\text{C}$ , devido a sua menor solubilidade na ferrita. A figura 48 apresenta os coeficientes de solubilidade no equilíbrio de carbonetos e nitretos, em função no inverso da temperatura. Observa-se a menor solubilidade do Ti e C na ferrita, quando comparada à austenita.

Figura 47 – Simulação da fração molar elemental do TiC, considerando a liga estudada.



Fonte: A autora, 2019.

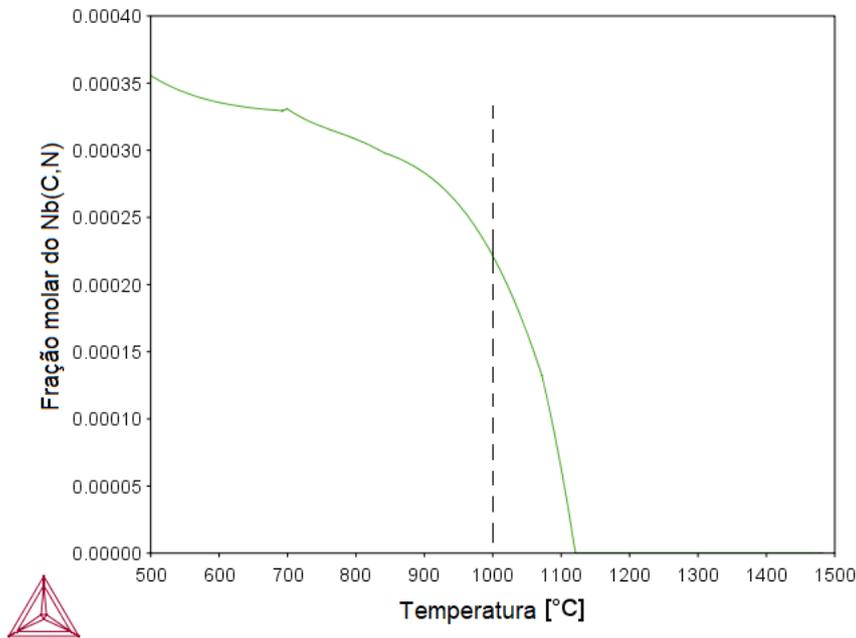
Figura 48 - Comparação entre os produtos de solubilidade de alguns carbonetos e nitretos para aço microligado.



Fonte: adaptada de Gladman (1997).

A simulação termodinâmica mostra que, os elementos que compõem o precipitado Nb(C,N) contido no aço, estariam solubilizados nas partículas de TiC, sugerindo a formação de complexos do tipo (Ti,Nb)C e (Ti,Nb)N. A formação de tais complexos foi observada em aços microligados por Craven et al. (2000). No entanto, a temperatura de sinterização foi de 1000°C, não sendo suficiente para solubilizar todo o Nb(C,N), conforme figura 50. A simulação do Nb(C,N) foi feita considerando apenas a composição química do aço, a fim de se observar os efeitos locais sem interface com partículas de TiB<sub>2</sub>.

Figura 49 – Simulação de formação de fase do Nb(C,N), considerando o aço que originou o pó.



Fonte: A autora, 2019.

À vista disso, torna-se pouco provável a formação dos complexos de Ti, Nb, C e N. Ainda que haja a formação desses em algum nível, a relação Ti/(Ti+Nb) estaria muito próxima a 1, o que não provocaria mudanças expressivas ( $\approx 1\text{pm}$ ) no parâmetro de rede do TiC, conforme observado por Craven et al. (2000).

A tabela 2 mostra a quantificação simulada termodinamicamente no equilíbrio a 500°C, por ser a temperatura mais próxima à ambiente.

Tabela 2 – Quantificação simulada de fases a 500°C para a liga estudada.

Fase	Fração em massa (%)
Ferrita	86,0
TiB <sub>2</sub>	12,0
Fe <sub>2</sub> B	1,6
TiC	0,4

Fonte: A autora, 2019.

Destaca-se que, essa quantificação pode variar com a redução da temperatura, e se tratando de sinterização, os fenômenos ocorrem preferencialmente nas interfaces, as quais possuem uma composição química diferente, quando comparada à composição total da amostra.

A simulação termodinâmica mostrou a influência dos elementos presentes no aço-matriz, na formação dos TiC e Fe<sub>2</sub>B. 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 TiB<sub>2</sub>, com o intuito de suprimir a nucleação de TiC e Fe<sub>2</sub>B, , 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.

### 4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

#### 4.3.1 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 ao Nb (7,85 g/cm<sup>3</sup>) e para TiB<sub>2</sub> (4,49 g/cm<sup>3</sup>), por meio do qual obteve-se o valor de  $\rho_{teórica} = 7,43(5) \text{ g/cm}^3$ . A densidade experimental das amostras foi calculada pelo princípio de Arquimedes e da água foi calculada a partir da equação:

$$\rho_{\text{água}} = 1,0017 - 0,0002135T$$

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

$$\rho_{experimental} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{\acute{a}gua}$$

Em que  $m_1$  é a massa seca e  $m_2$  é a massa saturada. A tabela 3 mostra os resultados encontrados para amostra 2. (CARNEIRO, 2014)

Tabela 3 – Valores obtidos de densidade experimental e relativa para a amostra 2.

Densidade experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)
7,44(3)	100,1(2)

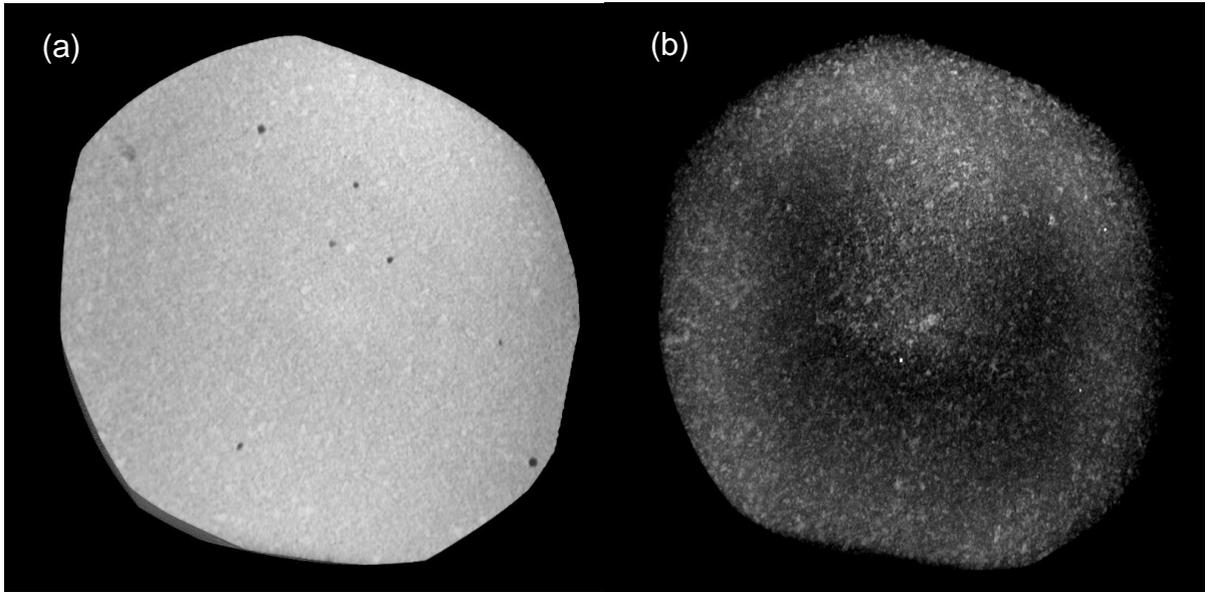
Fonte: A autora, 2019.

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.

#### 4.3.2 Microtomografia – $\mu$ CT

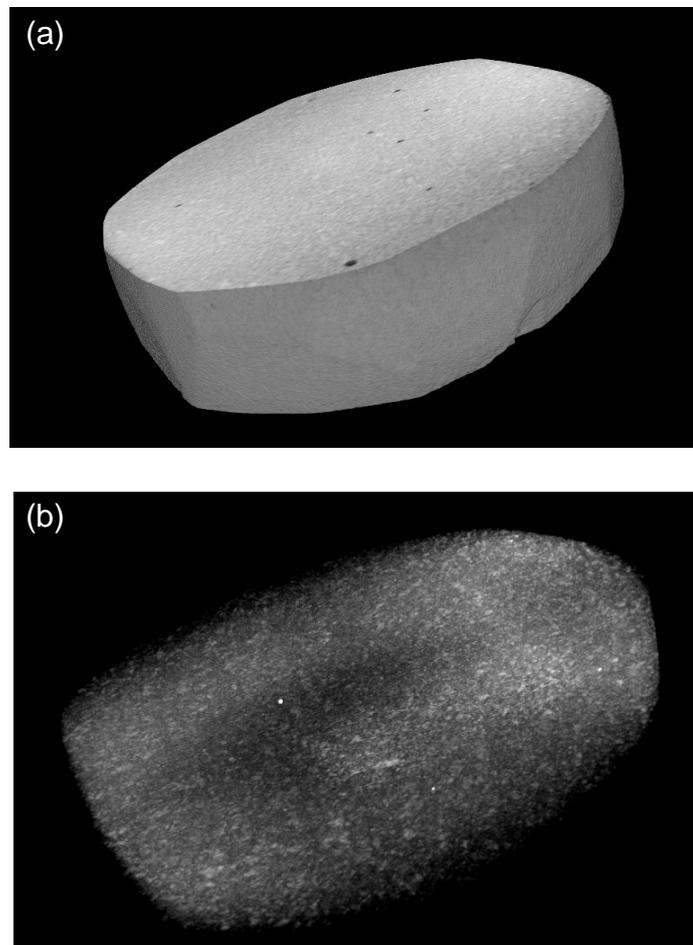
A Microtomografia computadorizada por raios-X ( $\mu$ CT) foi realizada com o intuito de analisar a distribuição 3D das partículas e defeitos na amostra. As figuras 50 e 51 comparam a geometria da amostra 2 com a distribuição interna das partículas, indicando ter ocorrido uma não uniformidade na distribuição da cerâmica (pontos mais claros) no volume da amostra. Sugere-se que, tal não uniformidade pode ter sido causada pela diferença de densidade entre as partículas ou devido à manipulação do punção durante a etapa de sinterização.

Figura 50 – Microtomografia da amostra 2: (a) Vista superior da amostra; (b) distribuição das partículas no interior da amostra.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 51 – Microtomografia da amostra 2: (a) vista lateral; (b) distribuição das partículas (pontos claros) na amostra.



Fonte: A autora, 2019.

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

Tabela 4 – Avaliação do volume sólido.

<b>Volume total (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume sólido (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Vol<sub>sólido</sub>/Vol<sub>total</sub> (%)</b>
166,44495235	166,37932456	99,96057088

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 5 – Avaliação volumétrica dos vazios.

<b>Volume Total (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume do vazio (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Vol<sub>vazios</sub>/Vol<sub>total</sub> (%)</b>
166,44495235	0,06556129	0,03938917

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 6 – Avaliação dos poros associados aos vazios.

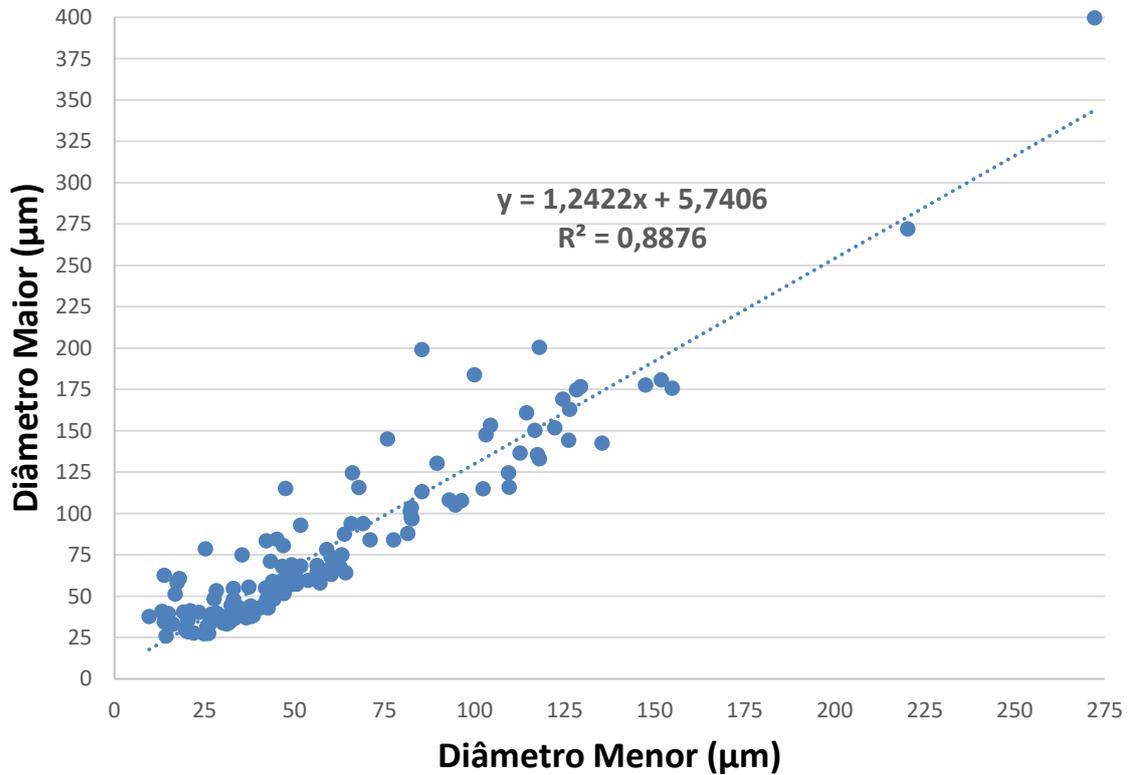
<b>Número de poros fechados</b>	183
<b>Volume de poros fechados (mm<sup>3</sup>)</b>	0,06114855
<b>Porosidade fechada (%)</b>	0,03673899
<b>Volume de poros abertos (mm<sup>3</sup>)</b>	0,00447923
<b>Porosidade aberta (%)</b>	0,00269112

Fonte: A autora, 2019.

Verifica-se que, ocorreu uma boa densificação da amostra (99,96%), considerando uma resolução de 6  $\mu$ m. Dessa forma, os parâmetros de sinterização aplicados foram adequados, confirmado pelo sucesso quantificado nas medidas de microtomografia.

O gráfico indicado na Figura 52 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.

Figura 52 – Relação entre os diâmetros maior e menor associados à geometria dos poros.

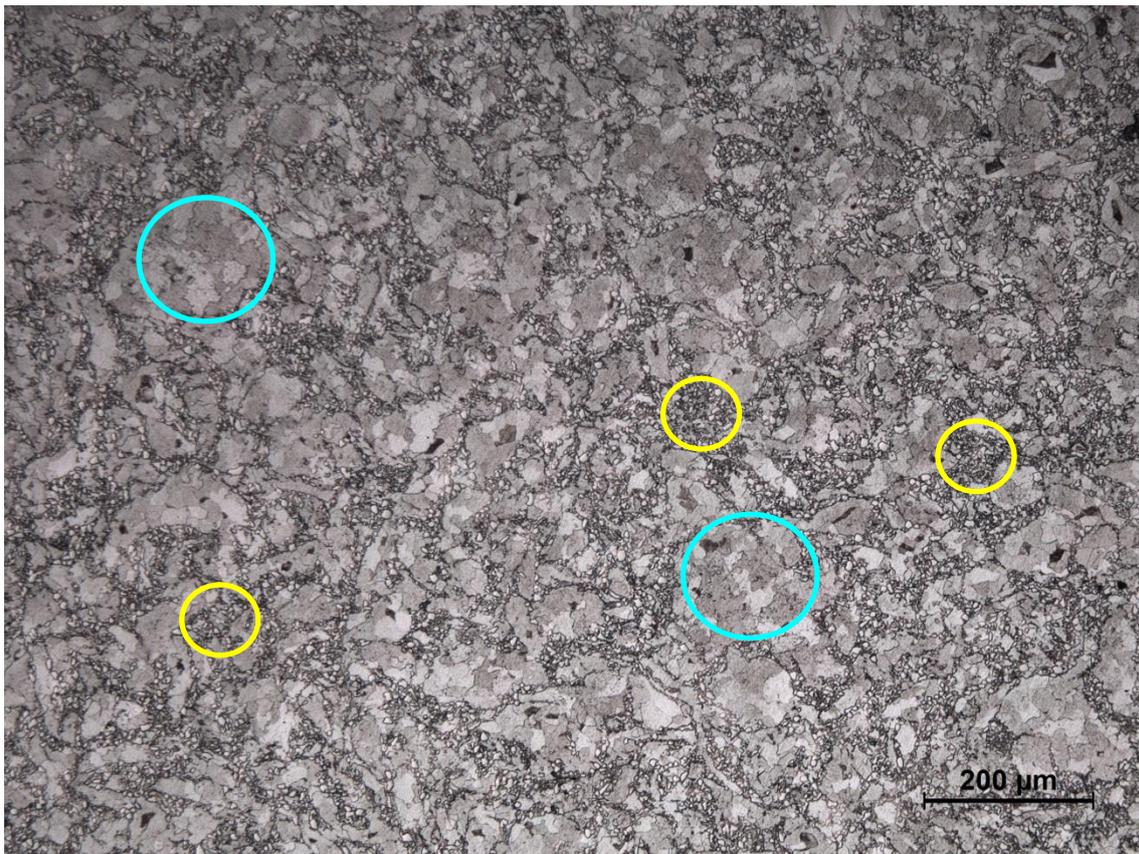


Fonte: A autora, 2019.

### 4.3.3 Microscopia Ótica

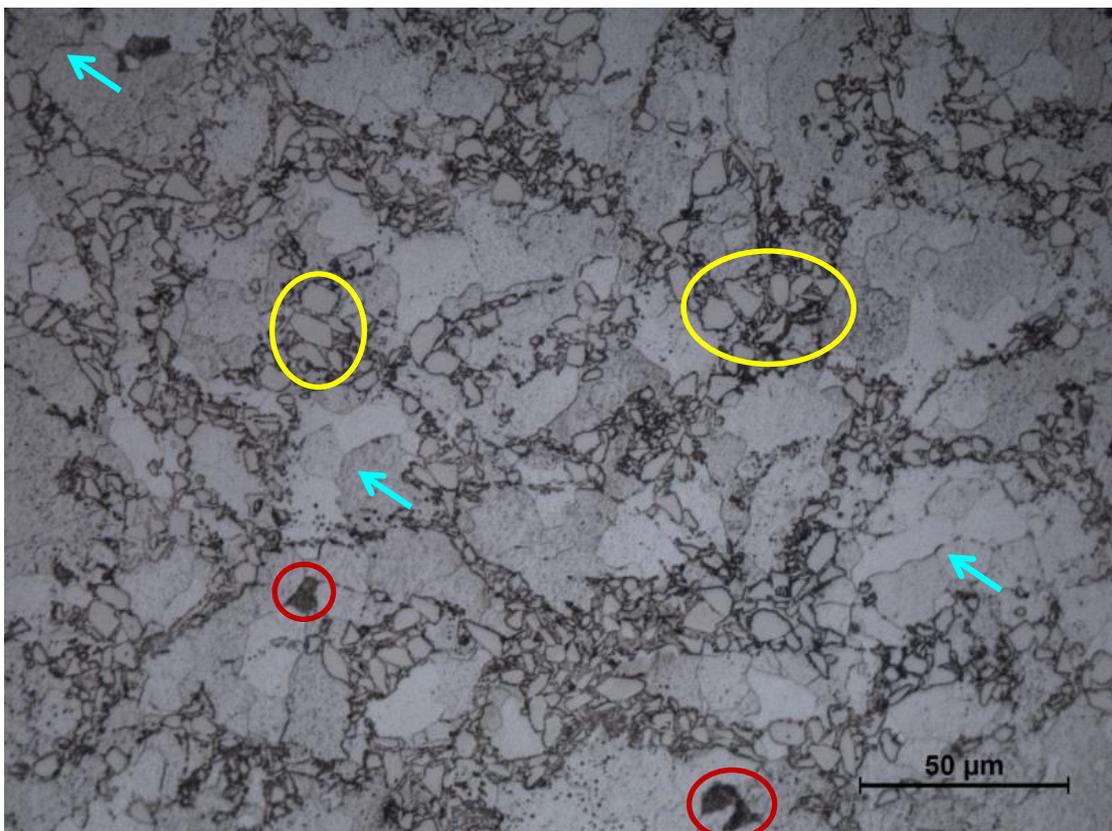
As figuras 53 e 54 mostram a microestrutura da amostra sinterizada. Na figura 53 a matriz está indicada pelas circunferências azuis e o  $TiB_2$  pelas amarelas. Poros não são visíveis na escala utilizada. A microestrutura apresenta algumas heterogeneidades devido à diferença de tamanho entre as partículas que deram origem à amostra sinterizada.

Figura 53 – Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 100X. Ataque Nital 5%.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 54 - Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 500x. Ataque Nital 5%.



Fonte: A autora, 2019.

Já na figura 54, observa-se com mais nitidez os grãos refinados de ferrita, assim como as partículas de  $TiB_2$ , os quais não são atacadas pelo reagente Nital. A circunferência vermelha indica a presença de algum microconstituente no aço. Diante disso, utilizou-se outro tipo de ataque (Le Pera), com o objetivo de identificar o microconstituente, conforme figura 55.

O Le Pera é um reagente, cuja composição é formada por metabissulfito de sódio diluído em água e ácido pícrico diluído em álcool etílico. Com este ataque, a martensita e a austenita aparecem brancas, a bainita aparece marrom e a ferrita aparece em variados tons de azul, dependendo da composição química do aço. (EILISES et al., 2008)

Desta forma, observam-se regiões azuis de ferrita (seta vermelha), regiões marrons de possíveis bainitas (seta amarela). Verifica-se que, as partículas de diboreto de titânio não reagem com o Le Pera, aparentando cor branca na micrografia (seta verde).

Também foi feita uma análise de tamanho de grão ferrítico, comparando o aço original ao compósito (Figura 54 e Figura 56).

Figura 55 – Micrografia ótica da amostra sinterizada 2. Aumento de 500x. Ataque Le Pera.

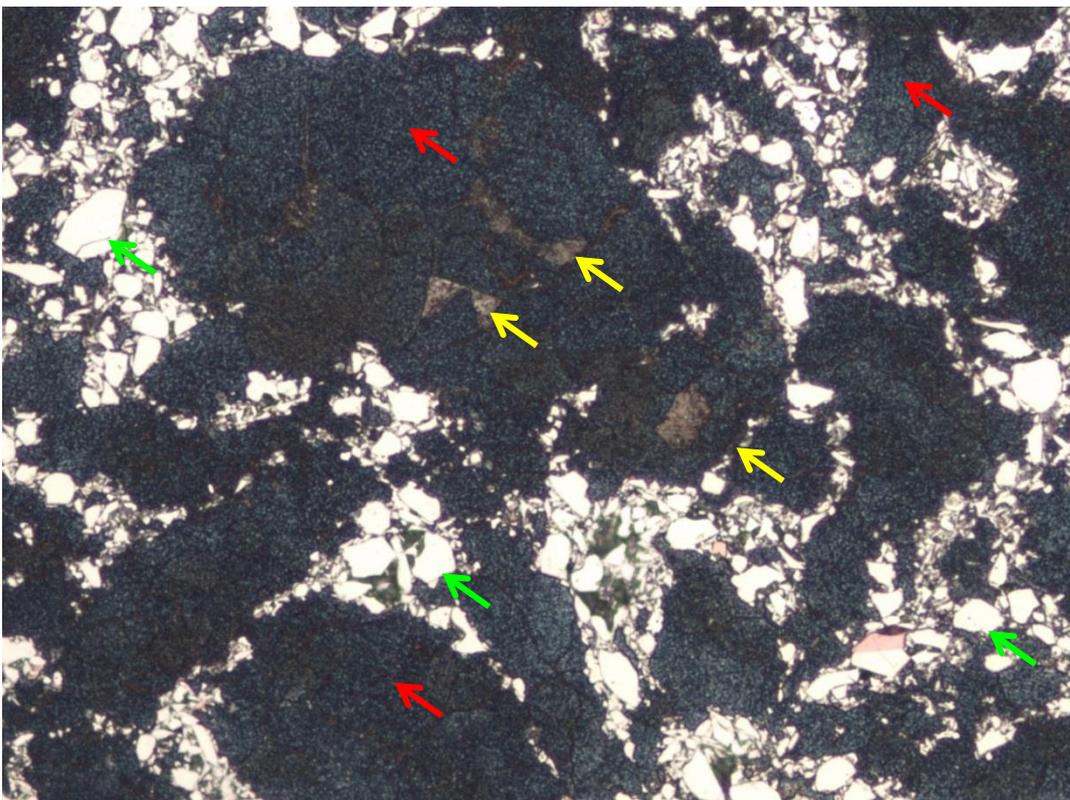
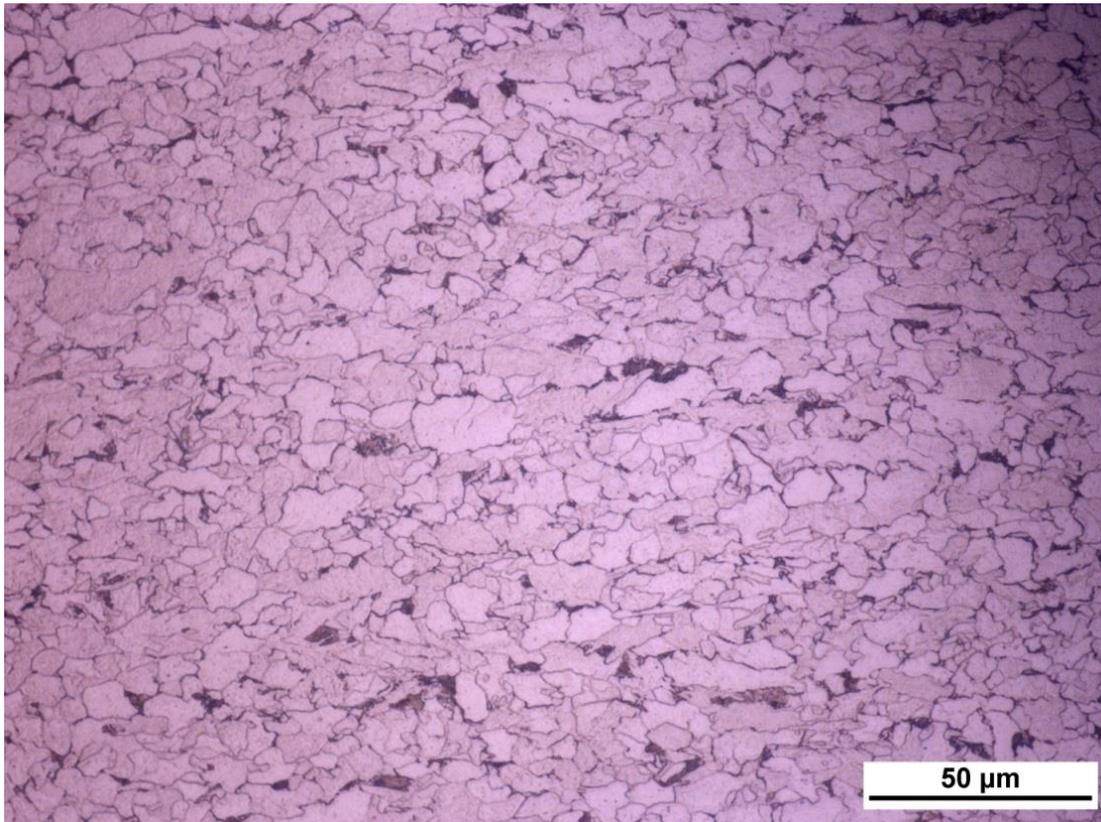


Figura 56 – Micrografia ótica do aço microligado utilizado. Aumento 500x. Ataque Nital 5%.



Fonte: A autora, 2019.

A tabela 7 mostra os valores do tamanho de grão da ferrita, baseado no diâmetro equivalente calculado pelo método dos interceptos.

Tabela 7 – Tamanho de grão ferrítico para o aço microligado e o aço compósito resultante.

<b>Material</b>	<b>TG Ferrita - <math>d_{equiv}</math> (<math>\mu m</math>)</b>
Aço microligado puro	7
Aço compósito/TiB <sub>2</sub>	13

Fonte: A autora, 2019.

Observa-se que, o tamanho de grão ferrítico da amostra sinterizada é maior que o tamanho de grão ferrítico do aço que a originou. Segundo German (1996), crescimento de grão é uma característica comum em processos de sinterização de baixa tensão.

O tamanho de grão é uma característica muito importante nos aços, pois este está diretamente relacionado à tensão de escoamento, conforme a equação de Hall-Petch:

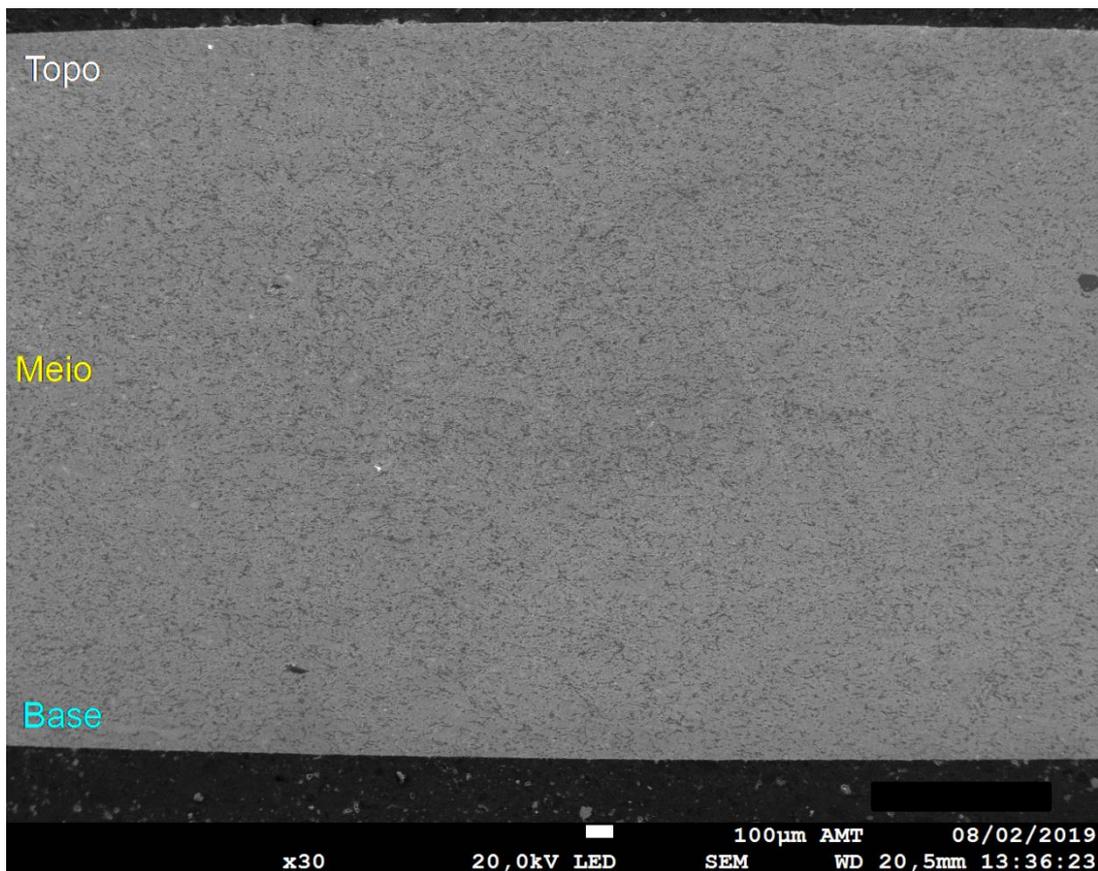
$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k_y}{\sqrt[2]{d}}$$

Em que  $\sigma_y$  é o limite de escoamento,  $\sigma_o$  e  $k_y$  são constantes do material e  $d$  é o diâmetro médio do tamanho de grão. Sendo assim, quanto menor o tamanho de grão, maior é o limite de escoamento para um dado material. (BAKER, 2016)

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

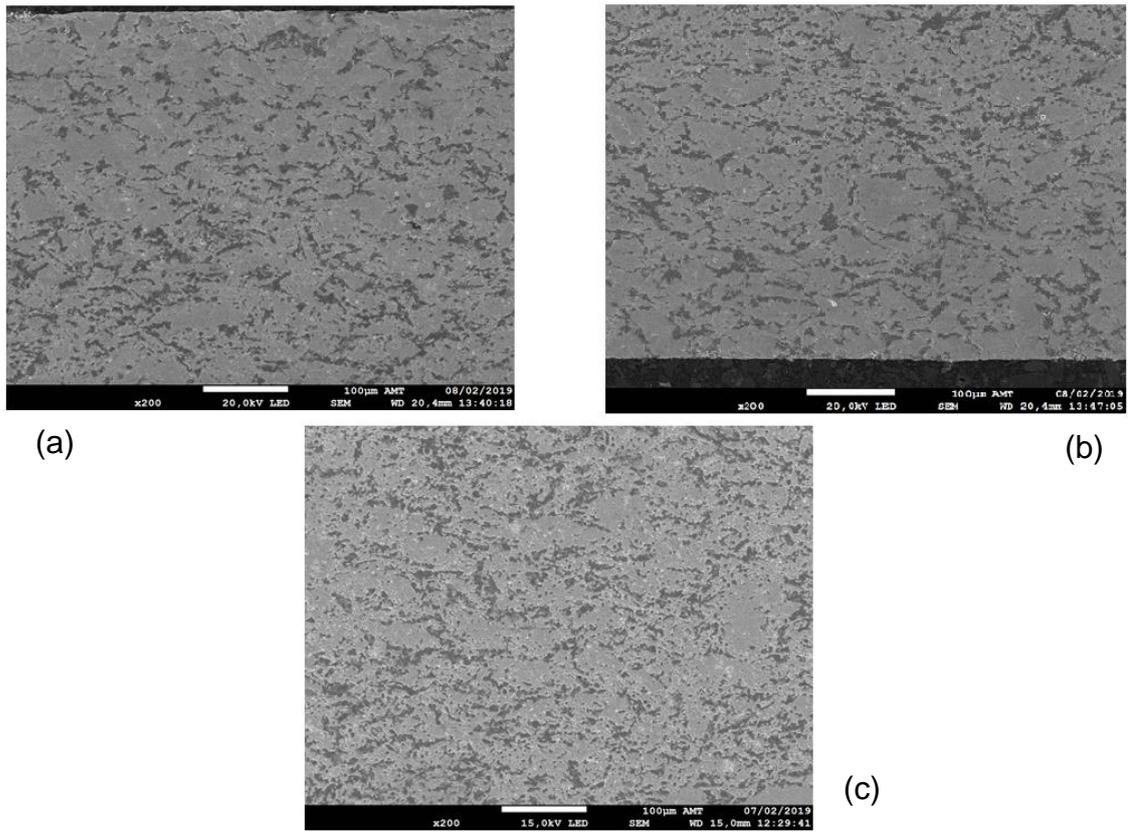
Foi feita uma micrografia de baixa magnificação, com o intuito de observar a homogeneidade das partículas, em função da espessura da amostra, conforme figura 57. Inicialmente, não se observa heterogeneidades na escala apresentada. Por conseguinte, foram feitas magnificações maiores das três regiões, topo, meio e base, de acordo com a figura 58. As partículas de  $TiB_2$  compõem as regiões mais escuras e pontuais das imagens de MEV.

Figura 57 – Micrografia eletrônica da espessura da amostra sinterizada 2. Ataque Nital 2%.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 58 – Micrografia eletrônica da amostra 2: (a) topo; (b) base; (c) meio. Ataque Nital 2%.

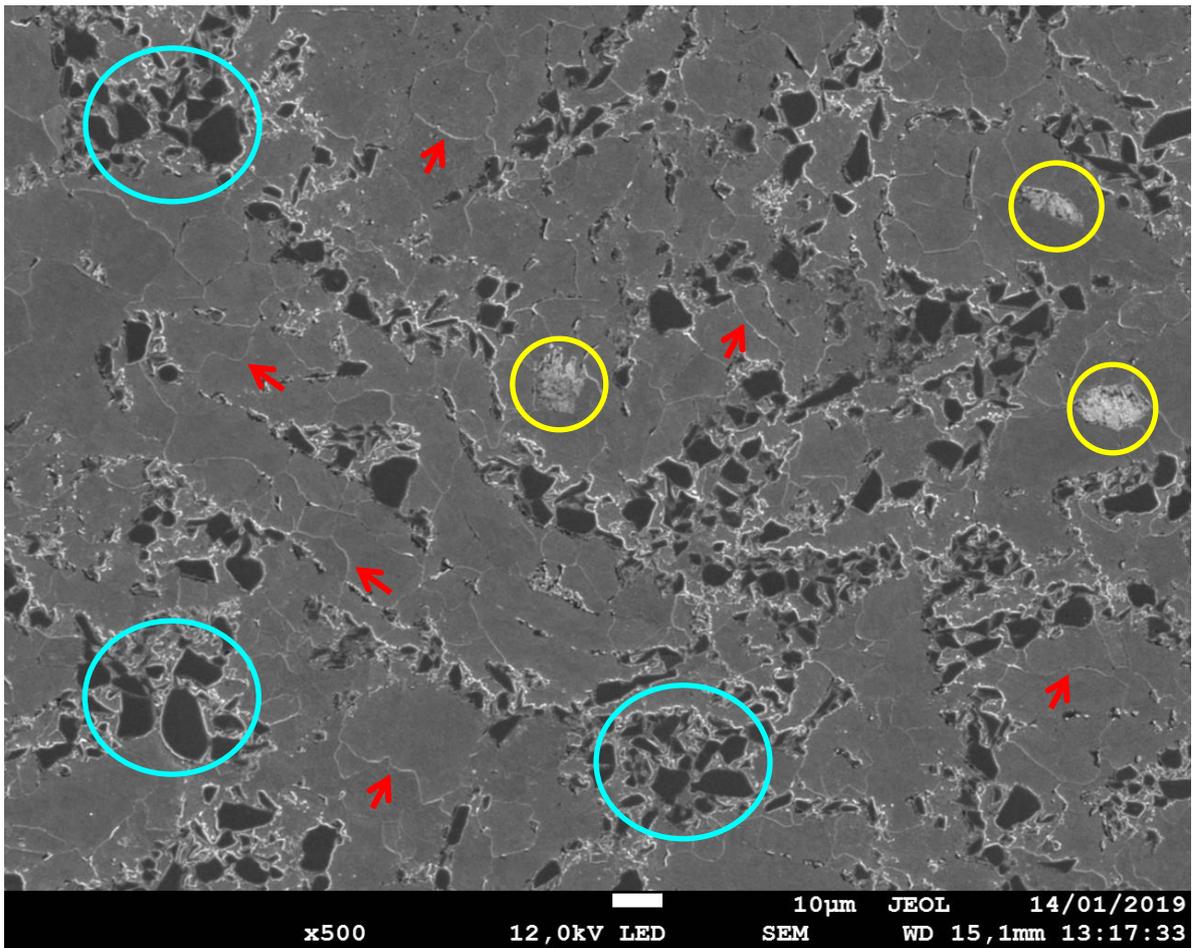


Fonte: A autora, 2019.

Nota-se, por meio de uma avaliação visual, uma diferença na dispersão das partículas de  $TiB_2$  entre as regiões. O topo possui uma menor concentração, quando comparado ao meio e à base, possivelmente devido à diferença de densidade entre o aço e o diboreto de titânio. Tal heterogeneidade foi observada por Zhang et al. (2016), no entanto muito mais acentuada, por consequência do processo de síntese empregado, o qual foi por forno de indução a vácuo. Neste processo, durante a fusão, ocorre a flotação acentuada das partículas de  $TiB_2$ , em razão da sua menor densidade. A flotação provoca a formação de duas regiões distintas no lingote resultante, no topo hipereutética e no meio/base hipoeutética. Nesse sentido, a sinterização possui vantagem de não ocorrer tal fenômeno, de modo a se obter uma distribuição mais homogênea das partículas de  $TiB_2$  na amostra sinterizada.

Na figura 59 é possível observar as partículas de  $TiB_2$  (circunferência azul), contornos de ferrita (seta vermelha) e regiões de microconstituintes (circunferência amarela), indicado como bainita no ataque Le Pera.

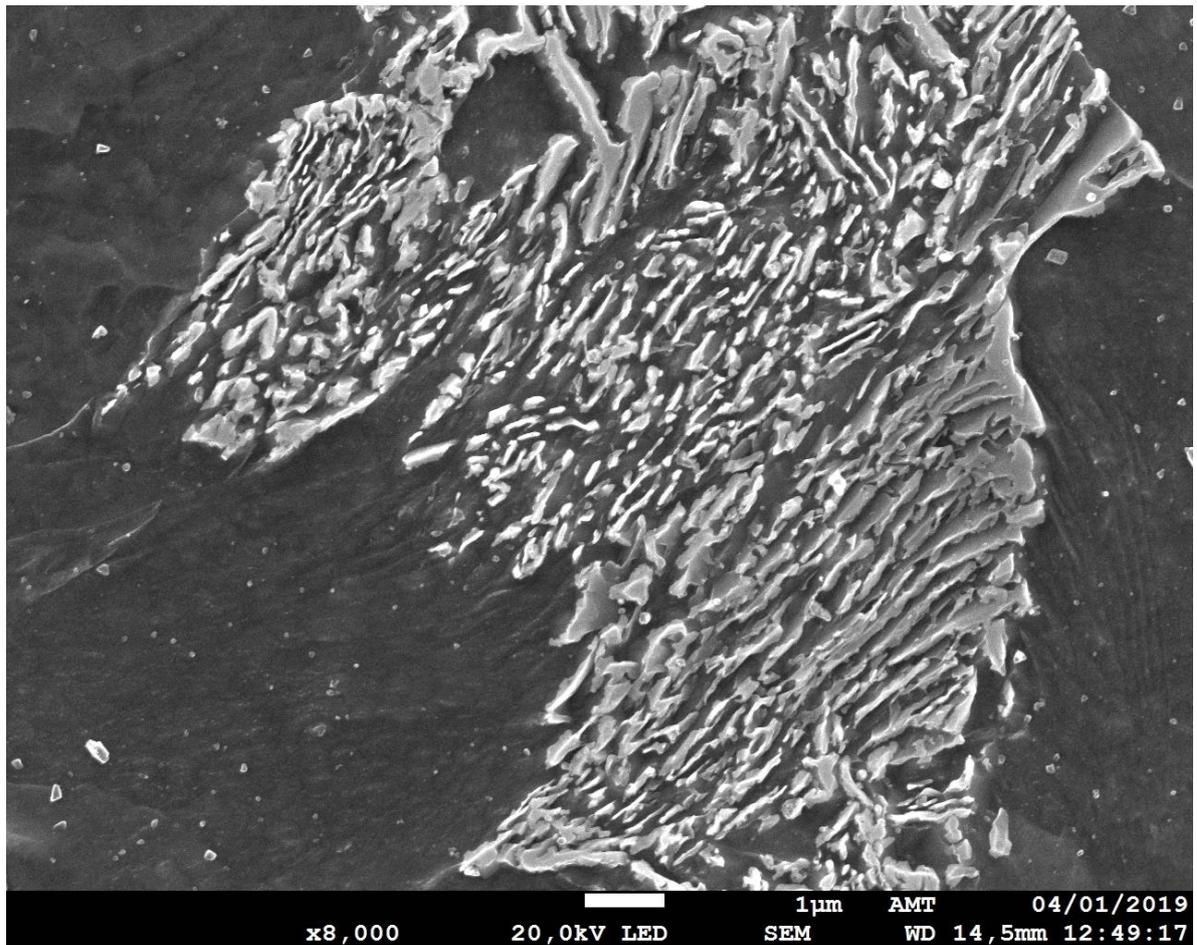
Figura 59 – Micrografia eletrônica da amostra 2. Ataque Nital 2%.



Fonte: A autora, 2019.

No entanto, ao se analisar a figura 60, constata-se que esse microconstituente é, na verdade, perlita esboroada ou perlita degenerada. Esse microconstituente é comum em aços microligados ao Nb, obtidos via laminação controlada. (MISRA; JANSTO, 2016)

Figura 60 – Micrografia eletrônica de perlita esboroada presente na amostra 2. Ataque Nital 2%.

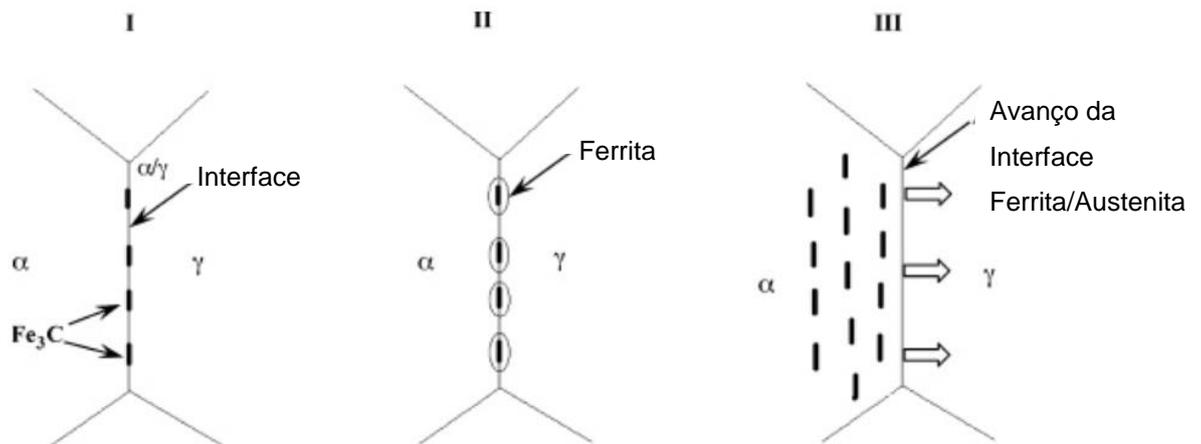


Fonte: A autora, 2019.

Segundo Shanmugam et al. (2006), a perlita degenerada é formada, a partir da nucleação de cementita nas interfaces ferrita / austenita. No entanto, as partículas de cementita são envolvidas por camadas de ferrita livre de carbono, impedindo a formação lamelar do  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Esse fenômeno ocorre entre a temperatura de transformação da perlita e da bainita superior. Por esse motivo a morfologia da perlita degenerada apresenta semelhanças com a morfologia da bainita. Um diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de formação da perlita degenerada é apresentado na Figura 61.

Como o avanço da interface ferrita/austenita é enriquecido com carbono, devido ao processo de partição, acredita-se que a nucleação da cementita ocorre no limite da interface ferrita/austenita. Assim como a perlita lamelar, a perlita degenerada também é formada por mecanismo de difusão. No entanto, a difusão de carbono não é suficiente para desenvolver lamelas contínuas. (MISRA; JANSTO, 2016)

Figura 61 – Ilustração do mecanismo de formação da perlita esborroada.



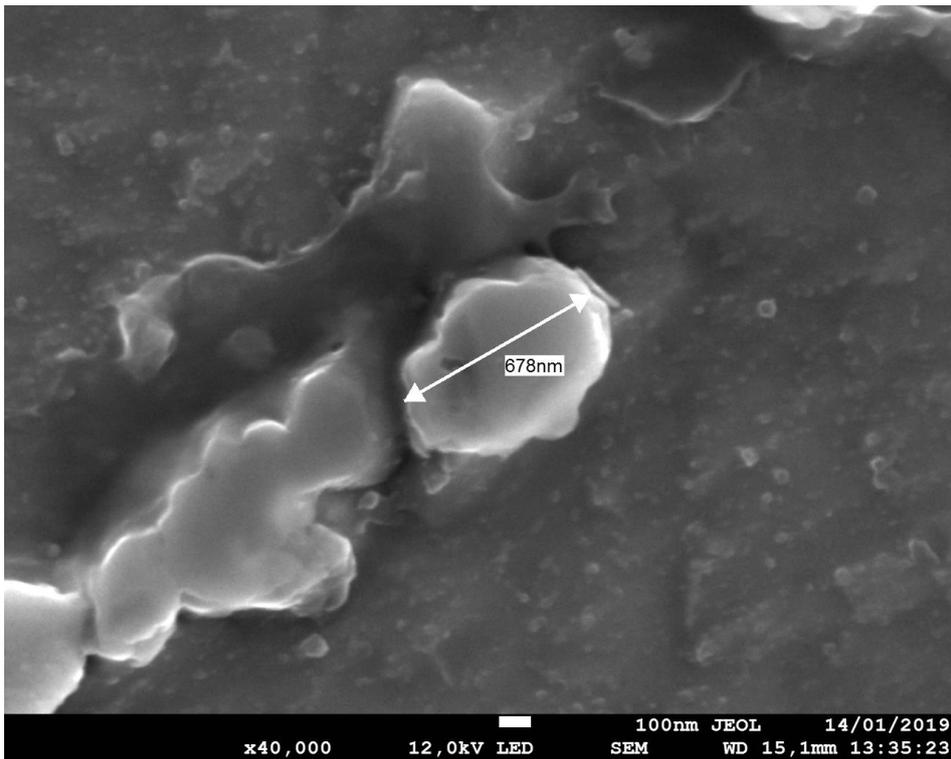
Fonte: adaptada de Shanmugam et al. (2006).

Segundo Shanmugam et al. (2006), a presença de perlita degenerada em aços microligado, está correlacionada ao refino de grão (aumento da área de contorno de grão) obtido a partir da laminação controlada, combinada à composição química. Porém, a amostra sinterizada apresenta um aumento do tamanho de grão ferrítico, comparada ao aço que a originou, isto é, houve uma diminuição da área de contorno de grão. Todavia, a formação de perlita degenerada não foi suprimida, de modo a inferir que, a presença de elementos de liga, os quais favorecem a formação de microconstituente displacivo, exerce influência na inibição da difusão do carbono para a formação de lamelas contínuas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Dentre esses elementos, citam-se Mn, B e Si. (BAKER, 2016)

Por meio das análises de MEV, ainda foi possível observar a presença das nanopartículas de  $\text{TiB}_2$  na matriz de aço, sendo necessário um aumento de 40000 vezes, conforme mostrado pela figura 62.

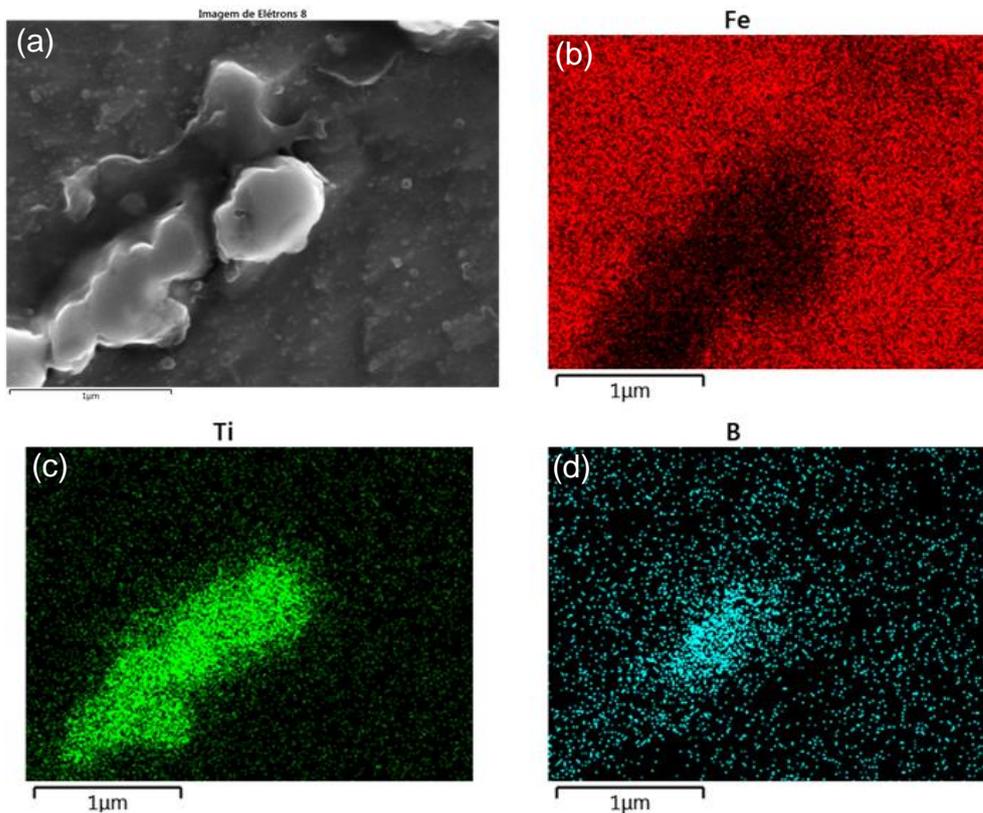
Fez-se uma análise de EDS, do tipo mapa, com intuito de revelar a composição elementar da partícula de  $\text{TiB}_2$ , conforme apresentado na Figura 63. Ressalta-se a limitação dos detectores de EDS na identificação de elementos leves como o Boro, apresentando apenas um indicativo.

Figura 62 – Micrografia eletrônica de uma nanopartícula de TiB<sub>2</sub>.



Fonte: A autora, 2019.

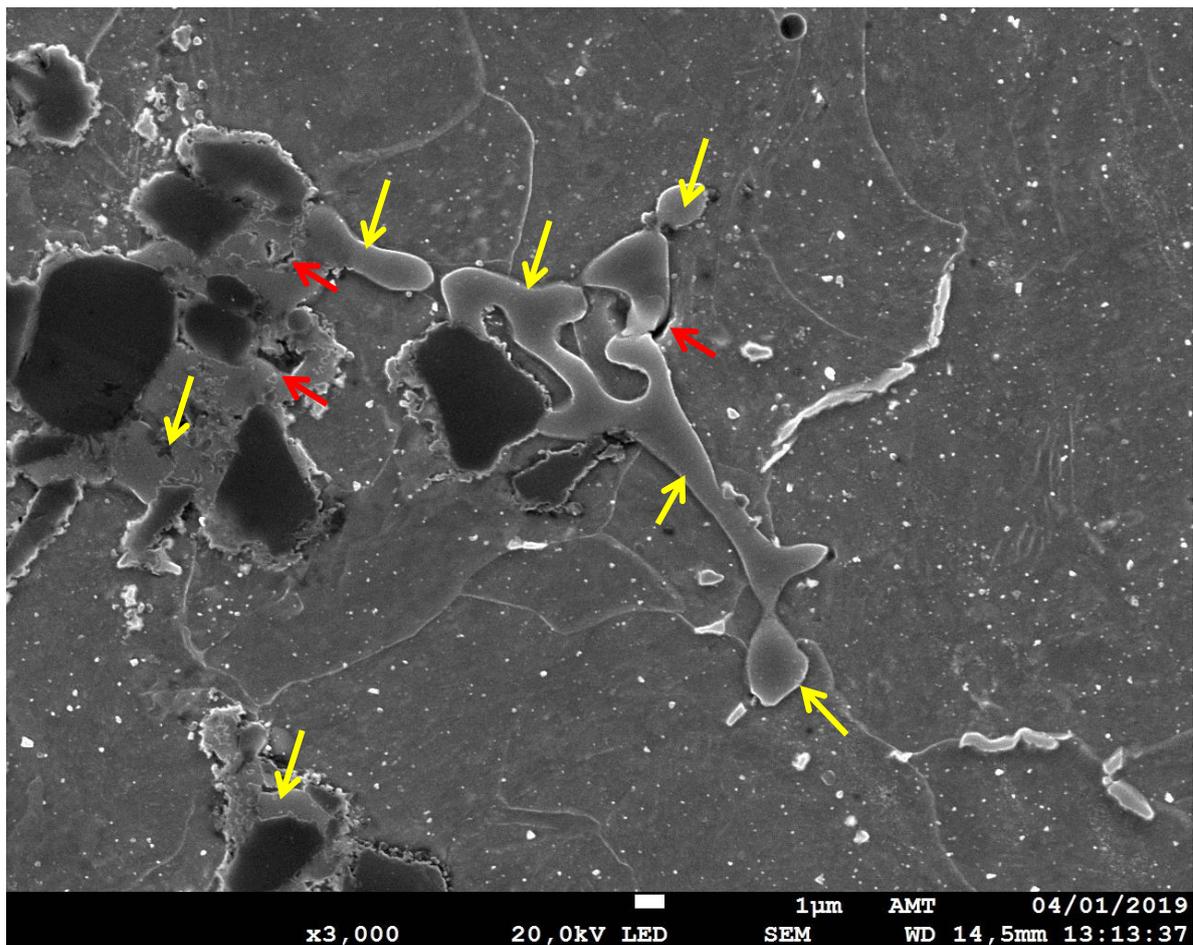
Figura 63 – Análise EDS em mapa da nanopartícula de TiB<sub>2</sub>: (a) área de análise; (b) distribuição do Ferro; (c) distribuição do Titânio; (d) distribuição do Boro.



Fonte: A autora, 2019.

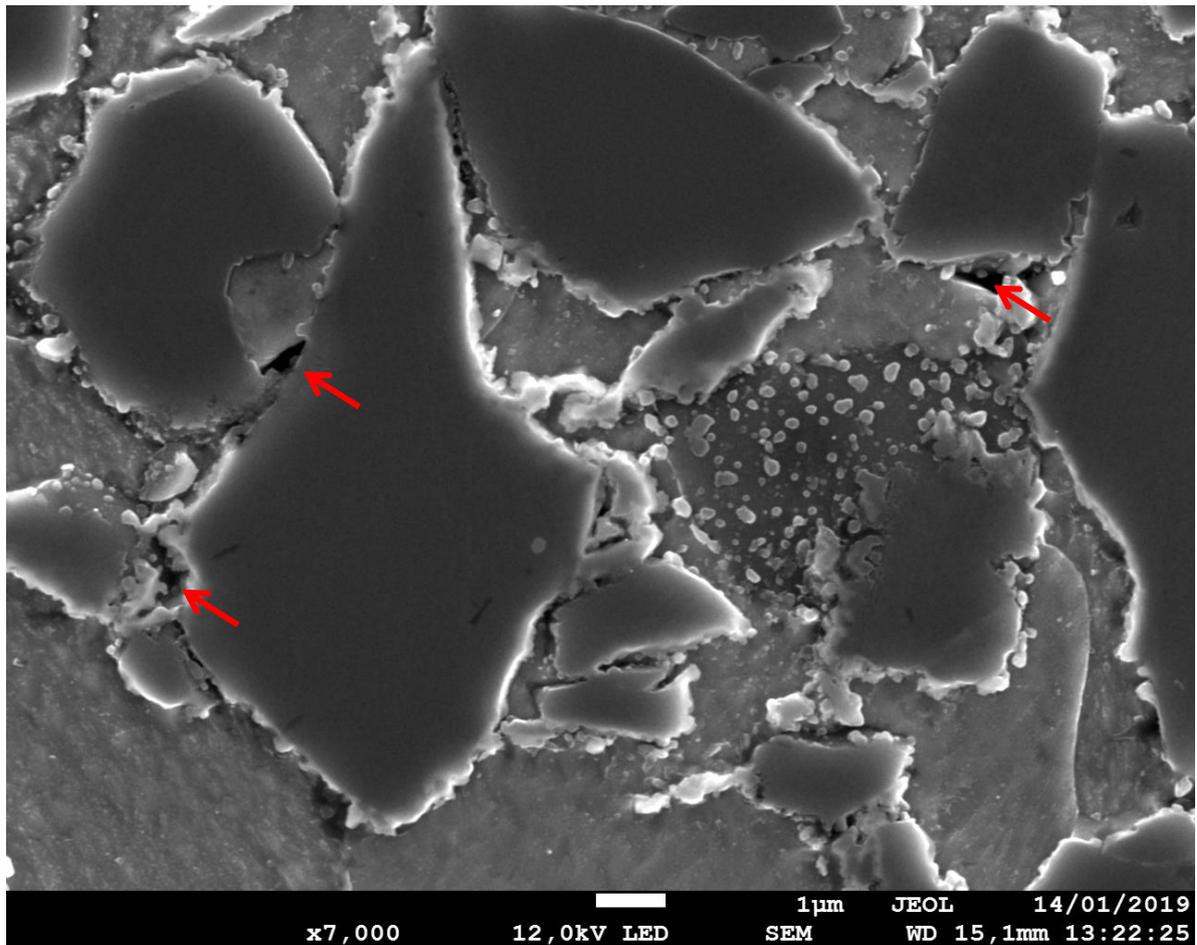
Na figura 64, foram identificadas possíveis novas fases (seta amarela), evidenciadas pela morfologia e diferença de contraste em relação ao  $TiB_2$  e à matriz de aço. Nota-se também a presença de micro e nanoporos (seta vermelha), gerados durante a sinterização, os quais podem ser visíveis mais nitidamente na figura 65. Isso mostra que, a amostra possui um nível de porosidade baixo, conforme indicado pelas análises de microtomografia.

Figura 64 – Micrografia eletrônica da amostra 2 indicando formação de novas fases.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 65 – Micrografia eletrônica das interfaces indicando a presença de nanoporos.

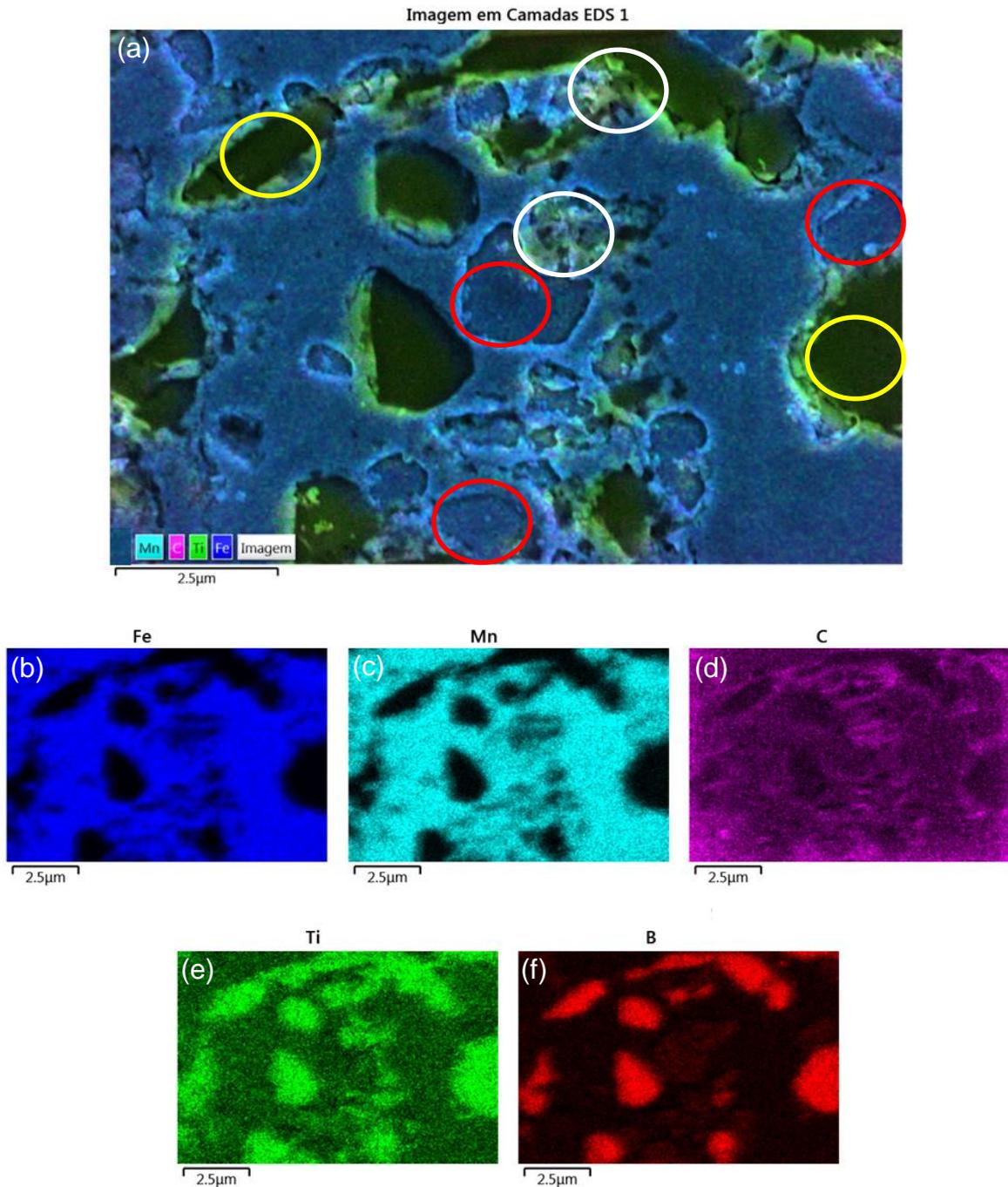


Fonte: A autora, 2019.

A fim de se obter um indicativo das novas fases, fez-se um mapa elementar por EDS, apresentado na figura 66. A circunferência branca mostra possíveis regiões de TiC, as vermelhas de Fe<sub>2</sub>B, além da presença de TiB<sub>2</sub> indicada pelas amarelas. Essa análise mostra coerência com a simulação termodinâmica, a qual indica a formação de TiC e Fe<sub>2</sub>B.

Observa-se ainda a presença de Mn, elemento característico da composição química do aço utilizado, nas possíveis regiões de Fe<sub>2</sub>B, sugerindo a formação de solução sólida substitucional de Mn nos sítios de Fe. Porém, ainda é necessário o uso de técnicas cristalográficas que identifiquem essas fases pelas respectivas estruturas cristalinas, como o caso do DRX e EBSD.

Figura 66 – Análise de EDS em Mapa indicando a formação de novas fases: (a) área de análise; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do manganês; (d) distribuição do carbono; (e) distribuição do titânio; (f) distribuição do boro.

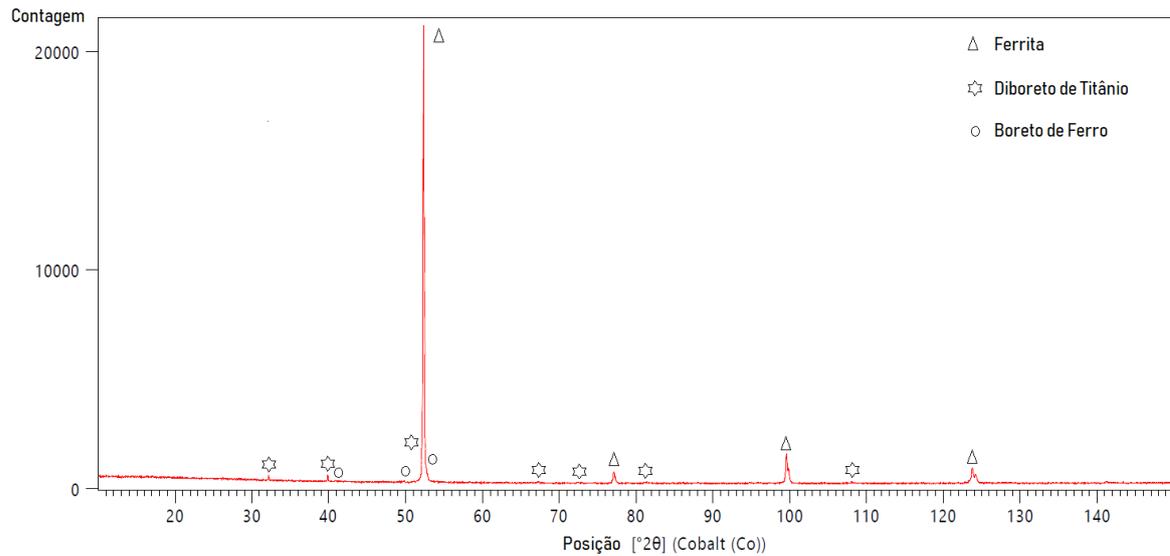


Fonte: A autora, 2019.

#### 4.3.5 Difração de raios-X

O difratograma da amostra é apresentado na figura 67. Por meio da ferramenta de identificação de fases do software *HighScore - PANalytical*, foram indexados picos de Ferrita,  $TiB_2$  e  $Fe_2B$ .

Figura 67 – Difratoograma da amostra sinterizada 2.



Fonte: A autora, 2019.

Desta forma, comprova-se efetivamente a presença de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , 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 8 mostra informações cristalográficas das fases presentes na amostra.

Tabela 8 – Informações cristalográficas das fases encontradas na liga estudada.

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Tipo da estrutura	Ficha – ICSD
Ferrita	Cúbico	Im-3m	CCC	631729
$\text{TiB}_2$	Hexagonal	P6/mmm	$\text{AlB}_2$	615599
$\text{Fe}_2\text{B}$	Tetragonal	I4/mcm	$\text{Al}_2\text{Cu}$	613876
TiC	Cúbico	Fm-3m	NaCl	1546

Fonte: Adaptado Ficha ICSD

#### 4.3.5.1 Refinamento de Rietveld

Aplicou-se a técnica de Refinamento de Rietveld, via HighScore Plus, utilizando a função Pseudo-Voigt, para quantificar as fases presentes. Inicialmente, fez-se o refinamento do Hexaboreto de Lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) – 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.

Posteriormente, durante o refinamento das amostras, verificou-se a presença de textura na Ferrita, sendo necessário uso da função de Harmônicos Esféricos, em vez de March-Dollase. Segundo Speakman (2013), a função de March-Dollase é simplificada, pois considera apenas o primeiro pico para refinamento de textura, enquanto que a de Harmônicos Esféricos se expande para todos. O resultado da quantificação é expresso na tabela 9.

Tabela 9 – Fração das fases obtidas por Refinamento de Rietveld.

<b>Fase</b>	<b>(%) em Volume</b>	<b>(%) Massa</b>	<b>Incerteza (%)</b>
<b>Ferrita</b>	75,9	83,3	± 0,5
<b>TiB<sub>2</sub></b>	19,9	12,4	± 0,5
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	4,2	4,3	± 0,5

Fonte: A autora, 2019.

Vale frisar que, os resultados de quantificação, encontrados por meio do refinamento de Rietveld, são dados em volume. Uma conversão é feita pelo próprio software, considerando a densidade obtida, para que os resultados sejam expressos em massa.

Os resultados de quantificação comprovam que, o pó utilizado foi bem homogeneizado, pois a quantidade de TiB<sub>2</sub> está muito próxima da especificação para a produção do pó, de 12% de TiB<sub>2</sub>. Já a concentração de Fe<sub>2</sub>B está distinta da simulada termodinamicamente. Como já citado anteriormente, essa fase se forma preferencialmente próximo às interfaces ferrita/TiB<sub>2</sub>, cuja composição química local é diferente, quando comparada à composição total da amostra. Quanto ao TiC, sua concentração está compreendida nos valores de incerteza do método.

A tabela 10 mostra os dados de confiabilidade estatística do refinamento de Rietveld.

Tabela 10 – Dados de confiabilidade estatística do refinamento realizado.

Variável	Ferrita	TiB <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> B	Referência
R <sub>exp</sub>		2.48		< 5
R <sub>wp</sub>		4.45		< 10
GOF		1.79		1<GOF<4
Shape	0.59	0.54	0.60	0 a 1
U	2.13 x 10 <sup>-3</sup>	1.44 x 10 <sup>-3</sup>	3.04 x 10 <sup>-2</sup>	4.94 x 10 <sup>-4</sup> **
V	1.86 x 10 <sup>-2</sup>	1.57 x 10 <sup>-2</sup>	3.51 x 10 <sup>-2</sup>	5.07 x 10 <sup>-3</sup> **
W	1.35 x 10 <sup>-3</sup> **			

Fonte: A autora, 2019. \*\* Obtidos a partir do padrão de difração de LaB<sub>6</sub> – NIST.

Segundo Young (2002), o R<sub>exp</sub> representa a flutuação estatística de uma medida, ou seja, define o ruído existente. Já R<sub>wp</sub> corresponde à diferença entre a função de ajuste calculada e os valores medidos, ponto a ponto. A influência desses parâmetros é diretamente verificada na equação:

$$GOF = \frac{(R_{wp})^2}{(R_{exp})^2}$$

O parâmetro GOF – *Goodness of fit* indica a qualidade do ajuste. Para GOF menor que 1, o ajuste estatístico apresenta pouca confiabilidade, pois, neste caso, a flutuação estatística da medida supera o ajuste da curva. Para valores de GOF menores que 4, considera-se que, quanto mais próximo a 1, melhor o ajuste da função.

O parâmetro *Shape* caracteriza a proporção entre as funções Lorenziana e Gaussiana. Desse modo, seus valores devem estar compreendidos entre zero e um. Anomalias nesses valores indicam algum desvio de ajuste.

Já os (U,V,W) são parâmetros de refinamento que fazem parte da equação de ajuste de FWHM – *Full Width at Half Maximum*, largura à meia altura dos picos. Seus valores de referência são relacionados a um padrão (LaB<sub>6</sub>). O padrão LaB<sub>6</sub>, universalmente utilizado, é um material de altíssima pureza e de grandes cristallitos (>1 µm). O padrão LaB<sub>6</sub> apresenta picos no difratograma sem influências de defeitos, solução sólida, tensão ou textura. Portanto, esse define a acurácia do difratômetro utilizado na medida. (BLACK et al., 2011)

Desta forma, o refinamento apresenta boa confiabilidade estatística ante aos parâmetros de qualidade.

#### 4.3.6 Microdureza

Os resultados do ensaio de microdureza, realizado na amostra 2, são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Microdureza Vickers da amostra sinterizada 2.

Região	Carga aplicada	Microdureza Vickers HV
Ferrita	0,025 gf	188
TiB <sub>2</sub>	0,025 gf	1166
Mista	2 kgf	240

Fonte: A autora, 2019.

O resultado encontrado para a ferrita está próximo a do aço que deu origem ao compósito. No entanto, o valor do TiB<sub>2</sub> está bem abaixo dos valores encontrados em literatura, de 2450 HV a 0,5 kgf, conforme observado por Munro (2000). Esse comportamento é justificado, considerando que, durante a análise de TiB<sub>2</sub>, a partícula sofreu algum tipo de deslocamento, desviando o valor mais provável da dureza, embora tenha sido utilizado um valor bem pequeno de força aplicada.

Nota-se que a adição de TiB<sub>2</sub> acarretou um aumento de dureza final do compósito. Isso também foi observado por Sulima, Boczkal e Jaworska (2016).

#### 4.3.7 Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD

As análises de EBSD foram feitas em diferentes regiões da amostra 2, variando passo e magnificação. A tabela 12 mostra os parâmetros utilizados em cada medida.

Tabela 12 – 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, 2019.

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

- Análise 1: identificação e quantificação de fase, análise de orientação cristalográfica, de fibra e microtensão;
- Análise 2: análise de subgrão, misorientação;
- Análise 3: análise de interfaces, subgrão e misorientação;

Vale ressaltar que, as análises com magnificação de 200 só foi possível, 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.

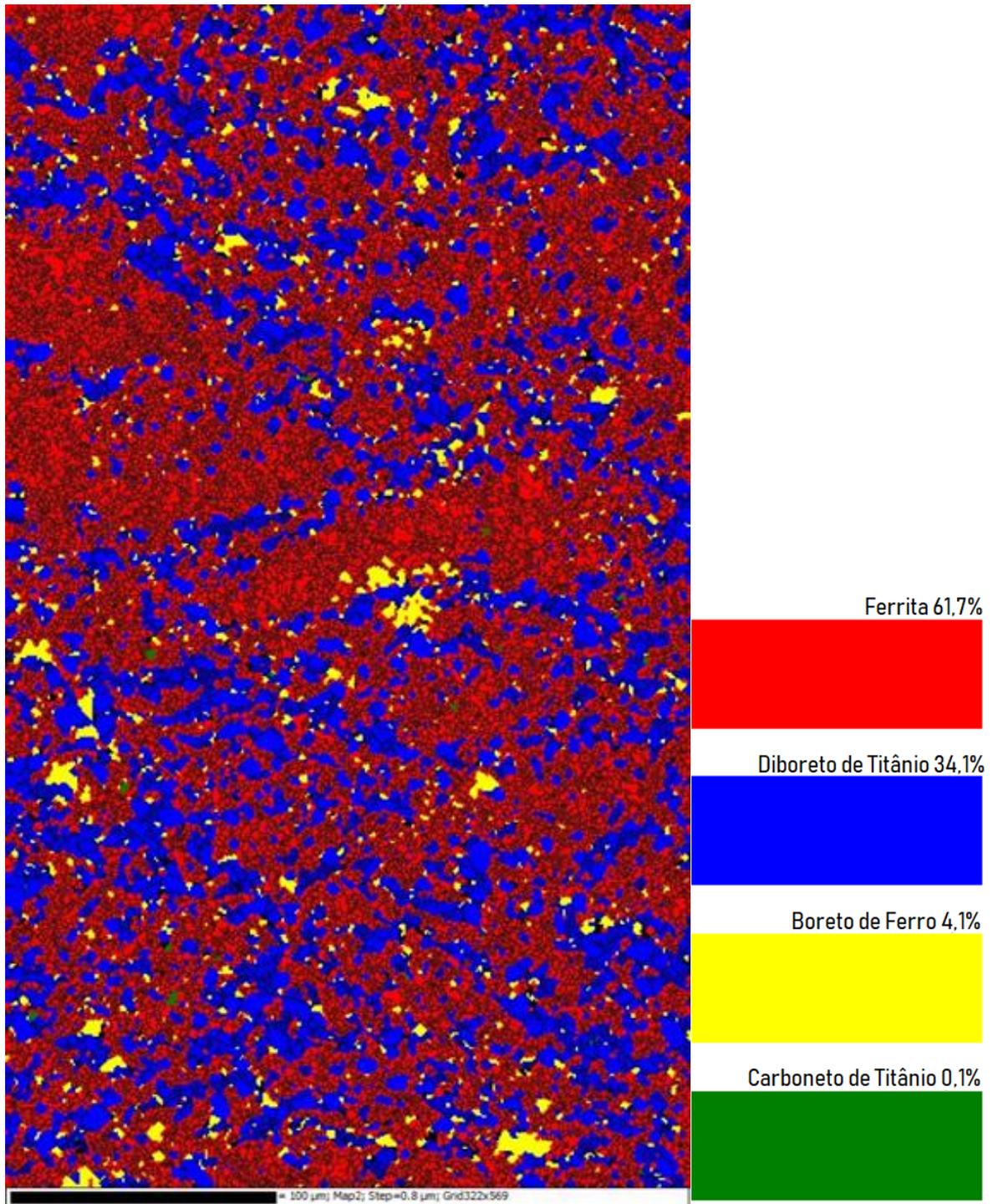
#### 4.3.7.1 Análise 1 – EBSD

A figura 68 mostra a distribuição e quantificação das fases. É confirmada a presença das fases  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{TiC}$ , conforme indicado na simulação termodinâmica. A quantificação apresentada desconsidera as “soluções zero”, como o volume de contorno de grão e de fase. Observa-se heterogeneidade na microestrutura, apresentando de “bolsões de ferrita”.

Verifica-se que a quantificação obtida no EBSD apresenta divergência, quando comparada ao Refinamento de Rietveld. Algumas hipóteses são apresentadas, a fim de justificar essa diferença:

- Presença de heterogeneidade na amostra: por se tratar de uma análise em escala micro, análises locais podem se diferenciar conforme a região selecionada;
- Profundidade de penetração: o volume analisado é muito pequeno, comparado ao DRX. A profundidade de penetração é da ordem de 100 a 300 nm, enquanto que no DRX, a ordem é de 5000 a 40000 nm. (OXFORD, 2010; SPEAKMAN, 2013)
- Tamanho do passo: o passo utilizado foi de 800 nm, provavelmente há partículas de  $\text{TiC}$  menores que esse valor, não sendo detectáveis com a configuração utilizada.

Figura 68 – Mapa de distribuição e quantificação das fases.



Fonte: A autora, 2019.

A figura 69 mostra o mapa de orientação para cada fase presente, em função da Figura de Polo Inversa ao eixo Z (Inverse Pole Figure). Observa-se que, a ferrita possui uma predominância das orientações  $\langle 111 \rangle // Z$  e  $\langle 101 \rangle // Z$ , enquanto que as demais fases apresentam uma distribuição aleatória. À vista disso, foi feita uma análise de fibras de textura alfa, gama e épsilon, conforme apresentado na figura 70. O critério utilizado foi de  $20^\circ$  de desvio máximo da orientação ideal.

Figura 69 – Mapa de distribuição de orientação das fases: (a) todas as fases em conjunto; (b) IPF da ferrita; (c) IPF do  $TiB_2$ ; (d) IPF do  $Fe_2B$ ; (e) IPF do  $TiC$ .

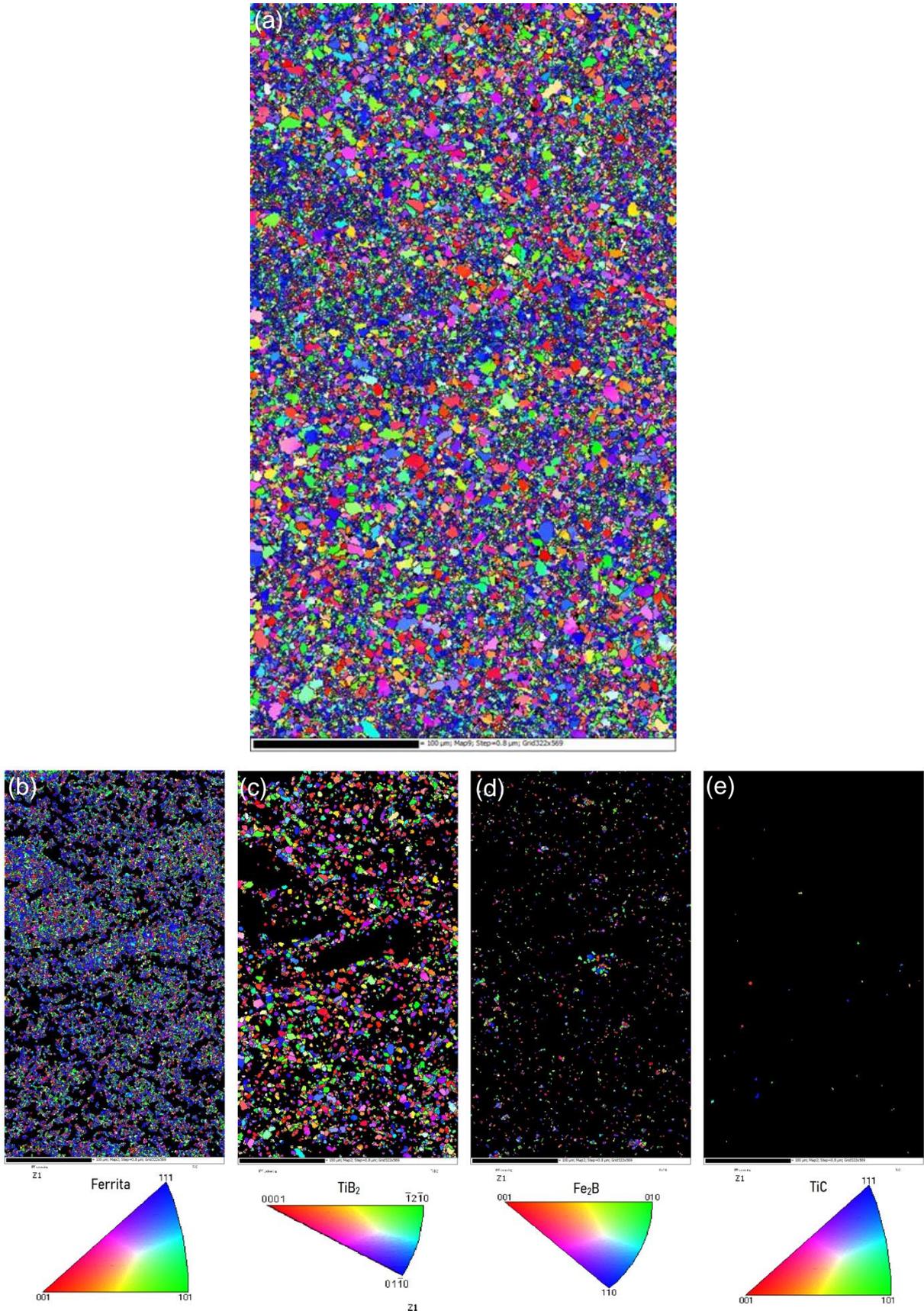
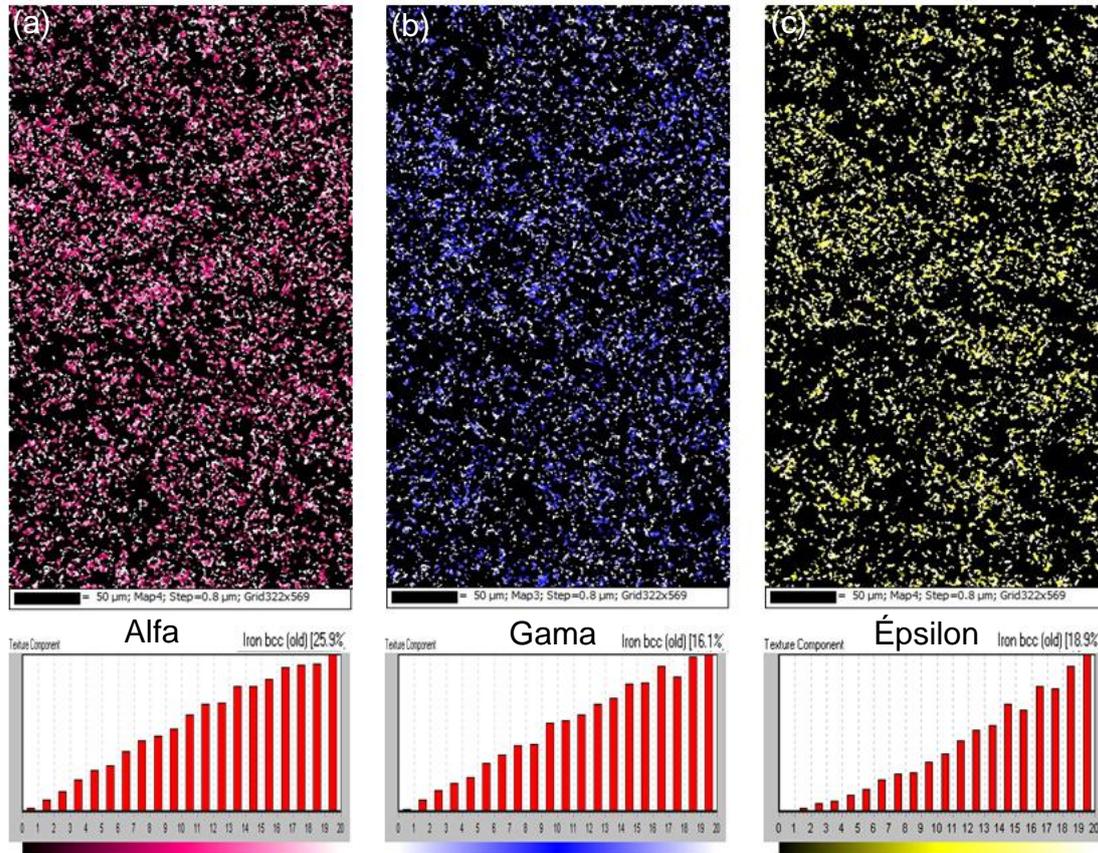


Figura 70 – Distribuição das fibras alfa (a), gama (b) e épsilon (c). Os gráficos indicam a frequência relativa da fibra em função do ângulo de desvio da orientação ideal.



Fonte: A autora, 2019.

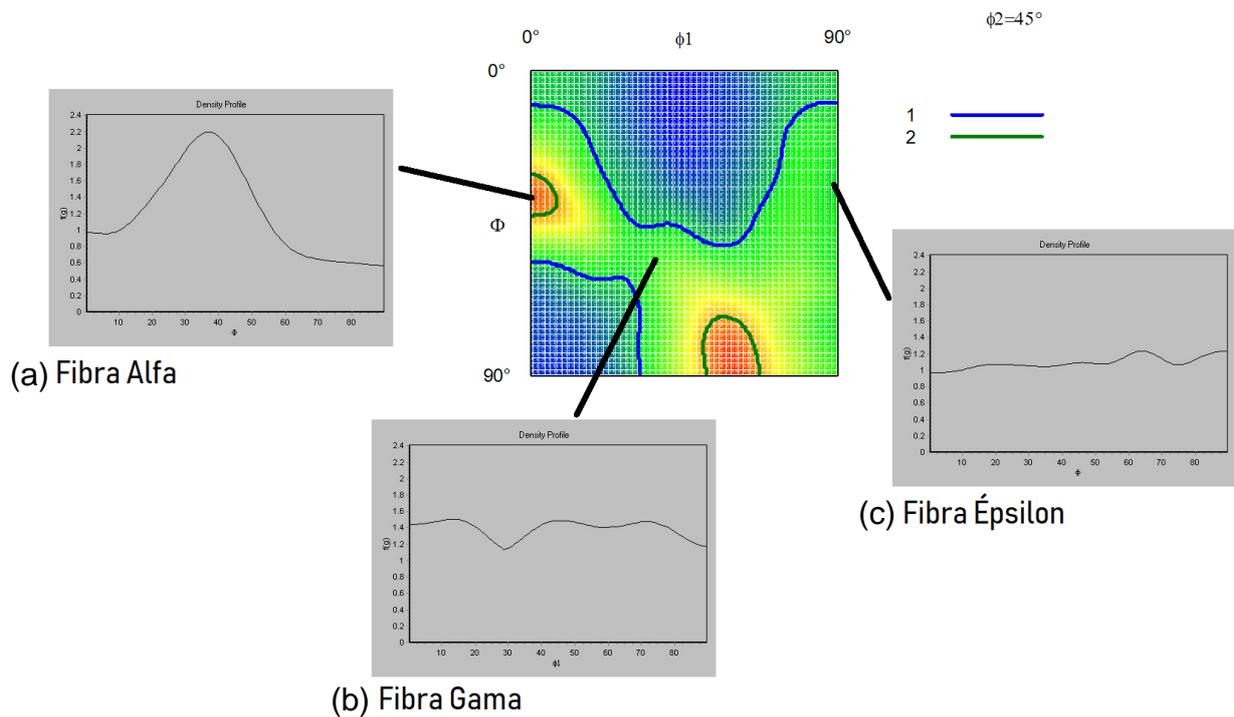
A fibra alfa é caracterizada pela direção  $\langle 110 \rangle // DL$ , a fibra gama pela  $\langle 111 \rangle // DN$  e a fibra épsilon pela  $\langle 011 \rangle // DT$ . Essas fibras são as mais importantes na análise de textura em aços oriundos de processamento termomecânico. (JAVAHERI et al.,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

Verifica-se uma leve predominância de fibra alfa (25,9%), em relação a gama (16,1%) e épsilon (18,9%). Correlacionando ao processo de sinterização, isso indica que, o material possa ter sofrido algum nível de deformação no campo ferrítico (durante o resfriamento), pois a fibra alfa é típica de texturas de deformação a frio.

Como a amostra utilizada é cilíndrica, as fibras alfa e épsilon são semelhantes, já que DT e DL não são fixas, apenas DN. Quanto à fibra gama, essa pode ser oriunda tanto de deformação, quanto de mecanismos restaurativos, como o caso da recristalização. Para identificar sua origem, seria necessário submeter a amostra a diferentes tratamentos térmicos ou mecânicos, de forma a acompanhar a evolução das texturas no material. (RAABE, 2003)

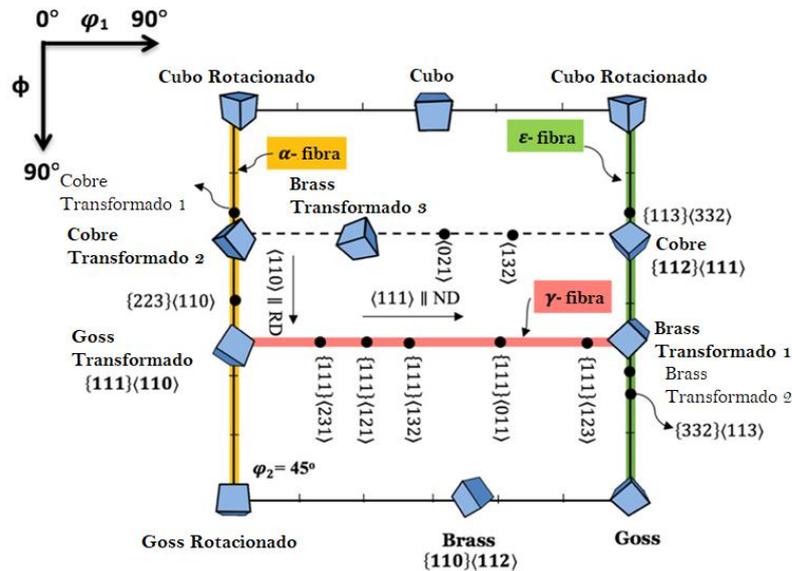
Foi feita também uma análise da Função de Distribuição de Orientação (ODF – *Orientation Distribution Function*), em  $\varphi_2 = 45^\circ$ , com o intuito de identificar as componentes de textura e suas respectivas intensidades, as quais compõem as fibras identificadas, conforme figura 71. Já a figura 72 mostra o ábaco de referência da ODF, em  $\varphi_2 = 45^\circ$ , apresentando algumas componentes de textura.

Figura 71 – 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.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 72 – Ábaco da função de distribuição de orientação em  $\varphi_2 = 45^\circ$ .

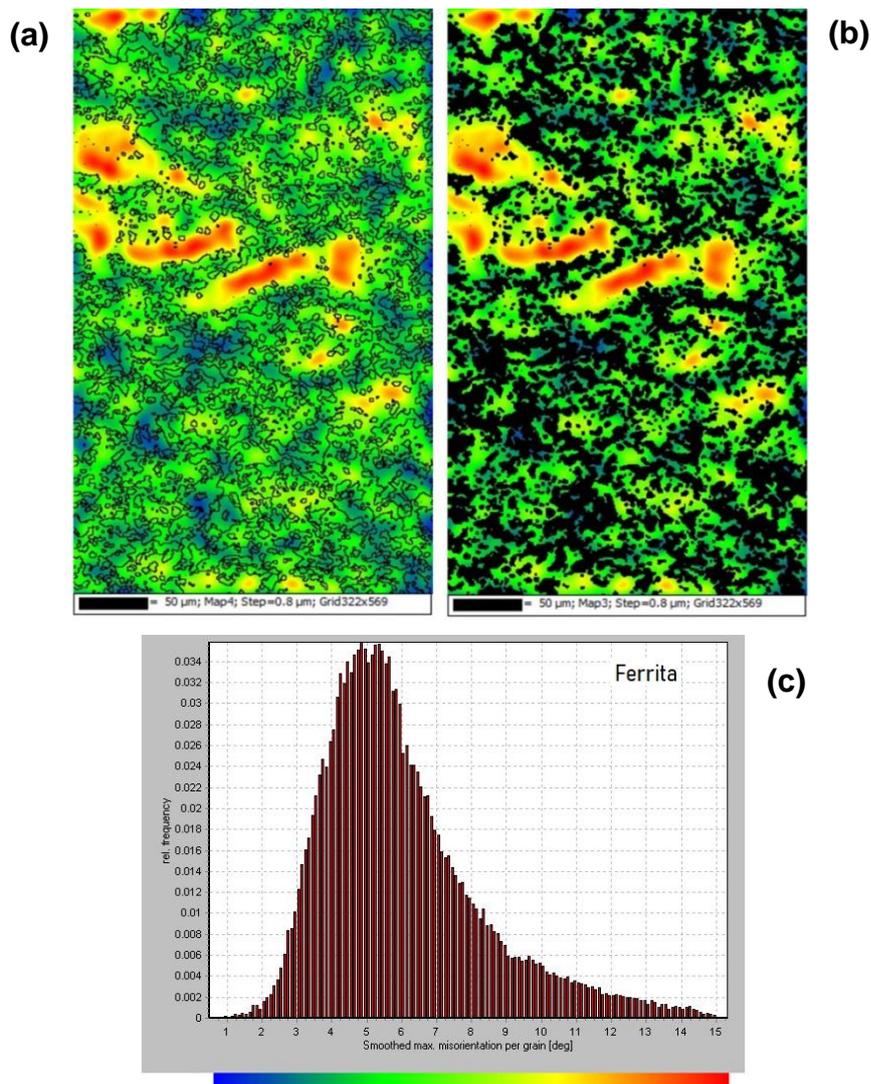


Fonte: adaptado de Javaheri et al. (2018).

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, reforçando a hipótese que o material tenha sofrido deformação. Já no perfil das fibras gama e épsilon não são observadas componentes predominantes.

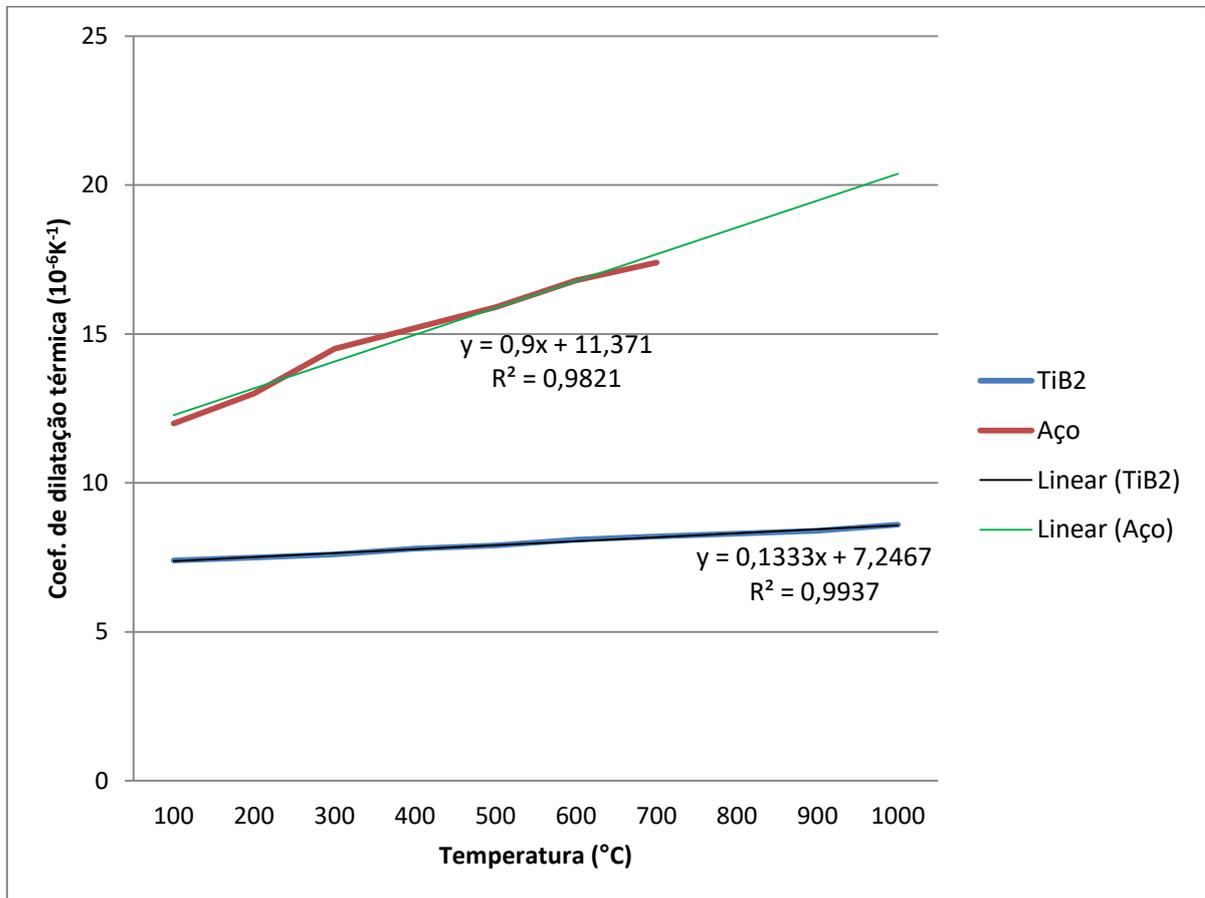
A figura 73 mostra a análise de microtensão. Observa-se que, a ferrita possui regiões de tensão, indicados pelas zonas vermelhas. Isso corrobora com a presença da componente  $\{112\}\langle 110\rangle$ , indicando que ferrita possa ter sofrido deformação. No entanto, ainda fazem-se necessárias outras análises de alta resolução, as quais sustentem essa hipótese. Tais análises serão apresentadas nos próximos tópicos.

Figura 73 – Mapa de microtensão: (a) para todas as fases; (b) para ferrita; (c) frequência relativa em função da misorientação máxima por grão.



Sugere-se que, esse nível de tensão seja ocasionado pela diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre a ferrita e o  $\text{TiB}_2$ , durante o resfriamento. A figura 74 mostra a curva dos coeficientes de dilatação térmica, em função da temperatura, para o  $\text{TiB}_2$  e para um aço similar ao utilizado. 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. Observa-se que, o coeficiente angular correspondente ao aço é aproximadamente seis vezes maior que o correspondente ao  $\text{TiB}_2$ .

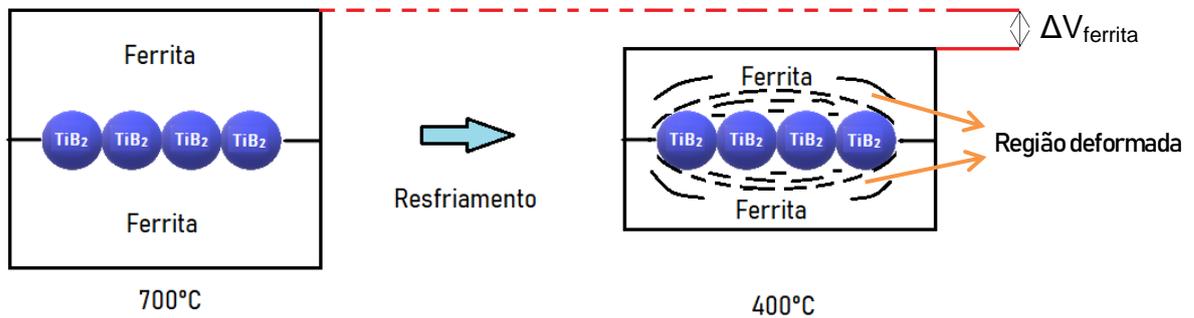
Figura 74 – Variação do coeficiente de dilatação térmica de um aço e do  $\text{TiB}_2$ , em função da temperatura.



Fonte: adaptado de Munro (2000) e Souder e Hidnert (1921).

Diante disso, propõe-se um esquema simplificado (Figura 75), a fim de ilustrar o resfriamento do compósito em regiões locais, próximas às interfaces ferrita/ $\text{TiB}_2$ .

Figura 75 – Ilustração simplificada do comportamento da interface ferrita/TiB<sub>2</sub>, durante o resfriamento.



Fonte: A autora, 2019.

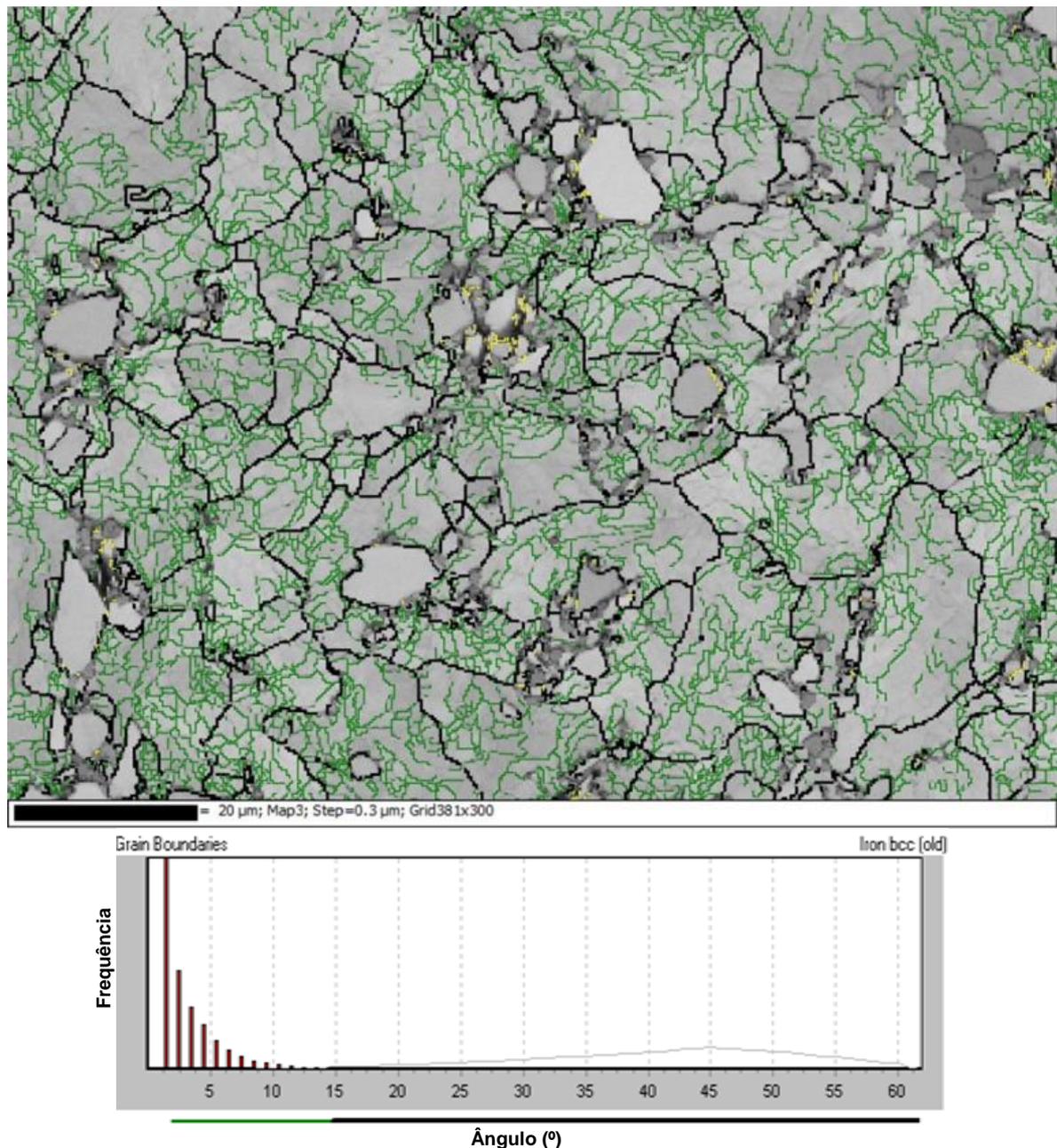
De acordo com o coeficiente de dilatação das fases, durante o resfriamento, a variação de volume da ferrita ( $\Delta V_{\text{ferrita}}$ ) é muito maior que a variação de volume do TiB<sub>2</sub> ( $\Delta V_{\text{TiB}_2}$ ). Tal fato acarreta a formação de uma região deformada nas proximidades da interface ferrita/TiB<sub>2</sub>. Acredita-se que a ferrita deforme mais que o TiB<sub>2</sub>, devido à diferença de resistência mecânica entre as fases, conforme já indicado no ensaio de dureza. Para comprovar tal hipótese, são necessária técnicas de caracterização de interfaces, como serão apresentadas nos próximos tópicos.

#### 4.3.7.2 Análise 2 – EBSD

Essa análise foi feita utilizando magnificação de 1000 vezes e passo de 300 nm. A figura 76 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 TiB<sub>2</sub>. Em termos de frequência relativa, o volume de contorno de baixo ângulo é muito maior que de alto ângulo (linha preta).

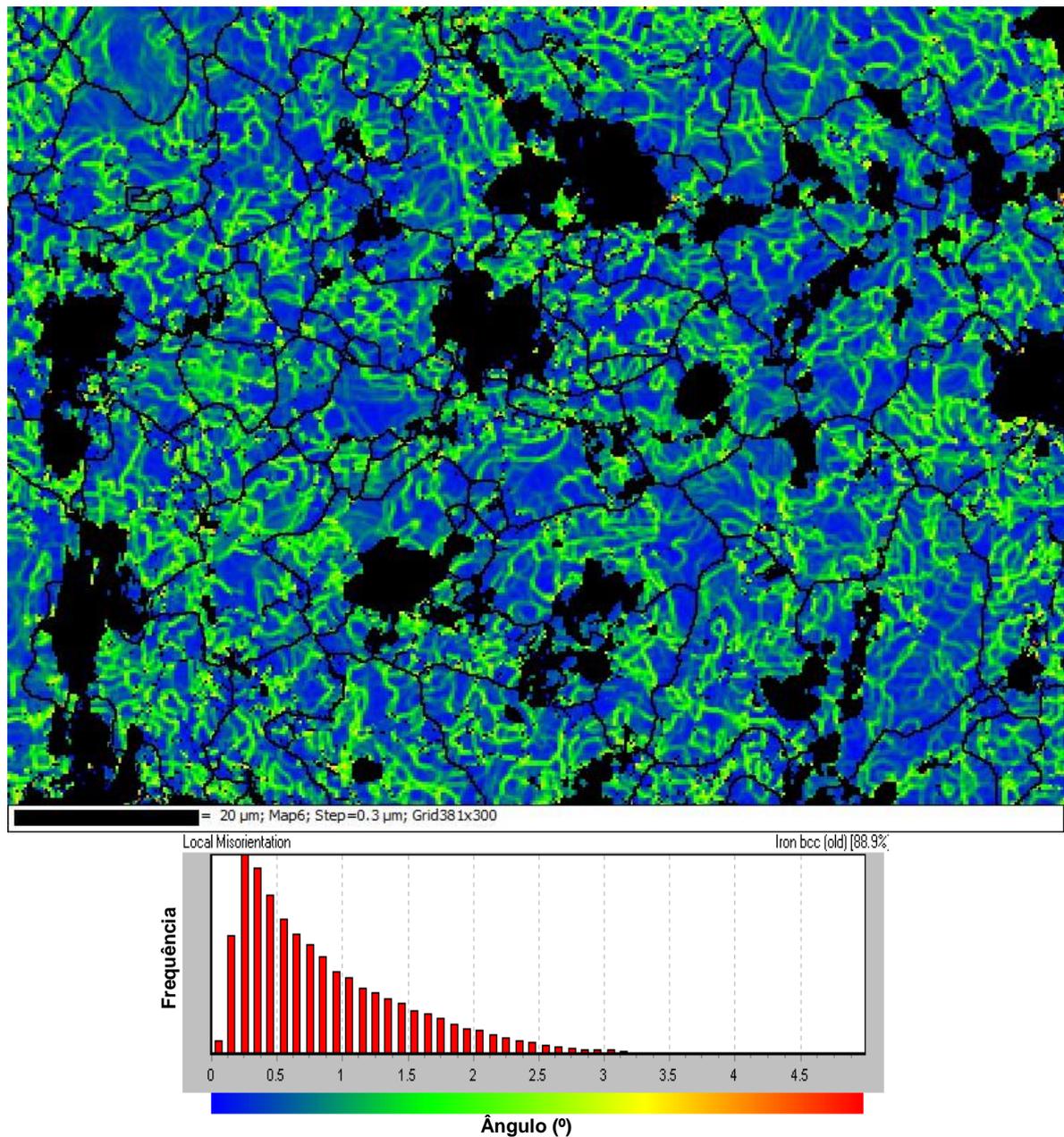
Figura 76 – Mapa de análise contorno de alto e baixo ângulo para a ferrita.



Fonte: A autora, 2019.

A figura 77 mostra o mapa de Kernel, por meio do qual se observa a misorientação presente no material, de 0 a 5°. Há uma predominância de misorientação no valor de 0 a 1°. Neste caso, também nota-se 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.

Figura 77 – Mapa de Kernel para a ferrita.



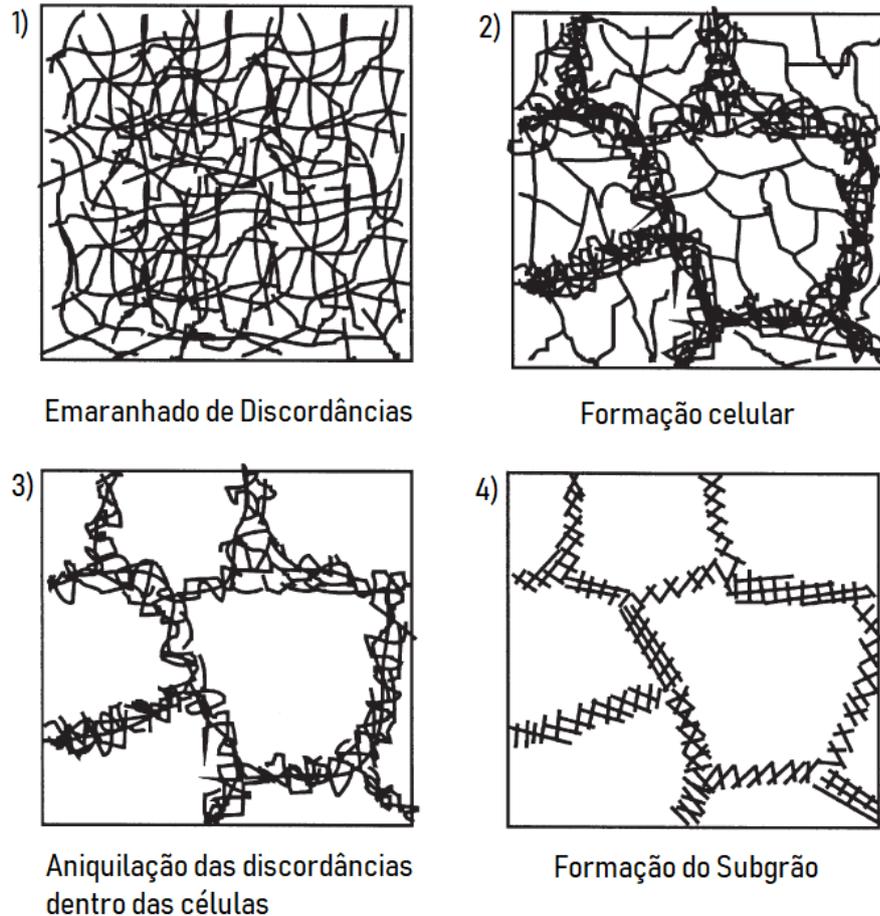
Fonte: A autora, 2019.

Segundo Padilha e Siciliano Jr. (2005), estrutura celular ou subgrãos são características de materiais que passaram por mecanismos de recuperação. Como as amostras não passaram por nenhum tratamento térmico após a sinterização, sugere-se que estas sofreram recuperação dinâmica, durante o primeiro período do resfriamento. À medida que, a ferrita foi sendo deformada, devido à diferença das taxas de contração ferrita/TiB<sub>2</sub>, a temperatura foi suficiente para ativar os mecanismos de recuperação, estabelecendo o processo de recuperação dinâmica.

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 78. 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)

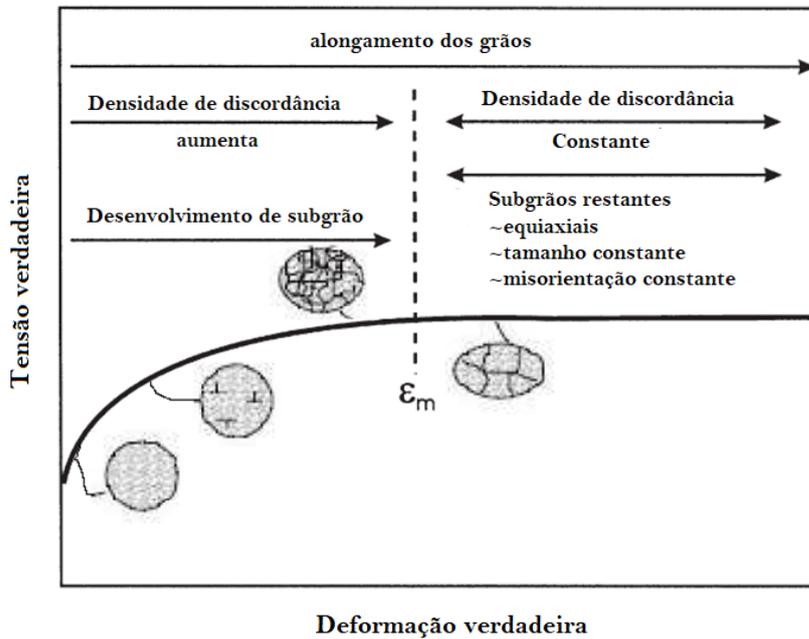
Figura 78 – Ilustração do mecanismo de formação de subgrãos.



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 contra partida, 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, conforme observado figura 79. (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004)

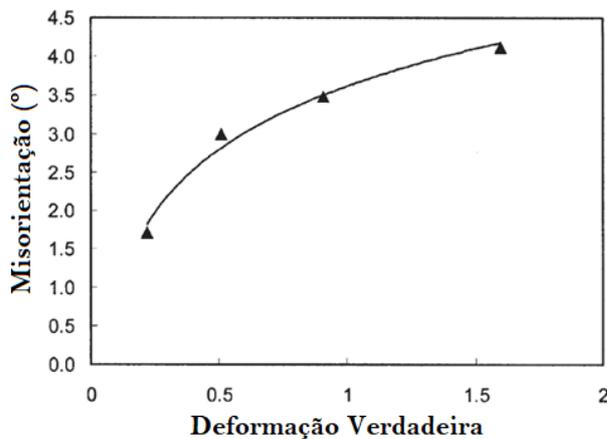
Figura 79 – Ilustração da recuperação dinâmica, correlacionada ao gráfico de tensão x deformação.



Fonte: adaptada de Humphreys e Hatherly (2004).

Nota-se na ferrita uma predominância de 2 a 3° nos contornos de baixo ângulo, e de 0 a 1° na análise de misorientação. Humphreys e Hatherly (2004) correlacionaram o grau de misorientação, após recuperação dinâmica, com o grau de deformação para uma liga Al-Mg, conforme figura 80. Com base nessa relação, infere-se que, para o grau de orientação predominante na amostra, o nível de deformação local não tenha sido muito acentuado.

Figura 80 – Variação da misorientação da liga Al-Mg em função do nível de deformação atingido durante a recuperação dinâmica.



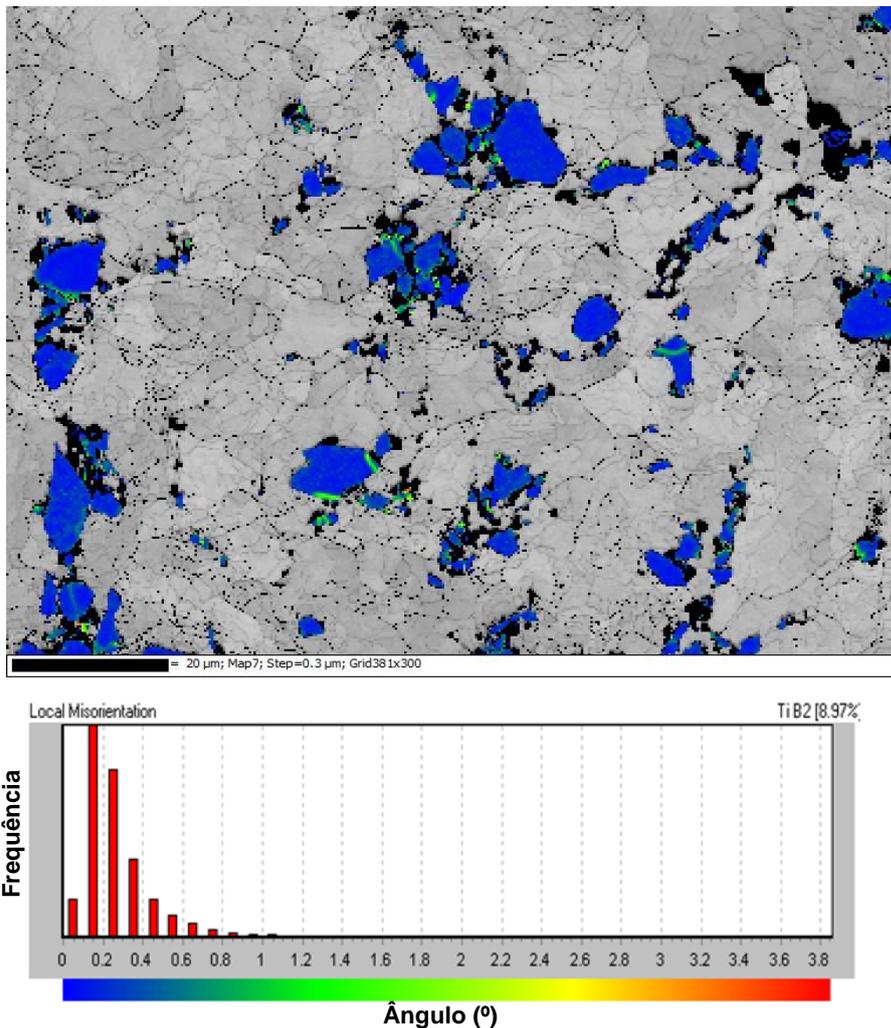
Fonte: adaptada de Humphreys e Hatherly (2004).

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

- Deformação no campo ferrítico: aços ferríticos possuem alta energia de falha de empilhamento, 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)

Quanto às partículas de  $TiB_2$ , ao se analisar o mapa de Kernel (Figura 81), a misorientação local é muito baixa, apresentando, predominantemente, grãos sem deformações. Isso é justificado, pelo fato do  $TiB_2$  possuir resistência mecânica superior à ferrita.

Figura 81 – Mapa de Kernel para o  $TiB_2$ .

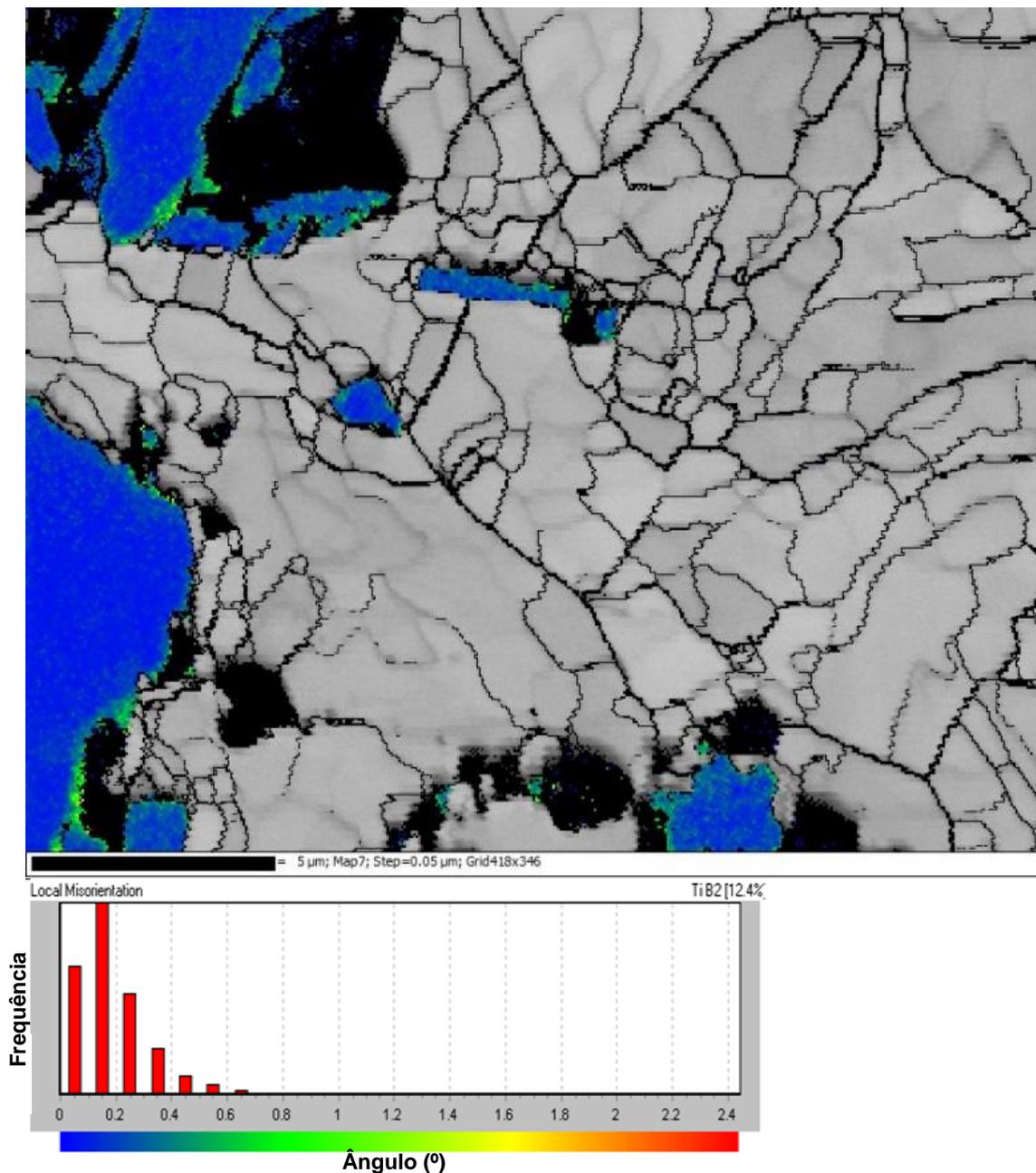


Fonte: A autora, 2019.

#### 4.3.7.3 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 82. Há um pequeno nível de misorientação ( $\approx 0,2^\circ$ ) nas interfaces de partículas de  $\text{TiB}_2$ , provavelmente oriundas do processo de difusão durante a sinterização, ou devido à compressão no resfriamento.

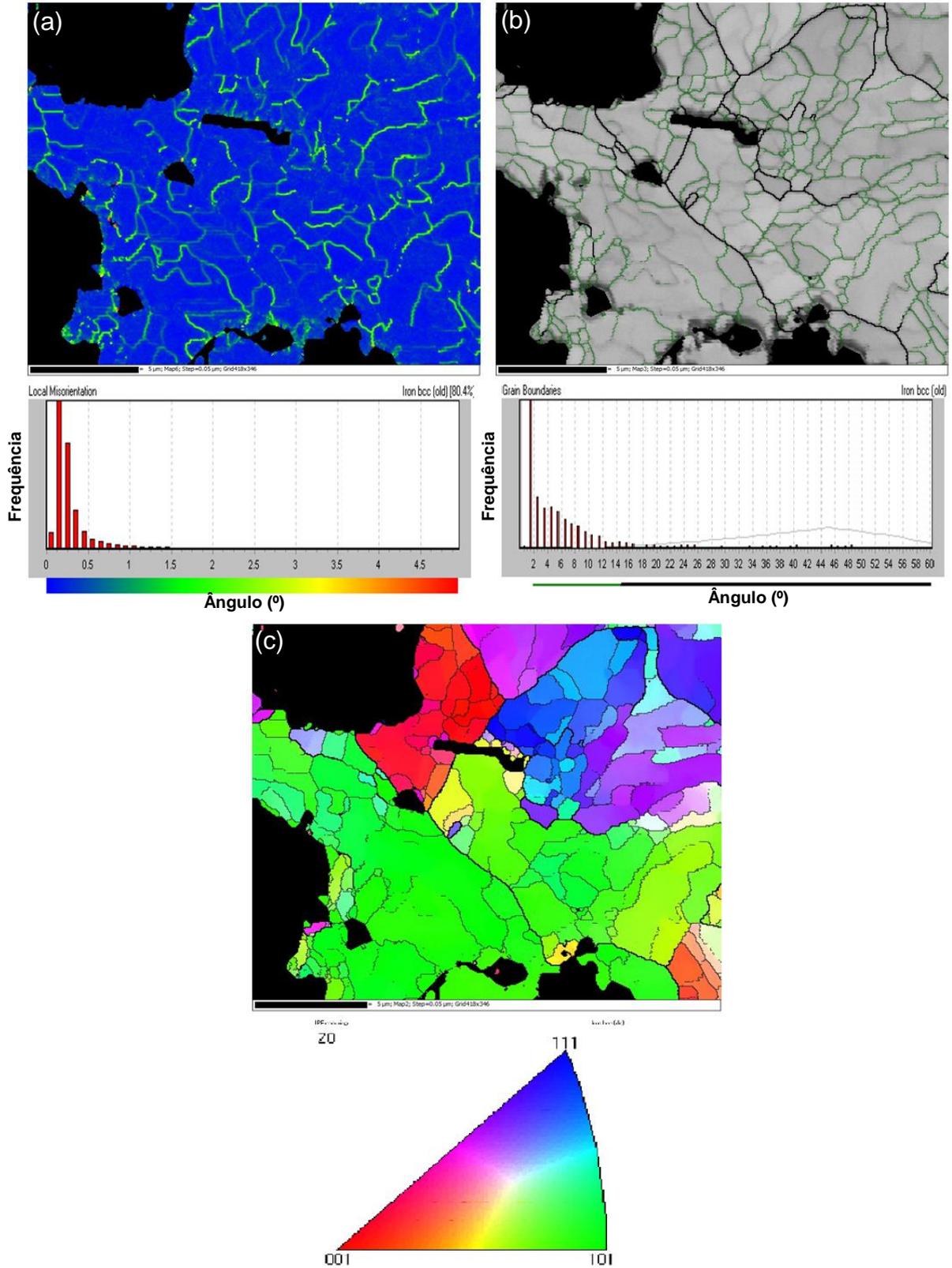
Figura 82 – Mapa de Kernel do  $\text{TiB}_2$ .



Fonte: A autora, 2019.

Por meio da figura 83 é possível observar com mais nitidez os subgrãos e a diferença de orientação causada por eles.

Figura 83 – Análise de subgrãos na ferrita e sua respectiva orientação: (a) Mapa de Kernel indicando subgrãos (<math><2^\circ</math>); (b) análise de grão (>math>15^\circ</math>) e subgrãos (>math>2^\circ</math>); (c) mapa de orientação de grãos e subgrãos.



Fonte: A autora, 2019.

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 de uma “nano subestrutura” na ferrita presente no compósito Aço/TiB<sub>2</sub>. Tal estrutura ainda não foi encontrada em aços compósitos Fe-TiB<sub>2</sub> e pode conferir propriedades únicas ao material, pois subgrãos melhoram propriedades, como por exemplo, tenacidade à fratura e resistência mecânica (Hall-Petch).

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)

#### **4.3.6 Análise de Microscopia de Transmissão**

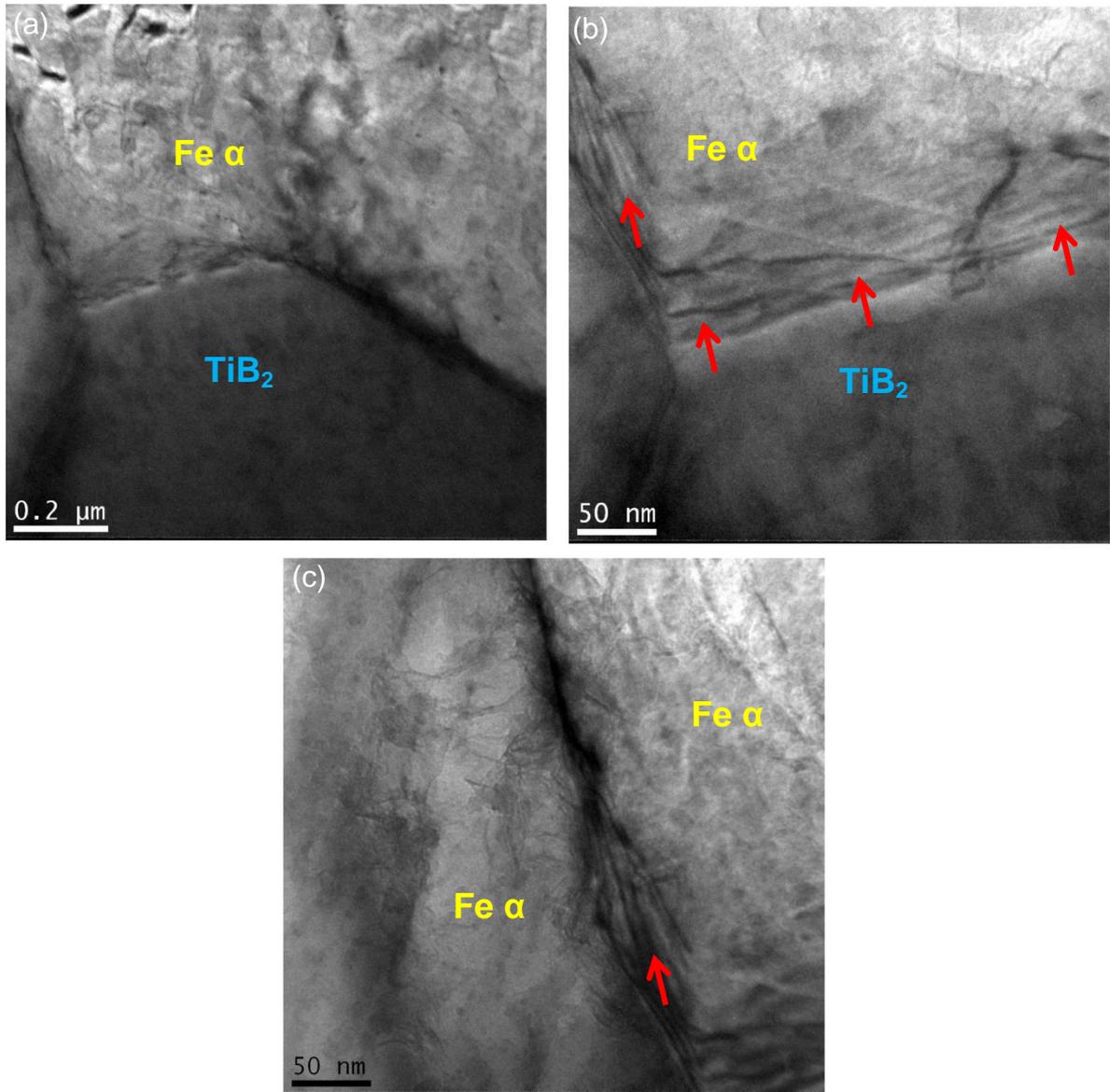
A figura 84 mostra a micrografia de transmissão das interfaces ferrita/TiB<sub>2</sub> e ferrita/ferrita. Observa-se a possível presença de bandas de cisalhamento na ferrita indicadas pelas setas vermelhas, confirmando a hipótese de deformação por diferença dos coeficientes de dilatação térmica ferrita/TiB<sub>2</sub>, durante o resfriamento.

Não foi possível fazer difração de elétrons no reticulado, devido à limitação do método de preparação empregado. É provável que na interface ferrita/ferrita houvesse alguma fase, a qual tenha sido removida durante a preparação.

A figura 85 compara o modelo proposto com a micrografia real da amostra. Verifica-se a coerência do modelo com o resultado obtido, comprovando a deformação da ferrita junto às interfaces com TiB<sub>2</sub>.

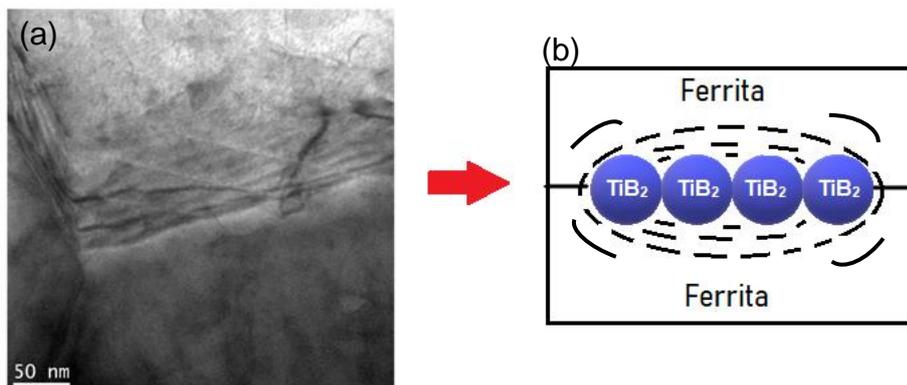
Identificou-se nanopartículas inseridas na matriz ferrítica. Nota-se um aglomerado formado por partículas menores. No entanto, como o detector utilizado não identifica B e C, não foi possível distinguir se as nanopartículas são de TiB<sub>2</sub> ou TiC, conforme apresentado na figura 86.

Figura 84 – Micrografia de transmissão das interfaces de ferrita/TiB<sub>2</sub> (a) e (b), e ferrita/ferrita (c).



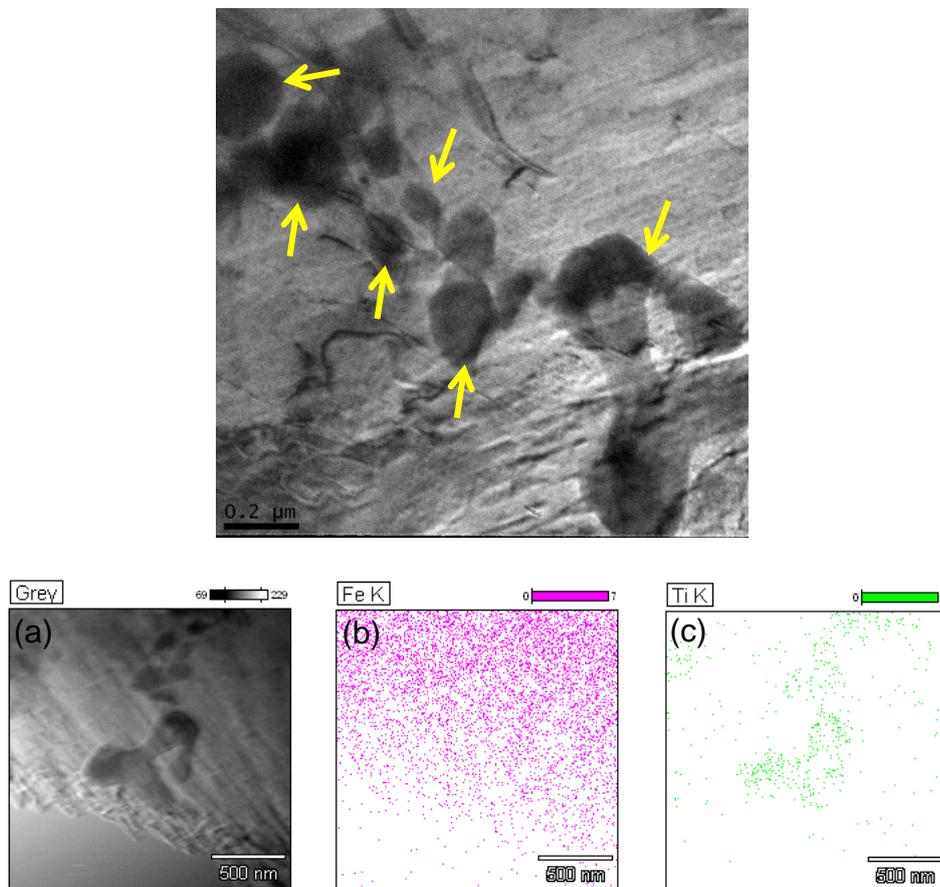
Fonte: A autora, 2019.

Figura 85 – Comparação do modelo proposto (b) com a micrografia real da amostra (a).



Fonte: A autora, 2019.

Figura 86 – Nanopartículas na matriz ferrítica indicadas pelas setas amarelas: (a) área de análise de EDS; (b) distribuição do ferro; (c) distribuição do titânio.



Fonte: A autora, 2019.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 TRABALHO DESENVOLVIDO

Por meio deste trabalho foi possível explorar técnicas de síntese e caracterização estrutural do compósito aço/TiB<sub>2</sub>:

- A partir da fragmentação mecânica (*Top Down*) seguida de decriptação por hidrogênio 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 algum nível de ductilidade. Por outro lado, a mistura dos pós apresentou nanopartículas de TiB<sub>2</sub> formadas durante a moagem criogênica;
- A técnica sinterização por SPS utilizada na síntese das amostras do compósito Aço/ TiB<sub>2</sub> revelou a potencialidade do método para gerar novos compósitos metal/cerâmica nanoestruturados. Os parâmetros utilizados se mostraram adequados ante ao nível de densificação das amostras. Por meio do deslocamento do punção é possível realizar análises semelhantes à dilatométrica;
- Por meio do ThermoCalc<sup>TM</sup>, foi possível analisar a transformação e formação de fases, indicando a presença de TiC e Fe<sub>2</sub>B, confirmadas pelas análises de EBSD. Identificou-se ainda que, o carbono livre é o principal elemento a influenciar a formação dessas fases. Dessa forma, sugerem-se medidas que possam suprimir a formação de tais fases: utilizar uma matriz que contenha carbono estabilizado com algum elemento de maior afinidade que o Ti, na temperatura de formação das fases ou elevar a taxa de resfriamento, a fim de inibir mecanismos de difusão para nucleação das fases em questão;
- A Microtomografia é uma técnica de alto potencial de aplicabilidade em caracterização de compósitos. Por meio desta, analisou-se a distribuição das partículas da matriz, volume e geometria de poros, além do nível de densificação da amostra (99,96%). Ainda identificou-se a assimetria dos poros, provocada pela tensão aplicada durante o patamar de sinterização.
- As micrografias eletrônicas de varredura apontaram a presença de nanopartículas de TiB<sub>2</sub>, morfologias indicando novas fases, além de perlita esboroada na microestrutura. Supõe-se que, a presença de elementos de liga, os quais favorecem a formação de microconstituente displacivo, exerce

influência na inibição da difusão do carbono para a formação de lamelas contínuas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

- Como característica mecânica relevante, foi comprovado que a adição de  $\text{TiB}_2$  acarretou um aumento de dureza final do compósito;
- A análise 1 de EBSD indica que houve deformação nas amostras no campo ferrítico, justificado pela presença de microtensão e pela ocorrência de fibra alfa, em especial da componente  $\{112\}\langle 110\rangle$ , característica de deformação a frio.
- A estrutura celular ou subgrãos da ferrita, avaliadas por EBSD nas análises 2 e 3, sugere que esta sofreu recuperação dinâmica, durante o primeiro período do resfriamento. À medida que, a ferrita foi sendo deformada, devido à diferença das taxas de contração ferrita/ $\text{TiB}_2$ , a temperatura, juntamente com a leve tensão aplicada e a alta EFE da ferrita, foram suficientes para ativar os mecanismos de recuperação, estabelecendo o processo de recuperação dinâmica, de modo a formar uma nano-subestrutura na matriz ferrítica, sendo esta ainda não encontrada considerando o compósito aço/ $\text{TiB}_2$ ;

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

É sugerido para trabalhos futuros:

- Caracterizar mecanicamente as amostras: ensaios de tração, compressão, fadiga e desgaste;
- Aplicar as rotas encontradas, a fim de suprimir a formação de  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{TiC}$ ;
- Avaliar as amostras após diferentes tratamentos térmicos;
- Análisar de planos de interface, de modo a aperfeiçoar a ocorrências dos planos de maior resistência;
- Aplicar o conhecimento adquirido, a fim de sintetizar amostras nanoestruturadas por manufatura aditiva;
- Aplicar técnica *Bottom up* para nanoestruturação das cerâmicas;
- Desenvolvimento de novas ligas variando o aço e a cerâmica utilizada.

## 6 REFERÊNCIAS

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>.

CABRAL, Julio. **Atraso Estrutural: Carros brasileiros são fabricados com estruturas inseguras**. 2014. Disponível em: <<https://revistaautoesporte.globo.com/Noticias/noticia/2014/05/atraso-estrutural-carros-brasileiros-sao-fabricados-com-material-de-qualidade-inferior-aos-europeus.html>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

ZHANG, H. et al. Improving the mechanical properties of Fe – TiB 2 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>.

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>.

WORLDAUTOSTEEL. **AHSS Guidelines**. 2014. Disponível em: <[www.worldautosteel.com](http://www.worldautosteel.com)>. Acesso em: 10 dez. 2018.

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

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

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>.

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

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

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

TORRES, L. F. L., **Influência da Microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido**. Tese de D.Sc., Programa de Pósgraduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

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.

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

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

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.

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.

CHA, Limei et al. Interface structure and chemistry in a novel steel-based composite Fe–TiB<sub>2</sub> 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>.

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.

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

SULIMA, Iwona; BOCZKAL, Sonia; JAWORSKA, Lucyna. SEM and TEM characterization of microstructure of stainless steel composites reinforced with TiB<sub>2</sub>. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 118, p.560-569, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.005>.

BARON, C.; SPRINGER, H.; RAABE, D.. Effects of Mn additions on microstructure and properties of Fe–TiB<sub>2</sub> 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>.

APARICIO-FERNÁNDEZ, R. et al. In-situ metal matrix composite steels: Effect of alloying and annealing on morphology, structure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> 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>.

BARON, C.; SPRINGER, H.; RAABE, D.. Efficient liquid metallurgy synthesis of Fe–TiB<sub>2</sub> 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>.

ZIEMNICKA-SYLWESTER, Marta; GAI, Li; MIURA, Seiji. Effect of (Ti: B) atomic ratio on mechanical properties of TiB<sub>2</sub>–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>.

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>.

WANG, Ding et al. Particle-induced damage in Fe–TiB<sub>2</sub> high stiffness metal matrix composite steels. **Materials & Design**, [s.l.], v. 160, p.557-571, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.033>.

SCHWARTZ, Adam J.; KUMAR, Mukul; ADAMS, Brent L.. **Electron Backscatter Diffraction in Materials Science**. New York: Springer Science Business Media, 2000. 352 p.

VON HEIMENDAHL, M.; BELL, W.; THOMAS, G.. Applications of Kikuchi Line Analyses in Electron Microscopy. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 35, n. 12, p.3614-3616, dez. 1964. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713282>.

WILLIAMS, David B.; CARTER, C. Barry. **Transmission Electron Microscopy**. 2. ed. Boston: Springer Verlag, 2009. 757 p.

OXFORD, Instruments. **Reference Manual and 3D-EBSD**: HKL Technology. Oxford: Oxford Instruments, 2005. 172 p.

BRISSET, François. **Electron BackScattered Diffraction basics and applications**. Paris: Institut de Chimie Moléculaire Et Des Matériaux D'orsay, 2010. 118 p.

PINTO, André Luiz. **CURSO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS**. Rio de Janeiro: CBPF - Labnano, 2017. 271 p.

OXFORD, Instruments. **Channel 5**. Oxford: Oxford Instruments, 2010. 501 p.

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.

ARCELORMITTAL. **Análise de Aço Duplex via EBSD**. Vitória: Global R&D Brazil Center, 2017. 10 p.

SUTTON, A. P.; BALLUFFI, R. W.. **Interfaces in Crystalline Materials**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2007. 819 p.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3. ed. New York: Plenum Press, 2003. 829 p.

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

BAKER, T. N.. Microalloyed steels. **Ironmaking & Steelmaking**, [s.l.], v. 43, n. 4, p.264-307, 24 mar. 2016. Maney Publishing. <http://dx.doi.org/10.1179/1743281215y.0000000063>.

GLADMAN, T.. **The physical metallurgy of microalloyed steels**. London: Institute Of Materials, 1997. 363 p.

CRAVEN, A. et al. Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed Al-killed HSLA steels—I. (Ti,Nb)(C,N) particles. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 48, n. 15, p.3857-3868, set. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454\(00\)00194-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454(00)00194-4).

EILISES, C.c.a. et al. Caracterização mecânica e microestrutural de um aço baixo carbono microligado com estrutura multifásica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.398-404, jun. 2008.

SHANMUGAM, S. et al. Impact toughness and microstructure relationship in niobium- and vanadium-microalloyed steels processed with varied cooling rates to similar yield strength. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 437, n. 2, p.436-445, nov. 2006. Elsevier BV.

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.

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.

YOUNG, R. A.. **The Rietveld Method**. 4. ed. New York: Oxford University Press, 2002. 297 p.

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>.

SPEAKMAN, A.S. **Profile Fitting for Analysis of XRPD Data using HighScore Plus v3**, Massachusetts Institute of Technology, 2013 USA.

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

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

SOUDER, Wilmer; HIDNERT, Peter. Thermal expansion of a few steel. **National Institute Of Standards And Technology: NIST**. Washington, p. 611-626. nov. 1921.

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

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