ANA JÚLIA DE OLIVEIRA TERTULIANO

**Consolidação do carboneto de nióbio (NbC) e compósitos por
Spark Plasma Sintering (SPS): caracterização microestrutural e
mecânica**

São Paulo

2021

ANA JÚLIA DE OLIVEIRA TERTULIANO

**Consolidação do carboneto de nióbio (NbC) e compósitos por
Spark Plasma Sintering (SPS): caracterização microestrutural e
mecânica**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Projetos e
Fabricação

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Fernanda
Machado

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de agosto de 2021

Assinatura do autor: Ana Júlia de Oliveira Tertuliano

Assinatura do orientador: Galul Ferraz Machado

Catálogo-na-publicação

Tertuliano, Ana Júlia de Oliveira

Consolidação do carboneto de nióbio (NbC) e compósitos por Spark Plasma Sintering (SPS): caracterização microestrutural e mecânica / A. J. O. Tertuliano - versão corr. -- São Paulo, 2021.
165 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos.

1.NbC 2.Desaglomeração 3.Spark Plasma Sintering 4.Caracterização microestrutural 5.Caracterização mecânica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos II.t.

FOLHA DE AVALIAÇÃO

TERTULIANO, A. J. O. **Consolidação do carboneto de nióbio (NbC) e compósitos por Spark Plasma Sintering (SPS): caracterização microestrutural e mecânica.** 2021. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Iramar por sua ajuda, dedicação, paciência e amor no desenvolvimento deste desafio. Chegar até aqui foi possível graças a Deus e a você, amado Tertu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a orientação, envolvimento e paciência com o meu tempo de aprendizado da professora Izabel Fernanda Machado, que me apoiou, me deu oportunidades de conhecer tantos outros laboratórios, parceiros de trabalhos e por sua atenção do início ao fim deste desafio.

Ao professor Roberto Martins com quem pude trabalhar no projeto FUNTEC – DANOS e assim conhecer parceiros de trabalho, com os quais foi estabelecida uma boa amizade: Vanessa Seriacopi, Newton Fukumasu, Eleir Bortoleto e Luiz Lima.

À professora Vânia Trombini do CECS - UFABC por todo apoio e orientação na etapa de desaglomeração e mistura dos pós, além das análises de BET.

À professora Eliana Muccillo, CCTM – IPEN, pelos esclarecimentos a respeito do moinho ATRITOR e trabalho em parceria.

À professora Cátia Frederich do LMMC - IPT pela ajuda com as misturas em moinho de bolas, parte das difrações de raios – X realizadas e uso das peneiras.

Aos professores Renato de Figueiredo Jardim (FMM), Antônio Domingues dos Santos (LMM) e o técnico Sérgio Romero (LMM) do IFUSP por todo apoio na utilização do moinho planetário.

À professora Érika Prados CECS – UFABC pela parceria em trabalhos que divulgaram parte dos resultados desta tese.

Ao Dr Eng. Daniel Rodrigues, pelos trabalhos desenvolvidos em parceria.

À BOHLER pela doação do aço e à CBMM pela doação do NbC, materiais usados nesta tese.

À CAPES pelo apoio financeiro (processo nº), proporcionado pela bolsa de doutorado de maio de 2014 `a agosto de 2015.

Ao CNPq pelo apoio financeiro (processo nº 141452/2017 - 0), proporcionado pela bolsa de doutorado de agosto de 2016 a outubro de 2020.

Aos colegas LFSsianos com quem participei de trabalhos, discussões, tirei dúvidas, aprendi muito: Renata, Larissa, Michell, Guido, Jimmy, Franco, Alexander, Sebastian, Juan, Gustavo, Francisco, Marcionila, Arnaldo, Pâmela, Roberto, Marcos, Cassiano. Agradeço a vocês por nossa feliz convivência, pois muitas vezes passamos mais tempo juntos do que com nossas famílias.

À Silene, Sidney (*in memoriam*), Fábio Nascimento, Carlos, Cassio, Rodnei, Fábio por todo auxílio.

A minha gratidão a todos que direta ou indiretamente colaboraram neste trabalho.

RESUMO

Este doutorado teve como objetivo estudar a consolidação de NbC e compósitos com matriz de NbC, bem como sua caracterização. A motivação é a potencial aplicação do NbC, que é um material de baixa sinterabilidade, em ferramentas utilizadas em processos de conformação e usinagem. Nesta tese, foram utilizados pós micrométricos de NbC (fornecidos pela CBMM) e para os compósitos de NbC foi utilizado como ligante um aço ferramenta (FeC_W) não comercial (fornecido pela empresa BOHLER). A consolidação desses materiais foi feita pela técnica Spark Plasma Sintering (SPS), um processo não convencional de sinterização. Avaliações preliminares dos sinterizados mostraram baixa densificação, em função disso foi feita a desaglomeração dos pós de NbC e do aço FeC_W. Após os diferentes tempos de desaglomeração, os pós foram sinterizados. Os parâmetros de sinterização (temperatura – pressão – tempo de patamar) utilizados para o NbC foram: 1600 °C - 60 MPa - 10 min. Para os compósitos de NbC - FeC_W foram: 1100 °C - 60 MPa – 2 min. Foram conduzidas caracterização microestrutural e mecânica dos materiais sinterizados (incluindo uma amostra de interface NbC - FeC_W) utilizando principalmente as técnicas de microscopia, dureza, dureza instrumentada e difração de Raios-X. A caracterização microestrutural não mostrou evidências da formação de fase líquida. Neste doutorado, além das elevadas densificações obtidas com o NbC (95 % a 99%) e os compósitos de NbC (98%), foi possível mostrar que pós comerciais podem apresentar bons resultados e com desempenho comparável a outros processos de sinterização. Além de todos os aspectos relacionados com o processamento desses materiais via SPS, podem ser descritas as seguintes contribuições desta tese: 1. Sinterização de NbC e compósito com matriz de NbC com elevadas durezas, (entre 22 GPa e 15 GPa), equivalente às obtidas em materiais nanométricos. 2. A desaglomeração teve um papel importante na densificação. 3. A avaliação da estequiometria do NbC, mostrou que o SPS não tem influência nesse parâmetro e não esteve relacionada com as variações de dureza (H). Por outro lado, as diferentes densificações têm efeito no módulo de elasticidade (E), 388 GPa para o NbC com densificação de 95% e 494 GPa para o NbC com densificação de 99%. 4. Avaliações preliminares, mostraram que a metodologia adotada de avaliar a interface

NbC-FeC_W pode ser bem-sucedida no estudo da difusão de ligantes para sinterização utilizando o SPS.

Palavras Chaves: NbC, Desaglomeração, Consolidação por SPS, Densificação, Caracterização Microestrutural, Caracterização Mecânica

ABSTRACT

This doctorate aimed to study the consolidation of NbC and NbC matrix composites as well as their characterization. The motivation of this research was a potential application of NbC tools, used in forming and machining processes, even presenting low sinterability. In this thesis, NbC micropowders (supplied by CBMM) were used. NbC composites were made using NbC and a non-commercial tool steel (FeC_W) (supplied by the company BOHLER) as a binder. Consolidation were performed using the Spark Plasma Sintering (SPS) technique, which is an unconventional sintering process. Preliminary evaluations of the NbC composites were carried out, which did not present good densification. Therefore, deagglomeration of powders were carried out. After different times of deagglomeration, the powders were sintered. The sintering parameters (temperature - pressure - soak time) used for NbC were: 1600 °C - 60 MPa - 10 min. For NbC - FeC_W composites were: 1100 °C - 60 MPa - 2 min. Microstructural and mechanical characterization of the sintered materials (including a sample of NbC - FeC_W interface) was conducted using microscopy techniques, hardness, instrumented hardness and X-ray diffraction. Microstructural characterization did not showed liquid phase formation. In this thesis, in addition to the high structural densifications with NbC (95% to 99%) and NbC composites (98%), made it possible to show that commercial powders can present good results with performance comparable to other sintering processes. In addition, SPS processing allowed: 1. Sintering of NbC and NbC composite reaching high hardness, (22 GPa and 15 GPa, respectively), equivalent found in nanometric materials. 2. De-agglomeration played an important role in densification. 3. The evaluation of the NbC stoichiometry, showed the SPS had no influence on hardness variations (H). On the other hand, different densifications results have an effect on the modulus of elasticity (E), 388 GPa for 95% NbC densification and 494 GPa 99% NbC densification. 4. Preliminary evaluation showed the methodology adapted to evaluate an NbC-FeC_W interface can be well used to study of binder diffusion of sintering using SPS.

Keywords: NbC, Deagglomeration, SPS Consolidation, Densification, Microstructural Characterization, Mechanical Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema C-Nb..	28
Figura 2 - Relação entre as propriedades dos Carbonetos dos metais de transição dos grupos IV – V e seu conteúdo de carbono.....	29
Figura 3 - Variação do parâmetro de rede NbC com o conteúdo de carbono..	30
Figura 4 – Variação da densidade do NbC com a estequiometria..	30
Figura 5 - Efeito do tipo de ligante na tenacidade à fratura (K _{Ic}) e dureza Vickers para os cermets à base de NbC.....	33
Figura 6 - Coeficientes de desgaste total de NbC's ligados a cobalto, níquel ou Fe ₃ Al em comparação com diferentes cerâmicas e metais duros em condições de ensaio pino disco seco..	34
Figura 7 - Estágios de sinterização e densificação. Em (A) Redução de volume pelo aquecimento do compacto de partículas, (B) Curva de densidade, densidade ρ_0 vs. temperatura (T) ou tempo (t), onde ρ_0 é a densidade verde ou densidade inicial, e ρ_∞ a densidade final, mostrando também os estágios da sinterização e (C) Caminhos de transporte de material que produzem mudança de densidade..	38
Figura 8 - Processos envolvidos na sinterização..	39
Figura 9 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados..	40
Figura 10 - Formação de pescoços de partículas no processamento por SPS. (TOKITA, 2013).....	42
Figura 11 - Esquema de sinterização por SPS.....	43
Figura 12 - Estágios na sinterização por SPS.....	45
Figura 13 - Comparação dos parametros tempo e temperatura da técnica SPS e sinterização convencional..	46
Figura 14 - Fluxograma das etapas desenvolvidas neste capítulo da tese..	50
Figura 15 - Imagens de MEV do pó de partida de Titânio..	52
Figura 16 - Penetrador Vickers.....	59
Figura 17 - Ilustração do aparato representativo para realizar o ensaio de indentação instrumentada.....	60
Figura 18 - Curva de carga em função do deslocamento do indentador.....	61

Figura 19 - Aplicação do modelo de Palmqvist, nas medidas das trincas, usado no cálculo do K_{Ic} . Em a) esquema do modelo teórico de Palmqvist. Em b) e c) medidas experimentais feitas no durômetro e posteriormente observadas no MEV, em elétrons secundários..	63
Figura 20 - Moinho de bolas marca Yamato modelo UB32 localizado no IPT São Paulo..	65
Figura 21 - Em a) Moinho Fritsch Pulverisette 4, disponível no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) com representação esquemática do movimento das bolas no interior dos recipientes do moinho planetário..	67
Figura 22 - Em a) Recipiente de FeC_W inox e b) vista da parte interna do recipiente onde foram colocados: pó de NbC + PABA + esferas de FeC_W SAE 52100.	68
Figura 23 - Detalhamento de partes do SPS e esquema ilustrativos dentro da câmara do SPS. Em a) Câmara do SPS, b) Posicionamento da matriz dentro do forno do SPS, c) Pirômetro para aquisição dos dados de temperatura acima de 570 °C e d) Esquema da configuração dentro da câmara do SPS..	72
Figura 24 - Curvas de parâmetros monitorados pelo SPS..	76
Figura 25 - Amostra de interface NbC/ FeC_W. Em a) Esquema ilustrativo da montagem da matriz com o sinterizado do NbC com o pó da liga FeC_W e b) o sinterizado NbC/ FeC_W, no qual uma linha tracejada, em preto, mostra a delimitação da interface entre o NbC e o FeC_W..	77
Figura 26 - Micrografias do pó como recebido de NbC. Em a) aglomerados do pó de NbC em elétrons secundários (MEV) e b) glomerado de partículas de NbC em elétrons secundários (MEV), em maior detalhe..	79
Figura 27 - EDS do pó como recebido de NbC. Em a) Micrografia do NbC em elétrons retroespalhados, b) os espectros dos elementos que mostram a presença de Nb e C, c) a presença do elemento carbono nos aglomerados de partículas e em d) a presença do elemento nióbio..	80
Figura 28 - Micrografia e difração de raios X no pó como recebido de NbC. Em a) detalhe das medições de aglomerados, feita com régua do MEV, com tamanhos variados de aglomerados e em b) Difração de raios – X na qual constatou-se a intensidade do plano (200) e somente a fase NbC presente..	81
Figura 29 - Aglomerados de partículas (μm) em função do tempo de desaglomeração (em minutos) – MEV, elétrons secundários.	84
Figura 30 - Resultados do sinterizado NbC 0. Em a) curvas de monitoramento do SPS e os parâmetros com os quais foi consolidado: 1600°C, 10 min de patamar de sinterização e pressão de 60 MPa e em b) Micrografia da amostra com densificação de 82%. Fonte: Autor (2021).....	86

- Figura 31 - Resultados da amostra NbC 90. Em a) micrografia em MEV- elétrons secundários com os aglomerados de partículas e medições feitas, com recurso do MEV, dos tamanhos de partículas, b) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) microestrutura do sinterizado com grande quantidade de poros.....88
- Figura 32 - Resultados da amostra NbC 180. Em a) aglomerados de partículas observado no MEV-elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios-x no pó de NbC após 180 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com densificação de 95%.....90
- Figura 33 - Resultados da amostra NbC 220. Em a) Micrografia em MEV- elétrons secundários, na qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios – X do pó de NbC após 220 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com densificação de 96%.....92
- Figura 34 - Resultados da amostra NbC 220. Em a) micrografia que mostra as partículas no MEV, elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios – X do pó de NbC após 220 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com a densificação de 97%.....94
- Figura 35 - Resultados da amostra NbC 300. Em a) micrografia que mostra as partículas no MEV, elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios -X do pó de NbC após 300 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com a densificação de 99%.....96
- Figura 36 - Gráfico das micrografias dos sinterizados em função do tempo de desaglomeração do NbC, mostrando o tempo de desaglomeração e suas densificações. MEV - elétrons secundários e FEG – elétrons secundários com diferentes aumentos.98
- Figura 37 - Micrografias dos tamanhos de grão das amostras de NbC submetidas a diferentes tempos de desaglomeração. Em a) NbC 180, b) NbC 220 e c) NbC 300. Microscopia óptica. Ataque com Murakami em imersão.. 101
- Figura 38 - Gráfico da Microdureza x tamanho de partícula do NbC. Experimental representa os valores obtidos para as partículas em escala micrométrica nas amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300..... 104
- Figura 39 - Indentação instrumentada feita com a carga de 10 mN na amostra NbC 220. Em a) Micrografia mostrando as impressões feitas em diferentes grãos na microestrutura da amostra com densificação de 96%, identificadas de S1 até S9, b) Valores resultantes das impressões (S1 – S9) de dureza (HV) e módulo elástico reduzido (Er) e c) Curvas de carregamento e descarregamento correspondentes as impressões identificadas anteriormente (S1 até S9).. 107

Figura 40 - Micrografias no MEV - elétrons secundários, com impressões feitas com 500 gf no microdurômetro Vickers e medições das trincas de acordo com o método Palmqvist. Em a) NbC 180, que obteve densificação de 95% e em b) NbC 300, que obteve densificação de 99%..	110
Figura 41 - Gráfico da dureza em função da densidade relativa (%) dos sinterizados de NbC. Fonte: Autor (2021).	114
Figura 42 - Pó como recebido do FeC_W 0. Em a) Micrografia do pó como recebido em elétrons secundários (MEV), onde é observado o formato esférico para as partículas com tamanhos de até 262 μm e b) Picos característicos dos elementos e suas intensidades no FeC_W (EDS-MEV)..	116
Figura 43 - Pó como recebido do FeC_W0. Em a) Micrografia em elétrons retroespalhados (MEV) e da Figura b) a Figura f) resultado do mapeamento químico conduzido usando EDS-MEV, que mostra a distribuição dos elementos presentes no FeC_W: b) Cromo, c) Ferro, d) Molibdênio, e) Vanádio e f) Tungstênio. Fonte: Autor (2021).	117
Figura 44 - Resultado da difração de raios – X do pó como recebido de FeC_W, no qual constatou-se a presença das fases: austenita (γ), martensita (M), carboneto de Vanádio (CV) e carboneto de Cromo(Cr_7C_3)..	119
Figura 45 - Esquema com as etapas de tratamento térmico do pó de FeC_W como recebido.....	120
Figura 46 - Resultados da amostra liga FeC_W 0. Em a) curvas de monitoramento dos parâmetros durante a sinterização e b) Micrografia do sinterizado do FeC_W em retroespalhados (FEG).....	122
Figura 47 - Curva da temperatura (em preto) e taxa de deslocamento do punção do SPS ao longo do processo de sinterização. 1 indica a perda de umidade e a compactação inicial, 2 a consolidação, e 3 durante o resfriamento ocorre uma contração, e a austenita vai formar ferrita mais carbonetos..	123
Figura 48 - Resultados da amostra liga FeC_W 300, que passou por desaglomeração de 300 min. Em a) curvas de monitoramento dos parâmetros de sinterização, b) a micrografia do sinterizado em eletrosecundário (FEG) e em c) Difrátograma de raios – X do sinterizado que apresentou as fases: cementita (Fe_3C), carboneto de Vanádio (VC), carboneto de Cromo (Cr_7C_3), Austenita (γ), Ferrita (α) e ferro-vanádio (Fe_9V).	125
Figura 49 - Resultado do mapeamento químico com os elementos detectados na liga FeC_W - 2 desaglomerado por 300 min. Em a) Micrografia do liga FeC_W 300 em elétrons retroespalhados. Em b) Cromo, c) Ferro, d) Manganês, e) Molibdênio, f) Silício, g) Vanádio e h) Tungstênio..	127

Figura 50 - Micrografias das misturas dos pós de NbC e liga FeC_W para formação dos compósitos, em elétrons secundários (MEV). Em a) mistura do compósito NbC 48%liga FeC_W, b) mistura do compósito NbC 12% liga FeC_W e em c) mistura do compósito NbC 10% liga FeC_W.....	133
Figura 51 - Curva de monitoramento e micrografias dos compósitos de NbC 48 e 12% liga FeC_W misturados e que não passaram por prévia desaglomeração. Em a) Curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS, b) Micrografia do compósito NbC 48%liga FeC_W e em c) micrografia do compósito NbC 12% liga FeC_W...	136
Figura 52 - Curva de monitoramento e micrografia do compósito de NbC misturado e que passou por prévia desaglomeração. Em a) Curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS utilizados para consolidação do compósito, b) Micrografia do compósito NbC 10%liga FeC_W. Fonte: Autor (2021).	137
Figura 53 - Difratomogramas dos pós como recebido do NbC, da liga FeC_W do compósito NbC 10%liga FeC_W.	139
Figura 54 - Compósito NbC 10% FeC_W. Em a) Microestrutura do compósito que foram feitas as impressões, indentações instrumentadas e b) Curvas de carregamento e descarregamento com carga de 10 mN para cada impressão, identificadas de 0 a 8.....	142
Figura 55 - Mapeamento químico feito no sinterizado de interface NbC/ FeC_W. Em a) Micrografia mostrando a interface do NbC com o liga FeC_W em elétrons secundários (MEV) mostrando mapeamento químico dos elementos, sendo b) Ferro, c) Nióbio, d) Vanádio, e) Cromo e f) Tungstênio.....	145
Figura 56 - Micrografia em eletrosecundário (MEV) da amostra de interface liga FeC_W / NbC, mostrando um esquema ilustrativo da sequência de impressões feitas com respectivos valores de microdureza na amostra..	147
Figura 57 - Em a) Micrografia da interface liga FeC_W/NbC mostrando o sentido em que foram feitas as impressões e b) Curvas de carregamento e descarregamento com carga de 10 mN para cada impressão(de 0 a 8).	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas à temperatura ambiente do WC e do NbC.	23
Tabela 2 – Estrutura cristalina, parâmetro de rede, densidade, ponto de fusão, e dureza do NbC	27
Tabela 3 – Dureza e tenacidade de NbC - exemplo de diferentes compósitos e suas propriedades	32
Tabela 4 – Temperatura e tempo de alguns materiais na sinterização convencional e por SPS.	45
Tabela 5 - Parâmetros de sinterização do NbC e compósitos de NbC por SPS segundo literatura.....	48
Tabela 6 - Parâmetros de mistura do NbC com a liga FeC_W em moinho planetário.	66
Tabela 7 - Parâmetros para desaglomeração dos pós como recebidos de NbC e FeC_W.	69
Tabela 8 – Nomenclatura adotada para as amostras de NbC, FeC_W e compósitos de NbC.	70
Tabela 9 – Parâmetros de sinterização do NbC, liga FeC_W e compósitos de NbC antes e após a desaglomeração.	73
Tabela 10 – Detalhamento da programação inserida no SPS para sinterização do NbC.	74
Tabela 11 – Parâmetros de sinterização da amostra de interface FeC_W/NbC	77
Tabela 12 – Conteúdo de massa de carbono por detecção direta de infravermelho por combustão (% massa) e desvio padrão e parâmetro de rede do pó como recebido de NbC.....	80
Tabela 13 - Efeito da desaglomeração na densidade das amostras de NbC.....	100
Tabela 14 – Tamanho de grão, conteúdo de carbono e parâmetro de rede.	101
Tabela 15 – valores de microdureza Vickers e respectivas densificações para as amostras de NbC.	103
Tabela 16 - Dureza (H) (carga de 10 mN), módulo de elasticidade reduzido (Er) e módulo elástico para amostras de NbC.	108
Tabela 17 – Medida de tenacidade a fratura das amostras de NbC 180, NbC 220 e NbC 300 com carga de 500 gf.....	110

Tabela 18 – Propriedades mecânicas do NbC.....	112
Tabela 19 – Composição química por fluorescência de raios – X do pó de FeC_W como recebido.....	118
Tabela 20 – Análise química para determinar a quantidade de carbono no pó de Liga FeC_W-0.....	118
Tabela 21 – Medidas de densidade aparente, método de Arquimedes, dos sinterizados da liga FeC_W, pó como recebido e pó desaglomerado por 300 min.	128
Tabela 22 – Microdureza Vickers da liga FeC_W 300 (carga 10 gf)	129
Tabela 23 – Compósitos de NbC e equipamento em que foi feita a mistura.....	132
Tabela 24 – Nomenclatura adotada para os compósitos de NbC em % de massa.	132
Tabela 25 – Histórico dos compósitos desaglomerados e respectivos equipamentos de mistura.....	133
Tabela 26 - Densidade teórica dos compósitos de NbC	140
Tabela 27 - Medidas de densidade dos compósitos de NbC.	140
Tabela 28 - Dureza e módulo elástico reduzido com 10 mN, no compósito NbC 10% FeC_W.....	142
Tabela 29 - Tenacidade à fratura do compósito NbC10% FeC_W e metal duto de referência (WC 6%Co) com carga de 10 kgf.....	143
Tabela 30 - Propriedades mecânicas do NbC e do compósito de NbC.	144
Tabela 31 - Microdureza Vickers com carga de 1 kgf feita na interface liga FeC_W/NbC.....	147
Tabela 32 - Valores de dureza (H) e módulo elástico reduzido (Er) durante série de indentações no sinterizado da interface da liga FeC_W / NbC.	150

ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
Cermet	Cerâmico – metálico
CTMM	Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais
DR	Densidade Relativa
DR-X	Difração de Raios – X
DT	Densidade Teórica
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
FUSP	Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo
FUNTEC	Fundo de Desenvolvimento Técnico Científico
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LPM	Laboratório de Processos Metalúrgicos
LMM	Laboratório de Materiais Magnéticos
MEV	Microscopia de Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PABA	Defloculante ácido 4 – aminobenzóico
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
HP	<i>Prensagem a quente</i>
HIP	<i>Prensagem Isostática a quente</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

HV	Dureza Vickers
H	Dureza
E_r	Módulo de Elasticidade Reduzido
E	Módulo Elástico
K_{Ic}	Tenacidade à Fratura
ρ	Densidade do pó
ρ_0	Densidade a verde
ρ_∞	Densidade final
θ	Ângulo de incidência dos raios - X
ρ_a	Densidade aparente
M_s	Massa seca da amostra
M_u	Massa da amostra depois de permanecer 24 horas em água
ρ_l	Densidade da água na temperatura em que foi realizada medida
F	Força do penetrador
A	Área projetada do penetrador
d_1 e d_2	Medidas das diagonais
P	Força
δ	Deslocamento
δ_r	Deslocamento Correspondente à Carga Zero
W_t	Trabalho Total
W_p	Trabalho plástico
E_i	Módulo de Elasticidade do Penetrador
ν_i	Poisson do penetrador
ν	Coeficiente de Poisson
$2a_1$ e $2a_2$	Diagonais de Indentação
c	parâmetro
L	Soma do comprimento das trincas
B	Índice de Fragilidade

P	Tamanho Médio de Partícula
AE	Área Específica Superficial
n	Ordem de reflexão
λ	Comprimento de onda dos raios - X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	MOTIVAÇÃO.....	24
2	OBJETIVOS	26
3	REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1	CARBONETO DE NIÓBIO (NbC)	27
3.2	COMPÓSITOS DE NbC	31
3.3	SINTERIZAÇÃO.....	35
3.3.1	Sinterização no estado sólido	36
3.3.2	Influência das características geométricas e presença aglomerados na sinterização	39
3.3.3	Spark Plasma Sintering (SPS).....	41
3.3.4	Influência de Parâmetros na Sinterização	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	MATERIAIS: PÓS COMO RECEBIDOS DE NbC E LIGA FEC_W	50
4.2	MÉTODOS	51
4.2.1	Caracterização Microestrutura: preparação do sinterizado e dos pós como recebidos	51
4.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	52
4.2.1.2	Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	53
4.2.1.3	Análise de composição química por fluorescência de raios-X.....	53
4.2.1.4	Determinação da quantidade de carbono	54
4.2.1.5	Difração de raios-X (DRX)	55
4.2.1.6	Densidade Aparente (DA)	56
4.2.1.7	Preparação metalográfica das amostras consolidadas por SPS	57
4.2.1.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)	57
4.2.1.9	Tamanho de grão	58
4.2.2	Caracterização Mecânica	58

4.2.2.1	Macro dureza	58
4.2.2.2	Micro dureza	59
4.2.2.3	Indentação Instrumentada	60
4.2.2.4	Medidas de Tenacidade à Fratura	62
4.2.2.5	Índice de fragilidade (B).	64
4.2.3	Obtenção das amostras	64
4.2.3.1	Misturas - Compósitos	64
4.2.3.2	Desaglomeração dos pós como recebidos de NbC e Liga FeC_W	66
4.2.3.3	Consolidação das amostras por SPS	70
4.2.3.4	Preparação das matrizes	71
4.2.3.5	Detalhamento da programação e parâmetros de sinterização do NbC, FeC_W e compósitos de NbC.	71
4.2.3.6	Amostra Adicional – interface NbC/ FeC_W	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1	CARBONETO DE NIÓBIO (NbC)	78
5.1.1	Pó como recebido (NbC 0)	78
5.1.2	Desaglomeração do pó de NbC	82
5.1.3	Sinterização e caracterização microestrutural das amostras de NbC	85
5.1.4	Caracterização mecânica das amostras de NbC	102
5.1.4.1	Micro dureza Vickers	102
5.1.4.2	Dureza Instrumentada	105
5.1.4.3	Tenacidade a fratura	109
5.1.4.4	Índice de fragilidade	112
5.1.5	Conclusões do capítulo	113
5.2	FeC_W	115
5.2.1	Morfologia e composição química do pó de FeC_W como recebido	115
5.2.2	Desaglomeração	120

5.2.3	Sinterização, densidade e caracterização microestrutural das amostras de liga FeC_W.	121
5.2.3.1	Processo de sinterização e caracterização microestrutural	121
5.2.3.2	Densidade Aparente (DA)	128
5.2.4	Caracterização mecânica dos sinterizados de liga FeC_W	129
5.2.4.1	Microdureza	129
5.3	COMPÓSITOS DE NbC	130
5.3.1	Consolidação dos compósitos de NbC por SPS e caracterização microestrutural.	134
5.3.1.1	Curvas de monitoramento e micrografias dos compósitos de NbC	134
5.3.1.2	Fases presentes no compósito NbC 10% liga FeC_W.	138
5.3.1.3	Densidades dos compósitos de NbC	139
5.3.2	Caracterização Mecânica do compósito NbC 10% FeC_W	141
5.3.2.1	Dureza Vickers e dureza instrumentada do compósito NbC 10% FeC_W.	141
5.3.2.2	K _{IC} do compósito NbC10% liga FeC_W	143
5.3.2.3	Índice de fragilidade	144
5.3.3	Amostra Adicional - interface FeC_W /NbC	145
5.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA AMOSTRA DE INTERFACE liga FeC_W/ NbC CONSOLIDADA POR SPS.	146
5.4.1	Microdureza Vickers	146
5.4.2	Indentação instrumentada	148
6	CONCLUSÕES	151
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	153
	REFERÊNCIAS	154
	PUBLICAÇÕES	163

1 INTRODUÇÃO

O carboneto de nióbio (NbC), do tipo cúbico de face centrada (CFC), é um material com uma combinação singular de propriedades tais como elevado ponto de fusão (3600 °C) (HANDBOOK, 1996), alta dureza, em torno de 19 GPa, (HANDBOOK, 1996) e custo relativamente baixo, fazendo deste um excelente candidato para aplicações tecnológicas (CUPPARI; SANTOS, 2016). O carboneto de nióbio é do tipo cúbico e um composto não estequiométrico, capaz de dissolver outros formadores de carboneto, como titânio e vanádio (GOLDSCHMIDT, 1967; KARAGOZ; FISCHMEISTER, 1988; GUIMARÃES, 1989; VOORT, 2004). No entanto, praticamente não dissolve Fe, Co, Cr e Ni a 1225 °C (GUHA; KOLAR, 1972).

O uso do nióbio está normalmente associado à sua adição em ligas, em especial em aços, quando é usado para a precipitação de carbonetos de nióbio, os quais inibem o crescimento do grão e levam a um aumento de resistência mecânica (PADILHA et al., 2005), e não a seu uso como matéria prima para componentes. O NbC também é adicionado para melhorar as propriedades mecânicas dos metais duros e outros compósitos (GENGA et al., 2015).

Outra aplicação importante do NbC está em revestimentos para diferentes áreas da indústria, como mineração e aplicações de manufatura, onde é necessária alta resistência ao desgaste (WOYDT, 2018). No entanto, aplicações prospectivas do NbC e seus compósitos como substrato ou material base em tribologia, ainda precisam de mais estudos, incluindo ampliar os conhecimentos do efeito da estequiometria e a melhoria da sinterabilidade (WOYDT et al., 2013; ZHAO et al., 2016 e WOYDT et al., 2018).

Em função do descrito, o uso de NbC como material para ferramentas ainda é relativamente recente e tem linhas de aplicação semelhantes às do metal duro (WOYDT et al., 2016). O emprego de NbC em ferramentas, além de permitir a obtenção de compósitos de alta dureza, também tem potencial econômico (WOYDT, 2014 e CUPPARI; SANTOS, 2016). Outro aspecto relevante, e já mencionado, é que pesquisas são desenvolvidas com o interesse na substituição do carboneto de tungstênio (WC) pelo NbC em compósitos, aproveitando o potencial do Brasil, que é o país detentor da maior quantidade de jazidas de nióbio no mundo (WOYDT, 2016).

Por outro lado, o metal duro é bastante conhecido, sendo um composto WC-Co, que revolucionou setores da indústria em 1930, modificando as operações de corte que demoravam aproximadamente 26 minutos, utilizando ferramentas de aço rápido, passando a levar apenas 6 minutos. (UPADHYAYA, 1998). O metal duro também pode apresentar variação na sua composição (diferentes teores de Co), podendo ser aplicado em processamento termomecânico, bem como para processos de usinagem.

Para avaliar melhor o NbC, na Tabela 1 (WOYDT, 2016) foram sumarizadas informações que mostram algumas das principais propriedades do NbC em comparação ao WC. As propriedades foram obtidas em temperatura ambiente.

Tabela 1 - Propriedades físicas e mecânicas à temperatura ambiente do WC e do NbC.

Propriedades	WC	NbC
Densidade (g/cm ³)	15,63	7,81
Ponto de Fusão (°C)	2860	3520
Módulo Elástico (GPa)	700 - 730	380 - 480
Expansão Térmica (ppm/K)	5,5	6,6
Microdureza (GPa)	24 - 28	17 - 22
Resistência Elétrica (μΩ cm)	20	35
Condutividade Térmica (W/m K)	84	14
Calor Específico (J/g K)	0,203	0,351

Fonte: Woydt (2016).

Como mostra a Tabela 1, no que se refere a densidade, observa-se que o NbC é possui densidade 50% inferior à do WC. Isto deve ser levado em consideração ao se comparar os preços dos pós e transporte, tornando assim o uso de NbC atraente em diferentes aplicações tecnológicas (CUPPARI; SANTOS, 2016), tais como: revestimento de contato elétrico e ferramentas de corte (WOYDT et al., 2018).

Outro aspecto é que devido ao caráter metálico de suas ligações químicas, o NbC tem relativamente boa condutividade térmica e elétrica, se comparadas ao WC. Sua condutividade térmica aumenta substancialmente com a temperatura (EMELYANOV, 1994). A condutividade elétrica, não é tão boa quanto do WC, mas permite obter componentes de NbC, por exemplo, por eletroerosão, que é um aspecto importante para obter ferramentas de diferentes geometrias (WOYDT, 2016).

Outro comentário relacionado com a fabricação de componentes, como mostra a Tabela 1, é que o NbC tem alto ponto de fusão. Isto leva a um outro ponto, pois

materiais com essa característica tem menos opções para serem manufaturados de forma econômica, sendo a metalurgia do pó uma das opções viáveis.

No entanto, a baixa sinterabilidade é um ponto importante e negativo no NbC. O uso de técnicas não convencionais, como o Spark Plasma Sintering (SPS), passam a ser processos potenciais para a fabricação de cerâmicos e compósitos de NbC. Além disso, o processo SPS, em função de suas características, não leva ocorrência de crescimento pronunciado do grão e a consolidação é melhorada devido ao uso de pressão ao longo do processo de sinterização (ORRÙ et al., 2009). A literatura reporta resultados interessantes relacionados com a sinterização de NbC consolidado por SPS, embora a maioria deles tenha priorizado o uso de materiais em escala nano, o que pode ser um limitador, em função da dificuldade de armazenamento e manuseio (FURUKAWA, 2007; TROMBINI, 2009; RYANG KIM et al., 2009 e HUANG et al., 2015).

Como mencionado, o NbC tem potencial aplicação em ferramentas e em compósitos para diferentes aplicações e é esperado que ele possa ser um concorrente para o WC. No entanto, o desenvolvimento deste trabalho teve inicialmente outra motivação e, em função disso, são apresentados na sequência a motivação e os objetivos desta tese.

1.1 MOTIVAÇÃO

Durante o desenvolvimento do projeto FUNTEC, projeto desenvolvido no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) e Instituto de pesquisas Tecnológicas (IPT) com apoio da Gerdau Summit S.A, BNDES e FUSP - projeto intitulado sistema avançado para projeto de ligas aplicadas em ferramentas de conformação a quente - verificou-se a necessidade de obter as propriedades mecânicas de carbonetos de nióbio primários em um aço ferramenta, que são precipitados de dimensões micrométricas. Medidas em amostras com dimensões, que as tornassem mais fácil de manusear amostras de NbC, era um desafio, sendo esta a motivação para a obter NbC puro e a avaliação de suas propriedades mecânicas.

Outro aspecto importante no desenvolvimento deste doutorado, foi o de fazer uma caracterização mais completa do NbC, bem como a consolidação de um compósito de NbC, utilizando pós em escala micrométrica para aplicações potenciais em ferramentas, cujos resultados preliminares foram apresentados por Seriacopi et al. (2014). O trabalho de Seriacopi et al. (2014), mostrou a viabilidade de obtenção de compósitos de NbC, mas também a necessidade de estudos mais detalhados.

Sendo estas as motivações para o desenvolvimento desta tese a seguir foram definidos os objetivos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste doutorado é sinterizar (densificar) e realizar a caracterização microestrutural e mecânica de NbC (obtido de pó em escala micrométrica) e de compósitos de NbC, tendo como ligante um aço ferramenta, FeC_W, não comercial, utilizando a técnica de Spark Plasma Sintering - SPS.

Para alcançar este objetivo geral seguem os seguintes objetivos específicos:

- a) densificar o NbC e conseguir melhores parâmetros de desaglomeração;
- b) avaliar a densificação das amostras para verificar as possíveis influências dos parâmetros de sinterização, como o tempo e a temperatura do NbC e do NbC-aço FeC_W utilizando o SPS;
- c) avaliar o efeito dos parâmetros de sinterização não só na densificação, mas em outras características e propriedades, como no módulo de elasticidade e na dureza;
- d) medir propriedades mecânicas: dureza (H), módulo reduzido (Er) e determinar módulo elástico (E);
- e) avaliar a densificação dos compósitos produzidos por SPS e a ocorrência de difusão na interface NbC/aço FeC_W.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão são apresentados os principais aspectos ligados à sinterização e propriedades do NbC e compósitos de NbC (NbC-ligante).

3.1 CARBONETO DE NIÓBIO (NBC)

Ainda que conhecido desde 1960, o carboneto de nióbio permaneceu praticamente inexplorado durante muitos anos, pois tinha custo elevado e estava disponível em quantidade limitada. Ainda nos dias de hoje, pouca informação está disponível sobre o carboneto de nióbio, mas estudos para um melhor conhecimento das propriedades do NbC tem sido feitos (CUPPARI; SANTOS, 2016; GENGA et al., 2018). É importante mencionar, que o uso de NbC em ferramentas tem crescido, por ter elevada dureza e alto ponto de fusão. Estudos sobre comportamento tribológico do NbC também têm sido feitos (WOYDT et al., 2018), como já comentado na introdução.

O trabalho de Cuppari e Santos (2016) faz uma revisão sobre o NbC, pontuando as principais características e propriedades deste Carboneto, algumas delas já foram comentadas, e ressalta-se as características e propriedades do NbC na Tabela 2, (HANDBOOK, 1996; CUPPARI; SANTOS, 2016;).

Tabela 2 – Estrutura cristalina, parâmetro de rede, densidade, ponto de fusão, e dureza do NbC

Propriedades e características	NbC
Estrutura Cristalina	CFC
Parâmetros de rede	$a = 0,44691$
Densidade	$7,81 \text{ g/cm}^3$
Ponto de fusão	$3520 \text{ }^\circ\text{C}$
Dureza	22 GPa

Fonte: Handbook (1996) e Woydt (2016).

O sistema Nb-C, é um sistema complexo e ainda não bem caracterizado (CUPPARI; SANTOS, 2016). Várias fases estão presentes (ver Figura 1), mas para teores acima de 50% de carbono, o NbC é esperado em uma ampla faixa de estequiometria de carbono (SMITH et al., 1987). A ligação do NbC é predominantemente covalente, mas apresenta características metálicas e iônicas, o que acaba por atribuir uma interessante combinação de propriedades (CUPPARI; SANTOS, 2016).

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema C-Nb. Fonte: adaptado de Smith et al. J. Nucl. Mater (1987), 148, 1-16. (Copyright © 1987 com permissão da Elsevier).

A estequiometria do NbC é outro aspecto importante, pois a dureza e módulo elástico variam no intervalo de NbC₁ para NbC_{0.75}. Relações de 0,85 a 1 Nb-C levam a um módulo de elasticidade (BARANOV, et al. 1975 apud KURLOV, et al., 2014), densidade (KEMPTER et al., 1960), condutividade térmica (REMPEL et al., 1989) e susceptibilidade magnética (GUSEV et al., 2001) menores. Isso mostra que as propriedades do carboneto de nióbio podem ser alteradas segundo a relação nióbio e carbono (WOYDT, 2016).

As Figura 2, Figura 3 e Figura 4 mostram efeito das variações de estequiometria do NbC na dureza, parâmetros de rede e densidade, respectivamente. A Figura 2, mostra esquematicamente o efeito da relação entre os átomos de nióbio e do carbono no carboneto e sua relação com a dureza dos mesmos. Observa-se que os carbonetos

de nióbio e tântalo, apresentam semelhanças entre si e diferenciam-se dos demais carbonetos.

Figura 2 – Relação entre as propriedades dos Carbonetos dos metais de transição dos grupos IV – V e seu conteúdo de carbono. Fonte: Vinitskii (1972).

A Figura 3 mostra a mudança nos parâmetros de rede em função da relação nióbio-carbono. Outros aspectos são importantes, mas não foram avaliados nesta tese, como o efeito do aumento de lacunas no NbC, que também parece ter efeitos importantes na dureza (JHI et al., 2001).

Na Figura 4 é observada a variação da densidade do NbC em função da sua estequiometria. Segundo Cuppari e Santos (2016), não há estudo sistemático sobre a densidade do carboneto de nióbio com composição química ou temperatura. Os dados publicados são calculados a partir de medições do parâmetro de rede, que foram usados para comparar a densidade de amostras sinterizadas com o valor teórico.

Figura 3 – Variação do parâmetro de rede NbC com o conteúdo de carbono. Fonte: Landesman et al. (1985), Storms et al. (1959) e Kempter et al (1960).

Figura 4 – Variação da densidade do NbC com a estequiometria. Fonte: Cuppari e Santos (2016).

Observa-se também na Figura 4 que a densidade de NbC diminui e depois aumenta com o teor de carbono, passando por um mínimo quando a relação C/Nb atinge aproximadamente 0,78. Nessa faixa, a densidade varia de 7,73 – 7,80 g/cm³ aproximadamente. É interessante notar que o gráfico apresentado na Figura 4 mostra um mínimo bem definido, enquanto os dados mostrados na Figura 3 não. Isto mostra

que a relação Nb/C não tem a mesma relação no caso da densidade e do parâmetro de rede. Portanto, a relação Nb/C tem relevância nas análises do carboneto.

Outros aspectos são destacados no trabalho de Cuppari e Santos (2016), porém, os mencionados neste texto são os considerados mais relevantes para esta tese.

3.2 COMPÓSITOS DE NBC

O metal duro é um tipo de cermet, que consiste em um carboneto (usualmente o WC) embebido em um metal (usualmente é utilizado o Co, mas também o Ni ou Fe são encontrados), que funciona como um ligante. Esse tipo de material é obtido por sinterização com formação de fase líquida. Em função de suas propriedades mecânicas, e, principalmente da maior tenacidade (UPAHYAYA, 1998; GENGA et al., 2015), os cermets são utilizados em diferentes aplicações onde o comportamento tribológico é importante, como em ferramentas de corte e matrizes para forjamento (BONNY et al., 2008). Neste item, é importante também esclarecer, que há várias denominações para os materiais à base de carbonetos ligados com metal, incluindo cermet (cerâmica + metal), metal duro (cerâmica + ligante) e compósito. Nesta tese o NbC +FeC_W (como ligante) ora será tratado como cermet, ora como compósito ou ainda pode ser chamado de metal duro.

Em função da importância do metal duro (WC-Co), apresentam-se os resultados de Rodrigues et al. (2010). Para o compósito WC 10%Co, a dureza obtida foi de 16 GPa e a tenacidade de 10 MPa.m^{1/2}. BOIDI et al. (2016) relatou para o compósito WC 6%Co uma dureza de 16 GPa e uma tenacidade de 11 MPa.m^{1/2}. Estes dados serão utilizados como valores comparativos em termos de aplicação.

A Tabela 3 apresenta alguns resultados de pesquisas (da substituição do WC pelo NbC) e seus autores com o uso de diferentes ligantes e porcentagens em massa para o NbC (cermet). É possível constatar, que os valores de dureza e tenacidade do compósitos de NbC – Co são promissores, quando comparados com o WC – Co, com exceção do resultado de tenacidade de 5,5 MPa.m^{1/2}, onde foram obtidos valores abaixo do compósito de referência WC 10% Co, segundo Rodrigues et al., 2010.

A Tabela 3 também mostra que com o aumento de teor do cobalto, do compósito NbC 8%Co para NbC 24,5%Co (HUANG et al., 2007) houve uma queda no valor de dureza em 24% (de 15,40 GPa para 11,70 GPa) e um ganho na tenacidade de 64% ($5,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$), que são resultados esperados, mas aqui são avaliados quantitativamente. Por outro lado, é possível observar, que no compósito NbC -12%Co, produzidos por Huang et al. (2016) e Woydt et al. (2018) apresenta valores de dureza e tenacidade próximos quando comparados com os resultados de dureza e tenacidade do compósito WC 10%Co (RODRIGUES, 2010). Portanto os resultados da Tabela 3 mostram que o cermet de NbC tem propriedades mecânicas, como dureza e tenacidade, que concorrem com o WC, apresentando resultados favoráveis à manufatura de cermets de NbC.

Tabela 3 – Dureza e tenacidade de NbC - exemplo de diferentes compósitos e suas propriedades

Compósitos	Dureza (GPa)	KIc ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Referência
NbC 8%Co	15,40	5,5	Huang et al., 2007
NbC 24,5%Co	11,70	9	Huang et al., 2007
NbC 12%Ni	11,3	11,8	Huang et al., 2016
NbC 12%Ni	0,38	10,06	Woydt et al., 2018

Fonte: Autor (2020).

A Figura 5 mostra o efeito de diferentes ligantes na tenacidade à fratura do NbC e sua relação com a dureza Vickers. Esses resultados são bastante interessantes, pois mostram uma ampla faixa de resultados que permitem comparação entre os cermets.

Figura 5 - Efeito do tipo de ligante na tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers para os cermets à base de NbC. Fonte: Woydt et al. (2018).

Woydt, (2016) também apresenta resultados de compósitos (por exemplo: NbC 12% vol. Co e NbC 12% vol. Ni), mostrando uma relação entre o desgaste de diferentes ferramentas de corte, velocidade de deslizamento e a temperatura. Nessas condições de ensaios de laboratório a seco, os diferentes compósitos de NbC, apresentaram um bom desempenho, quando comparado com outros cermets, ver Figura 6. Embora não seja a abordagem direta deste trabalho, verifica-se a importância de um estudo de NbC como cermet em aplicações que envolvem resistência ao desgaste e tenacidade.

Figura 6 – Coeficientes de desgaste total de NbC's ligados a cobalto, níquel ou Fe₃Al em comparação com diferentes cerâmicas e metais duros em condições de ensaio pino disco seco. Fonte: Woydt et al. (2016).

Uma abordagem, que está relacionada com baixo custo e uso de compósitos para aplicação como ferramentas é a utilização de ferro como ligante. Esteban e Gordo (2006) utilizaram Fe como ligante e chegaram a apenas 95% da densidade teórica, que está relacionada com solubilidade do NbC no Fe. No entanto, no trabalho de Woydt et al. (2018), um dos aspectos ressaltados é que o NbC tem baixa solubilidade no Fe e são utilizados intermetálicos como o Fe₃Al e o Ni₃Al. O uso de Co como ligante apresenta os problemas já relatados de baixa tenacidade do NbC-Co em relação ao WC-Co. Já adição de elementos como C, Cr e Ni leva a uma melhor densificação. Isto indica que o uso de aços como ligantes, pode ser uma opção de aplicação do NbC. Hadian et al., (2019) usou o aço ferramenta M2 como ligante para avaliar a solubilidade do NbC no ferro.

O trabalho de Genga et al. (2018) por sua vez, obteve compósitos de NbC-Co e NbC-Ni e os testou na usinagem de ferro fundido utilizando mínima quantidade de fluido (MQL). Os compósitos foram fabricados por sinterização convencional e SPS,

onde foram apresentadas as vantagens do uso da técnica de SPS. O trabalho de Huang et al. (2007) também fez um estudo comparando o NbC-Co com a adição de WC e mostrou que o cermet NbC-Co apresenta dureza e tenacidade um pouco menores do que o WC-Co.

Complementarmente, pode ser comentado que o uso de pressão permite a densificação em temperatura mais baixas e em tempos mais curtos do que quando obtido por sinterização convencional, que envolve a formação de fase líquida. Novas técnicas, como o *Spark Plasma Sintering* (SPS) tem sido usada para minimizar esse tipo de problema, mas isto será descrito em outro item.

3.3 SINTERIZAÇÃO

Sinterização é umas das etapas do processo de metalurgia do pó. Durante a sinterização ocorre uma densificação do material em função das elevadas temperaturas (pelo menos 70% do ponto de fusão), que variam em função do material, parâmetros de processo e aplicação. Com a densificação ocorre uma redução no volume devido a diminuição de vazios, mas a densificação em processos convencionais usualmente não alcança os 100%, restando porosidade no material (GERMAN, 1996).

Todos os processos de transformação e mudanças na microestrutura ocorrem para diminuir a energia do sistema. As partículas de pó e poros têm mais energia de superfície que o material denso, mesmo com seus defeitos cristalinos. Durante a sinterização, que ocorre em temperaturas elevadas, mas abaixo do ponto de fusão, ocorre difusão atômica nas regiões em contato aumentando a resistência e diminuindo a energia do sistema pela diminuição da interface poro-material. À difusão é atribuída o principal mecanismo de densificação, embora a energia de interface seja também um fator determinante (GOUVÊA e CASTRO, 2003). Portanto, o processo de sinterização é reconhecido como uma evolução da microestrutura pela ação de mecanismos de transporte diferentes (calor e matéria) e diminuição da energia de interface (SU et al., 1996; GOUVÊA; CASTRO, 2003). Os fenômenos que ocorrem na sinterização têm sido estudados e modelos qualitativos e matemáticos têm sido

propostos tentam descrever as diferentes etapas da sinterização (SHAW, 1989; LEE et al., 1994, SILVA, 1998; GÓMEZ; HOTZA, 2017).

Com relação aos processos de sinterização, de acordo com os elementos químicos que compõe o sistema, temperatura, pressão e tempo, propiciando o inibindo transformações de fase durante a sinterização, pode-se classificar dois tipos de sinterização: a sinterização com formação de fase líquida e a sinterização que ocorre no estado sólido. Na primeira há um fechamento praticamente total da porosidade, sendo obtida elevada densificação. Já no segundo, é possível obter uma estrutura com porosidade controlada (FIGUEIREDO, 1982). Nesta tese, o foco foi a sinterização no estado sólido.

3.3.1 Sinterização no estado sólido

Ainda que os mecanismos de sinterização dependam das características físicas, propriedades de cada material e das condições de processamento, pode-se distinguir alguns estágios que ocorrem na sinterização, como ilustra a Figura 7.

O processo de sinterização ocorre pelo aquecimento das partículas do material abaixo de seu ponto de fusão, de modo que a mobilidade da superfície e abaixo sejam promovidas pela redução da energia de superfície, que produz uma mudança de volume, estágio (A) da Figura 7. O volume total V pode ser definido segundo a equação (1):

$$V_{total} = V_{sólidos} + V_{poros} \quad (1)$$

Onde, $V_{sólidos}$ é o volume da fase sólida e V_{poros} é o volume dos poros.

O primeiro volume não muda durante o processo e o último diminui conduzindo a redução de volume. Equação (2) de divisão 1 pelo volume temos:

$$1 = \theta + \rho \quad (2)$$

Onde θ é a porosidade e ρ é a densidade relativa.

A estrutura e evolução da densidade, densidade inicial (ρ_0) até a máximo valor (ρ_{∞}), é comumente dividida em três estágios e dependente da temperatura (T) e tempo (t) aplicados ao processo estágio (B) da Figura 7.

Os processos de transporte envolvidos na sinterização são considerados complexos e ainda não totalmente compreendidos (GRUPP et al., 2011). Geralmente, é feito uso de abordagens teóricas, principalmente modelos de duas esferas para demonstrar os efeitos devido às propriedades dos materiais e variáveis de processo.

O modelo de duas esferas diverge dependendo do estágio da sinterização e o caminho de transporte do material. Os mecanismos conhecidos por produzir densificação são difusão em rede, difusão de limite de grão e fluxo viscoso ou plástico, sendo o estágio final (C) na Figura 7.

Um aspecto também importante e, que impacta nas propriedades mecânicas do sinterizado, é o tamanho de partículas, do pó de partida utilizado. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a sua área superficial e sua energia de superfície. Com a maior área de contato entre as partículas há também uma redução da distância de difusão (RYANG KIM et al., 2009). Segundo modelos tradicionais de sinterização, a redução da área superficial específica se faz acompanhar da formação de pescoços entre as partículas (SHAWN, 1989; GERMAN, 1996; PRETTE et al., 2000; GOUVEIA; CASTRO, 2003), ver Figura 8. O crescimento do pescoço ocorre pela densificação (substituição da interface sólido/poro pela interface sólido/sólido de menor energia) e crescimento de grão (redução da energia de superfície sólido/sólido associada aos contornos de grãos).

Figura 7 – Estágios de sinterização e densificação. Em (A) Redução de volume pelo aquecimento do compacto de partículas, (B) Curva de densidade, densidade ρ_0 vs. temperatura (T) ou tempo (t), onde ρ_0 é a densidade verde ou densidade inicial, e ρ_∞ a densidade final, mostrando também os estágios da sinterização e (C) Caminhos de transporte de material que produzem mudança de densidade. Fonte: Gómez e Hotza (2017).

Figura 8 - Processos envolvidos na sinterização. Fonte: Shawn (1989).

3.3.2 Influência das características geométricas e presença aglomerados na sinterização

A formação de aglomerados normalmente se deve a maior área superficial e do excesso de energia livre, que podem ocorrer durante o processamento dos pós, dificultando a compactação e homogeneização de misturas (KITAYAMA, 1996). A presença de aglomerados afeta as propriedades e características dos sinterizados, por exemplo a densificação (TOMASI et al., 1998; PALLONE et al., 2002).

Portanto, a não eliminação dos aglomerados durante a compactação, produz heterogeneidades na densidade, na orientação e na distribuição de partículas e poros inter-aglomerados no corpo a verde, que podem ser responsáveis por defeitos e concentradores de tensão (poros e outras descontinuidades) após sinterização (KITAYAMA, 1996), o que leva à obtenção de materiais com baixa resistência mecânica (SUMITA et al., 1991, KITAYAMA, 1996; TOMASI et al 1998).

Durante o processamento de pós cerâmicos, é possível a ocorrência de dois tipos de aglomerados: aglomerados fracos e aglomerados fortes. Aglomerados fortes também são denominados agregados. Aglomerado fraco pode ser definido como um

conjunto de partículas mantidas unidas por forças coesivas fracas, tais como Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade, podendo ser facilmente rompidas pela utilização de um defloculante. Já agregados ou aglomerados fortes se caracterizam pelo conjunto de partículas ligadas entre si por forças coesivas fortes de origem atômica ou intermolecular (REED, 1995 e KITAYAMA, 1996). A Figura 9 mostra a diferença entre pós aglomerados e agregados (MAYO, 1996).

Figura 9 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.
Fonte: Mayo (1991).

Estudos foram conduzidos para eliminação desses aglomerados e/ou agregados utilizando moinho de bolas. Este procedimento geralmente leva várias horas. Outros estudos utilizam moinho planetário em que devido à energia envolvida no processo, precisam de menor tempo quando comparados com moinho convencional (FERKEL; HELLMIG, 1999). O uso de aditivos para facilitar a desaglomeração também é importante. Sumita, Rhine e Bowen (1991) também estudaram defloculantes na dispersão, empacotamento e sinterização de aluminas de alta pureza em meio aquoso, concluindo que menor tamanho de grão após sinterização e maiores densidades a verde, foram encontradas utilizando como defloculante o ácido 4 – aminobenzoico (PABA). Desde então vários trabalhos usaram esse material com bons resultados (TROMBINI, 2006).

3.3.3 Spark Plasma Sintering (SPS)

Dentre as técnicas não convencionais de sinterização, está o SPS. Segundo Rahaman (2008) o método dito como convencional de sinterização – sem aplicação de pressão na amostra – é muito utilizado devido sua viabilidade econômica. A sinterização convencional favorece o crescimento de grão e limita a densidade final do material fabricado.

Existem também métodos não convencionais como a prensagem a quente (HP) e prensagem isostática a quente (HIP), que utilizam pressão alta no material particulado, resultando em compostos de maior densidade relativa, uma vez que o esforço de compressão favorece mecanismos de densificação como a difusão de contornos de grão, no caso de materiais policristalinos. Pós sinterizados com pressão aplicada possuem maior densificação, a uma mesma temperatura que pós sinterizados sem aplicação de pressão. A pressão tem um efeito direto no arranjo e desintegração dos aglomerados do pó, principalmente em aplicações com partículas com tamanhos nanométricos (GRASSO et al., 2009).

No SPS, o pó de material metálico, cerâmico ou misturas é usualmente colocado dentro de uma matriz de grafite de alta densidade e aquecido por efeito Joule. Os pós utilizados podem ser condutores ou dielétricos. No caso de pós condutores os moldes podem ser isolantes ou não. Caso não sejam, a matriz deve ser condutora para garantir o circuito elétrico, mas como descrito, em geral, é comum a utilização de matrizes de grafite, de alta densidade, que suportam pressões de até 200 MPa, dependendo da densidade do grafite (ORRÙ et al., 2009). Portanto, o processo de Spark Plasma Sintering é caracterizado pela elevada eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser densificado pela passagem de altas correntes alternadas (TOKITA, 2000 e MAMEDOV, 2002).

É importante mencionar, que o SPS é uma técnica de sinterização sob pressão baseada em descarga elétrica DC pulsada entre o espaçamento entre as partículas de pó e, pressupõe-se, a geração de plasma. A propagação da corrente pulsada ocorre nas superfícies das partículas, conforme mostrado na Figura 10.

A Figura 10 apresenta um esquema de como pode ser o fluxo dos pulsos de corrente entre das partículas de pó metálico. Este modelo é questionado, pois a

descarga de corrente e o plasma poderiam ser gerados nos vazios entre as partículas de pó, sendo considerado outro mecanismo de sinterização.

Trabalhos relataram a existência de corrente e plasma (ZHANG et al., 2008; ZHANG et al., 2009) e outros trabalhos que isto não ocorre (HULBERT et al., 2009; TRZASKA; COURET; MONCHOUX, 2016).

Figura 10 - Formação de pescoços de partículas no processamento por SPS. (TOKITA, 2013).

Groza (2000) explica que a taxa de aquecimento, no SPS, depende da geometria da matriz, das características e composição do pó, de suas propriedades térmicas e elétricas, além da potência da máquina, podendo ser facilmente alcançada taxas de até 100 °C/min. Outra característica do processo de SPS, é que também permite a possibilidade de controle da atmosfera da câmara de sinterização, sendo em geral utilizado baixo vácuo (entre 2 e 10 Pa).

A Figura 11 mostra um esquema do SPS no qual a matriz, de grafite de alta densidade, é posicionada entre punções onde é aplicada uma pressão durante a exposição das amostras à temperatura programada. Ambas, corrente e pressão, podem ser constantes ou variar durante o ciclo de sinterização dessa forma tem-se o controle da temperatura e da pressão aplicada (TOKITA, 2000; MAMEDOV, 2002; RAHAMAN, 2003).

Figura 11 - Esquema de sinterização por SPS. Fonte: adaptado de Zhao et al. (2009).

A técnica de SPS oferece várias vantagens em relação aos processos de prensagem a quente e prensagem isostática a quente, tais como facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade. Além disso, apresenta menor consumo energético, pois fica em torno de um terço a um quinto menor do que nos processos mencionados anteriormente (TOKITA, 2000, MAMEDOV, 2002 e MUNIR, 2006). Devido a essas características consegue-se obter peças com densidade uniforme, seja completamente densa ou com controle de porosidade (GROZA, 2000; TOKITA, 2000; ZHAO et al., 2008). Quanto à sinterização de pós nanométricos ou metaestáveis, a menor temperatura e tempo de processo implica na possibilidade de obtenção de sinterizados muito próximos da densidade teórica com crescimento de grão mais controlado e possibilidade de retenção de metaestabilidade (RAHAMAN, 2003; ORRÚ et al., 2009; WANG et al., 2013).

Em função das características descritas, apresenta-se a vantagem do processo de consolidação por SPS, que é o tempo do processo, geralmente a sinterização ocorre em alguns minutos e não usa de material pré-formado, que é uma característica adicional do processo SPS. Outra característica deste processo é que suas

temperaturas de sinterização são mais baixas em relação aos métodos convencionais e ocorre menor crescimento de grão, (ZAO et al, 1998; MAMEDOV, 2002; MUNIR, 2006). Por exemplo no WC – Co e outros compósitos cerâmicos, (TAMARI, 1995; OMORI, 2000; CHA, 2003; VANMEENSEL, 2005) em que a temperatura de sinterização do SPS é até 18 % menor em relação aos métodos convencionais.

Por outro lado, o método SPS apresenta a desvantagem da baixa produtividade em comparação com a compactação a quente (HP e HIP). Orrù et al. (2009) descreve que a desvantagem do SPS está na confecção de peças complexas. Para geometrias mais complexas também existem limitações por causa da passagem de corrente, que pode não ser uniforme. Não existindo homogeneidade na distribuição de temperatura dentro da amostra, principalmente em ciclos de tratamento muito curto ou com geometrias complexas e grandes, as peças podem apresentar problemas. Pressões diferenciadas nas seções da amostra também podem levar à falha de regiões da matriz com concentradores de tensão. Embora o SPS apresente algumas desvantagens, o seu uso na fabricação de vários materiais como compostos intermetálicos, cerâmicas reforçadas com fibras, compósitos de matriz metálica e materiais nanocristalinos, tem bons resultados, pois estes materiais são difíceis de sinterizar utilizando-se métodos convencionais (MISHRA, 2000).

A sinterização por SPS é normalmente realizada em quatro estágios, conforme mostra a Figura 12. Remover gases e obter baixo vácuo é o primeiro estágio. Aplicação pressão durante o segundo estágio, que é seguido por aquecimento no terceiro estágio e, finalmente, resfriamento no quarto estágio, Figura 12, (SAHEB et al. 2012).

Figura 12 - Estágios na sinterização por SPS. Fonte: Saheb et al. (2012)

A Tabela 4 mostra exemplos de temperatura e tempo de sinterização utilizando Spark Plasma Sintering (SPS) em comparação com a sinterização convencional.

Tabela 4 – Temperatura e tempo de alguns materiais na sinterização convencional e por SPS.

Material	Sinterização convencional		SPS	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Aço Inox*	1090 – 1290	30 – 60	900	5
Metal duro**	1425 – 1480	20 – 30	1100 -1200	2 – 10

Fonte: *Manier et al. (2014) ** Boidi et al. (2016)

Fazendo assim uma comparação entre o processo de SPS e o convencional, por exemplo do aço inoxidável e do metal duro, nos quais é possível observar que na técnica de SPS, a temperatura e o tempo são menores em relação a sinterização convencional, (CAVALIERE et al., 2019). Na Figura 13 é possível notar que o tempo de consolidação pela técnica SPS é consideravelmente reduzido para alguns minutos, em comparação com as horas necessárias para a sinterização convencional. Ainda

na Figura 13 também pode ser observado que a temperatura de sinterização do processo é menor em algumas centenas de graus.

Figura 13 - Comparação dos parâmetros tempo e temperatura da técnica SPS e sinterização convencional. Fonte: Cavaliere et al. (2019).

Um dos aspectos que tem limitado a aplicação do NbC é a sua baixa sinterabilidade utilizando técnicas convencionais de sinterização. O NbC em geral é sinterizado entre 1400 °C e 2000 °C, dependendo do seu tamanho de partícula. Por outro lado, técnicas não convencionais como o SPS, tem mostrado resultados interessantes, não só para o NbC como para cermetes a base de NbC (WOYDT, 2015; WOYDT, 2017), o uso de técnicas convencionais de sinterização, usualmente, resulta em crescimento de grãos de NbC, o que mostra, por exemplo, um cermet NbC-24,5% Co sinterizado a 1360 °C da literatura (HUANG et al., 2007). É importante inibir o crescimento dos grãos, diminuindo a temperatura e o tempo de sinterização.

3.3.4 Influência de Parâmetros na Sinterização

Em diferentes pesquisas sobre SPS têm-se detalhado o efeito de variáveis como taxa de aquecimento, pressão aplicada e tempo de sinterização na sinterização.

No estudo de pós de WC sinterizados por SPS, (GRASSO et al., 2009) encontraram que para pressões entre 5–20 MPa as amostras apresentavam uma alta temperatura de sinterização, um crescimento anormal de grão e uma microestrutura heterogênea. Por outro lado, para maiores pressões, entre 60-80 MPa a microestrutura era mais homogênea com menor porosidade residual e durezas de 2700 HV. No trabalho de Knaislová et al. (2017), foram sinterizadas ligas de Ti-Al-Si em diferentes pressões. Encontrou-se uma redução significativa da porosidade com o aumento da pressão na mesma temperatura de sinterização. Esse efeito da elevada pressão na densidade pode ser relacionado com o aumento da dureza e formação de trincas pelos elevados esforços durante a sinterização em fases duras intermetálicas. Munir et al. (2006) relataram, para ZrO_2 com tempos de sinterização de 5 min, que a temperatura necessária para obter 95% da densidade teórica diminuía linearmente com o logaritmo da pressão aplicada, e o tamanho de grão diminuía de 200 a 15 nm com a pressão.

O efeito da taxa de aquecimento também tem sido estudado em materiais compósitos, por exemplo, na Al_2O_3 , que não é má condutora de calor, com uma fase dispersa relativamente boa condutora como $MoSi_2$. Nestes casos, encontrou-se que taxas de aquecimento entre 50 e 70 °C/min não tinham um efeito significativo na densidade final do sinterizado para uma mesma temperatura e tempo de patamar (STANCIU; KODASH; GROZA, 2001).

Para exemplificar, a Tabela 5 mostra os diferentes parâmetros usados na sinterização do NbC, que são reportados pela literatura. Cada autor trabalhou com pós de NbC, que foram sinterizados de maneiras diferentes, e possuem tamanhos de partículas diferentes, o que impacta, por exemplo, na temperatura de sinterização ser maior ou menor para cada caso. Esses parâmetros são importantes para definição das análises que foram conduzidas.

Tabela 5 - Parâmetros de sinterização do NbC e compósitos de NbC por SPS segundo literatura.

	Temperatura sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C /min)	Tempo de patamar (min)	Pressão (MPa)	Tamanho de partícula
Demirsky et al. (2015)	2000	-	5	40	micro
Alecrim (2017)	1450 - 1600	100	5	80	nano

Fonte: Autor (2020).

Vale ressaltar que Demirsky et al. (2015) obteve densificação de 95% utilizando a técnica de SPS na consolidação do NbC com partículas micrométricas como mostra a Tabela 5. Já para compósito de NbC, Alecrim et al. (2017) obteve densificações entre 99,5% e 99,8% com partículas nanométricas, ver Tabela 5.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

São feitos alguns comentários iniciais neste capítulo, no qual serão mostrados os materiais e os métodos utilizados neste trabalho. Nesta tese, os pós de NbC, bem como os compósitos de NbC, para a obtenção das amostras, estão em escala micrométrica. Esses pós, tanto o de NbC como do aço fornecido pela empresa Bohler, que será designado nesta tese como FeC_W. Foram feitas avaliações preliminares dos materiais na condição “como recebidos”. Com isso verificou-se a necessidade de uma desaglomeração dos pós, que foi importante na densificação (sinterização via SPS), como será apresentado no capítulo de resultados. As amostras de NbC e compósito NbC-FeC_W foram consolidadas na forma de discos com diâmetro de 20 mm e, aproximadamente, 4 mm de espessura, utilizando a técnica de SPS.

É importante comentar, que a liga FeC_W utilizada como ligante no compósito obtido apresenta algumas peculiaridades em termos de composição química, o que acabou se tornando um aspecto importante nos resultados obtidos.

O fluxograma da Figura 14 apresenta as etapas de caracterização dos pós como recebidos até a caracterização microestrutural e mecânica das amostras consolidadas por SPS.

Figura 14 - Fluxograma das etapas desenvolvidas neste capítulo da tese. Fonte: Autor (2021).

Sobre a exposição dos materiais e métodos são apresentados, primeiramente, os materiais utilizados nesta tese, em seguida os métodos utilizados na caracterização microestrutural e caracterização mecânica e os processos realizados para obtenção das amostras.

4.1 MATERIAIS: PÓS COMO RECEBIDOS DE NBC E LIGA FEC_W

Os materiais utilizados neste trabalho foram os pós de:

- carboneto de Nióbio (NbC) fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia CBMM (tamanho de aglomerados entre 70 e 140 µm - informação do fornecedor);
- Aço ferramenta (FeC_W) fornecido pela empresa BOHLER. O FeC_W ferramenta indicado como MICROCLEAN S290 (fornecido pela empresa Bohler (Divisão da aços Böhler-Uddeholm do Brasil Ltda.)), composição química nominal em massa: 2% C, 0,5% Si, 0,3% Mn, 3,8% Cr, 2,5% Mo, 5,1% V, 14,3% W, 11% Co, (disponível em <https://www.bohler-edelstahl.com/en/S290PM.php>, acesso em 18/10/2018). No entanto, como será apresentado, foram

identificadas diferenças em relação à especificação fornecida e a encontrada. Exposto isso, a designação adotada para o aço utilizado neste trabalho será FeC_W. A análise de composição química foi feita posteriormente no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da EPUSP.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização Microestrutura: preparação do sinterizado e dos pós como recebidos

Para caracterização dos pós como recebidos de NbC e da liga FeC_W foram conduzidas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), que é uma técnica semi-quantitativa, para identificar os elementos presentes tanto no NbC como no Liga FeC_W. Além disso, a determinação de fases utilizando difração de raios-X (DRX) foi feita.

No pó de NbC também foi utilizada a técnica Brunauer, Emmett e Teller (BET), que permite determinar a área específica superficial e, a partir deste valor, calcular o tamanho médio de partícula. Para o FeC_W foi feita análise de composição química por fluorescência de raios – X e complementarmente análises (analisador LECO) para determinar a quantidade de carbono na liga FeC_W e também no NbC foram realizadas. Em especial, no caso do NbC, a relação entre o teor de carbono e Nb pode afetar as propriedades mecânicas e por isso foi feita esta análise.

Após a consolidação por SPS, as amostras passaram por medidas de densidade e comparadas com os valores teóricos, e análises utilizando DRX, MEV, EDS-MEV, microscopia óptica para medidas de tamanho de grão para caracterização das fases e microestrutura do NbC e da liga FeC_W.

Foram utilizados dois microscópios FEG. O Quanta 3D FEG da FEI (FEG) e o FEG-Quanta 450, ambos para análise da microestrutura das amostras.

4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

O MEV foi um dos equipamentos utilizados para observar a microestrutura das amostras. Utilizando MEV, JEOL JSM-6010LA, foram feitas análises químicas semi-quantitativa utilizando EDS.

Para preparação de análise dos pós, estes foram colocados sobre uma fita de carbono, aderida a um suporte de alumínio, que por sua vez foi parafusado no porta-amostra e colocado dentro da câmara do MEV. Esta análise foi feita nos pós como recebidos de NbC e da liga FeC_W, nos pós de NbC e liga FeC_W que passaram por diferentes tempos de desaglomeração, nas misturas dos pós de NbC e liga FeC_W. Foram feitas imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV), para observar a morfologia e avaliação do tamanho das partículas, ver exemplo na Figura 15 de Bayode et al. (2017), na qual é usada uma régua para tais medidas. A avaliação, mesmo que qualitativa, foi importante para caracterizar as mudanças decorrentes dos processos de desaglomeração, como será apresentado no capítulo de Resultados.

Figura 15 - Imagens de MEV do pó de partida de Titânio. Fonte: Bayode et al. (2017).

Vale ressaltar que para esta avaliação dos pós, foram feitas via MEV, imagens de pelo menos dez áreas diferentes em cada amostra para ter, assim, medições que fossem representativas. A finalidade desta observação era de observar nos pós como recebidos, por exemplo a presença de aglomerados e fazer medidas dos mesmos e nos pós que passaram pela desaglomeração observar a eficiência desta etapa.

Os materiais sinterizados (NbC como recebido, desaglomerado), liga FeC_W e compósito de NbC- FeC_W também foram observados por microscopia eletrônica de varredura, que permitiu: avaliar a densificação, microestrutura, avaliação de composição química semi-quantitativa (EDS). As amostras foram caracterizadas em diferentes regiões e com diferentes aumentos.

4.2.1.2 Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Além da avaliação qualitativa das dimensões das partículas no MEV, também foi realizado, no pó como recebido de NbC e no pó que passou por 180 min de desaglomeração, medidas utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), para avaliação da área superficial da amostra e cálculo do tamanho médio das partículas. Esta técnica usa medidas de área específica superficial pelo método de adsorção física de gás, medindo a quantidade de gás necessária para saturar a superfície da amostra (Reed, 1995). Para a realização desses ensaios foi utilizado um medidor de área específica superficial-BET, GEMINI - 2370, marca Micromeritics.

A partir dos resultados de área superficial específica foram calculados os valores de tamanho médio de partícula utilizando a equação (3) (TROMBINI, 2006):

$$P = 6/A\rho \quad (3)$$

Onde P é o tamanho médio de partícula, A é a área específica superficial e ρ é a densidade do pó.

4.2.1.3 Análise de composição química por fluorescência de raios-X

Em uma primeira avaliação do pó da liga FeC_W, não foram constatados alguns elementos e respectivas quantidades na composição química, conforme informações fornecidas pelo fabricante, como FeC_W ferramenta indicado como MICROCLEAN S290 (fornecido pela empresa Bohler (Divisão da Böhler-Uddeholm do

Brasil Ltda)), onde a composição química nominal em massa especificada para este FeC_W é: 2%C, 0,5%Si, 0,3%Mn, 3,8%Cr, 2,5%Mo, 5,1%V, 14,3%W, 11%Co (<https://www.bohler-edelstahl.com/en/S290PM.php>, acesso em 18/10/2018). No entanto, como será apresentado posteriormente, foram identificadas diferenças em relação à especificação fornecida e a encontrada. Portanto, a análise por fluorescência de raios-X foi muito importante para determinar a composição química do FeC_W que foi utilizado nos compósitos de NbC.

A análise por fluorescência de raios-X permite detectar e quantificar os elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, conforme tabela periódica. A determinação da perda ao fogo (PF) está inclusa no método. Para esta análise os teores apresentados, foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (*Standardless*). Foi utilizado o equipamento espectrômetro de fluorescência de raios X, marca PANalytical, modelo Zetium. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1020°C por 2h. Esta análise foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP.

4.2.1.4 Determinação da quantidade de carbono

A quantidade de carbono presente nos pós como recebidos de NbC foi avaliada usando o equipamento LECO® CS – 444 no Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT). Já para a liga FeC_W, a análise de teor de carbono foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT na USP). Esta análise é importante, pois o NbC apresenta comportamento mecânico ligado à sua estequiometria e a relação entre a quantidade de carbono e o elemento metálico no carboneto são relevantes segundo é reportado por Cuppari e Santos (2016).

Para essa determinação da quantidade de carbono, cada amostra foi inserida em uma atmosfera de oxigênio puro geralmente a 1350°C. A combinação da temperatura do forno e fluxo de oxigênio provoca a combustão da amostra. Todo o material presente na amostra passa por um processo de oxidação-redução que gera a liberação de carbono. O carbono oxida e forma CO₂. Este fluxo de gás é detectado

por células de infravermelho que medem as concentrações de CO₂. O equipamento converte estas medições em valores percentuais utilizando uma equação que considera a massa da amostra, a calibração e o valor de uma amostra padrão.

4.2.1.5 Difração de raios-X (DRX)

Para identificar as fases presentes nos pós, misturas e nas amostras após a sinterização foram conduzidas análises de difração de raios-X (DRX), usando um difratômetro Philips X'Pert PRO PW 3040/00, com radiação K α (Cu), operando com tensão de 40 KV, corrente de 40 mA e velocidade do goniômetro de aproximadamente 2°/min, variando 2 θ de 5° a 110°.

A difração de raios-X é baseada na relação de Bragg apresentada na equação (4):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

Foram observados padrões de difração, segundo a base de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), obtidos nas amostras de NbC e liga FeC_W.

Para o NbC, foi utilizada a ficha Fm-3m. Para a liga FeC_W os códigos de referência de fases presentes utilizados foram: 00-023-0298 da austenita (γ), 00-044-1290 martensita (M), 03-065-7885 carbonetos de vanádio (VC) e 00-036-1482 carboneto de cromo (Cr₇C₃).

4.2.1.6 Densidade Aparente (DA)

Medidas de densidade aparente (ρ_a) foram feitas nos sinterizados utilizando-se o método de Arquimedes (ISO 3369:2006-LFS EPUSP) e a relação apresentada na equação (5), (BOIDI et al., 2014):

$$\rho_a = \frac{M_s - M_u}{V} \rho_l \quad (5)$$

Onde M_s é a massa seca da amostra, M_u é a massa da amostra após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas e ρ_l é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

Os valores de densidade aparente são calculados com base em 6 medidas de massa seca e 6 medidas imersas em água. Com os valores de densidade aparente é possível avaliar a densificação, como sendo a densidade aparente dividida pela teórica. A densidade teórica foi calculada com base na composição química nominal dos materiais base (NbC e da liga FeC_W).

Para os compósitos de NbC (48%, 12% e 10% FeC_W), que foram produzidos nesta tese, utilizou-se um método para o cálculo de suas densidades de acordo com a regra das misturas.

É importante mencionar que a densidade teórica do NbC utilizada é de aproximadamente 7,81 g/cm³ (CUPPARI; SANTOS, 2016) e da liga FeC_W utilizada tem densidade também em torno de 7,84 g/cm³. Inicialmente, com base na composição do FeC_W fornecida foi utilizada a densidade de 8,3 g/cm³. Isso pode ter gerado uma pequena diferença entre a massa de FeC_W determinada (10%) e a obtida, mas considera-se que esta diferença é pequena e não altera os resultados obtidos.

4.2.1.7 Preparação metalográfica das amostras consolidadas por SPS

Preparar superfícies de materiais cerâmicos não é trivial, por exemplo, o embutimento de uma amostra cerâmica em uma embutidora a quente pode causar trincas na superfície da amostra em função da pressão, que é aplicada durante o embutimento da amostra em baquelite, no intuito de facilitar o manuseio e mesmo a preparação da amostra.

Para caracterização microestrutural, após o embutimento a quente dos sinterizados, estes foram inicialmente lixados até lixa de 600 # e posteriormente polidos, quando necessário, com suspensões de diamante com tamanho médio de 9 μm , 3 μm e 1 μm , seguido de acabamento em sílica coloidal com 0,04 μm , também chamado de superpolimento. Esse superpolimento era necessário, por exemplo, para os ensaios de indentação instrumentada no qual a superfície da amostra precisava ter acabamento espelhado.

Após o polimento da superfície e quando não era necessário o superpolimento, foi feito, na superfície da amostra, um ataque químico: que para o NbC era de imersão em MURAKAMI por 10 segundos e, para a liga FeC_W era feita imersão em Nital 5%, por 7 segundos, assim as amostras tinham suas superfícies preparadas para as análises de sua microestrutura.

4.2.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG)

Foram feitas observações da microestrutura em um microscópio Quanta 3D FEG da FEI, equipamento pertence ao IPT. E também com equipamento FEG-Quanta 450 FEI que pertence ao PMT da EPUSP.

4.2.1.9 Tamanho de grão

Para medidas de tamanho de grão foi usado o microscópio óptico (MO) Olympus BX60M. As medidas de tamanho de grão foram feitas de acordo com a norma ASTM E – 112. Foram feitas cinco imagens em diferentes regiões, com tamanho de 50 µm nas amostras dos sinterizados de NbC. Essas medidas de tamanho de grão foram importantes para correlaciona-las com as propriedades mecânicas.

4.2.2 Caracterização Mecânica

4.2.2.1 Macro dureza

As medidas de dureza foram feitas de forma aleatória na superfície das amostras, mas respeitando as distâncias mínimas e avaliação da formação de trincas devido à indentação. Para que não houvesse interferência entre os campos de tensões produzidas em torno das impressões, as medições foram feitas com uma distância de pelo menos três vezes a medida da diagonal da impressão residual, segundo a norma ASTM E92.

Neste ensaio foi usado o durômetro digital BUEHLER VMT-7, com carga de 10 kgf. As medidas foram obtidas a partir de conjuntos de cinco impressões feitas em diferentes áreas das amostras, assim como suas respectivas médias e desvios. A dureza é determinada a partir da equação (6):

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (6)$$

No qual

$$d = \frac{(d_1 + d_2)}{2} \quad (7)$$

Onde HV é a dureza Vickers, F força do penetrador, A área projetada do penetrador, d_1 e d_2 são as medidas das diagonais, conforme a Figura 16.

Figura 16 – Penetrador Vickers. Fonte: Autor, 2021.

4.2.2.2 Microdureza

As medidas de microdureza Vickers requerem preparação metalográfica prévia, de forma a serem selecionadas as regiões e fases a serem avaliadas. Este permite, assim, valores de dureza das fases específicas das amostras em estudo. Para este ensaio foi usado o microdurômetro digital BUEHLET MMT-3, com cargas de 500 gf, 1 kgf e 2 kgf. Foi seguida a norma ASTM E92.

4.2.2.3 Indentação Instrumentada

Ensaio de indentação instrumentada foram realizados nas amostras de NbC e compósitos de NbC.

No ensaio de indentação instrumentada a força (P) e o deslocamento (δ) são medidos continuamente, durante o ciclo completo de aplicação e remoção de força (carregamento e descarregamento, respectivamente). A Figura 17 mostra um esquema do aparato utilizado no ensaio, na qual o indentador encontra-se montado em uma coluna por intermédio da qual se transmite o carregamento, que é aplicado por um atuador. O sistema inclui um sensor para medir o deslocamento em algum ponto intermediário entre o indentador e o atuador como descrito por Hay e Pharr (2000).

Em qualquer estágio do carregamento ou descarregamento, o deslocamento, como medido pelo sensor, é a soma do deslocamento verdadeiro do indentador (δ), e as deformações do equipamento sob carregamento. A flexibilidade do equipamento (compliance) pode contribuir significativamente na medida total do deslocamento, o que obriga a uma calibração para a realização da mesma para correção dos dados obtidos, (OLIVER; PHARR, 1992; SMITH, 2004).

Figura 17 – Ilustração do aparato representativo para realizar o ensaio de indentação instrumentada. Fonte: adaptado de Hay e Pharr (2000).

Na Figura 18 apresenta-se uma curva típica de força em função do deslocamento do indentador, onde se indicam os principais parâmetros envolvidos no ensaio. Na Figura 18, a rigidez (S) da amostra ensaiada é caracterizada pela inclinação da parte superior da curva de carregamento ($S = dP/d\delta$), onde $P_{\max}$ é a carga máxima obtida no ensaio, $\delta_{\max}$ é o deslocamento total do indentador, δ_r é o deslocamento correspondente a carga zero no descarregamento, W_t é o trabalho total realizado pelo indentador durante o ciclo de carregamento e W_p é o trabalho plástico.

Figura 18 – Curva de carga em função do deslocamento do indentador. Fonte: adaptado de Dao et al. (2001)

Os testes de indentação instrumentada foram realizados com carga 10 mN para o NbC e para o compósito NbC e liga FeC_W usando o tribômetro Hysitron TI 950 com um módulo de baixa carga.

As impressões foram feitas usando um indentador de diamante Berkovich. A função de área do penetrador foi calibrada com um padrão de quartzo fundido. Quando possível, as medidas foram organizadas em matrizes de 3×3 (total de 9 indentações), em diferentes áreas das amostras, nas quais a distância entre duas medidas vizinhas variou de 1 μm a 10 μm .

O recurso do *scanning probe microscopy* (SPM), foi utilizado para fazer impressões dentro de diferentes grãos ou ainda para selecionar a região de indentação de áreas próximas de contornos de grãos e poros. Este recurso ajudou a posicionar e realizar as impressões em áreas específicas.

Todos os testes de indentação foram conduzidos com carregamento durante 10 segundos, patamar de 10 segundo e descarregamento durante 10 segundo.

Os dados de indentação foram usados para medir a dureza (H) e módulo de elasticidade reduzido (E_r), usando um procedimento baseado no método de Oliver e Pharr (1992). O módulo elástico reduzido é definido com base na equação (8), em que E e ν , são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson, respectivamente. O módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do penetrador fixado em $E_i = 1140$ GPa e $\nu_i = 0,07$, respectivamente. Para o NbC o coeficiente de Poisson usado foi 0,21 (Handbook, 1992) e para a liga FeC_W foi de 0,30 (Disponível em: <https://www.sonelastic.com/pt/fundamentos/tabelas-propriedades-materiais/metals-ferrosos.html>. Acesso em 14/07/2021). Os módulos elásticos (E) das amostras foram calculados a partir da equação (8).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (8)$$

4.2.2.4 Medidas de Tenacidade à Fratura

Uma das motivações para a aplicação dos materiais obtidos é a possibilidade do uso desses materiais como ferramentas de corte e para conformação. A tenacidade é uma importante propriedade nos materiais utilizados como ferramentas, pois além da resistência ao desgaste as ferramentas são normalmente sujeitas ao impacto. A avaliação da tenacidade foi conduzida utilizando o método de Palmqvist (SHETTY et al., 1985; SOLEIMANPOUR; ABACHI; SIMCHI, 2012), sendo calculada a tenacidade à fratura do material (KI_c) pela equação (9):

$$KI_c = 0,246 \frac{E}{H} \frac{2}{5} + \frac{H}{W} \frac{1}{2} \quad (9)$$

Sendo, E o módulo de elasticidade, H a dureza, W a relação entre carga aplicada (P) e a soma do comprimento das trincas no ensaio de dureza ($L = L_1 + L_2 +$

$L_3 + L_4$), também chamado de tenacidade de Palmqvist, (SHETTY et al., 1985), ($W = \frac{P}{L}$).

O modelo teórico e as medidas experimentais feitas no material são ilustradas esquematicamente na Figura 19. A medida c é igual a soma da semi-diagonal da indentação (a) e do comprimento da trinca (L), logo $c = a + L$.

Figura 19 – Aplicação do modelo de Palmqvist, nas medidas das trincas, usado no cálculo do K_{ic}. Em a) esquema do modelo teórico de Palmqvist. Em b) e c) medidas experimentais feitas no durômetro e posteriormente observadas no MEV, em elétrons secundários. Fonte: Boidi et al. (2016).

Foram feitas 5 medidas de dureza em cada amostra. A partir das impressões de dureza foram medidas as duas diagonais da indentação ($2a_1$ e $2a_2$) e o parâmetro c . Da diferença algébrica entre c e $a = L - c$ obteve-se o valor do comprimento das trincas ($L_1 + L_2 + L_3 + L_4$) e sucessivamente o valor da soma L .

Nas amostras de NbC foram feitas impressões com a carga aplicada (P) de 500 gf de acordo com a norma ASTM C1327 – 1, para materiais cerâmicos. Para o compósito de NbC (NbC 10% liga FeC_W), a carga aplicada (P) foi de 10 kgf.

4.2.2.5 Índice de fragilidade (B).

As propriedades mecânicas obtidas (dureza, módulo elástico e tenacidade à fratura) foram correlacionadas de maneira a medir o grau de fragilidade das amostras de NbC e do compósito de NbC. O índice de fragilidade correlaciona rigidez, dureza e tenacidade à fratura dos materiais a fim de quantificar o nível de fragilidade dos materiais usados (QUINN; QUINN, 1997).

Nesta tese o índice de fragilidade é calculado pela equação (10), (QUINN; QUINN, 1997):

$$B = \frac{(HE)}{KI_c^2} \quad (10)$$

Onde H é a dureza, E é o módulo elástico e KI_c é a tenacidade à fratura.

4.2.3 Obtenção das amostras

4.2.3.1 Misturas – Compósitos

Com o intuito de obter compósitos de NbC, foram feitas misturas de NbC e liga FeC_W com base em trabalho preliminar. A liga FeC_W foi adicionada como ligante ao NbC para formação dos compósitos. Nos resultados preliminares de Seriacopi et al. (2014), as misturas de NbC 48% liga FeC_W e NbC 12% da liga FeC_W em volume foram feitas em moinho de bolas (Figura 20). É interessante notar que, em função da

densidade do NbC e da liga FeC_W estarem em torno de 8 g/cm^3 , as frações em massa e em volume são próximas. Nos compósitos de NbC 48% liga FeC_W e NbC 12% FeC_W, trabalho preliminar, a fração foi em volume, já no compósito NbC e 10% de FeC_W a fração foi em massa.

No trabalho de Seriacopi et al. (2014) as misturas foram conduzidas sem prévia desaglomeração, utilizando as condições de mistura descritas a seguir.

Para as misturas dos pós como recebidos de NbC e a liga FeC_W, estes foram colocadas dentro de um recipiente de material polimérico com esferas de alumina com 5 mm de diâmetro, e este recipiente foi posicionado dentro de um frasco metálico do moinho que mostra a Figura 20. Os pós foram misturados por 5 horas.

Figura 20 – Moinho de bolas marca Yamato modelo UB32 localizado no IPT São Paulo.
Fonte: Boidi (2014).

Os resultados preliminares deste trabalho mostraram a viabilidade de obtenção de compósitos de NbC e também motivaram estudos mais detalhados. Com isso, buscou-se então detalhar os resultados alcançados por Seriacopi et al. (2014) e optou-se por utilizar o moinho tipo planetário, o qual também pode ser utilizado para homogeneização e mistura de pós (SURYNARANAYANA, 2001), como descrito anteriormente.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados para a mistura de um terceiro compósito, NbC 10% FeC_W, que foi misturado em moinho planetário.

Para a mistura de NbC 10% liga FeC_W, os pós de NbC e da liga FeC_W passaram previamente pela etapa de desaglomeração, individualmente de suas partículas, diferentemente dos compósitos de NbC 48% FeC_W e NbC-12% FeC_W, que foram misturados sem prévia desaglomeração (SERIACOPI et al., 2014).

Tabela 6 – Parâmetros de mistura do NbC com a liga FeC_W em moinho planetário.

Mistura de NbC 10% FeC_W	
Condição da mistura	A seco
Atmosfera	Vácuo
Frequência	250 rpm
Material das esferas	SAE 52100 ($\phi = 11\text{ mm}$)
Massa total das esferas	100g
Quantidade de pó	10 g (9 g de NbC +1 g de FeC_W)
Tempo total de mistura	90 min
Quantidade de paradas	A cada 10 minutos de mistura – 10 min de parada (totalizando 9 ciclos de 10 min)

Fonte: Autor (2021).

Em resumo os compósitos preliminares produzidos e apresentados por Seriacopi et al. (2014) foram misturados, em moinho de bolas, a partir dos pós como recebidos de NbC e a liga FeC_W. Já o compósito de NbC 10% FeC_W, teve seus pós desaglomerados previamente, para posteriormente serem misturados em moinho planetário nas condições citadas na Tabela 6.

4.2.3.2 Desaglomeração dos pós como recebidos de NbC e Liga FeC_W

A partir da caracterização dos pós como recebidos, foram observados aglomerados de partículas nos pós de NbC e da liga FeC_W. Essa observação

determinou a etapa seguinte, que foi a de desaglomeração. Para esta etapa foi utilizado o moinho Pulverisette 4, tipo planetário, Figura 21.

Figura 21 – Em a) Moinho Fritsch Pulverisette 4, disponível no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) com representação esquemática do movimento das bolas no interior dos recipientes do moinho planetário. Fonte: adaptado de Suryanarayana (2001).

O moinho do tipo planetário, como sugere o próprio nome, movimenta-se em trajetórias de rotação e translação. Os recipientes, contendo o material, são fixados em suportes, que estão sobre um disco que gira no próprio eixo (ver Figura 21). Este movimento somado ao movimento dos recipientes, que também giram no próprio eixo e em sentido oposto ao movimento do disco, gera uma força centrífuga que aumenta a força de impacto das esferas sobre os aglomerados, contra a parede interna do recipiente. A Figura 21 apresenta um esquema do movimento no interior dos frascos.

Em partículas frágeis como do NbC, o impacto das esferas sobre o pó e contra a parede do recipiente causa a desaglomeração das. Já em partículas mais dúcteis como a da liga FeC_W, a frequência do impacto das esferas sobre as partículas vai deformando as mesmas, podendo ocorrer fratura, (CUTLER; RIGTRUP, 1992)

O Pulverisette 4 possui dois suportes, onde são posicionados os recipientes em que são colocados os pós. Esses suportes estão sobre um disco, que rotaciona em sentido contrário a rotação dos recipientes, quando programado. Estes recipientes são de FeC_W inoxidável. Veja figuras dos recipientes e arranjo na Figura 22.

Figura 22 – Em a) Recipiente de FeC_W inox e b) vista da parte interna do recipiente onde foram colocados: pó de NbC + PABA + esferas de FeC_W SAE 52100. Fonte: Autor (2020)

É importante mencionar que os recipientes, mostrados na Figura 22.a, possuem um revestimento interno de tungstênio com espessura de 2 mm, para minimizar a contaminação dos pós com as paredes dos frascos, devido ao impacto das esferas com as partículas no interior do recipiente.

As esferas utilizadas nas desaglomerações da liga FeC_W e do NbC são de FeC_W SAE 52100 (FeC_W rolamento), com 11 mm e 15 mm de diâmetro. A relação massa da esfera / massa de pó foi de 10 g / 1 g. Foi, ainda, adicionado 0,2% em massa do defloculante (ácido 4- aminobenzóico (PABA)), ver Figura 22.b) região branca no recipiente. A função do defloculante é alterar as características da superfície da partícula, criando uma película sobre esta, o que dificulta a re-aglomeração das mesmas. A adição de PABA é fundamental, principalmente para os tempos mais longos de desaglomeração. Nesta tese, a PABA foi usada para os tempos a partir de 180 min de desaglomeração.

O pó como recebido de NbC passou por diferentes tempos de desaglomeração: 10 min, 20 min, 40 min, 90 min, 180 min, 220 min e 300 min, todos utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 77. Sendo que a cada 30 min de desaglomeração, havia uma parada de 30 min para resfriamento do sistema (pó mais esferas), de forma a diminuir o aquecimento, causado pelo impacto das esferas sobre o pó contra a parede interna do recipiente, e assim evitar uma reação auto-sustentada (CUTLER E RIGTRUP, 1992), passo importante para evitar alguma reação química.

Tabela 7 – Parâmetros para desaglomeração dos pós como recebidos de NbC e FeC_W.

Parâmetros para desaglomeração	
Pó como recebido de NbC	Pó como recebido de FeC_W
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desaglomeração a seco ▪ Sem vácuo ▪ Frequência de 400 rpm ▪ Esferas de FeC_W (d=11 mm e 15 mm) ▪ Quantidade de 100 g de esferas ▪ Quantidade de 10 g do pó ▪ 0,2 g de PABA* ▪ Tempos de desaglomeração: 10 min, 20 min, 40 min, 90 min, 180 min, 220 min e 300 min ▪ A cada 30 minutos de desaglomeração foi feita uma parada de 30 min (totalizando 10 ciclos de 30 min para a desaglomeração de 300 min) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desaglomeração a seco ▪ Sob vácuo ▪ Frequência de 400 rpm ▪ Esferas de FeC_W (d=11 mm) ▪ Quantidade de 100 g de esferas ▪ Quantidade de 10 g do pó ▪ 0,2 g de PABA* ▪ Tempo de desaglomeração: 300 min ▪ A cada 10 minutos de desaglomeração foi feita uma parada de 10 min (totalizando 30 ciclos de 10 min para a desaglomeração total de 300 min)

Fonte: Trombini (2009).

*(defloculante ácido 4-aminobenzoico)

Não foi feito um estudo específico para a desaglomeração do pó da liga FeC_W. Para a desaglomeração do FeC_W foi utilizado o melhor tempo de desaglomeração do pó de NbC, que será detalhado no capítulo onde são apresentados os resultados. Logo, o FeC_W passou por desaglomeração de 300 min, utilizando parâmetros semelhantes a desaglomeração do NbC, conforme a Tabela 7. No entanto, no caso do FeC_W, a desaglomeração foi feita sob vácuo para evitar sua oxidação.

Os compósitos de NbC foram obtidos de duas maneiras: 1) Pós como recebidos de NbC e da liga FeC_W foram misturados sem passarem pela etapa da desaglomeração, NbC 48 % FeC_W e NbC 12% FeC_W e 2) os pós como recebidos de NbC e da liga FeC_W passaram por prévia desaglomeração e posteriormente foram misturados, NbC 10% FeC_W.

É importante ressaltar que as esferas não foram reutilizadas nas desaglomerações que ocorreram a partir de 90 min. Este cuidado teve o objetivo diminuir a contaminação, tanto do pó de NbC como do pó da liga de FeC_W.

Os tempos de desaglomeração e as composições das misturas dos pós, foram utilizadas para identificar as amostras, ver Tabela 8.

Tabela 8 – Nomenclatura adotada para as amostras de NbC, FeC_W e compósitos de NbC.

Pó de NbC	Nomenclatura
Como recebido e que não foi desaglomerado	NbC 0
Como recebido e desaglomerado por 90 min	NbC 90
Como recebido e desaglomerado por 180 min	NbC 180
Como recebido e desaglomerado por 220 min	NbC 220
Como recebido e desaglomerado por 300 min	NbC 300
Pó de FeC_W	-
Como recebido e que não foi desaglomerado	FeC_W 0
Como recebido e desaglomerado por 300 min	FeC_W 300
Mistura NbC – FeC_W	-
Pós como recebido, sem prévia desaglomeração	NbC 48% FeC_W 0
Pós como recebido, sem prévia desaglomeração	NbC 12% FeC_W 0
Pós de NbC e FeC_W desaglomerados	NbC 10% FeC_W 300

Fonte: Autor (2021).

As amostras identificadas na Tabela 8 foram consolidados por Spark Plasma Sintering – SPS para obter as amostras consolidadas.

4.2.3.3 Consolidação das amostras por SPS

Amostras de NbC, FeC_W e dos compósitos de NbC foram consolidadas por SPS, que é uma técnica não convencional de sinterização, como descrito na revisão da literatura. É feita uma breve descrição do passo a passo, desde a montagem das matrizes até a sinterização de cada amostra para entendimento de obtenção das amostras e do processo.

4.2.3.4 Preparação das matrizes

Para a sinterização via SPS são utilizados moldes/matrizes de grafite de alta densidade. Usualmente essas matrizes são cilíndricas com diâmetro interno de 20 mm, diâmetro externo de 60 mm e altura de 50 mm. Punções de 20 mm de diâmetro e 25 mm de altura são também normalmente usados. O pó do material, ou misturas de pós, a ser sinterizado é colocado entre os punções. A seleção do grafite está relacionada com sua elevada condutividade térmica e elétrica. Os punções móveis, permitem a aplicação de pressão durante o processo de sinterização via SPS.

Para a obtenção das amostras de NbC, a primeira etapa foi dimensionar as amostras. Aproximadamente 8 g de pó de NbC foram pesados e colocado no molde de grafite com diâmetro interno de 20 mm. Uma folha de grafite foi posicionada dentro da matriz, de maneira a isolar o pó do NbC do contato com as paredes internas da matriz de grafite. Este procedimento evita adesão da amostra na matriz, além de facilitar a remoção da amostra de dentro da matriz após o resfriamento.

Este procedimento também foi realizado na preparação das matrizes dos pós de FeC_W e dos compósitos de NbC.

4.2.3.5 Detalhamento da programação e parâmetros de sinterização do NbC, FeC_W e compósitos de NbC.

Após a preparação da matriz, esta é posicionada dentro da câmara do SPS (Figura 23.a) e os punções dessa matriz são colocados em contato com eletrodos (Figura 23.b). Um pirômetro óptico da marca CHINO, Figura 23.c, foi posicionado de forma a medir a temperatura na região central da matriz de grafite de alta densidade, com atenção especial para o centro da matriz, onde está localizado o pó e assim é feita a aquisição das temperaturas durante a sinterização. Na Figura 23.d pode-se observar um esquema da configuração dentro do forno do SPS (TOKITA, 2013). O equipamento utilizado foi o SPS-1050, da Fuji Electronic Industrial Co.

Figura 23 – Detalhamento de partes do SPS e esquema ilustrativos dentro da câmara do SPS. Em a) Câmara do SPS, b) Posicionamento da matriz dentro do forno do SPS, c) Pirômetro para aquisição dos dados de temperatura acima de 570 °C e d) Esquema da configuração dentro da câmara do SPS. Fonte: adaptado de Tokita (2013).

As temperaturas utilizadas para a sinterização dos diferentes materiais seguiram referências da literatura, além disso também foram feitas sinterizações preliminares com os pós como recebidos e após a desaglomeração dos mesmos. É importante ressaltar que a temperatura de sinterização selecionada foi um compromisso entre o ponto de fusão do NbC e as temperaturas alcançadas no SPS, que tem limite em 1700 °C. Exposto isso, para as amostras de NbC, de tamanho micrométrico trabalhado nesta tese, foi adotada a temperatura de 1600°C, conforme a Tabela 9 –9.

Para a liga FeC_W, foi utilizada inicialmente a temperatura usada para o aço S290, 1100°C (BOIDI, 2014), Tabela 9 –9. Também é importante ressaltar que existe um limite para a sinterização de aços utilizando a técnica de SPS, pois em função da

existência de um eutético em 1150 °C, aproximadamente, e da matriz ser de grafite, pode haver formação de fase líquida, que leva a falha da matriz.

Para os compósitos de NbC também foi utilizada a temperatura de sinterização de até 1100 °C, ver Tabela 9 –9.

As taxas de aquecimento e o tempo de patamar utilizados nas sinterizações foram determinados experimentalmente, em análises preliminares, e a pressão aplicada foi definida em até 60 MPa em função da limitação de grafite utilizado.

Os parâmetros utilizados na sinterização do NbC, FeC_W e dos compósitos de NbC são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de sinterização do NbC, liga FeC_W e compósitos de NbC antes e após a desaglomeração.

Material	Taxa de Aquecimento °C/min	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de patamar (min)	Pressão (MPa)
Pós como recebidos				
NbC 0	100	1600	10	60
FeC_W 0	80	1100	1	50
Após a desaglomeração dos pós como recebidos de NbC e do FeC_W				
NbC 90/NbC 180/NbC 220	100/85/60	1600	10	60
NbC 220	75	1600	10	60
NbC 300	85	1600 e 1100	10 + 10	60
FeC_W 300	60	1000	2	60
Compósitos de NbC (mistura sem prévia desaglomeração dos pós)				
NbC 12% FeC_W 0	80	1000	1	50
NbC 48 % FeC_W	80	1000	1	50
Compósito de NbC (mistura após desaglomeração dos pós)				
NbC 10% FeC_W 300	80	1100	2	60

Fonte: Autor (2020).

Como mostra a Tabela 9 –9, os parâmetros utilizados para a sinterização do NbC, sofreram alterações, assim como a temperatura e o tempo de patamar de sinterização da liga FeC_W, também foram modificados. Para a sinterização do pó de FeC_W, após este ter passado pela desaglomeração, a temperatura foi reduzida em 100°C. Avaliação preliminar da sinterização feita com o pó de FeC_W como recebido, mostrou que a retração máxima para esse pó, ocorre em torno de 1000 °C, possibilitando a redução da temperatura de sinterização da amostra de FeC_W após

a desaglomeração. Diminuir a temperatura inibe a formação de fase líquida, pois oscilações pode ocorrer na temperatura durante a sinterização.

Com a redução da temperatura, optou-se por deixar a amostra por 2 min no patamar de sinterização e elevar a pressão aplicada no patamar de sinterização para 60 MPa, otimizando assim a sinterização do FeC_W. Para o compósito NbC 10% FeC_W 300 utilizou-se o mesmo procedimento que o do FeC_W.

Um outro tipo de amostras também foi obtido: interface NbC/FeC_W para avaliar eventuais transformações na interface do FeC_W com NbC. Esta amostra foi obtida da mesma forma que as anteriores, mas com uma sequência diferente. Foi sinterizada uma amostra de NbC, em seguida foi adicionado a essa matriz com a amostra de NbC já consolidada o pó do aço FeC_W 300 e sinterizada nas condições do da amostra FeC_W 300. Com isso a fronteira entre o NbC e a liga FeC_W 300 ficou mais fácil de ser visualizada e a difusão ser observada.

Para entender melhor a programação de sinterização inserida no SPS, a Tabela 10 mostra como os parâmetros programados são inseridos no equipamento para a sinterização das amostras de NbC, por exemplo, segundo os parâmetros da Tabela 9.

Tabela 10 – Detalhamento da programação inserida no SPS para sinterização do NbC.

Sinterização do pó como recebido do NbC	Temperatura (°C)	Intervalo de tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Pressão (Mpa)
Aquecimento	T _{amb.} * - 600	6	100	Pré carga** Até 60
Aquecimento	600 – 1200	7	85	
Aquecimento	1200 – 1600	5	80	
Patamar constante	1600 – 1600	10	-	60
Resfriamento a vácuo	1600 a T _{amb.}	Tempo necessário	-	-

Fonte: Autor (2020). * T_{amb} = temperatura ambiente ** pré carga = 0,3 kN

Quando a matriz é posicionada dentro da câmara do SPS, é preciso encostar os punções nos eletrodos. Define-se uma pré-carga, que é previamente programada no sistema de 0,3 kN. Quando a sinterização é iniciada, tem início o aquecimento do sistema (matriz-pó), por corrente elétrica. Também na programação é definido que a em um intervalo de tempo de 6 min (taxa de aquecimento de 100°C/min) é alcançada a temperatura de 600°C, onde o pirômetro faz a leitura da temperatura. O aquecimento

de 600°C até 1200°C acontece em 7 min e nesse intervalo de tempo a taxa de aquecimento programada é de 85°C/min. O aquecimento de 1200°C até 1600°C ocorreu em 10 min a uma taxa de 80°C/min. Ao chegar a 1600°C, o sistema controla a corrente de forma a manter a temperatura por 10 min, que é o patamar de sinterização.

É importante ressaltar que na Tabela 10 é mostrado o decréscimo da taxa de aquecimento, programado, à medida que a temperatura vai aumentando, isso se deve a aproximação do patamar de sinterização. Uma taxa de aquecimento muito rápida pode fazer com que o sistema passe da temperatura de sinterização programada (inércia térmica).

A pressão foi programada para ser aplicada de forma crescente da pré-carga de 0,3 kN até 60 MPa, de forma a iniciar o patamar de sinterização a 1600°C com a pressão de 60 MPa e permanecer com essa temperatura e pressão por todo o patamar de sinterização. Após os 10 min, no patamar de sinterização a programação é encerrada e a corrente é cortada. O sistema entra em resfriamento natural, dentro resfriamento na câmara do SPS em baixo vácuo. Após aproximadamente 40 min de resfriamento dentro da câmara do SPS, esta pode ser aberta, pois a temperatura da matriz está abaixo de 250 °C.

Todos os controles de temperatura e pressão são possíveis em função dos sistemas de aquisição da máquina SPS. O SPS permite a aquisição dos parâmetros de processo em tempo real. Curvas de monitoramento, como por exemplo para: temperatura, tempo e pressão, são obtidas, sendo possível confrontar o que está sendo executado (em tempo real) com o que foi programado e inserido no equipamento. Além disso, dados como a taxa de deslocamento e derivada da taxa de deslocamento dão informações sobre o processo de densificação. As curvas de monitoramento do SPS são: voltagem (V), temperatura (°C), deslocamento (mm), vácuo (Pa), corrente (A), força (kN) e taxa de deslocamento (mm/s).

A Figura 24 mostra as curvas de monitoramento dos parâmetros para uma amostra de NbC. Esta resposta foi normalizada, para que fosse possível uma avaliação das curvas em um único gráfico. É possível observar na curva da taxa de deslocamento, curva em verde, um pico que acontece com a retirada da pressão aplicada no final do ciclo da sinterização.

Figura 24 – Curvas de parâmetros monitorados pelo SPS. Fonte: Autor (2020).

O ciclo total de sinterização entre: aquecimento, patamar de sinterização e fim do ciclo de sinterização foi menor que 40 minutos, no caso do NbC e inferior a 15 min no caso da liga FeC_W e dos compósitos de NbC.

4.2.3.6 Amostra Adicional – interface NbC/ FeC_W

Para observar melhor a interface da liga FeC_W /NbC, Figura 25, foi consolidada uma amostra adicional, identificada como interface FeC_W /NbC. Para obter essa amostra foi sinterizada uma amostra de NbC a 1600 °C e após a consolidação desta amostra foi adicionada à matriz de grafite o pó de FeC_W, que ficou sobre o sinterizado do NbC, Figura 25 a). A Figura 25 b) mostra a ilustração do sinterizado de interface FeC_W /NbC.

Figura 25 – Amostra de interface NbC/ FeC_W. Em a) Esquema ilustrativo da montagem da matriz com o sinterizado do NbC com o pó da liga FeC_W e b) o sinterizado NbC/ FeC_W, no qual uma linha tracejada, em preto, mostra a delimitação da interface entre o NbC e o FeC_W. Fonte: Autor (2021).

Para a consolidação desta amostra de interface foram utilizados os parâmetros de sinterização do compósito de NbC (NbC 10% FeC_W), conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de sinterização da amostra de interface FeC_W/NbC

Amostra interface	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de Patamar (min)	Pressão (MPa)
NbC / FeC_W	até 80	1100	2	60

Fonte: Autor (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram estruturados os resultados das caracterizações microestrutural e mecânica do NbC e compósitos de NbC, embora as atividades realizadas para obter esses resultados não tenham sido cronológicas, neste capítulo foram apresentadas nos subcapítulos: 5.1 Carboneto de Nióbio, 5.2 FeC_W e 5.3 Compósitos de NbC.

Além das amostras citadas, foi produzida uma amostra contendo uma interface entre a liga FeC_W e o NbC (FeC_W/NbC) com o objetivo de observar em maior detalhe a interface entre esses materiais.

5.1 CARBONETO DE NIÓBIO (NBC)

5.1.1 Pó como recebido (NbC 0)

Inicialmente, foram feitas imagens de MEV do pó como recebido de NbC, ver Figura 26. Na micrografia foi observado na Figura 26.a. vários aglomerados de partículas. Para observar dentro de um desses aglomerados foi feita uma micrografia com a barra de aumento de 10 μm , Figura 26.b, na qual foi possível ver em maior detalhe as partículas aglomeradas.

Figura 26 – Micrografias do pó como recebido de NbC. Em a) aglomerados do pó de NbC em elétrons secundários (MEV) e b) glomerado de partículas de NbC em elétrons secundários (MEV), em maior detalhe. Fonte: Autor (2021).

Na análise feita de EDS do pó como recebido de NbC foram identificados apenas nióbio e carbono. Vale ressaltar que no caso do elemento carbono a análise de EDS é indicativa da presença deste elemento, não sendo esta a melhor técnica para determinar a quantidade deste elemento, ver Figura 27. Em função do exposto, foi realizada uma análise por infravermelho para determinar o teor de carbono presente no pó como recebido de NbC, conforme a Tabela 12. Este resultado foi

importante para avaliar o parâmetro de rede e a densidade do NbC e como estes variam com a relação Nb/C (estequiometria).

Tabela 12 – Conteúdo de massa de carbono por detecção direta de infravermelho por combustão (% massa) e desvio padrão e parâmetro de rede do pó como recebido de NbC.

% carbono	12.0 ±0.2
Parâmetro de rede	0,4475

Fonte: Autor (2021).

Figura 27 – EDS do pó como recebido de NbC. Em a) Micrografia do NbC em elétrons retroespalhados, b) os espectros dos elementos que mostram a presença de Nb e C, c) a presença do elemento carbono nos aglomerados de partículas e em d) a presença do elemento nióbio. Fonte: Autor (2021).

Após identificar a presença dos aglomerados no pó como recebido de NbC, Figura 26.b, foram feitas, medições em alguns dos aglomerados presentes no pó. Este registro foi possível utilizando uma régua (recurso disponível no MEV, conforme a medições na Figura 28.a). Além disso também foi feito DR-X para identificar fases presentes no pó como recebido de NbC e o resultado apontou a presença da fase

NbC (que é CFC), com a maior intensidade do pico referente ao plano (200), indexado a partir do cartão JCPDS, sistema cristalino cúbico do grupo espacial $Fm-3m$.

Figura 28 – Micrografia e difração de raios X no pó como recebido de NbC. Em a) detalhe das medições de aglomerados, feita com régua do MEV, com tamanhos variados de aglomerados e em b) Difração de raios – X na qual constatou-se a intensidade do plano (200) e somente a fase NbC presente. Fonte: Autor (2021).

Outra análise importante feita no pó como recebido de NbC foi a de tamanho médio de partícula de 1-2 μm . Este resultado, do tamanho de partícula, foi estimado com base na técnica de Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Quantachrome NovaWin – Aquisição e redução de dados para instrumentos NOVA © 1994-2007, Quantachrome Instruments versão 10.0). Esta análise vai ao encontro do que indica as medições feitas na Figura 28.a, que mostram valores referentes a tamanhos dos aglomerados de partículas (nesta micrografia tamanhos de até 406 μm) e não o tamanho de uma partícula.

Após a constatação, pelas micrografias do MEV, das partículas do pó como recebido de NbC aglomeradas, foi necessário trabalhar a desaglomeração deste pó já que a presença de aglomerados de partículas dificulta a compactação dos pós e homogeneização de misturas (KITAYAMA, 1996), além disso também afetam propriedades finais como a densificação (TOMASI et al., 1998; PALLONE et al., 2002).

5.1.2 Desaglomeração do pó de NbC

Para essa desaglomeração foi utilizado um moinho planetário e parâmetros descritos no item 4.2.3.2 do capítulo Materiais e Métodos. Na Figura 29, é possível observar as micrografias (MEV) referentes aos diferentes tempos de desaglomeração citados. Essas micrografias foram dispostas em um gráfico para facilitar a observação das dimensões e quantidades dos aglomerados e da diminuição destes em função do tempo, o qual foram submetidos a desaglomeração no moinho planetário.

À medida que o tempo de desaglomeração do pó como recebido de NbC foi aumentando, os aglomerados foram diminuindo em tamanho e também em quantidade, o que pode ser observado nas micrografias da Figura 29. Também pode ser observado que as micrografias estão com barras de tamanhos diferentes, por exemplo, para os tempos de desaglomeração de 10 min, 20 min e 40 min estão com as barras de tamanho de 500 μm , já para as micrografias das desaglomerações de 90 min, 180 min 220 min e 300 min as barras de tamanho são de 100 μm para que fossem observados melhor a presença da quantidade e tamanho dos aglomerados.

Nas micrografias de desaglomeração nos tempos de 10 min, 20 min e 40 min, porém, constatou-se que não houve uma redução efetiva do tamanho ou da quantidade dos aglomerados. Isso mostrou que, para o NbC, os tempos de desaglomeração até 40 minutos são ineficientes para a quebra dos aglomerados de partículas, ver Figura 29.

Figura 29 – Aglomerados de partículas (μm) em função do tempo de desaglomeração (em minutos) – MEV, elétrons secundários. Fonte: Autor (2021).

No pó de NbC que passou por 90 minutos de desaglomeração ainda foram observados aglomerados de partículas, em quantidades menores em relação ao pó como recebido. A redução da quantidade de aglomerados ocorre a partir do tempo de 90 min de desaglomeração e é mais significativa nos tempos de 180 min e 220 min. Ao chegar aos 300 min de desaglomeração, foi observado um pó livre de aglomerados.

Isso ocorre porque os aglomerados de partícula de NbC tem uma energia de superfície elevada de forma que, até 40 min de moagem a energia gerada dentro do moinho planetário, com a colisão das esferas sobre os aglomerados (KITAYAMA e PASK, 1996) contra a parede interna do recipiente do moinho, não é suficiente para quebrar esses aglomerados de partículas (SURYANARAYANA, 2001).

Após a desaglomeração dos pós em diferentes tempos, estes foram consolidados por SPS. Vale ressaltar que as amostras que passaram pelos tempos de desaglomeração até 40 min não foram consolidadas em função desses tempos não apresentarem um resultado significativo na desaglomeração.

5.1.3 Sinterização e caracterização microestrutural das amostras de NbC

Durante a sinterização foi feito o monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS, com os quais foi possível construir as curvas de monitoramento desses parâmetros. Na Figura 30 são apresentados os resultados referentes a amostra NbC 0.

Pela curva da temperatura, em cinza, é possível observar que foram aplicadas diferentes taxas de aquecimento (decrescente), até atingir a temperatura de sinterização de 1600 °C. Sobre a curva da temperatura, em cinza estão indicados os pontos 1, 2 e 3 com as respectivas taxas de aquecimento: no 100 °C/min, 85° C/min e 60 °C/min. Quando a programação atinge a temperatura de sinterização, 1600 °C, permanece nesta por 10 minutos, que é o patamar de sinterização, (4), após os 10 min de patamar, a sinterização é finalizada em (5). Com a finalização da sinterização, a amostra de NbC entrou em resfriamento

não controlado, dentro da câmara do SPS. Quando a câmara do SPS é aberta a temperatura dentro desta estava em torno de 270 °C.

Figura 30 – Resultados do sinterizado NbC 0. Em a) curvas de monitoramento do SPS e os parâmetros com os quais foi consolidado: 1600°C, 10 min de patamar de sinterização e pressão de 60 MPa e em b) Micrografia da amostra com densificação de 82%. Fonte: Autor (2021).

Os aglomerados de partículas mostrados na Figura 26.a e Figura 28.a dificultaram a compactação e homogeneização da amostra do pó como recebido de NbC e por isso foi obtido como resultado a microestrutura da Figura 30.b, com

Figura 31 – Resultados da amostra NbC 90. Em a) micrografia em MEV- elétrons secundários com os aglomerados de partículas e medições feitas, com recurso do MEV, dos tamanhos de partículas, b) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) microestrutura do sinterizado com grande quantidade de poros.
Fonte: Autor (2021).

Na Figura 32 é apresentado o conjunto de resultados da amostra NbC 180.

(a)

(b)

Figura 32 – Resultados da amostra NbC 180. Em a) aglomerados de partículas observado no MEV-elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios-x no pó de NbC após 180 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com densificação de 95%. Fonte: Autor (2021).

A Figura 33 mostra o conjunto de resultados da amostra NbC 220.

Figura 33 – Resultados da amostra NbC 220. Em a) Micrografia em MEV- elétrons secundários, na qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios – X do pó de NbC após 220 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com densificação de 96%.
 Fonte: Autor (2021).

A Figura 34 apresenta o conjunto de resultados para a amostra NbC 220.

(d)

Figura 34 – Resultados da amostra NbC 220. Em a) micrografia que mostra as partículas no MEV, elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios – X do pó de NbC após 220 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com a densificação de 97%. Fonte: Autor (2021).

A Figura 35 mostra o conjunto de resultados da amostra NbC 300.

Figura 35 – Resultados da amostra NbC 300. Em a) micrografia que mostra as partículas no MEV, elétrons secundários, no qual foram feitas medições das partículas, b) Difração de raios -X do pó de NbC após 300 min de desaglomeração, c) curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS e d) Micrografia da amostra com a densificação de 99%. Fonte: Autor (2021).

Avaliando as micrografias da Figura 31.a, Figura 32.a, Figura 33.a e Figura 34.a e Figura 35.a. é possível observar que os tamanhos de partículas, feitas com o auxílio da régua do MEV, variaram entre 0,5 μm e 5 μm . Esse resultado é interessante pois na análise feita por BET para as amostras NbC 0 e

NbC 180, o tamanho médio de partícula tinha entre 1,0 μm e 2,0 μm , logo as medições feitas nas micrografias de MEV para os tamanhos de partículas corroboram com o resultado de BET. Além disso os tamanhos de partículas, observados nos diferentes tempos de desaglomeração se mostraram semelhantes, isso indica que não houve uma redução do tamanho de partícula, mas sim a quebra dos aglomerados de partículas, que era o objetivo desta etapa de desaglomeração.

As micrografias não foram feitas com o mesmo aumento (no MEV) com a finalidade de mostrar em maior detalhe a presença de aglomerados como por exemplo na amostra NbC 180, que mesmo depois de passar por 180 min de desaglomeração ainda apresentava aglomerados de partículas, sendo mais fácil de observar a presença destes poucos aglomerados com a barra de tamanho de 5 μm .

Os resultados de DR-X mostrados na Figura 32.b, Figura 33.b, Figura 34.b e Figura 35.b. foram semelhantes, apresentando apenas a fase NbC, que é CFC, e os picos (111), (200), (220) e (311), mais pronunciados, indexados a partir do cartão JCPDS sistema cristalino cúbico do grupo espacial Fm-3m semelhante ao resultado do pó como recebido de NbC. Na amostra NbC 180 há um pico não identificado que provavelmente deve-se a ocorrência de grafite, que está relacionada a folha de grafite usada dentro da matriz de grafite para facilitar extração da amostra.

Outra avaliação importante dos resultados são as microestruturas que apresentaram menor quantidades de poros à medida que o tempo de desaglomeração foi aumentando, como pode ser observado nas Figura 30.b, Figura 31.c, Figura 32.d, Figura 33.d, Figura 34.d e Figura 35.d.

As micrografias dos sinterizados foram feitas em MEV – elétrons secundários para as amostras NbC 0, NbC 90, NbC 180 e NbC 300 e em FEG – elétrons secundários para as amostras do NbC 220, com seus respectivos tempos de desaglomeração e densificações foram consolidadas no gráfico da Figura 36.

Figura 36 – Gráfico das micrografias dos sinterizados em função do tempo de desaglomeração do NbC, mostrando o tempo de desaglomeração e suas densificações. MEV – elétrons secundários e FEG – elétrons secundários com diferentes aumentos. Fonte: Autor (2021)

Na Figura 36 mostrou que com o aumento do tempo de desaglomeração, a densificação do sinterizado aumentou, como foi observado na microestrutura do pó de partida, que densificou 82% comparado ao pó que foi desaglomerado por 300 min, que densificou 99%. Ainda na Figura 36, é possível observar duas micrografias com densificações de 96% e 97%, em que o pó de NbC foi desaglomerado por 220 min. Essa diferença na densificação possivelmente está relacionada aos diferentes parâmetros de sinterização empregados no ciclo de sinterização das mesmas, ver curvas de monitoramento da Figura 33.c e Figura 34.c, mas as diferenças foram pequenas e desaglomeração foi um fator importante.

Também foi constatado que com o aumento crescente do tempo de desaglomeração as amostras apresentaram microestrutura com uma menor quantidade de poros, mais homogêneas e com melhores densificações como é o caso das amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300 em relação as amostras NbC 0 e NbC 90 e conforme exposto no gráfico da Figura 36.

No trabalho de Demirsky (2015) foi apresentada uma densificação de 95% para o NbC sinterizado por SPS na temperatura de 2000 °C, com pressão aplicada de 80 MPa e tempo total de sinterização de 40 min. Tem-se comparativamente, para a amostra NbC 180, desta tese, densificação de 95%, sinterizada à temperatura de 1600°C, 400°C mais baixa do que a citada, pressão aplicada de 60 MPa, sendo 20 MPa mais baixa e tempo total do ciclo de sinterização de 33 min, 7 min a menos do que o reportado por Demirsky (2015) .

A amostra NbC 300 alcançou uma densificação de 99%. A micrografia mostra que o sinterizado do NbC 300 está praticamente livre de porosidade quando comparada as demais amostras no gráfico da Figura 36. Além disso também foi possível observar que com o aumento do tempo de desaglomeração, a densificação dos sinterizados aumentou de maneira crescente, exceto para amostra NbC 220 que teve o pó de NbC desaglomerado por 220 min, porém resultou em duas amostras com densificações de 96% e 97%. Isso em função dos diferentes parâmetros de sinterização empregados na consolidação das amostras que foram desaglomeradas por 220 min. A amostra NbC 300 apresentou uma microestrutura praticamente livre de poros, vale lembrar que o ciclo de sinterização desta amostra foi diferente das demais, tendo dois patamares de

sinterização, ver Tabela 9. Esses resultados, do efeito do tempo de desaglomeração na densidade dos sinterizados de NbC, estão consolidados na Tabela 13.

Tabela 13 – Efeito da desaglomeração na densidade das amostras de NbC.

Amostras	Tempo de desaglomeração (min)	Densidade Aparente (g/cm³)	Densidade Relativa (%)
NbC 0	0	6,40	82
NbC 90	90	7,10	91
NbC 180	180	7,42	95
NbC 220	220	7,50	96
		7,58	97
NbC 300	300	7,73	99

* Densidade do NbC = 7,81 g/cm³ segundo Cuppari e Santos (2016).

Os resultados das difrações de raios-X das amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300, ver Figura 31.b, Figura 32.b, Figura 33.b, Figura 34.b e Figura 35.b, possibilitaram a determinação dos parâmetros de rede do NbC, que são sumarizados na Tabela 14, usando a extrapolação da Função de Nelson-Riley (CULLITY, 1978). Esses resultados da difração de raios-X permitiram determinar também o parâmetro de rede do pó como recebido de NbC, 0,4475 nm. Os parâmetros das amostras consolidadas de NbC por SPS podem ser vistos na Tabela 14.

Os conteúdos de carbono das amostras sinterizadas também foram medidos e seus resultados também são apresentados na Tabela 14. Os resultados do teor de massa de carbono em NbC corroboram com a análise de difração de raios-X. De acordo Woydt et al. (2016); Cuppari e Santos, (2016), a relação entre carbono e nióbio não pôde ser determinada, uma vez que os parâmetros de rede foram ligeiramente superiores ao relatado, mas esta relação baseada na densidade relativa da Tabela 14 e dureza (que será apresentada no item de propriedades mecânicas, com valores entre 0,95 para 1.

Tabela 14 – Tamanho de grão, conteúdo de carbono e parâmetro de rede.

Amostras	Tamanho de grão (μm)	Teor de carbono % (m/m)	Parâmetro de rede a (nm)
NbC 180	20 – 25	$11,6 \pm 0,7$	0,4476
NbC 220	21 – 24	-	-
NbC 220	22 – 27	$11,0 \pm 0,3$	0,4476
NbC 220	40 – 55	$11,5 \pm 0,2$	0,4472

Fonte: Autor (2021).

A Figura 37 mostra as micrografias dos tamanhos de grãos informados na Tabela 14, foram medidos para as amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300.

Figura 37 – Micrografias dos tamanhos de grão das amostras de NbC submetidas a diferentes tempos de desaglomeração. Em a) NbC 180, b) NbC 220 e c) NbC 300. Microscopia óptica. Ataque com Murakami em imersão. Fonte: Autor (2021).

Provavelmente, em função de um tempo maior exposto em temperaturas elevadas, ver Tabela 9, que mostrou que a amostra NbC 300 ficou por 10 min à temperatura de 1600 °C e mais 10 min exposta a temperatura de 1100°C, se justifica a diferença no tamanho de grão para a amostra, NbC 300, Figura 37.c.

Com o resfriamento descrito para cada amostra na foi observado que a amostra NbC 300 teve um resfriamento, que foi diferente das duas outras amostras apresentadas, NbC 180 e NbC 220.

Foi importante observar que a técnica de SPS permitiu consolidar todas as amostras de NbC, porém isso não implica dizer que todas tiveram boa densificação, mostrando assim a significativa contribuição da etapa de desaglomeração do pó como recebido de NbC, além da influência dos diferentes tempos empregados na etapa de desaglomeração.

5.1.4 Caracterização mecânica das amostras de NbC

Para a caracterização mecânica das amostras que apresentaram maiores densificações (NbC 180, NbC 220 e NbC 300), foram realizadas: microdureza Vickers, indentações instrumentadas, tenacidade à fratura e cálculo do índice de fragilidade.

É importante mencionar, que as amostras com medidas de baixas densificações, NbC 0 e NbC 90, (82% e 91%, respectivamente), não apresentam resultados de propriedades mecânicas que possam ser avaliados de forma precisa devido a elevada porosidade dessas amostras, a impressão que era feita não ficava bem definida dificultando assim a aquisição de valores nas medições. Em função do exposto estas amostras não participaram dos resultados da caracterização mecânica.

5.1.4.1 Microdureza Vickers

Os resultados da microdureza Vickers são uma média de seis impressões feitas com as cargas de 2000 gf e 500 gf nas amostras de NbC 180 e NbC 300, ver Tabela 15. Embora tenha havido a formação de trincas durante as indentações e que isto afeta o valor medido, considera-se que esses valores podem ser comparativos e foram importantes para avaliar os resultados das propriedades. Não foi observado se essas trincas se formaram durante ou após o descarregamento. Os valores de dureza instrumentada, mostrados em outro item, indicam que os valores obtidos foram subestimados. Por outro lado, a relação com a densificação existe, como mostra a tabela 15, e que também existe uma relação com a carga aplicada.

Tabela 15 – Valores de microdureza Vickers e respectivas densificações para as amostras de NbC.

Amostras	Densificação (%)	Microdureza	Microdureza
		(HV) 500 gf	(HV) 2000 gf
NbC 180	95	1544 ± 16	1355 ± 33
NbC 220	96	1726 ± 21	1574 ± 24
NbC 220	97	1850 ± 22	1601 ± 31
NbC 300	99	2131 ± 19	1714 ± 37

Fonte: Autor (2021).

A Tabela 15 mostrou um valor maior de microdureza para a carga de 500 gf isso se deve a provável menor quantidade de poro na área em que foi feita a impressão, já que quanto menor a carga menor a área da impressão.

Os valores de microdureza foram maiores para a carga de 500 gf, sendo 13% para a amostra NbC 180, 9% para a amostra NbC 220 (96%), 15% para a amostra NbC 220 (97%) e 24 % para a amostra NbC 300, análise feita conforme valores da Tabela 15.

Trabalhos utilizando partículas nanométricas de NbC apresentam valores de microdureza em torno de 22 GPa (RIANG KIM, 2009). O gráfico da Figura 38 mostra os valores de microdureza da literatura para uma partícula de tamanho nanométrico, em azul e os valores de microdureza medidos para as amostras desta tese NbC 180, NbC 220 e NbC 300, com partículas de tamanho micrométrico, em amarelo.

Figura 38 – Gráfico da Microdureza x tamanho de partícula do NbC. Experimental representa os valores obtidos para as partículas em escala micrométrica nas amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300. Fonte: Autor (2021).

O resultado apresentado na Figura 38 mostrou que a amostra NbC 220 obteve um valor de microdureza semelhante ao reportado por Riang Kim et al, (2009). Logo a contribuição refere-se ao tamanho de partícula que foi usado neste doutorado alcançando valores de microdureza variando entre 18 GPa e 22 GPa (pontos em amarelo) que são valores usados por outros autores em seus trabalhos com NbC, porém em escala nanométrica. Este resultado foi bastante interessante e mostrou que as condições de desaglomeração permitiram a obtenção de elevadas densificação e dureza. Do ponto de vista tecnológico esta é uma contribuição importante pois trabalhar com pós em escala nano é mais trabalhoso e requer muitos cuidados durante o processamento.

5.1.4.2 Dureza Instrumentada

No ensaio de indentação instrumentada foi realizado um procedimento, o qual seus resultados foram publicados por Tertuliano et al. (2017). Este procedimento realizado para a amostra NbC 220, também foi adotado para as amostras NbC 180 e NbC 300. A Figura 39, mostra os resultados das indentações instrumentadas feitas na amostra NbC 220 (96%), nas quais foram feitas indentações de matrizes 3x3 em diferentes regiões da amostra, com impressões em diferentes grãos, como pode ser observado na micrografia da Figura 39.a. A Figura 39.b mostra os resultados a partir das indentações feitas, curvas correspondentes a cada indentação na Figura 39.b, nos quais foram obtidos valores de dureza (HV) e módulo elástico reduzido (E_r), essas informações foram consolidados na tabela da Figura 39.b.

Os resultados exibidos na tabela da Figura 39.b mostram que as propriedades foram relativamente uniformes na superfície da amostra. Considerando a equação (8), o módulo de elasticidade (E) da amostra NbC 220 (96%) foi 480 ± 22 GPa, que corresponde ao maior valor na Tabela 1 (Propriedades físicas e mecânicas em temperatura ambiente do NbC), assim também como o valor de dureza de 22 GPa corresponde ao maior ao valor de microdureza para o NbC mostrado na Tabela 1. O mesmo valor (22 GPa) também foi descrito no trabalho de Demirskyi et al. (2015), no qual a amostra de NbC consolidada por SPS, (com densificação de 95%), foi avaliada. Entretanto, esses valores de dureza não devem ser considerados iguais aos obtidos neste trabalho porque Demirsky et al. (2015), apresentou valores de microdureza medidos com carga de 0,98 N.

Na Figura 39.c as curvas de carregamento e descarregamento, com carga de 10 mN. As indentações são identificadas como impressões de S1 até S9.

b)

Indentações	H (GPa)	Er (GPa)
S1	24	371
S2	21	341
S3	21	333
S4	21	339
S5	24	365
S6	22	350
S7	24	360
S8	21	329
S9	21	343

Figura 39 – Indentação instrumentada feita com a carga de 10 mN na amostra NbC 220. Em a) Micrografia mostrando as impressões feitas em diferentes grãos na microestrutura da amostra com densificação de 96%, identificadas de S1 até S9, b) Valores resultantes das impressões (S1 – S9) de dureza (HV) e módulo elástico reduzido (Er) e c) Curvas de carregamento e descarregamento correspondentes as impressões identificadas anteriormente (S1 até S9).
Fonte Tertuliano et al. (2017).

Para a amostra NbC 220 (96%), além dos resultados de indentações instrumentadas feitas com a carga de 10 mN, na tabela da Figura 39.b, também foram realizadas medidas de indentação instrumentada com as cargas de 5 mN ($H = 24 \pm 1$ GPa e $E_r = 372 \pm 2$ GPa) e 7 mN ($H = 25 \pm 1$ GPa e $E_r = 363 \pm 4$ GPa). Com estes resultados foi possível constatar que os valores de HV e E_r são semelhantes ao das indentações feitas com a carga de 10 mN. Como não houve uma diferença significativa, para as amostras NbC 180 (95%), NbC 220 (97%) e NbC 300 (99%) foram feitas indentações com a carga de 10 mN, no qual foi adotado o mesmo procedimento realizado para a amostra NbC 220 (96%), esses resultados foram consolidados na Tabela 16.

Para as amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300 foi calculado o E/H, que é a relação entre dureza (HV) e módulo elástico (E), resultados dos valores de HV e E_r obtidos no ensaio de indentação instrumentada, ver Tabela 16.

Tabela 16 – Dureza (H) (carga de 10 mN), módulo de elasticidade reduzido (E_r) e módulo elástico para amostras de NbC.

Sample	Densificação (%)	H (GPa)	E_r (GPa)	E (GPa)
NbC 180	95	$21,9 \pm 1,7$	$299,7 \pm 5,4$	388
NbC 220	96	$23,0 \pm 2,0$	$351,0 \pm 2,0$	438
NbC 220	97	$24,1 \pm 1,3$	$362,1 \pm 4,0$	506
NbC 300	99	$23,7 \pm 2,1$	$356,2 \pm 2,0$	494

Fonte: Autor (2021).

A dureza obtida nos materiais de maior densidade é semelhante à relatada por Cuppari e Santos (2016) e Chen (2015), porém, o módulo de elasticidade determinado é menor que o relatado por Woydt et al. 2016 e Wu et al., 2013. Os diferentes métodos de obtenção e/ou consolidação do NbC, poderiam ter afetado a porosidade observada que por sua vez podem afetar fortemente as propriedades mecânicas (PABST et al., 2006).

A dureza e o módulo de elasticidade obtidos com o material de maior densidade (NbC 300) são semelhantes aos valores relatados em [L. FUJI ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., Spark Plasma Sintering Machine FUJI-SPS, (n.d.). http://www.fuji-sps.sakura.ne.jp/e_index.shtml (accessed November 19, 2020). E SERIACOPI et al., 2014] e [WOYDT et al., 2016 e FUKUMASU et al., 2018], respectivamente.

Diferenças estequiométricas na razão C / Me, também indicadas por diferenças no parâmetro de rede, podem levar a diferentes propriedades mecânicas do material, conforme relatado em [SERIACOPI et al., 2014] para dureza. No entanto, nesta tese todas as amostras sinterizadas apresentaram parâmetros de rede e teor de carbono semelhantes, o que prova que as variações de dureza e módulo de elasticidade estão relacionadas com a porosidade total da amostra. Esse efeito pode ser observado para a amostra mais porosa (NbC 180), que apresentou valores de propriedades mecânicas menores em comparação à amostra menos porosa (NbC 300).

5.1.4.3 Tenacidade a fratura

Depois das medidas de dureza, foram feitas algumas medidas de tenacidade à fratura com o objetivo de comparar os resultados com a literatura. Esses resultados são considerados mais importantes e dão indicativo do comportamento das amostras sinterizadas.

A carga de indentação utilizada foi de 4,9 N (500 gf) pois apesar de fornecer resultados de dureza e tenacidade aparentes, dentro das limitações da técnica de indentação Vickers e do microdurômetro, esta foi a carga que possibilitou uma melhor visualização das indentações e das trincas formadas no material.

A Figura 40, com a qual foram obtidas impressões bem definidas e a partir das quais foi possível obter medidas de tenacidade.

Figura 40 – Micrografias no MEV – elétrons secundários, com impressões feitas com 500 gf no microdurômetro Vickers e medições das trincas de acordo com o método Palmqvist. Em a) NbC 180, que obteve densificação de 95% e em b) NbC 300, que obteve densificação de 99%.
Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 17 foram consolidadas as medidas de tenacidade à fratura pelo para as amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300, com suas respectivas densificações.

Tabela 17 – Medida de tenacidade a fratura das amostras de NbC 180, NbC 220 e NbC 300 com carga de 500 gf.

Sinterizados	Densificação (%)	Tenacidade à fratura (MPa m ^{0,5})
NbC 180	95	3,4 ± 0,3
NbC 220	96	4,2 ± 0,5
NbC 220	97	4,9 ± 0,9
NbC 300	99	4,6 ± 0,4

Fonte: Autor (2021).

Observando a Tabela 17 foi constatado que houve um resultado de tenacidade à fratura crescente para as amostras NbC 180 e as amostras NbC 220, exceção para a amostra NbC 300, que teve uma ligeira redução no valor da tenacidade à fratura.

Observando a Figura 36 mais especificamente as micrografias das amostras NbC 180 e NbC 220 (96%) foi possível constatar a influência do tempo de desaglomeração na porosidade dessas amostras e provavelmente a influência destas no resultado de tenacidade à fratura de ambas amostras.

Para a amostra NbC 220, com diferentes densificações, 96% e 97%, as diferenças nos valores de tenacidade à fratura provavelmente estão relacionadas aos diferentes parâmetros de processo usados na consolidação das mesmas, ver Tabela 9.

Já para a amostra NbC 300 que teve um resultado de tenacidade à fratura ligeiramente inferior à amostra NbC 220 (97%), isso provavelmente se deve ao aumento de tamanho de grão da amostra NbC 300, que dobrou em relação às demais amostras, ver Tabela 14 e Figura 38.

Demirsky, Sakka e Vasykiv (2015) reportam tenacidade à fratura para o NbC consolidado por SPS e com densificação de 95% de $2,9 \text{ MPa m}^{-2}$. Nesta tese, o resultado obtido para amostra NbC 180, Figura 40.a consolidada por SPS e com densificação de 95% foi de $3,4 \text{ MPa m}^{0,5}$.

Ryang Kim et al., 2009, reporta tenacidade à fratura de $7,0 \text{ MPa m}^{0,5}$ para um NbC com tamanho de grão 21 nm que passou por 10 horas de moagem. Nesta tese, o melhor resultado para a tenacidade à fratura foi de $4,9 \text{ MPa m}^{0,5}$ para a amostra NbC 220 com tamanho de grão entre $22 \mu\text{m}$ e $27 \mu\text{m}$. O tamanho de grão é um parâmetro importante na tenacidade, além da densificação. Para muitas aplicações a diminuição do tamanho de partícula leva a aumentos bastante consideráveis na tenacidade.

O resultado de tenacidade à fratura para a amostra NbC 220 (97%) apresentou um valor 35% inferior em relação por Ryang Kim et al., 2009. Ainda assim o resultado para a amostra NbC 220 foi promissor visto se tratar de uma partícula de tamanho micrométrico, que além disso foi desaglomerada por 2:40 hs.

5.1.4.4 Índice de fragilidade

As propriedades mecânicas obtidas nesta tese, foram correlacionadas de modo a caracterizar o grau de fragilidade das amostras de carboneto de nióbio com maiores densificações: NbC 180, NbC 220 e NbC 300. Desta forma, foi calculado o índice de fragilidade (B), que é definido em termos de dureza (H), do módulo de elasticidade (E) e da tenacidade à fratura (K_{ic}) do material.

A partir dos valores de E_r obtidos para as amostras de NbC com diferentes densificações, nos ensaios de indentação instrumentada, foi feito o cálculo do módulo elástico do NbC usando a relação de Oliver e Pharr, já descrita na equação (10) do capítulo Materiais e Métodos. Com os valores de dureza (H) obtidos, módulo elástico (E) calculados e a tenacidade (K_{ic}) medida foram calculados os índices de fragilidade para cada amostra de NbC. Esses resultados estão consolidados na Tabela 18.

Tabela 18 – Propriedades mecânicas do NbC.

Amostras	Densificação (%)	E (GPa)	H (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{0,5})	B (μm ⁻¹)
NbC 180	95	388 ± 11	21,9±1,7	3,4 ± 0,3	735
NbC 220	96	480 ± 22	23±1	4,2±0,5	625
NbC 220	97	473 ± 9	24±1,3	4,9±0,9	472
NbC 300	99	494 ± 7	23 ± 2	4,6 ± 0,4	545

Fonte: Autor (2021).

Embora os valores de dureza não sejam muito diferentes entre as amostras NbC 180 e NbC 300, os módulos de elasticidade são. Esta diferença foi atribuída à porosidade. O índice de fragilidade mostra o quanto a porosidade é crítica em termos de aplicação já que a diferença é substancial.

A Tabela 18 mostrou a sensível redução do índice de fragilidade à medida que a porosidade da amostra diminui, essa diminuição na porosidade pode ser observada no aumento da densificação das amostras, com exceção para a amostra NbC 300 que em

função do aumento do tamanho de grão teve uma diminuição da tenacidade à fratura, o que resultou no aumento do índice de fragilidade de 15% para essa amostra em relação a amostra NbC 220 (97%), que apresentou o menor índice de fragilidade dentre as amostras de maior densificação do NbC. Ainda assim os índices de fragilidade para as amostras de NbC são elevados isto implica que as amostras de NbC suportam pouco esforço antes de fraturar.

5.1.5 Conclusões do capítulo

A etapa de desaglomeração foi um diferencial para o aumento da densificação das amostras de NbC. Com o aumento do tempo de desaglomeração houve um aumento crescente na densificação das amostras, logo a desaglomeração das partículas de NbC foi uma etapa importante para o aumento da densificação da amostra. Por exemplo a amostra NbC 300 obteve uma densificação de 99% com 300 min de desaglomeração (5 horas), RYANG KIM et al., 2009 obteve 98 % de densificação após 10 horas de desaglomeração do NbC. Logo o resultado obtido para a amostra NbC 300 foi 1% maior para a densificação com a metade do tempo de desaglomeração que é reportado pela literatura.

Os parâmetros de sinterização do SPS também foram significativos para o aumento da densificação como mostrou as amostras do NbC 220 que obtiveram aumento de 1% na densificação em função da variação dos parâmetros de processo usados na consolidação dessas amostras.

Na Figura 41, o gráfico da dureza com suas respectivas micrografias em relação as suas densificações do NbC possibilita concluir que não houve uma variação significativa nos valores de dureza instrumentada (10 mN) para as amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300 ainda que em suas micrografias seja perceptível uma menor quantidade de porosidade da amostra NbC 300 em relação a amostra NbC 180.

Figura 41 – Gráfico da dureza em função da densidade relativa (%) dos sinterizados de NbC.
Fonte: Autor (2021).

As propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) das amostras sinterizadas foram apresentadas na Figura 41. Os materiais mais densos (NbC 220 e NbC 300) apresentaram propriedades semelhantes com valores de dureza e módulo de elasticidade (24 GPa e 500 GPa, respectivamente), enquanto as amostras menos densas NbC 180 apresentaram propriedades mecânicas reduzidas.

A literatura relata (SURYNARAYANA, 1998; CUPPARI; SANTOS, 2016; WOYDT et al, 2016; HUANG; VLEUGELS; MOHRBACHER, 2017) que o carboneto de nióbio geralmente apresenta subestequiometria com o carbono, que influencia as propriedades mecânicas. A dureza e o módulo de elasticidade obtidos com o material de maior densidade (NbC99) são semelhantes aos valores relatados em (SURYNARAYANA, 1998; HUANG; VLEUGELS; MOHRBACHER, 2017) e (WOYDT et al., 2015; HILLERBORG; MODÉER, PETERSSON, 1976), respectivamente. Diferenças estequiométricas na razão C / Me, também indicadas por diferenças no parâmetro de rede, podem levar a diferentes propriedades mecânicas do material, conforme relatado em (DLAPKA et al., 2013) para dureza. No entanto, neste trabalho, todas as amostras

sinterizadas apresentaram parâmetros de rede e teor de carbono semelhantes, o que indica que as variações de dureza e módulo de elasticidade estão relacionadas à porosidade total da amostra. Isso pode ser observado para a amostra mais porosa (NbC 180), que apresentou menores valores de propriedades mecânicas.

5.2 FEC_W

O uso do ferro e do aço tem sido estudado anteriormente como ligante do NbC no trabalho de Woydt et al (2016), semelhantemente também é avaliado nesta tese. Nesta sessão serão apresentados os resultados obtidos para as amostras do pó como recebido de liga FeC_W (nomenclatura adotada nesta tese para o aço ferramenta S290 MICROCLEAN fornecido pela BOHLER). Amostras foram consolidados por SPS e tiveram suas densidades medidas. O liga FeC_W, nesta tese, tem a função de ligante para o NbC na produção dos compósitos (que pode ser denominado de cermet ou metal duro, dependendo da linha de pesquisa). As avaliações feitas visaram apenas uma breve caracterização da liga FeC_W: pó como recebido, sinterizado do pó como recebido e do sinterizado (que passou por “desaglomeração” de 300 min em moinho planetário, ou seja, em suas diferentes etapas de processamento e não um estudo mais detalhado.

5.2.1 Morfologia e composição química do pó de FeC_W como recebido

A Figura 42 mostra a caracterização da amostra liga FeC_W, utilizado nesta tese. Na Figura 42.a, constatou-se a presença de partículas esféricas no pó como recebido de FeC_W. Na Figura 42.b o EDS (MEV) com os picos característicos dos elementos presentes no aço FeC_W e suas intensidades.

Figura 42 – Pó como recebido do FeC_W 0. Em a) Micrografia do pó como recebido em elétrons secundários (MEV), onde é observado o formato esférico para as partículas com tamanhos de até 262 µm e b) Picos característicos dos elementos e suas intensidades no FeC_W (EDS-MEV). Fonte: Autor (2021).

Também foi feito neste pó como recebido um mapa de composição química (EDS) a fim de verificar a distribuição dos elementos presentes neste FeC_W (ver Figura 43).

Figura 43 – Pó como recebido do FeC_W0. Em a) Micrografia em elétrons retroespalhados (MEV) e da Figura b) a Figura f) resultado do mapeamento químico conduzido usando EDS-MEV, que mostra a distribuição dos elementos presentes no FeC_W: b) Cromo, c) Ferro, d) Molibdênio, e) Vanádio e f) Tungstênio. Fonte: Autor (2021).

Os resultados da Figura 42.b e Figura 43 revelam a presença dos elementos de liga no aço FeC_W – 0, como o Cr, V, W, Mn e Mo e que prenuncia a concentração de Fe. Também é importante ressaltar, que não foi observada a presença de cobalto, conforme foi informado na composição química nominal fornecida pelo fabricante.

A partir destes resultados de EDS foi constatada uma divergência entre a composição informada pelo fornecedor e a composição resultante dos EDS's mostrados na Figura 42.b e Figura 43, referentes ao pó como recebido de FeC_W . Em função do exposto, para averiguar esta divergência foram feitas análises de composição química por fluorescência de Raios –X para determinar os elementos presentes no pó como recebido e suas quantidades, conforme a Tabela 19. Além desta também foi feita a análise química de carbono, para determinar a quantidade deste elemento, no pó como recebido do FeC_W , Tabela 20.

Tabela 19 – Composição química por fluorescência de raios – X do pó de FeC_W como recebido.

Composição Química FeC_W (%)						
Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe (diferença)
0,63	0,43	4,12	3,28	4,91	1,66	82,3

Fonte: Autor (2021).

Tabela 20 – Análise química para determinar a quantidade de carbono no pó de Liga FeC_W-0.

Pó como recebido	C (% m/m)
Liga FeC_W	2.66 ± 0.7

Fonte: Autor (2021).

Com estas análises foi possível constatar divergências nas informações fornecidas do aço FeC_W, pois na composição apresentada na Tabela 19 é possível observar que o Tungstênio está presente em 1,66 % e não 14,3 % como informado no item 4.1 desta tese. Além disso, verificou-se também que não há a presença de cobalto no FeC_W fornecido (também ver item 4.1). Já o resultado da análise feita para determinação do carbono presente no FeC_W esteve em acordo com a informação repassada. Estas análises contribuíram para uma caracterização mais assertiva do FeC_W utilizado nesta tese.

Pelo exposto o nome adotado para o aço ferramenta S290 nesta tese foi de liga FeC_W e não mais a nomenclatura de quando fornecido (MICROCLEAN S290). Além

disso, essa divergência na composição também fez com que o valor da densidade do FeC_W fosse revisto. O valor teórico da densidade foi recalculado por meio de uma média ponderada pela densidade e porcentagem mássica de cada elemento, resultando assim em um valor de $7,84 \text{ g/cm}^3$, que foi o valor usado para cálculo das densificações das amostras da liga de FeC_W e também dos compósitos de NbC.

Outro resultado importante se deve à análise de DR-X do pó como recebido de FeC_W. Na Figura 44, a difração de raios-X feita no pó como recebido apresentou diferentes fases como a austenita, a martensita e os Carbonetos de Vanádio (VC) e de Cromo (Cr_7C_3), que podem ser fases resultantes da fabricação deste pó de FeC_W. Também, na Figura 44, foram observados os padrões de difração obtidos na amostra sinterizada do FeC_W. As fases foram identificadas na base de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). Alguns dos códigos de referência para fases presentes nesse FeC_W são: 00-023-0298 para austenita (Y), 00-044-1290 martensita (M), 03-065-7885 carbonetos de vanádio (VC) e 00-036-1482 (Cr_7C_3).

Figura 44 – Resultado da difração de raios – X do pó como recebido de FeC_W , no qual constatou-se a presença das fases: austenita (Y), martensita (M), carboneto de Vanádio (VC) e carboneto de Cromo(Cr_7C_3). Fonte: Autor (2021).

Estas fases (Y e M) presentes no pó como recebido do liga FeC_W possivelmente são em decorrência do tratamento térmico ao qual é submetido esse FeC_W. Segundo informações do fornecedor, o pó do FeC_W é austenitizado a 1210°C por três minutos,

em seguida passa por têmpera em banho de sal e por fim passa por triplo revenimento, logo, ainda que o FeC_W fornecido para esta tese não tenha a composição informada do FeC_W, os resultados do DR-X apontam que, possivelmente, tenha passado por estes tratamentos térmicos, Figura 45.

Figura 45 – Esquema com as etapas de tratamento térmico do pó de FeC_W como recebido.
Fonte: Adaptado de figura no catálogo da BOHLER do MICROCLEAN S290.

Conforme foi observado na Figura 42.a, o pó como recebido de FeC_W, apresentou forma esférica, que de forma qualitativa, parecem apresentar diâmetros maiores que 260 μm . Para deixar o pó de FeC_W mais homogêneo, o mesmo foi levado moinho planetário.

5.2.2 Desaglomeração

Como já foi informado, não foi objetivo desta tese aprofundar o estudo da liga FeC_W, mas de que ele servisse de ligante para os compósitos de NbC e por isso a liga FeC_W não passou por tantos tempos de desaglomeração como o NbC. Ao invés disto partiu-se do melhor tempo de desaglomeração para o NbC, que foi o de 300 minutos, já que este tempo de desaglomeração contribuiu para um sinterizado com elevada

densificação. Assim, o pó como recebido de FeC_W foi submetido a 300 min de desaglomeração em moinho planetário, com parâmetros já mencionados no Capítulo 4.

5.2.3 Sinterização, densidade e caracterização microestrutural das amostras de liga FeC_W.

5.2.3.1 Processo de sinterização e caracterização microestrutural

São apresentados nesta sessão os resultados de sinterização, densidade e caracterização microestrutural obtidos com as amostras:

- a) Liga FeC_W 0 (do pó como recebido);
- b) liga FeC_W 300 (do pó desaglomerado por 300 min).

A liga FeC_W 0 foi consolidada por SPS conforme a Figura 46, que mostra os resultados para as curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS para consolidação da amostra.

Figura 46 – Resultados da amostra liga FeC_W 0. Em a) curvas de monitoramento dos parâmetros durante a sinterização e b) Micrografia do sinterizado do FeC_W em retroespalhados (FEG). Fonte: Autor (2021).

Alguns dos parâmetros inseridos na programação dessa amostra foram: temperatura de sinterização a 1100°C, tempo no patamar de sinterização de 1 min e pressão aplicada no patamar de sinterização de 50 MPa.

A Figura 47 destaca os parâmetros mais importantes e que são as entradas inseridas no SPS para a sinterização da amostra, como a temperatura e a taxa de deslocamento, que indica a densificação do material e/ou transformações de fase. Na Figura 47 é possível observar a curva da temperatura (em preto) que é um dos parâmetros inseridos no SPS (há outros: pressão, tempo de patamar de sinterização, por exemplo) para consolidação da amostra FeC_W 0. Em cinza, está a curva da taxa de deslocamento que mostra o ponto máximo de retração do pó, que foi observado entre as temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

Figura 47 – Curva da temperatura (em preto) e taxa de deslocamento do punção do SPS ao longo do processo de sinterização. 1 indica a perda de umidade e a compactação inicial, 2 a consolidação, e 3 durante o resfriamento ocorre uma contração, e a austenita vai formar ferrita mais carbonetos. Fonte: Autor (2021).

A curva da temperatura mostra que em aproximadamente 6 minutos, o pirômetro inicia o registro do ciclo de sinterização da liga FeC_W 0. Entre 6 min e 8 minutos a temperatura é crescente com taxas de aquecimento que foi crescente até 60 °C/min. A partir de 8 min de sinterização a programação atinge 1100 °C e o material está exposto a temperatura de sinterização, que neste caso vai de 9 min a 10 min, logo, permaneceu por 1 min na temperatura de sinterização (patamar de sinterização). Após o décimo

minuto a programação é finalizada e inicia o resfriamento da amostra dentro do forno do SPS. Não foi feito um controle desse resfriamento.

Foi consolidada, também, a amostra liga FeC_W 300 que passou por desaglomeração de 300 min. Figura 48 mostra o conjunto de resultados do sinterizado do pó de liga FeC_W 300 que passou pela desaglomeração. Na Figura 48.a foi observado as curvas de monitoramento dos parâmetros de sinterização nos quais os principais : temperatura, tempo de patamar e pressão aplicada no patamar foram de 1000°C – 2 min – 60 Mpa, respectivamente. Esses parâmetros foram otimizados, por exemplo a temperatura desta amostra, liga FeC_W – 2, diminuiu em 100°C, isso porque como a consolidação da amostra ocorreu entre as temperaturas de 900°C e 1000°C, como foi observado na Figura 47, não precisando assim usar a temperatura de 1100°C na sinterização da amostra de FeC_W 300.

Figura 48 – Resultados da amostra liga FeC_W 300, que passou por desaglomeração de 300 min. Em a) curvas de monitoramento dos parâmetros de sinterização, b) a micrografia do sinterizado em eletrosecundário (FEG) e em c) Difratoograma de raios – X do sinterizado que apresentou as fases: cementita (Fe_3C), carboneto de Vanádio (VC), carboneto de Cromo (Cr_7C_3), Austenita (Y), Ferrita (α) e ferro-vanádio (Fe_9V). Fonte: Autor (2021).

Além das fases já citadas presentes no pó como recebido da liga FeC_W 0, o difratograma da Figura 48.c) mostrou a presença de outras duas fases: cementita (Fe_3C) e Ferro-vanádio (Fe_9V), na liga FeC_W 300, que possivelmente precipitaram com a exposição da liga às temperaturas de sinterização.

Ainda nesta amostra, liga FeC_W 300, foi feito um mapa de composição química EDS-MEV para observar os elementos presentes na microestrutura deste sinterizado, ver Figura 49.

Figura 49 – Resultado do mapeamento químico com os elementos detectados na liga FeC_W - 2 desaglomerado por 300 min. Em a) Micrografia da liga FeC_W 300 em elétrons retroespalhados. Em b) Cromo, c) Ferro, d) Manganês, e) Molibdênio, f) Silício, g) Vanádio e h) Tungstênio. Fonte: Autor (2021).

No resultado do EDS da Figura 49, constatou-se que os elementos Molibdênio, Vanádio e Tungstênio, respectivamente, se concentram nas partes esféricas escuras presentes na micrografia da Figura 49.a. Este resultado corrobora com o resultado apresentado pelo DR-X, na Figura 48.c, que apresentou fase de carboneto de vanádio, por exemplo para a região rica em vanádio, conforme Figura 49.g. O Manganês e o Silício, Figura 49.d. e Figura 49.f estão dispersos por toda a microestrutura da amostra liga FeC_W 300. A Figura 49.c indica que existem regiões mais ricas em alguns elementos, por exemplo as regiões ricas em Ferro apresentam menores teores de Tungstênio, Vanádio e Molibdênio e o Cromo, Figura 49.b, está distribuído de forma não-homogênea na microestrutura tendo regiões mais pobres e outras mais ricas desse elemento.

Após a consolidação das amostras de liga FeC_W, os sinterizados tiveram suas densidades medidas.

5.2.3.2 Densidade Aparente (DA)

Os valores de densidade aparente foram obtidos pelo método de Arquimedes baseada na densidade teórica da liga FeC_W que foi de 7,84 g/cm³.

Este resultado da densidade foi muito importante, pois em uma análise preliminar foi consolidado um sinterizado do pó como recebido do liga FeC_W e sua densificação final foi de 87% (correspondente a micrografia da Figura 46.b. Esta densificação considerada baixa foi que levou a etapa de desaglomeração para este pó como recebido, já que a exemplo do NbC a desaglomeração melhorou a densificação dos sinterizados. Feita a desaglomeração do pó de liga FeC_W, este foi consolidado por SPS e sua densidade foi medida resultando em uma densificação de 98%, ver Tabela 21.

Tabela 21 – Medidas de densidade aparente, método de Arquimedes, dos sinterizados da liga FeC_W, pó como recebido e pó desaglomerado por 300 min.

Tempo desaglomeração (min)	Densidade Relativa (%)	Densidade Aparente FeC_W *(g/cm³)
0	87	6,82
300	98	7,68

Fonte: Autor (2021). *Densidade da liga FeC_W = 7,84 g/cm³

Como é possível observar na Tabela 21 houve um aumento significativo na densidade relativa (%) do sinterizado do pó como recebido, liga FeC_W 0, para o sinterizado do pó desaglomerado por 300 min, liga FeC_W 300, obtendo neste último uma densificação de 98%.

5.2.4 Caracterização mecânica dos sinterizados de liga FeC_W

Neste item serão apresentados os resultados da caracterização mecânica feita na amostra liga FeC_W 300.

5.2.4.1 Microdureza

Neste ensaio, de microdureza Vickers, conjuntos de cinco impressões foram feitas em diferentes regiões do sinterizado, a partir destas impressões foram calculadas a média e o desvio padrão que foi de 908 ± 8 HV.

A Tabela 22 apresenta os resultados de microdureza Vickers para a carga de 10 gf.

Tabela 22 – Microdureza Vickers da liga FeC_W 300 (carga 10 gf)

N° de impressões	Microdureza (HV)	
	Fase clara	Fase escura
1	648	1219
2	613	840
3	685	1052
4	657	1104
5	686	903
Média	658	1003
Desvio Padrão	27	158

Fonte: Autor (2021).

Já para o resultado consolidado na Tabela 22, dada a carga de 10 gf, foi possível escolher a região do sinterizado a ser endentada, logo ora a região era a parte mais escura (no EDS da Figura 49.a é possível associar essa região escura com a parte esférica que há na microestrutura), ora era uma região mais clara (que também foi

associado ao EDS da Figura 49.a como as placas presentes na microestrutura), que na Tabela 22 foi dividida como microdureza da fase clara e fase escura.

A Figura 49, que mostra o resultado do mapeamento químico com os elementos detectados no liga FeC_W-2, auxilia no entendimento dos resultados de microdureza Vickers da Tabela 22. Dos resultados obtidos foi observada a diferença de microdureza Vickers entre as diferentes fases, observadas na micrografia da Figura 49.a. Na fase clara a microdureza média foi de 650 ± 27 HV e a escura, a microdureza média foi em torno de 1000 ± 158 HV.

Em relação a fase escura também foi constatado, pelo resultado da Tabela 22, uma variação no valor de microdureza entre 900 HV e 1200 HV, para essa fase, que foi classificada como escura e observando a Figura 49.a, provavelmente essa variação possa estar relacionada com a concentração de elementos de liga como o Vanádio, Molibdênio, Cromo e ainda o Tungstênio, mostrados no EDS da Figura 49.

5.3 COMPÓSITOS DE NBC

Nesta sessão são apresentados os resultados obtidos com as misturas dos pós de NbC e liga FeC_W para formação dos compósitos: NbC 48%liga FeC_W, NbC 12%liga FeC_W e NbC 10%liga FeC_W. Também são apresentados os resultados das misturas sinterizadas. Os compósitos de NbC são prospectivos para o uso em ferramentas em diferentes aplicações. Embora as aplicações não tenham sido avaliadas, a densificação e dureza são as primeiras características que podem levar ao prosseguimento do estudo.

Primeiro serão apresentadas as diferentes técnicas de misturas para alcançar uma homogeneização dos pós dos compósitos. Esta homogeneização foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura.

Após a consolidação das amostras, os compósitos tiveram suas densidades medidas.

Além destes resultados, também foi produzida uma amostra de interface do NbC / liga FeC_W, para observar a interface entre os materiais.

No trabalho de SERIACOPI et al., 2014, foram apresentados resultados que mostraram a viabilidade de consolidar compósitos de NbC, por SPS, para aplicação em ferramentas, mas os resultados obtidos também mostraram que ainda necessitava de mais estudos para entender porque as densificações alcançadas foram baixas e por isso foram definidos alguns passos a seguir para investigar as baixas densificações obtidas como à desaglomeração e a mistura dos pós, pois são aspectos que impactam na densificação do sinterizado.

No trabalho de Seriacopi et al., 2014 as misturas dos pós, NbC 48%liga FeC_W em vol. E NbC 12% liga FeC_W em vol. Foram feitas em moinho de bolas, misturadas por 5 horas, e os resultados alcançados foram de baixas densificações, 84% e 61%, respectivamente. Esses resultados foram importantes, pois entre outras coisas motivou a busca por entender as baixas densificações para esses compósitos, assim também como apontaram para a necessidade da desaglomeração dos pós como recebidos (do NbC e da liga FeC_W antes de realizar uma mistura.

A primeira etapa consistiu na escolha adequada do moinho para processar a desaglomeração e a mistura dos pós, que neste caso, o moinho do tipo planetário (SURYANARAYANA, 2001) foi mais indicado para a etapa de desaglomeração dos pós como recebidos, que também pode ser utilizado para a etapa de mistura.

Após a etapa de desaglomeração dos pós de NbC e liga FeC_W , foram conduzidas as misturas desses pós, nas quais diferentes equipamentos foram utilizados, ver Tabela 23. Os parâmetros utilizados para cada equipamento já foram expostos na sessão 4.3.

Tabela 23 – Compósitos de NbC e equipamento em que foi feita a mistura.

Compósitos	Equipamento – observação
NbC 48% FeC_W (em vol.) *	Moinho de Bolas – mistura sem desaglomeração preliminar
NbC12% FeC_W (em vol.) *	Moinho de Bolas – mistura sem desaglomeração preliminar
NbC 10% FeC_W (em massa)	Moinho Planetário – mistura com prévia desaglomeração

Fonte: Autor (2021). * Seriacopi et al., 2014.

Uma coisa importante de notar é que o compósito NbC 10% liga FeC_W foi desenvolvido em % de massa, diferentemente dos outros dois compósitos de NbC que foram calculados em % volume. Porém, como já foi mostrado nos capítulos anteriores a densidade aparente dos pós de NbC e do liga FeC_W são muito próximas, sendo 7,81 g/cm³ do NbC e 7,84 g/cm³ do liga FeC_W, e por isso os compósitos foram colocados em % de massa, assim a nomenclatura para os compósitos de NbC que foi usada nesta tese está na Tabela 24.

Tabela 24 – Nomenclatura adotada para os compósitos de NbC em % de massa.

Compósitos	Compósitos de NbC (% massa)
NbC 48% Vol. FeC_W (em vol.) *	NbC 48% FeC_W
NbC12% vol. FeC_W (em vol.) *	NbC 12% FeC_W
NbC 10% FeC_W (em massa)	NbC 10% FeC_W

Fonte: Autor (2021). *misturas preliminares (Seriacopi et al., 2014).

Conforme mostra Tabela 25, os compósitos NbC 48% FeC_W e NbC 12% FeC_W foram misturados em moinho de bolas por 5 horas e não passaram por prévia desaglomeração. Já no compósito NbC 10%FeC_W, os pós de NbC e FeC_W foram desaglomerados separadamente em moinho planetário por 300 min cada um e após a desaglomeração misturados também em moinho planetário por 90 min.

O efeito da desaglomeração nos pós do NbC e da liga FeC_W pode ser observados nas micrografias das misturas dos pós, ver Figura 50

Tabela 25 – Histórico dos compósitos desaglomerados e respectivos equipamentos de mistura.

Compósitos de NbC (% massa)	Desaglomerado	Equipamento para mistura
48% FeC_W	Não	Moinho de Bolas
12% FeC_W	Não	Moinho de Bolas
10% FeC_W	Sim	Moinho Planetário

Fonte: Autor (2021).

Figura 50 – Micrografias das misturas dos pós de NbC e liga FeC_W para formação dos compósitos, em elétrons secundários (MEV). Em a) mistura do compósito NbC 48%FeC_W, b) mistura do compósito NbC 12%FeC_W e em c) mistura do compósito NbC 10%FeC_W. Fonte: Autor (2021).

Na micrografia da mistura NbC 48%liga FeC_W, Figura 50.a, as setas vermelhas indicam a presença de aglomerados, de variados tamanhos. A presença dos aglomerados comprometeu a homogeneidade da mistura.

Na micrografia da mistura NbC 12%liga FeC_W, Figura 50.b, as setas amarelas indicam a presença de aglomerados, menores quando comparados com a Figura 50.a.

Na micrografia da mistura NbC 10%liga FeC_W não é observado a presença de aglomerados. A micrografia mostrou uma mistura na qual os pós estão com as partículas distribuídas de forma homogênea. Isto é observado na comparação da micrografia da Figura 50.c com a Figura 50.a e a Figura 50.b.

Esses resultados foram importantes para observar a eficiência da etapa de desaglomeração dos pós. A obtenção dos pós livres de aglomerados auxiliaram na densificação final do sinterizado, etapa que será apresentada no item seguinte. Os aglomerados de pós podem causar inconvenientes na amostra sinterizada como segregação e elevada porosidade (Trombini, 2006).

5.3.1 Consolidação dos compósitos de NbC por SPS e caracterização microestrutural.

5.3.1.1 Curvas de monitoramento e micrografias dos compósitos de NbC

Inicialmente os parâmetros de sinterização utilizados na consolidação dos compósitos NbC 48%liga FeC_W e NbC 12% liga FeC_W foram: 1000 °C – 2 min – 60 MPa, Tabela 31. Esses parâmetros foram definidos a partir de parâmetros usados na consolidação de metal duro como o WC 6%Co em trabalhos anteriores (TERTULIANO, 2014). Além disso, essa temperatura deve-se à liga FeC_W, que por ter ponto de fusão muito inferior ao do NbC, acaba sendo o material que define a temperatura de sinterização do compósito, pois é preciso trabalhar a uma temperatura sinterização de até 90% antes do ponto de fusão do material, no SPS. Outro aspecto é que existe um

eutético a 1150°C. Independentemente do ponto de fusão da liga FeC_W, como as matrizes são de grafite, pode haver um enriquecimento em carbono na superfície e a fusão. Quando isso ocorre, em função da pressão dos punções, o líquido é extrudado e a matriz falha. Portanto, a formação de líquido deve ser evitada na sinterização utilizando SPS.

Os compósitos NbC 48%liga FeC_W e NbC 12% liga FeC_W alcançaram uma densificação baixa e, para a consolidação do compósito NbC 10% liga FeC_W, os parâmetros de sinterização foram alterados, aumentados, em comparação aos compósitos NbC 48%liga FeC_W e NbC 12% liga FeC_W, com o objetivo de melhorar a densificação do compósito, ver Tabela 9.

Durante a consolidação dos compósitos por SPS, foi possível fazer um monitoramento dos parâmetros programados para a sinterizações dos compósitos. Esses monitoramentos, Figura 51.a, no qual foram feitos utilizando o sistema de sensores e de aquisição do SPS e assim foi acompanhada a sinterização em tempo real.

Figura 51 – Curva de monitoramento e micrografias dos compósitos de NbC 48 e 12% liga FeC_W misturados e que não passaram por prévia desaglomeração. Em a) Curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS, b) Micrografia do compósito NbC 48%liga FeC_W e em c) micrografia do compósito NbC 12% liga FeC_W. Fonte: Autor (2021).

Figura 52 – Curva de monitoramento e micrografia do compósito de NbC misturado e que passou por prévia desaglomeração. Em a) Curvas de monitoramento dos parâmetros inseridos no SPS utilizados para consolidação do compósito, b) Micrografia do compósito NbC 10%liga FeC_W. Fonte: Autor (2021).

As microestruturas dos compósitos obtidos são apresentadas na Figura 51.b para o compósito NbC 48%liga FeC_W, Figura 51.c para o compósito NbC 12%liga FeC_W e Figura 43.b para o compósito NbC 10%liga FeC_W. Os sinterizados em que as misturas foram feitas em moinho de bolas e sem prévia desaglomeração, NbC 48% liga FeC_W e NbC 12% liga FeC_W apresentaram uma microestrutura mais porosa, heterogênea e com alguma segregação quando comparada com microestrutura do compósito NbC 10%

liga FeC_W, que foi desaglomerado antes da etapa de mistura. Observando a micrografia da mistura NbC 48% liga FeC_W, também é possível notar características semelhantes a análise feita para o anterior, porém neste compósito NbC 48% FeC_W há uma significativa maior quantidade de NbC. Este resultado foi apresentado por Seriacopi et al. (2014).

A Figura 51.c, do compósito NbC12% liga FeC_W, mostra a presença de poros, regiões de cor preta, superior a micrografia do compósito NbC 10%liga FeC_W. Já a amostra NbC10% liga FeC_W, foi a mistura que passou por desaglomeração de 300 min e mistura de 90 min, em moinho Planetário, é possível observar que há no contorno do NbC como se fosse a entrada de FeC_W, dando indícios de ter ocorrido difusão entre o liga FeC_W e o NbC. O liga FeC_W é o cinza intermediário e o NbC o cinza mais claro, porém a mistura não está livre da presença de poros, que está em cinza mais escuro.

5.3.1.2 Fases presentes no compósito NbC 10% liga FeC_W (difração de raios – X).

Observando as micrografias dos compósitos de NbC foi possível observar diferentes composições, associadas às fases presentes e para identifica-las foram feitas difrações de raios –X no compósito NbC 10%liga FeC_W. Na Figura 53 tem-se os resultados de DR-X. Os difratogramas do NbC, no qual foi possível identificar os picos do NbC e o difratograma da liga FeC_W também são apresentados para auxiliar na comparação e na análise das fases presentes no compósito NbC 10%liga FeC_W.

Figura 53 – Difratogramas dos pós como recebido do NbC, da liga FeC_W do compósito NbC 10%liga FeC_W. Fonte: Autor (2021).

No compósito NbC 10% FeC_W foram observadas a presença de fases, Fe_3C e Fe_9V , que provavelmente surgiram após a exposição desse compósito à temperatura de sinterização.

5.3.1.3 Densidades dos compósitos de NbC

Para o cálculo da densidade aparente dos compósitos foram utilizados os valores de $7,81 \text{ g/cm}^3$ para o NbC e $7,84 \text{ g/cm}^3$ para o liga FeC_W. Usando a Regra das Misturas foi possível chegar as seguintes densidades teóricas para os compósitos de NbC, ver Tabela 26.

Tabela 26 – Densidade teórica dos compósitos de NbC

Compósitos	Densidade Teórica* (g/cm ³)
NbC 48% liga FeC_W	7,82
NbC 12% liga FeC_W	7,81
NbC 10% liga FeC_W	7,81

Fonte: Autor (2020). *valores calculados usando a Regra das Misturas

A partir dos valores expostos na Tabela 26, foram calculados os valores de densidade aparente (DA) de cada compósito usando o método de Arquimedes e densidade relativa (DR), ver Tabela 27 .

Tabela 27 – Medidas de densidade dos compósitos de NbC.

Compósitos	Densidade Aparente(g/cm ³)	Densidade Relativa(%)
NbC 48% FeC_W	4,77	61
NbC 12% FeC_W	6,56	84
NbC 10% FeC_W	7,66	98

Fonte: Autor (2021).

Os compósitos NbC 48% FeC_W e NbC 12% FeC_W obtiveram uma densificação de 61% e 84%, respectivamente. Já o compósito NbC 10% FeC_W alcançou uma densificação de 98%. Esse aumento na densificação do compósito NbC 10% FeC_W em relação aos outros dois deve-se as etapas de desaglomeração dos pós de NbC e liga FeC_W previamente. Além disso, também é possível que o aumento nos parâmetros temperatura e tempo de sinterização para a consolidação desse compósito, 1100°C – 2 min – 60 MPa, também tenham contribuído para esse aumento na densificação do compósito.

5.3.2 Caracterização Mecânica do compósito NbC 10% FeC_W

5.3.2.1 Dureza Vickers e dureza instrumentada do compósito NbC 10% FeC_W.

O valor médio obtido de $1507,4 \pm 31$ HV₁₀ para o compósito NbC 10% liga FeC_W foi comparado a uma amostra de metal duro WC 6%Co, com o valor médio de 1600 ± 25 HV₁₀ (BOIDI et al., 2016), o que é um resultado interessante para prospectar uma possível aplicação.

Foi realizada indentações instrumentadas (matriz 3x3), em região escolhida aleatoriamente no compósito NbC 10% FeC_W, ver Figura 54, na qual a Figura 54.a mostra a micrografia do compósito NbC 10% FeC_W em que foram feitas as impressões e na Figura 54.b, as curvas de carregamento e descarregamento com a carga de 10 mN, identificadas de 0 a 8.

Figura 54 – Compósito NbC 10% FeC_W. Em a) Microestrutura do compósito que foram feitas as indentações instrumentadas e b) Curvas de carregamento e descarregamento com carga de 10 mN para cada impressão, identificadas de 0 a 8. Fonte: Autor (2021).

A partir das impressões feitas no compósito NbC 10% FeC_W foram obtidos valores de dureza e módulo elástico reduzido, que foram consolidados na Tabela 28.

Tabela 28 – Dureza e módulo elástico reduzido com 10 mN, no compósito NbC 10% FeC_W.

Indentações	H (GPa)	Er (GPa)
0	12	216
1	18	238
2	14	222
3	16	228
4	15	218
5	14	210
6	16	230
7	12	188
8	12	196

Fonte: Autor (2021).

A micrografia da Figura 54.a corrobora com os resultados apresentados na Tabela 28, observando os valores de dureza pode-se inferir que a variação nos valores dessa propriedade provavelmente deve-se a região na qual foi feita a indentação, logo se a área indentada era mais rica em NbC provavelmente os valores de dureza foram os maiores da Tabela 28, já para os menores valores de dureza possivelmente a área onde a

indentação foi feita era mais rica da liga FeC_W. O Er não sofreu uma variação significativa.

5.3.2.2 K_{IC} do compósito NbC10% liga FeC_W

Foram feitas 5 medidas de dureza no compósito, com carga de 10 kgf, que foi uma carga suficientemente elevada para produzir trincas no compósito NbC10% liga FeC_W. Com base nas medidas dessas trincas e os cálculos realizados segundo o método de Palmqvist, conforme a equação (8) exposta no Materiais e Métodos desta tese. A Tabela 29 apresenta uma média dos valores obtidos de K_{IC}.

Tabela 29 – Tenacidade à fratura do compósito NbC10% FeC_W e metal duro de referência (WC 6%Co) com carga de 10 kgf.

Compósito	Tenacidade(MPa.m ^{0,5})
NbC 10% FeC_W	10,1 ± 0,6
WC 6%Co*	12,8 ± 0,3

Fonte: Autor (2021). * Boidi et al., 2014

Como mostra a Tabela 29, a tenacidade do compósito NbC 10% liga FeC_W comparada a um metal duro da literatura, WC 6%Co, apresentou bom resultado.

Esse resultado da tenacidade à fratura 10,1 MPa.m^{0,5} aliado a dureza Vickers 14,9 GPa (foi transformando para GPa) torna esse compósito interessante para prospectar sua aplicação em ferramenta, pois no gráfico da Figura 5 que mostra o efeito de diferentes ligantes na tenacidade à fratura do NbC e sua relação com a dureza Vickers, o compósito NbC 10% FeC_W ficou acima da linha limite para aplicação em ferramentas.

5.3.2.3 Índice de fragilidade

Foi calculado para o compósito NbC10% FeC_W o índice de fragilidade (B). Para calcular o índice de fragilidade é preciso ter conhecimento do módulo elástico (E), dureza (H) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) dos materiais, pois este índice correlaciona estas propriedades que estão apresentadas na Tabela 30.

Para o cálculo do módulo elástico (E) do compósito NbC 10% FeC_W foi usada a relação de Oliver e Pharr, já descrita na equação 10, a partir dos valores de dureza (H) e módulo elástico reduzido (E_r) da Tabela 30, o qual resultou em um valor de E médio de 208 ± 28 . Também foram consolidados nesta na Tabela 30, os resultados de dureza e tenacidade à fratura do compósito.

Tabela 30 – Propriedades mecânicas do NbC e do compósito de NbC.

Amostras	E(GPa)	H(GPa)	K _{Ic} (MPa.m ^{0,5})	B(μm ⁻¹)
NbC10% liga FeC_W	208±28	13,2±1,9	10,1± 66	32,7

Fonte: Autor (2021).

A Tabela 30 mostra que com o acréscimo de 10% FeC_W ao NbC houve uma redução no valor de dureza de 24 GPa da amostra NbC 220 (97%) para 13 GPa (55%) ao passo que a tenacidade dobrou, aumentando de 4,9 MPa.m^{0,5} amostra NbC 220 (97%) para 10,1 MPa.m^{0,5} (para o compósito). Além disso, o valor calculado de B diminuiu com o acréscimo de 10% de liga FeC_W ao NbC, logo estes valores do índice de fragilidade indicaram que a adição da liga FeC_W aumentou a capacidade do compósito para deformar plasticamente antes de fraturar.

A caracterização microestrutural do compósito, principalmente da amostra que passou por desaglomeração, foi misturada e consolidada em temperatura e pressão mais elevadas dá indícios de que houve difusão não só na região de ligação como no NbC. Para uma avaliação mais detalhada, foi consolidada uma amostra de interface NbC – FeC_W. Os resultados desta análise são apresentados a seguir.

5.3.3 Amostra Adicional – interface FeC_W /NbC

Para observar melhor a interface do FeC_W – NbC, Figura 55, foi consolidada uma amostra adicional, identificada como interface FeC_W/NbC. Para obter essa amostra foi sinterizado o NbC a 1600 °C e após a consolidação da amostra de NbC, foi adicionada à matriz o pó de FeC_W, que ficou sobre o sinterizado do NbC, Figura 55 a).

Figura 55 – Mapeamento químico feito no sinterizado de interface NbC/ FeC_W. Em a) Micrografia mostrando a interface do NbC com o liga FeC_W em elétrons secundários (MEV)

mostrando mapeamento químico dos elementos, sendo b) Ferro, região empobrecida em Fe na interface c) Nióbio, d) Vanádio, e) Cromo e f) Tungstênio. Fonte: Autor (2021).

Na Figura 55 foi observada a difusão dos elementos de liga do FeC_W (V, Cr, W e Fe) no NbC. Na qual destaca-se a difusão do Fe nos contornos do NbC, quando comparado aos demais elementos que compõem este FeC_W.

O NbC é quase insolúvel em metais de ligação como Fe, Co, Cr e Ni a 1225 ° C. Embora nenhuma solubilidade sólida apreciável fosse encontrada ocorrer no sistema NbC-Fe, a solubilidade do Cr em NbC foi relatada como sendo 5% em peso, a 1050°C. De acordo com uma investigação de Edwards e Raine (1972), a solubilidade sólida de NbC em Fe a 1250 °C foi relatada como sendo apenas 1 %, em peso enquanto em Ni e Co os valores variaram entre 3% e 7% em massa, dependendo esta variação da quantidade de FeC_W misturada ao compósito.

Análises indicaram que a solubilidade de Fe em NbC a 1310 ° C é de 1,8% em massa. Enquanto a solubilidade do NbC em Fe é de apenas 0,98% em massa. Este último valor está de acordo com o que foi relatado por Edwards e Raine, 1972. Vale ressaltar que o compósito de NbC 10% FeC_W foi sinterizado a 1100°C, temperatura está abaixo de 1310 °C, citada como temperatura de solubilidade do Fe no NbC.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA AMOSTRA DE INTTERFACE LIGA FEC_W/ NBC CONSOLIDADA POR SPS

5.4.1 Microdureza Vickers

A Tabela 31 exhibe os valores obtidos a partir do ensaio de dureza realizados com 1 kgf.

Tabela 31 - Microdureza Vickers com carga de 1 kgf feita na interface liga FeC_W/NbC.

Nº de impressões	Dureza(HV ₁)
1	370
2	433
3	936
4	706
5	904
Média	669,8
Desvio Padrão	±33

Fonte: Autor (2020).

Os valores das impressões mostrados na Tabela 31, podem ser observados na Micrografia da amostra de interface liga FeC_W / NbC da Figura 56.

Figura 56 - Micrografia em eletrosecundário (MEV) da amostra de interface liga FeC_W / NbC, mostrando um esquema ilustrativo da sequência de impressões feitas com respectivos valores de microdureza na amostra. Fonte: Autor (2021).

A Figura 56 ilustra uma sequência de impressões feitas na amostra de interface com a carga de 1 kgf, no sentido liga FeC_W para o NbC (seta em verde), na qual pôde-se observar a variação nos valores de dureza obtidos. Como houve difusão do Fe no NbC, a micrografia mostra que em regiões mais ricas de Fe a dureza resultou em valores entre 430 HV e 700 HV e em regiões mais ricas em NbC a dureza resultou em valores entre 900 HV e 1000 HV.

5.4.2 Indentação instrumentada

Ainda sobre a caracterização mecânica da amostra de interface, a Figura 49 mostra resultados alcançados com o ensaio de indentação instrumentada feita na amostra de interface liga FeC_W /NbC. A Figura 57 mostra a micrografia na qual foi feita uma sequência de impressões na amostra da interface do liga FeC_W / NbC, no sentido, (mostrado pela seta verde), liga FeC_W para o NbC. As impressões foram feitas usando uma carga de 10 mN. A Figura 57.b exibe as curvas de carregamento e descarregamento para cada uma das impressões, numeradas de 0 a 8, sendo a impressão 0 feita no liga FeC_W e a impressão 8 feita na face do NbC.

Figura 57 - Em a) Micrografia da interface liga FeC_W/NbC mostrando o sentido em que foram feitas as impressões e b) Curvas de carregamento e descarregamento com carga de 10 mN para cada impressão (de 0 a 8). Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 32 foram consolidados os resultados de H e E_r para cada uma das indentações feitas na amostra de interface da Figura 57.a.

Tabela 32 - Valores de dureza (H) e módulo elástico reduzido (Er) durante série de indentações no sinterizado da interface da liga FeC_W / NbC.

Curvas	Er (GPa)	H (GPa)
0	285	20
1	337	31
2	361	28
3	370	28
4	336	25
5	355	24
6	353	26
7	292	23
8	299	24

Fonte: Autor (2021).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram verificar, que não só os parâmetros de sinterização, mas o processo de desaglomeração foi importante na densificação e nas propriedades mecânicas.

Portanto, a etapa de desaglomeração para os pós como recebidos foi importante, pois aumentou a densificação final das amostras. Para o pó como recebido de NbC 0, que não passou pela desaglomeração e consolidado por SPS a densificação final foi de 82%. Já para os pós de NbC que passaram por desaglomeração acima de 180 min obtiveram elevadas densificações, sendo: NbC 180 – densificação de 95%, NbC 220 – densificação de 96%, NbC220 – densificação de 97% e NbC 300 – densificação de 99%.

Em relação as propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade, os sinterizados mais densos 97% (NbC 220) e 99% (NbC 300) apresentaram propriedades semelhantes com valores de dureza 24 GPa e 23 GPa, respectivamente, e módulo de elasticidade 473 GPa e 494 GPa, respectivamente, enquanto a amostra com menor densificação NbC 180 apresentou propriedades mecânicas reduzidas (21 GPa e 388 GPa).

A amostra NbC 300 que passou por 300 min (5 horas) de desaglomeração, a densificação foi de 99% e obteve um valor de microdureza Vickers entre 18 GPa e 22 GPa para uma partícula de tamanho micrométrico. Esta microdureza de 22 GPa é reportada na literatura para partícula de tamanho nanométrico. Todas as amostras sinterizadas apresentaram parâmetros de rede e teor de carbono semelhantes, o que indica que as variações de dureza e módulo de elasticidade estão relacionadas à porosidade total da amostra. Isso pode ser observado para a amostra mais porosa (NbC 180), que apresentou menores valores de propriedades mecânicas.

Os compósitos preliminares consolidados nesta tese NbC 48% FeC_W e NbC 12% FeC_W tiveram um papel fundamental pois os resultados obtidos com suas baixas densificações, 61% e 84% pois levaram a investigação e desaglomeração dos pós individuais de NbC e liga FeC_W para posterior etapa de mistura. Assim foi obtido o compósito NbC 10%liga FeC_W com elevada densificação de 98%. A adição de 10% liga

FeC_W ao NbC reduziu a dureza do material, mas elevou a tenacidade para 10,1 MPa.m^{0,5}.

Para um estudo mais detalhado da difusão no compósito, foi produzida uma interface NbC e liga FeC_W. Observou-se difusão de ferro pelos contornos de grão NbC, enquanto outros elementos, que apresentam maior solubilidade, difundiram dentro do NbC. O uso de elementos com maior solubilidade, associados com de menor, pode ser uma alternativa para ligantes.

Também foi calculado do índice de fragilidade do material. Esta é uma análise complementar. Com a adição de 10% liga FeC_W no NbC o índice teve uma grande redução, de 472 μm^{-1} para o NbC 220 (97%) para 32 μm^{-1} para o compósito NbC 10% FeC_W.

Embora os valores de dureza não sejam muito diferentes entre as amostras NbC 180, NbC 220 e NbC 300, os modelos de elasticidade são. Esta diferença foi atribuída à porosidade dessas amostras.

Obter um compósito com elevada densificação na sinterização por fase sólida não é algo trivial. Neste aspecto a técnica de SPS mostrou versatilidade e por ser um diferencial para a consolidação de um compósito com propriedades tão interessantes quanto os materiais já estabelecidos no mercado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta tese mostraram que estudos precisam de maior detalhamento e sugerem-se os seguintes temas:

- a) Avaliação do efeito da desaglomeração na densificação para parâmetros específicos de sinterização do NbC em escala micrométrica.
- b) Estudos mais detalhados da relação entre o módulo de elasticidade, dureza e índice de fragilidade no comportamento mecânico do NbC.
- c) Estudos utilizando outros aços ferramenta como ligantes e fazendo avaliação similar na obtenção de interface para estudo da difusão e transformações de fase decorrentes.
- d) Caracterização da interface entre o ligante e o NbC utilizando técnicas complementares de caracterização que permitam análises detalhadas do efeito das fases presentes no comportamento tribológico.
- e) Medir tenacidade das amostras por outros métodos e comparar com o método de Palmqvist.
- f) Estudos tribológicos para avaliar as possíveis aplicações do NbC e compósitos utilizando diferentes aços ferramenta como ligantes.
- g) Estudo do crescimento de grãos no NbC em função da desaglomeração, densificação, parâmetros de sinterização e condições de resfriamento.

REFERÊNCIAS

ANSELMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J.E.; MUNIR, Z. A. Fast low temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. **Scripta Mater.** Vol. 54, n. 5, p. 823-28, 2006.

ASM Handbook – **Powder Metal Technologies and Applications**. USA: ASM International, vol 7, 1998.

ASTM B962-08, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, 2008.

ASTM C1327 - 15 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, (2015), <https://doi.org/10.1520/C1327-15>

BONHACHE, V.; SALVADOR, M.D.; ROCHA, V.G., BORREL, A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering. **Ceramics International**. 2011, Vol. 37, pp. 1139-1142.

BERTOLESE, M.; MACHADO, I.F. Sintering and Model of Thermal Residual Stress for Getting Cutting Tools from Functionally Gradient Materials. **Proceedings CIRP**, Portugal, v. 8, p. 199-204, 2013.

CHAI, S.I; HONG, S.H. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 356, pp. 381-389, 2003.

CHEN, K.; HUANG, X.; Zhang, Z.; DU, A.; ZHOU, B.; XU, Y.; ZHOU, Z.; WANG, Y. Low temperature pseudomorphic synthesis of nanocrystalline carbide aerogels for electrocatalysis, **Journal of Materials Chemistry A**. v. 3, p. 11745 –11749, 2015.

COCK, A. M.; SHAPIRO, I. P.; TODD, R. I. and ROBERTS, S. G. Effects of Yttrium on the Sintering and Microstructure of Alumina-Silicon Carbide “Nanocomposite”. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 88[9], p. 2354-2361, 2005.

CUPPARI, M. G. D. V.; SANTOS, S.F. Physical properties of the NbC Carbide. **Metals** 6, n. 10:250, p.1-17, 2016.

CHINELATTO, A.S.A. **Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A. AND TOMASI R. Electron microscopy Analysis of the Initial Stage Sintering of Alumina. **Acta Microscópica, Supplement A**, p. 405-406, 2001.

CHAN, C.M. Polymer Surface Modification and Characterization. **Gardner Publications INC**, Munich, Hanser, p. 285, 1994.

CHAE, J. H.; KIM, K.H.; CHOA, Y. H.; MATSUSHITA, J. Microstructural evolution of Al₂O₃-SiC nanocomposites during spark plasma sintering. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 413[1-2] p. 259-263, 2006.

CHO, Y.K.; YOON, D.Y.; KIM, B.K. Surface Roughening Transition and Coarsening of NbC Grains in Liquid Cobalt-Rich Matrix. **Journal American Ceramic Society**, v.87 (3), p. 443–448, 2004.

CHAI, S.I; HONG, S.H. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 356, p. 381-389, 2003.

DLAPKA, M.; DANNINGER, H.; GIERL, C.; LINDQVIST, B. Defining the pores in PM components. **Met. Powder Rep.** v. 65, p. 30–33, 2003.

EMEL'YANOV, A.N. **High Temp.** v.26, p. 663–671, 1994.

FAIRBROTHER, F. The Chemistry of Niobium and Tantalum, **Elsevier Publishing Company**, p. 3, 1967.

FURUKAWA, M. **Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de Carboneto de nióbio – NbC**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

FERKEL, H.; HELLMIG, R.J. Effect of Nanopowder Deagglomeration on the Densities of Nanocrystalline Ceramic Green Bodies and their Sintering Behaviours. **Nanostructured Materials**. v. 11, n.5, p. 617-622, 1999.

FENG, H.; MENG, Q.; ZHOU, Y.; JIA, D. Spark plasma sintering of functionally graded material in the Ti-TiB₂-B system. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 397, p. 92-97, 2005.

GAO L., WANG H. Z., HONG J. S., MIYAMOTO H., MIYAMOTO K., NISHIKAWA Y. AND TORRE D. D. L. Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC-Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 19, p. 609-613, 1999.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal: Editora Universitária, 1995.

GERMAN, R. M. **A - Z of Powder Metallurgy**. 1. ed. Metal Powders Technology: Elsevier Science, 2005.

GENGA, R.M.; AKDOGAN, G.; WERSTRAADT, J.E.; CORNISH, L.A. Int. **Journal of Hard Metals and Refractory Materials** [49], p. 240-248, 2015.

GUIMARÃES, J.R.C. **Niobium in tool steels**. Niobium technical report, NbTR, 13/89. São Paulo: CBMM, 1989.

GOLDSCHMIDT, H.J. **Interstitial alloys**. London: Butterworths, 1967.

GAO L., HONG, J.S., MIYAMOTO H., TORRE S. D. D. L. Bending Strength and Microstructure of Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 2149-2152, 2000.

GRUPP, R.; NOTHE, M.; KIEBACK, B.; BANHART, J. Cooperative material transport during the early stage of sintering, **Nat. Commun.**, v. 2, p. 298, 2011.

HILLERBORG, A.; MODÉER, M.; PETERSSON, P.E. Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. **Cem. Concr. Res.**, v. 6, p. 773–781, 1976.

HUANG, S.G.; Li, L.; Van der Biest, O.; Vleugels, J. Influence of WC addition on the microstructure and mechanical properties of NbC–Co cermets. **J. Alloys Compd.**, v. 430, p. 158–164, 2007.

HUANG, S.G.; Li, L.; Liu, R. L.; Van der Biest, O.; Vleugels, J. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC–Co hardmetals. **Int J Refract Metals Hard Mater.** v. 26, p. 389–395, 2008a.

HUANG, S.G.; Li, L.; Van der Biest, O.; Vleugels, J. VC- and Cr₃C₂-doped WC-NbC-Co hardmetals. **J. Alloys Compd.**, v. 464, p. 205-211, 2008b.

HUANG, S.G.; Vanmeensel, K.; Mohrbacher, H.; Vleugels, J. Microstructure analysis and mechanical properties of NbC-Co/Ni/Fe₃Al/Cu/ cemented carbides. **Anais**. In: 18th Plansee Seminar, Reutte, Austria, p. HM 100/1 a 100/8, 2013.

HUANG, S.G.; Vanmeensel, K.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Development of NbC-based Hardmetals: Influence of Secondary Carbide Addition and Metal Binder. **Anais**. In: Euro PM2014 – Cermets, 2014a

HUANG, S.G.; Vanmeensel, K.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Microstructure analysis and mechanical properties of NbC-Co/Ni/Fe₃Al/Cu/ cemented carbides. **Ceram. Int.**, v. 40, p. 14073-14081, 2014b.

HUANG, S.G.; Vanmeensel, K.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Development of NbC-based hardmetals: influence of secondary carbide addition and metal binder. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v. 48, p. 418-426, 2015.

HUANG, S.G.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder. **Metal Powder Rep.**, v. 71, p.349-355, 2016.

HUANG, S.G.; VLEUGELS, J.; MOHRBACHER, H. Stainless steel bonded NbC matrix cermets using a submicron NbC starting powder, **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.** V. 63, p. 26–31, 2017.

HUANG, S.G.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Microstructure and tribological performance of NbC-Ni cermets modified by VC and Mo₂C. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v. 66, p. 188-197, 2017.

S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, Stainless steel bonded NbC matrix cermets using a submicron NbC starting powder. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.** V. 63 p. 26–31, 2017.

HUANG, S.; Baets, P.; Sukumaran, J.; Mohrbacher, H.; Woydt, M.; Vleugels, J. Effect of Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Properties of NbC-Ni Based Cermets. **Metals.**, v. 8, p. 178-191, 2018

HUANG, S.G.; LI, L.; VANMEENSEL, K.; VAN DER BIEST, O.; VLEUGELS, J. VC, Cr₃C₂ and NbC doped WC–Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.** Vol. 25(5-6), pp. 417-422, 2007.

HSLA STEELS'85. **HSLA Steels: Metallurgy & Applications.** Pequim, 1985.

HULBERT, D.M.; JIANG, D.; DUDINA, D.V.; MUKHERJEE, A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.** Vol. 27, pp. 367-375, 2009.

JEONG, Y. K. AND NIIHARA, K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites. **Nanostructured Materials**, v.9, p.193-196, 1997.

KARAGOZ, S.; FISHMEISTER, H.F. Niobium-alloyed high speed steel by powder metallurgy. **Metall Trans A** 19A: p. 1395–1401, 1988.

KIM, H.-C; SHON, I.-J; GARAY, J.E; MUNIR, Z.A. Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.** Vol. 22, pp. 257-264, 2004.

KURLOV, A.S.;A.I. Gusev. Effect of nonstoichiometry of NbCy and TaCy powders on their highenergy ball milling. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.** V. 46, p. 125–136, 2014.

KEMPTER, C.P.; Storms, E.K.; Fries, R.J. Lattice Dimensions of NbC as a Function of Stoichiometry. **The Journal of Chemical Physics.** Vol. 33, p. 1873, 1960.

KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S. **Manufacturing processes for engineering materials**. 5. ed. New Jersey: Pearson Education, 2007.

KITAYAMA, M., PASK, J.A. Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 8, p. 2003-2011, 1996.

LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. **Ceramic microstructure: property, control by processing**. London: Chapman & Hall, p. 03-64, (1994).

LIU, G. J.; QUI, H. B.; TODD, R.; BROOK, R. J. AND GUO, J. K. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v.33, p. 281-288, 1998.

MACHADO, I.F.; GIRARDINI, L.; LONARDELLI, I.; MOLINARI, A. The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC–Co–steel system. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. Vol. 27 (5), p.883-891, 2009.

MAYO, M.J. Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles. **Int. Mat. Rev.**, v. 41, n. 3, p. 85-115, 1996.

MIYAZAKI, A., Gunzi M., Yoshioka K. High Formability R429EX and Heat-Resistant R444EX Stainless Steels for Automotive Exhaust Manifold. **Kawasaki Steel Technical Report**, N. 31, p. 21 – 28, 1994.

5.4.3 MOON, H.; KIM, B.K.; KANG, S.J.L. Growth mechanism of round-edged NbC grains in Co liquid. **Acta Mater**. V. 49 (7), p. 1293–1299, 2001.

MAMEDOV V. Spark Plasma Sintering as Advanced PM sintering Method. **Powder Metallurgy**, v.45 [4], p. 322-328, 2002.

MUNIR, Z. A.; ANSELMITAMBURINI, U. AND OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **J. Mater. Sci.**, v. 41, p. 763-777, 2006.

MISHRA R. S., MUKHERJEE A. K. Electric Pulse Rapid Consolidation Ultra fine Grained Alumina Matrix Composite. **Mat. Sci. Eng**. v. A287, p. 178-182, 2000.

MAIZZA, G.; GRASSO, S.; SAKKA, Y.; NODA, T.; OHASHI, O. Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder. **Science and Technology of Advanced Materials**. Vol. 8(7-8), p. 644-654, 2007.

MISHINA, H.; YNUMARU, Y.; KAITOKU, K. Fabrication of ZrO₂/AISI316L functionally graded materials for joint prostheses. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 475, p. 141-147, 2008.

NYGREN, M; SHEN, Z. On the preparation of bio-nano and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. **Solid State Sciences**, v.5, p. 125-131, 2003.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J Mater Res** . Vol. 7, p.1564–1580, 1992.

ORRU, R.; Licheri, R.; Locci, A.M.; Cincotti, G. Cao Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science and Engineering R**. Vol. 63, p. 127–287, 2009.

PADILHA, A.F.; MACHADO, I.F.; PLAUT, R.L. Microstructures and mechanical properties of Fe–15% Cr–15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages. **Journal of Materials Processing Technology**. Vol. 170, n.1-2, p. 89-96, 2005.

PALLONE, E. M. J. A., TROMBINI, V., BOTTA F°, W. J. and TOMASI, R. Ceramic Processing of Nanometric Powder Obtained by Reactive Milling. **Materials Science Forum**. v. 14, p. 65-70, 2002.

PABST, W.; GREGOROVÁ, E.; TICHÁ, G. Elasticity of porous ceramics - A critical study of modulus-porosity relations, **J. Eur. Ceram. Soc**. Vol.26, p. 1085–1097, 2006.

PIERSON, H.O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**: Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1996, p. 93.

PILLAI, S. K. C.; BARON, B. POMEROY, M. J.; HAMPSHIRE, S. Effect of oxide dopants on densification, microstructure and mechanical properties of alumina-silicon carbide nanocomposite ceramics prepared by pressure less sintering. **J. Eur. Ceram. Soc**, v. 24, p.3317-3326, 2004.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1995.

RODRIGUES, W. C. Desenvolvimento de uma nova rota de produção de Metal Duro WC-Co- (10,15,20) Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. ISSN 1809-8797 / 5, 2, 2010. p. 68-75.

SERIACOPI, V.; TERTULIANO, A. J. O.; BOIDI, G.; FORNARIS, I. G.; MACHADO, I. F. Multiscale effect of thermomechanical loads on the NbC-Steel microstructure obtained by SPS. In **Proceedings** 13th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Material. São Paulo – Brazil, October, 19 – 22, 2014.

SHETTY, D.K.; WRIGHT, I.G.; MINCER, P.N.; CLAUER, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. **J Mater Sci**. Vol. 20: p. 1873-82, 1985.

SOLEIMANPOUR, A.M.; ABACHI, A.; SIMCHI, A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. Vol. 31, p. 141–146, 2012.

SILVA JÚNIOR, J. F. **Estudo da Síntese e Sinterização de Pós Compósitos do Sistema Ta – Cu**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C. A sinterização rápida sua aplicação análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. In **Cerâmica**. v.44. n.290. São Paulo – dez,1998.

SUMITA, S., RHINE, W.E., BOWEN, K. Effects of Organic Dispersants on the Dispersion, Packing, and Sintering of Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 74, n.9, p. 2189-2196, 1991.

SANDVIK COROMANT. Disponível em: <https://www.sandvik.coromant.com> (acesso em 14/01/2019).

SMUKI, B.; SZUTKOWSKA, M. AND WALTER, J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. **J. Mat. Proc. Thec.**, v. 133, p. 195-198, 2003.

SHEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z. AND NYGREN, M., Spark Plasma Sintering of Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85 [8], p. 1921-27, 2002.

SCHNEIDER Jr, G. **Principles of Tungsten Carbide Engineering**. 2. ed. Southfield, MI, USA: Society of Carbide and Tool Engineers, 1989.

TOKITA, M. Mechanism of spark plasma sintering, Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermomechanical Processing of Advanced Materials, JWRI, Osaka University, Japan (1997) 69–76.

TOMASI, R.; RABELO, A.A.; CHINELLATO, A.S.A.; REIS, L.; BOTTA F^o, W. J. Characterization of High – Energy Milled Alumina Powders. **Cerâmica**, v. 44, n.289, p. 166-170, 1998.

TOKITA M. Large Size WC/Co Functionally Graded Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method. **Mat. Sci. Forum**, v. 423-425, p. 39-44, 2003.

TOKITA, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering in **Proceedings** of the 2000 Powder Metallurgy World Congress p.729–32, Kyoto, Japan, 2000.

TAMARI, T.; TANAKA, T.; TANAKA, K.; KONDOH, I.; KAWAHARA, M.; TOKITA, M. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, Int. ed. Vol.103 (7), p. 740–742, 1995.

TROMBINI, V. **Obtenção de Nanocompósitos densos de matriz de Al_2O_3 com inclusões manométricas de TiC, TiB_2 e NbC**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

TROMBINI, V. **Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de Alumina**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

VANMEENSEL, K., LAPTEV, A., HENNICKE, J., VLEUGELS, J., VAN DER BIEST, O. **Acta Mater.** Vol.53, n. 16, p. 4379–4388, 2005.

VOORT GF, V. ASM Handbook: Metallography and Microstructures. ASM International, **Materials Park**, v. 9, 2004.

WANG, S. W.; CHEN, L. D.; HIRAI, T. Densification of Al_2O_3 powder using spark plasma sintering. **J. Mater. Res.**, v. 15, n. 4, p. 982-987, 2000.

WANG, H. Z.; GAO, L.; GUO J. H. The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al_2O_3 ceramics. **Ceramic International**, v.26, p.391-396, 2000.

WANG, J.; LIM, S. Y.; NG, S. C.; CHEW, C. H. AND GAN, L. M. Dramatic effect of small amount of MgO on the sintering of Al_2O_3 – 5 vol% SiC Nanocomposite. **Materials Letters**, v. 33, p. 273-277, 1998.

WEI, S.; ZHANG, Z.-H.; SHEN, X.-B. Simulation of temperature and stress distributions in functionally graded materials synthesized by a spark plasma sintering process. **Computational Materials Science**. Vol. 60, p. 168-175, 2012.

WOYDT, M.; Huang, S.; Vleugels, J.; Mohrbacher, H.; Cannizza, E. Potentials of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear protection. **Int J Refract Metals Hard Mater.**, v. 72, p. 380-387, 2018.

WOYDT, M.; Mohrbacher, H. The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe_3Al . **Wear**, v. 321, p. 1-7, 2014.

WOYDT, M.; Mohrbacher, H. The background for the use of hardmetals and MMCs based on niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems. **Anais**. In: 3rd International Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Bochum, Ed. W. Theisen et al., p. 199-207, 2015a.

WOYDT, M.; Mohrbacher, H. The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems. **Int J Refract Metals Hard Mater.**, v. 49, p. 212-218, 2015b.

WOYDT, M.; Huang, S.; Vleugels, J.; Mohrbacher, H. Niobium carbide for wear protection – tailoring its properties by processing and stoichiometry. **Int J Refract Metals Hard Mater.**, v. 71, p. 265-272, 2016.

WOYDT, M.; Huang, S.; Vleugels, J.; Mohrbacher, H.; Cannizza, E. Potentials of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear protection. **Int J Refract Metals Hard Mater.**, v. 72, p. 380-387, 2018.

WU, L., WANG, Y., YAN, Z., ZHANG, J., XIAO, F., & LIAO, B. The phase stability and mechanical properties of Nb–C system: Using first-principles calculations and nano-indentation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 220–227, 2013.

YBARRA, L. A. C. **Desenvolvimento de compósito de Carboneto de tungstênio (WC) com matriz de intermetálico de alumineto de ferro (Fe₃Al) pelo processo SPS “spark plasma sintering”**. 2016. Tese (Nanociências e Materiais Avançados) - Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC UFABC – Santo André, 2016.

ZHAO, J.; AI, X.; HUANG, X.P. Relationship between the thermal shock behavior and the cutting performance of a functionally gradient ceramic tool. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 129, p. 161-166, 2002.

ZHAO, J.; Holland, T.; Unuvar, C.; Munir, Z.A. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. Vol. 27, p. 130–139, 2009.

ZHAN G. D., KUNTZ J., WAN J., GARAY J., MUKHERJEE A. K. Alumina-based Nanocomposites Consolidated by Spark Plasma Sintering. **Scripta Mater.**, v. 47, p. 737-741, 2002.

PUBLICAÇÕES

1. SERIACOPI, V.; TERTULIANO, A. J. O.; BOIDI, G.; FORNARIS, I. G.; MACHADO, I. F. Multiscale effect of thermomechanical loads on the NbC-Steel microstructure obtained by SPS. In: **Proceedings** of the 13th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Material (=Blucher Material Science Proceedings, v.1, n.1, p. 70 - 73). São Paulo - Brazil, October, 19 – 22, 2014: Blucher, 2014. ISSN 2358-9337, DOI 10.5151/matsci-mmfgm-140-f.
2. TERTULIANO, A.J.O.; BOIDI, G.; RODRIGUES, D.; MACHADO, I. F. Comparison between a conventional sintering process and by SPS (Spark Plasma Sintering) consolidation of WC-6 Co (%wt). **Anais**: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Cuiabá - MT, 2014, p. 2042 – 2047. ISSN 1519-4787.
3. BOIDI, G.; TERTULIANO, A.J.O.; RODRIGUES, D.; MACHADO, I. F. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE METAL DURO WC-6 Co (%massa) SINTERIZADO VIA SPS (SPARK PLASMA SINTERING). **Anais**: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal – RN, 2016, p. 1370 - 1381. ISBN 978-85-93068-02-7. ISSN 1519-4787
4. FREDERICCI, C. ; RODRIGUES, D. ; CRUZ, I. A. ; TERTULIANO, A. J. O. ; DA SILVA, M. ; MACHADO, I. F. Sinterização por Plasma de WC-CO/NI Reciclado. **Anais**: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal – RN, 2016, p. 2532. ISBN 978-85-93068-02-7. ISSN 1519-4787
5. BOCCALINI JUNIOR, M. ; TERTULIANO, A. J. O. ; BRAGA, A. P. V. ; MACHADO, I. F. ; SOUZA, R. M. On the measurement of phase-related properties for modeling the tool damage in a microscopic scale. In: **Proceedings** of the 10th International TOOL Conference, Bratislava – Slovakia, 2016, p. 471 – 478. ISBN 978-3-200-04786-0.

6. GROSSO, R.L.; TERTULIANO, A.J.; MACHADO, I.F.; MUCCILLO, E.N.S. Structural and electrical properties of spark plasma sintered scandia- and dysprosia-stabilized zirconia. **Solid State Ionics** (Print) ^{JCR}, v. 288, p. 94-97, 2016. DOI 10.1016/j.ssi.2015.11.015
7. TERTULIANO, A. J.; LAGATTA, C. F.; MACHADO, I. F.; SOUZA, R. M. Instrumented Indentation of Carbides in a Martensitic Matrix and in a Sintered Sample. **EXPERIMENTAL MECHANICS**. Published online: 14 June 2017. DOI: 10.1007/s11340-017-0300-4
8. FUKUMASU, N. K.; TERTULIANO, A. J.; BERNARDES, C. F.; SERIACOPI, V.; SOUZA, R. M.; MACHADO, I. F. Influence of sintering parameters on micro-scale mechanical and tribological behavior of niobium carbides. In **Proceedings** 19th Plansee Seminar, International Conference on Refractory Metals and Hard Materials, HM 16, Oral Sessions, Hard Materials - Characterization. Reutte - Austria, 2017.
9. SERIACOPI, V.; FUKUMASU, N. K.; TERTULIANO, A. J.; SOUZA, R. M.; MACHADO, I. F. Numerical study of the thermo-mechanical damage in a hot work tool steel: a microstructural approach. In **Proceedings** 19th Plansee Seminar, International Conference on Refractory Metals and Hard Materials, HM 123, Poster Session, Hard Materials – Modeling & Simulation. Reutte - Austria, 2017.
10. TERTULIANO, A.J.; BOIDI, G.; TROMBINI, V.; MACHADO, I.F. The Influence of Comminution on Mechanical Properties of NbC Consolidated by Spark Plasma Sintering. **Proceedings** of the 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu – PR, Brazil, 2018, p. 757. ISBN 978-85-93068-04-1
11. Fredericci, C; Da Silva, M; Tertuliano, A.J.; Machado, I.F; Rodrigues, D. Sintering of Recycled WC-Co-Ni by Pulsed Electric Current Sintering. **Proceedings** of the 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu – PR, Brazil, 2018, p. 917. ISBN 978-85-93068-04-1
12. Tertuliano, A.J.O., FUKUMASU, N. K., SERIACOPI, V., Prados, E.F. and Machado, I.F. Sintering behavior of NbC based cemented carbides bonded with steel. In **Proceedings** XVIII Brazilian MRS Meeting, in Balneário Camboriú-SC, 2019, p. 528-529. ISBN 978-85-63273-40-6

13. MACHADO, I.F., BOIDI, G., FUKUMASU, N.K., TERULIANO, A.J.O., SERIACOPI, V. and SOUZA, R.M. Effect of sintering densification on micro-scale mechanical and tribological behavior of niobium carbides. **Wear**, v. 482-483, 2021. DOI 10.1016/j.wear.2021.203958. ISSN 00431648