

GUILHERME OLIVEIRA NEVES

TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA A  
MATERIAIS PRODUZIDOS VIA METALURGIA DO PÓ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein  
Co-orientadora: Prof. Sônia Maria  
Hickel Probst

FLORIANÓPOLIS  
2016

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

Oliveira Neves, Guilherme

Termodinâmica computacional aplicada a materiais  
produzidos via metalurgia do pó / Guilherme Oliveira Neves  
; orientador, Aloísio Nelmo Klein ; coorientadora, Sônia  
Maria Hickel Probst. - Florianópolis, SC, 2016.  
103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. difusão. 3.  
diagrama de fases. 4. simulação. 5. thermo-calc. I. Nelmo  
Klein, Aloísio . II. Hickel Probst, Sônia Maria. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

# TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA A MATERIAIS PRODUZIDOS VIA METALURGIA DO PÓ

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 18 de março de 2016.

---

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein  
Orientador

---

Prof. Dr. Sônia Maria Hickel  
Probst  
Co-orientadora

*Banca Examinadora:*

---

Prof. Dr. João Cardoso de Lima  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos  
da Costa e Silva  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Cristiano Binder  
Universidade Federal de Santa Catarina



Dedicado à minha família, por me proporcionar educação, valores e todo o suporte durante minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein por todas as oportunidades concedidas. Pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Dr. Sônia Maria Hickel Probst pela dedicação, disponibilidade, auxílio e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Cristiano Binder pela autonomia dada na execução de todos os trabalhos realizados no LabMat, dedicação, auxílio e orientação

A minha família José Damiani Neves, Zaneide Gomes de Oliveira Neves e Caroline Oliveira Neves por me proporcionar educação, valores e todo o suporte durante minha vida.

Ao programa de pós-graduação PGMat/UFSC pela oportunidade de se realizar a pós-graduação.

Aos companheiros do LabMat pelo bom convívio, motivação e ajuda dispensada durante este período. Em especial ao Heitor Tirollo pelo auxílio nos experimentos.

A minha namorada Siluana Seraglio, por todo o carinho, incentivo e parceria durante todo o período.

A empresa Whirlpool-Embraco, BNDES e a FAPESC e CAPES pelo financiamento da pesquisa.

E a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o êxito na conclusão do mestrado.



" A ciência nunca resolve um problema  
sem criar pelo menos outros dez"

*George Bernard Shaw*

“Deixe-me dizer em que acredito: no  
direito do homem de trabalhar como  
quiser, de gastar o que ganha, de ser dono  
de suas propriedades e de ter o Estado  
para lhe servir e não como seu dono. Essa  
é a essência de um país livre, e dessas  
liberdades dependem todas as outras. ”

*Margaret Thatcher*



## RESUMO

Materiais sinterizados estão se tornando cada vez mais importantes porque suas microestruturas podem ser facilmente controladas e adaptadas, possibilitando o desenvolvimento de materiais com propriedades particulares projetadas para cada aplicação específica. A microestrutura final pode ser alcançada através de reações “in situ” durante a sinterização, que evoluem em direção ao equilíbrio termodinâmico. Portanto, conhecer o equilíbrio final e a cinética são imprescindíveis para prever as reações que podem ocorrer durante a sinterização. Com a evolução computacional das últimas décadas, foram desenvolvidos os softwares comerciais Thermo-Calc® e DICTRA® que permitem simular condições de termodinâmica e de cinética e com isso reduzir o número de experimentos para se alcançar a microestrutura desejada. Este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação destes softwares para estudar reações durante a sinterização. Na primeira etapa foram desenvolvidos pares de difusão de Fe/Ni e Fe-3%Si/Ni produzidos por duas rotas, sendo a primeira por dupla compactação de dois pós metálicos seguida de co-sinterização (amostras co-sinterizadas) e a segunda pela união de dois materiais já sinterizados seguida de tratamento térmico (amostras de referência). Após os tratamentos térmicos as composições químicas nas zonas de interdifusão foram avaliadas e comparadas com as simulações do DICTRA® e Thermo-Calc®. Os resultados mostraram que as simulações e os resultados experimentais apresentaram as mesmas tendências. As espessuras das zonas de interdifusão foram maiores nas amostras co-sinterizadas devido a ativação de mecanismos de difusão típicos da metalurgia do pó. As curvas dos perfis de difusão das amostras de referência apresentaram melhor ajuste as simuladas, pois as características destas amostras se assemelham mais ao modelo utilizado pelo DICTRA®. Na segunda etapa, para estudar as reações que ocorrerem nas zonas de interdifusão dos pares, foram produzidas novas amostras compostas pela mistura volumétrica dos pós seguidas de sinterização. Os resultados mostraram que durante a interdifusão dos elementos ocorre a geração de porosidade difusional devido a diferença dos coeficientes de difusão dos elementos, as fases formadas durante a sinterização foram as previstas pelo Thermo-Calc®. Os resultados mostraram que os softwares podem se tornar ferramentas valiosas para o desenvolvimento de materiais sinterizados.

**Palavras-chave:** metalurgia do pó, termodinâmica computacional, sinterização, difusão, Thermo-Calc, DICTRA.



## ABSTRACT

Sintered materials are becoming increasingly important because their microstructure can easily be controlled and tailored. Thus, materials with particular properties designed for each specific application can be developed. The final microstructure can be obtained through reactions "in-situ" during sintering, which occurs in the direction towards the thermodynamic equilibrium. Therefore, knowledge about the final equilibrium and kinetics are essential to predict reactions that may occur during sintering. Computational thermodynamics had a rapid evolution in the last two decades, the commercial software Thermo-Calc® and DICTRA® can simulate thermodynamic and kinetic conditions and thereby reduce the number of experiments required to achieve the desired microstructure. This study aims to evaluate the application of these software to study reactions during sintering. In the first step, the diffusion couple's Fe/Ni and Fe-3%Si/Ni were produced by two different routes, the first route by double pressing metallic powders followed by co-sintering (co-sintered samples) and the second route by joining two materials already sintered followed by annealing (reference samples). After the heat treatments, the chemical compositions in the interdiffusion zones were assessed and compared with simulations. The results showed that simulations and experimental results presented the same tendencies. The interdiffusion zones were broader in co-sintered samples due to activation of diffusion mechanisms typical from powder metallurgy. The interdiffusion profiles of the reference samples showed better fitting with simulated ones because the characteristics of these samples are more similar to the model used by DICTRA®. In the second step, to study the reactions that occurred in the interdiffusion zones, new samples composed by volumetric mixture of the powders were prepared and sintered. The results showed that diffusional porosity were generated during sintering cause by the different diffusion coefficients of the elements. The phase formed during sintering was the same predicted by Thermo-Calc®. The results showed that both software can become a valuable tools for the development of sintered materials.

**Key-words:** powder metallurgy, computational thermodynamics, sintering, diffusion, Thermo-Calc, DICTRA.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação entre os diagramas de fases e a formação de fases nos pontos de contato entre as partículas metálicas de materiais com diferentes composições químicas, durante a sinterização. a) solubilidade total entre os componentes b) solubilidade parcial c) solubilidade parcial e formação de uma fase intermetálica. ....	28
Figura 2 – Ilustração do efeito Kirkendall. ....	29
Figura 3 – Energia livre molar de Gibbs à temperatura e pressão constantes em função da composição, minimização da energia livre para duas fases $\alpha$ e $\beta$ em um sistema A-B. ....	33
Figura 4 - Atividades do sistema Fe-Ni à 1200°C. ....	34
Figura 5 - Representação do Método CALPHAD. ....	36
Figura 6 - Perfil de cálculo do software Thermo-Calc®. ....	39
Figura 7 - União de dois materiais e formação de uma interface. ....	41
Figura 8 - Fluxograma esquemático das técnicas de fabricação e caracterização das amostras. ....	44
Figura 9 – Configurações das amostras produzidas por dupla-compactação. ....	46
Figura 10 – Etapas da dupla compactação dos pares de difusão. ....	47
Figura 11 – Etapas da preparação dos pares de difusão de referência. ....	47
Figura 12 - Representação do diagrama ternário Fe-Si-Ni com “corte” representando diagrama Fe <sub>3</sub> Si-Ni. ....	49
Figura 13 - Esquema para simulação da interdifusão para combinação de Fe e Ni. ....	51
Figura 14 - Esquema para simulação da interdifusão para combinação de Fe-3%Si e Ni. ....	52
Figura 15 – Esquema do posicionamento das amostras no reator. ....	53
Figura 16 – a) Morfologia do pó de ferro. b) Detalhe da superfície do pó. ....	57
Figura 17 – a) Morfologia do pó de Fe-3%Si. b) Detalhe da superfície. ....	57
Figura 18 – a) Morfologia do pó de níquel. b) Detalhe da superfície do pó. ....	58
Figura 19 - Diagrama de fases Fe-Si calculado. ....	59
Figura 20 - Diagrama de fases Fe-Ni calculado. ....	60
Figura 21 – Seção isoterma à 1200°C do diagrama ternário Fe-Si-Ni na região rica em ferro a) calculado b) literatura. ....	61
Figura 22 – Diagrama Fe <sub>3</sub> Si-Ni calculado. ....	62

Figura 23 - Sobreposição dos diagramas de fases Fe-Ni e Fe <sub>3</sub> Si-Ni. ....	62
Figura 24 – Variação dimensional das amostras das matérias primas utilizadas. ....	64
Figura 25 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar dos pares de difusão produzidos por dupla compactação. ....	65
Figura 26 – Variação dimensional das amostras das matérias primas e dos pares de difusão durante o resfriamento. ....	66
Figura 27 – Microestrutura dos materiais ricos em ferro após sinterização. a) Fe e b) Liga Fe-3%Si. ....	67
Figura 28 – Microestrutura do níquel após sinterização. ....	67
Figura 29 – Microestrutura do par Fe/Ni após pré-sinterização. ....	68
Figura 30 – Microestruturas do par de difusão Fe/Ni co-sinterizado, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente Nital. ....	69
Figura 31- Porosidade do par Fe/Ni co-sinterizado. ....	70
Figura 32 – Microestrutura do par de difusão Fe/Ni de referência, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente Nital. ....	70
Figura 33 - Microestrutura do par Fe/Ni após pré-sinterização. ....	71
Figura 34 - Microestrutura do par de difusão Fe-3%Si/Ni produzido por dupla compactação, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente <i>Marble</i> . ....	72
Figura 35- Porosidade na amostra da combinação Fe-3%Si/Ni produzida por dupla compactação. ....	72
Figura 36 - Microestrutura do par de difusão Fe-3%Si/Ni de referência, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente <i>Marble</i> . ....	73
Figura 37 – Exemplo da observação da microestrutura no MEV e análise da composição química com sensor EDS. ....	74
Figura 38 - Perfil de difusão das amostras co-sinterizadas da combinação Fe/Ni. ....	75
Figura 39 – Perfil de difusão da amostra de referência da combinação Fe/Ni. ....	76
Figura 40 – Coeficiente de interdifusão intrínseca e coeficientes de difusão do par Fe-Ni à 1200°C. ....	77
Figura 41 - Perfil de difusão das amostras co-sinterizadas da combinação Fe-3%Si/Ni. ....	78
Figura 42 - Perfil de difusão das amostras de referência da combinação Fe-3%Si/Ni. ....	78
Figura 43 - Perfil de difusão de Si nas amostras co-sinterizadas da combinação Fe-3%Si/Ni. ....	79
Figura 44 - Perfil de difusão de Si nas amostras de referência da combinação Fe-3%Si/Ni. ....	80

Figura 45 – Mecanismos de sinterização possíveis no pescoço (exceto fluxo plástico e viscoso).....	81
Figura 46 – Diagrama de fases Fe-6%Si/Ni calculado, região rica em Fe-6%Si.....	83
Figura 47 – Perfil de difusão simulado do par Fe6%Si/Ni.....	83
Figura 48 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar das misturas volumétricas.....	86
Figura 49 - Variação dimensional durante resfriamento das misturas volumétricas.....	86
Figura 50 – Densidade das misturas volumétricas em função da temperatura.....	88
Figura 51 – Variação da massa das misturas volumétricas em função da temperatura.....	88
Figura 52 – Evolução microestrutural durante a sinterização da combinação 50%Fe+50%Ni.....	89
Figura 53 – Evolução microestrutura durante a sinterização da amostra 50%Fe-3%Si+50%Ni.....	91
Figura 54 – Formação de vacâncias fora do equilíbrio na combinação dos materiais A e B, seguida por coalescimento de vacâncias (porosidade secundária), podendo ocorrer dilatação do material. ....	92
Figura 55 – Microestrutura após sinterização das amostras das misturas volumétricas a) 50%Fe+50%Ni. b) 50%Fe-3%Si+50%Ni.....	93
Figura 56 – Espectros de difração de raios-x das amostras.....	94



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais softwares comerciais de termodinâmica computacional baseados no método CALPHAD. ....	37
Tabela 2 – Matérias primas utilizadas. ....	45
Tabela 3 – Tipos de amostras utilizadas neste trabalho. ....	45
Tabela 4 - Dados utilizados para simulação da interdifusão da combinação de Fe e Ni. ....	51
Tabela 5 - Dados utilizados para simulação da interdifusão da combinação de Fe-3%Si e Ni. ....	53
Tabela 6 - Condições de sinterização das amostras em reator à plasma. ....	54
Tabela 7 - Comparação entre espessuras aproximadas das camadas nas amostras e simulações. ....	80
Tabela 8 – Coeficientes de difusão do Ni calculados pelo DICTRA à 1200°C. ....	82



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo Geral.....	25
2.2	Objetivos Específicos.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1	Sinterização.....	27
3.1.1	Sinterização de misturas.....	27
3.2	Equilíbrio Termodinâmico.....	30
3.2.1	Sistemas Multifásicos e Multicomponentes.....	30
3.2.2	A Regra de Fases de Gibbs.....	30
3.2.3	Minimização da Energia Livre.....	32
3.2.4	A Energia Livre de Gibbs da Formação de Soluções Sólidas.....	33
3.3	Termodinâmica Computacional.....	35
3.3.1	Método CALPHAD.....	35
3.3.2	Thermo-Calc®.....	37
3.3.3	DICTRA®.....	39
3.4	Sistemas Fe-Ni e Fe-Ni-Si.....	40
3.5	Estudo de Interfaces Metálicas com Auxílio de Simulação.....	41
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1	Matérias Primas.....	44
4.2	Caracterização dos Pós.....	45
4.3	Moldagem das Amostras.....	45
4.4	Simulações.....	48
4.4.1	Thermo-Calc®.....	48
4.4.2	DICTRA®.....	50
4.5	Tratamentos térmicos.....	53
4.5.1	Tratamento térmico.....	53
4.5.2	Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial.....	54
4.6	Caracterizações das Amostras Produzidas.....	55
4.6.1	Varição dimensional e densidade.....	55
4.6.2	Caracterização microestrutural.....	55
4.6.3	Análise química via espectroscopia de energia dispersiva.....	56
4.6.4	Difração de Raios-X.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1	Caracterização da Matéria Prima.....	57
5.1.1	Morfologia dos pós.....	57
5.2	Simulações.....	58
5.2.1	Diagramas de fases.....	58

5.3	Pares de Difusão .....	63
5.3.1	Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial .....	63
5.3.2	Caracterização Microestrutural .....	66
5.3.3	Perfis de Difusão e Comparação com Simulações.....	73
5.3.4	Comparações entre sistemas e entre amostras. ....	80
5.4	Evolução da Sinterização .....	85
5.4.1	Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial .....	85
5.4.2	Varição Dimensional e Mássica.....	87
5.4.3	Caracterização Microestrutural.....	88
5.4.4	Difração de Raios-X .....	93
6	CONCLUSÕES.....	95
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	99

## 1 INTRODUÇÃO

Na metalurgia do pó, a mistura de pós de materiais diferentes é o método mais tradicional de se alcançar a composição final de um material sinterizado. A proposta de se unir materiais com propriedades diferentes, em um único componente é uma técnica utilizada para se diversificar a aplicabilidade dos componentes, extraindo-se deles as propriedades desejadas. Através deste método, a composição final é atingida através de reações químicas *in-situ* durante a sinterização

O contato de materiais diferentes pode levar à interdifusão atômica controlada por forças termodinâmicas e cinéticas. Conhecer estas forças motrizes é essencial para se prever a formação de novas fases e a evolução da microestrutura. A formação de fases indesejadas pode levar à perda de propriedades que se busca e até mesmo a inutilização dos componentes.

Atualmente a maioria das investigações envolvendo o estudo de interfaces sinterizadas têm focado em melhorias nas condições de processamento, como por exemplo a temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização, composição química e tamanho de partículas dos pós. O problema desta abordagem está no elevado número de experimentos necessários para a obtenção de resultados confiáveis.

Uma alternativa para reduzir o alto número de experimentos é a utilização de softwares de termodinâmica computacional, os quais utilizam cálculos baseados em conceitos de termodinâmica e cinética para simular as transformações nas condições de processamento e com isso prever o comportamento dos materiais. Dentre vários softwares disponíveis no mercado, destacam-se os softwares Thermo-Calc® e DICTRA®, os quais tem sido aplicados para simular condições termodinâmicas e cinéticas em diversas áreas da ciência dos materiais.

O Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMat-UFSC) ao longo de sua história utiliza a metalurgia do pó como um dos principais métodos para desenvolver novos materiais e tem grande interesse em aplicar simulações termodinâmicas para realizar estes projetos de forma otimizada, reduzindo assim custos e tempo dispendido com experimentos. Ao adquirir-se os softwares, sentiu-se a necessidade de se conhecer os potenciais e limitações destas ferramentas quando aplicadas a metalurgia do pó.

Como ponto de partida, para que o objetivo fosse alcançado, pensou-se em utilizar sistemas termodinâmicos com baixo grau de liberdade para

facilitar as simulações e a interpretação dos resultados, mas ainda visando resultados relevantes para o grupo.

Em estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais (Labmat-UFSC), ao estudar a dissociação de carbeto de silício (SiC) em matriz ferrosa para gerar o lubrificante sólido grafite na matriz, observou-se que a adição de níquel ao sistema Fe-SiC tem influência no tamanho e forma dos nódulos de grafite. Acredita-se que o fato de o níquel ser um estabilizador da fase  $\gamma$  do ferro tenha influência na interdifusão dos elementos e na dissociação do SiC (BINDER, 2009; CONSONI, 2014). Utilizando-se estes trabalhos como base, pensou-se em estudar o comportamento do sistema Fe-Si-Ni do ponto de vista termodinâmico e cinético, visto que há uma “concorrência” entre o silício e níquel, sendo o silício estabilizador da fase  $\alpha$  e o níquel estabilizador da fase  $\gamma$  do ferro.

Este trabalho consiste na aplicação dos softwares Thermo-Calc<sup>®</sup> e DICTRA<sup>®</sup> para estudar a formação de interfaces metálicas durante a sinterização. Os resultados calculados foram comparados com os experimentais, com o objetivo principal de se entender os potenciais e limitações dos softwares quando aplicados à metalurgia do pó. Do ponto de vista experimental foram utilizados pares compostos por ferro e níquel e por liga ferro-silício e níquel, utilizando amostras produzidas via metalurgia do pó. Com estes sistemas foi possível entender a influência das fases e da composição química na evolução da microestrutura dos materiais.

Espera-se que este trabalho sirva como base para a aplicação de simulações termodinâmicas para outros sistemas de diversas aplicações, principalmente para desenvolvimento de novos materiais via metalurgia do pó. A expectativa é que os softwares se tornem ferramentas importantes para entender e prever o comportamento de materiais nos processos de sinterização e que possam ser utilizados para diminuir significativamente a quantidade de experimentos necessários.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é apreender a utilização dos softwares Thermo-Calc<sup>®</sup> e DICTRA<sup>®</sup> para a previsão de fases e compostos formados em processos de sinterização de materiais metálicos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Produzir experimentos e relaciona-los com os resultados obtidos via simulação.
- Entender as vantagens e as limitações da aplicação dos softwares à metalurgia do pó.
- Validar uma metodologia de utilização destes softwares de modo que possa facilitar o planejamento e execução do desenvolvimento de novos materiais, via processos regidos pela difusão, tanto do ponto de vista de economia de tempo como de recursos.
- Estudar a interdifusão e transformações de fases no sistema Fe-Si-Ni.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Sinterização

Segundo (THUMMLER; OBERACKER, 1994) a sinterização pode ser definida como um transporte de massa ativado termicamente de uma volume de pó ou de um compactado poroso, diminuindo sua superfície específica pelo crescimento dos contatos entre partículas, retração do volume e mudança da geometria dos poros.

A força motriz da sinterização é de natureza termodinâmica, decorrendo basicamente da área superficial associada as partículas do pó não sinterizadas, das heterogeneidades químicas e da presença de defeitos cristalinos fora do equilíbrio, o que implica em um excesso energético para o sistema; os mecanismos de sinterização estão associados as diversas formas de transportes de massa, com maior foco nos processos difusivos. Difusão é um processo termicamente ativado, o que significa que uma energia de ativação é necessária para a movimentação atômica (GERMAN, 1994).

Para fins didáticos, as etapas da sinterização são definidas da seguinte forma (GERMAN, 1994; THUMMLER; OBERACKER, 1994):

- Diminuição da superfície específica das partículas de pó devido ao crescimento das áreas de contato;
- Diminuição do volume do compactado e arredondamento dos poros;
- Eliminação dos gradientes de concentração dos defeitos cristalinos na massa de pó, resultantes do processo de fabricação;
- Eliminação dos gradientes de concentração dos diferentes elementos de sistemas multicomponentes, resultando na homogeneização da liga.

##### 3.1.1 Sinterização de misturas

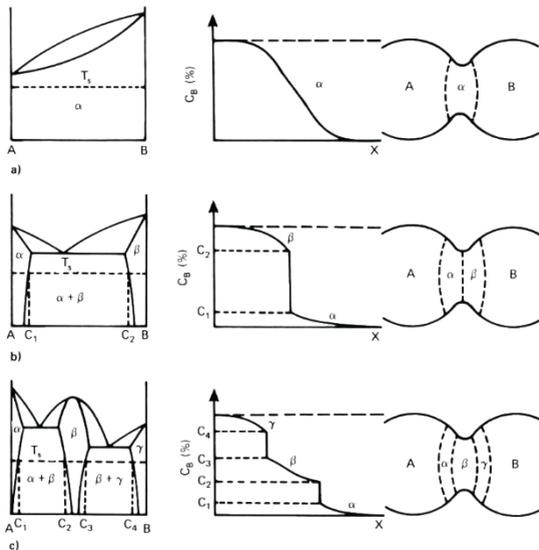
Mistura de pós é o método mais tradicional de se alcançar a composição final de um material sinterizado. Através deste método, pós com composições e fases diferentes são misturados e a composição final é atingida através de reações químicas “*in-situ*” durante a sinterização.

Durante este processo, reações entre os diferentes materiais podem acontecer, atravessando por diversos estados transientes onde ocorrem

formação de novas fases e a dissociação de outras. Estas reações evoluem em direção ao equilíbrio termodinâmico; portanto, conhecimento sobre diagramas de fases, forças motrizes termodinâmicas e o equilíbrio termodinâmico final é essencial para prever-se as reações que podem ocorrer durante a sinterização. Este conhecimento é indispensável para a melhor seleção dos pós para a mistura, pois reações indesejáveis podem ocorrer e ter um efeito negativo na qualidade final do material sinterizado (KLEIN et al., 2015).

Do ponto de vista cinético, durante a sinterização de misturas com possibilidade de interdifusão, a difusão dos elementos ocorre paralelamente à sinterização e o crescimento do *neck* evolui devido a difusão nos pontos de contatos entre as partículas dos pós. Com a mistura de dois materiais diferentes cada ponto de contato irá gerar diferentes ligas e diferentes comportamentos em relação à difusão e ao crescimento durante a sinterização, conforme pode ser visto na Figura 1 (THUMMLER; OBERACKER, 1994).

Figura 1 – Relação entre os diagramas de fases e a formação de fases nos pontos de contato entre as partículas metálicas de materiais com diferentes composições químicas, durante a sinterização. a) solubilidade total entre os componentes b) solubilidade parcial c) solubilidade parcial e formação de uma fase intermetálica.



Fonte: (SCHATT, 1992).

A difusão dos elementos não necessariamente promove uma melhor densificação, podendo até inchar o material com a formação de novas vacâncias, causadas pelo efeito Kirkendall (GERMAN, 1994).

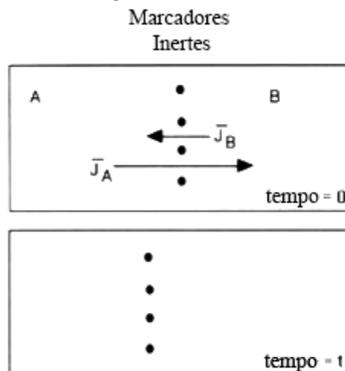
### 3.1.1.1 Efeito Kirkendall

Efeito Kirkendall é o movimento de uma interface entre dois metais, que ocorre devido a diferença dos coeficientes de difusão dos átomos metálicos. Tal efeito foi descoberto por Ernest Kirkendall em 1947 (A.D. SMIGELSKAS; KIRKENDALL, 1947). Contrário ao conhecimento comum da época, este fenômeno indicou que a difusão atômica também poderia ocorrer por mecanismos controlados pelas vacâncias.

O efeito Kirkendall é melhor observado quando dois materiais sólidos distintos são unidos e ativados termicamente para que se inicie um processo difusivo entre eles. A Figura 2 apresenta um par de difusão A e B, onde o fluxo de difusão das duas espécies é diferente ( $J_A > J_B$ ). Os dois materiais foram soldados juntos e marcadores compostos por fios de material inerte foram posicionados entre os dois materiais. Durante o processo difusivo há um fluxo de matéria que passa os marcadores e os desloca na direção do material com maior fluxo de difusão. Este fenômeno só ocorre por um mecanismo de difusão por vacâncias, visto que um mecanismo de troca não permite que os fluxos de difusão dos materiais sejam diferentes (BHADESHIA, 2010).

Dado que existe um fluxo de matéria em uma direção, existirá então um fluxo contrário de vacâncias no sentido oposto, as quais podem se condensar na forma de poros, sendo estes poros difusionais denominados poros de Kirkendall.

Figura 2 – Ilustração do efeito Kirkendall.



Fonte: Adaptado de (BHADESHIA, 2010).

### 3.2 Equilíbrio Termodinâmico

A fim de se compreender os mecanismos utilizados pelos softwares de termodinâmica computacional é importante estudar a estabilidade de cada uma das fases em equilíbrio de um sistema em função de variáveis de controle como temperatura, pressão, composição e em função dos seus graus de liberdade, pois um diagrama de fases nada mais é do que um mapa de estabilidade das fases de um sistema.

#### 3.2.1 Sistemas Multifásicos e Multicomponentes

Esta classe de sistemas é importante na ciência de materiais pois a maioria dos materiais comerciais contém um número variável de componentes na microestrutura na qual estão presentes duas ou mais fases, como por exemplo, na oxidação de um metal que envolve no mínimo três fases: o metal, o gás contendo oxigênio e o óxido que se forma. É evidente que o tratamento de sistemas multifásicos e multicomponentes tem ampla aplicação na ciência e na tecnologia.

Para se descrever sistemas deste tipo existem relações que são aplicadas para se encontrar as condições de equilíbrio. Estas relações que devem existir entre as propriedades termodinâmicas das fases, quando um sistema está em equilíbrio, são utilizadas como base para se derivar a clássica regra de fases de Gibbs (DEHOFF, 2006).

#### 3.2.2 A Regra de Fases de Gibbs

A regra de fases de Gibbs é uma relação genérica entre o número de componentes e o número de variáveis, sendo esta a base para construção de diagramas de fases, é a ferramenta primária para entender o comportamento de sistemas multifásicos e multicomponentes (DEHOFF, 2006). As condições de equilíbrio a seguir estão apresentadas na forma de equações nas quais se relacionam as condições necessárias para se atingir o equilíbrio termodinâmico dos sistemas.

No equilíbrio termodinâmico ( $dG = 0$ ) deve-se necessariamente ter:

$$\begin{aligned} T^{\phi^1} &= T^{\phi^2} = \dots = T^{\phi^P} = T \text{ (equilíbrio térmico)} & (1) \\ p^{\phi^1} &= p^{\phi^2} = \dots = p^{\phi^P} = p \text{ (equilíbrio mecânico)} \end{aligned}$$

sendo  $p$  e  $T$  a pressão e a temperatura, respectivamente, a que o sistema se encontra submetido e  $\phi_1, \phi_2$  e  $\phi_P$  as fases do sistema. Além disso, é necessário que haja igualdade de potenciais químicos  $\mu$  por todo o sistema, ou seja,

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{\phi 1} = \mu_1^{\phi 2} = \dots = \mu_1^{\phi P} = \mu_1 \\ \mu_2^{\phi 1} = \mu_2^{\phi 2} = \dots = \mu_2^{\phi P} = \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_c^{\phi 1} = \mu_c^{\phi 2} = \dots = \mu_c^{\phi P} = \mu_c \end{array} \right. \quad (2)$$

No equilíbrio de um sistema multicomponente e multifásico, a temperatura, a pressão e o potencial químico de cada componente deve ser o mesmo em todas as fases nas quais este componente estiver presente. Estas equações formam a base para a construção e o cálculo de diagramas de fases (DEHOFF, 2006).

Pode-se estabelecer uma relação entre os graus de liberdade ( $L$ ), o número de componentes do sistema ( $C$ ) e o número de fases ( $P$ ). As equações (2) geram  $C \times (P - 1)$  equações independentes. O número total de variáveis do sistema é  $(C - 1) \times P + 2$ , pois existe um total de  $C - 1$  composições independentes, distribuídas ao longo das  $P$  fases, além das variáveis  $p$  e  $T$ . Deste modo, o número de graus de liberdade para este sistema será

$$L = C - P + 2 \quad (3)$$

que é a chamada regra das fases de Gibbs (MACEDO, 1981).

Em sistemas em que a pressão se mantém sempre constante, muito comum no processamento de materiais, o número de variáveis independentes é reduzido, a regra das fases toma então a forma

$$L = C - P + 1 \quad (4)$$

e, neste caso,  $P_{max} = C + 1$ . Esta condição ( $p = const.$ ) é observada na maioria dos diagramas de fases  $T$  vs  $x$  da literatura de ligas metálicas. Em um sistema binário, por exemplo, para  $C = 2$ , podem existir até três fases em equilíbrio simultâneo. Neste caso limite como  $L = 0$ , o equilíbrio só pode acontecer a uma determinada temperatura, única e bem definida.

### 3.2.3 Minimização da Energia Livre

Em um sistema fechado, no qual a variação de volume é a única forma de trabalho, considerando-se uma fronteira que englobe fisicamente todas as fases, a energia livre de Gibbs ( $G$ ) total será

$$G = \sum_{i=1}^P f_i G^{\phi_i} = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^C f_i n_j^{\phi_i} \mu_j^{\phi_i} \quad (5)$$

onde  $f_i$  é a fração da fase  $\phi_i$  no sistema (em número de mols, em peso etc.) e  $\mu_j^{\phi_i}$  é o potencial químico do componente  $j$  na fase  $\phi_i$ ,

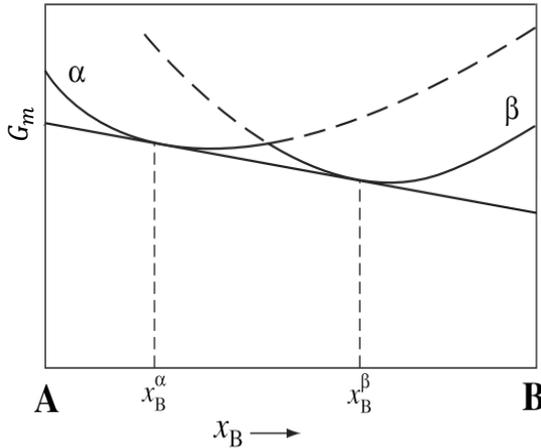
$$\mu_j^{\phi_i} = \left( \frac{\partial G^{\phi_i}}{\partial n_j^{\phi_i}} \right)_{P,T,n_i \neq n_j} \quad (6)$$

A primeira das condições de equilíbrio leva diretamente à regra das fases de Gibbs, com a igualdade da temperatura, pressão e potenciais químicos, para todos os componentes em todas as fases do sistema em que o componente se fizer presente. A condição de equilíbrio exige ainda que a energia livre de Gibbs é um ponto de mínimo (REED-HILL; ABBASCHIAN, 2009). Qualquer método de minimização da energia livre deve encontrar os valores das frações  $f_i$  na equação 5 para os quais  $G$  apresente o menor valor possível. Além disso, deve-se determinar a composição de cada uma das fases  $\phi_i$ . O problema é simplificado se for considerada a energia livre molar de Gibbs,  $G_m$ , ao invés de  $G$ .

Para exemplificar, será utilizado como exemplo um sistema binário A-B. A Figura 3 ilustra a situação para um sistema binário composto de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Para uma composição  $x_B$  tal que  $x_B^\alpha \leq x_B \leq x_B^\beta$ , o equilíbrio, ou seja, a condição de menor energia livre, é dado pela tangente comum às duas curvas de energia livre. As composições das fases em equilíbrio são  $x_B^\alpha$  e  $x_B^\beta$ , com as frações de cada fase  $f_\alpha$  e  $f_\beta$  dados pela regra da alavanca (equação 8) (REED-HILL; ABBASCHIAN, 2009).

$$\begin{cases} f_{\alpha} = \frac{x_B^{\beta} - x_B}{x_B^{\beta} - x_B^{\alpha}} \\ f_{\beta} = 1 - f_{\alpha} \end{cases} \quad (7)$$

Figura 3 – Energia livre molar de Gibbs à temperatura e pressão constantes em função da composição, minimização da energia livre para duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  em um sistema A-B.



Fonte: Adaptado de (REED-HILL; ABBASCHIAN, 2009).

### 3.2.4 A Energia Livre de Gibbs da Formação de Soluções Sólidas

Considerando um sistema A-B à temperatura e pressão fixadas, quando estes elementos químicos entram em solução sólida ocorre diminuição da energia de Gibbs, representada por

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (8)$$

onde  $\Delta G^M$ , ou energia livre de mistura, é a diferença entre a energia livre de Gibbs de um mol da solução homogênea e a energia livre de Gibbs do número de mols dos componentes que não estão em solução;  $x_A$  é a fração molar do elemento A dissolvido na matriz,  $x_B$  é fração molar do elemento B dissolvido na matriz,  $a_A$  é a atividade do elemento A dissolvido na matriz,  $a_B$  é a atividade do elemento B dissolvido na matriz e R é a constante geral dos gases. Esta redução da energia livre de Gibbs é a força motriz para a formação da solução sólida (GASKELL, 2008).

Em uma solução sólida ideal a atividade dos componentes é igual à sua fração molar onde

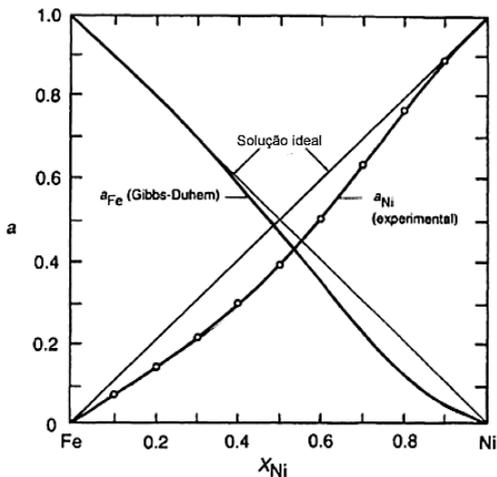
$$a_i = x_i \quad (9)$$

com isso então, para uma solução sólida ideal binária A-B, a equação 9 se torna

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10)$$

Porém frequentemente as soluções não são ideais e as atividades dos componentes em solução sólida não são iguais às suas específicas frações molares. A atividade destes componentes pode ser calculada ou medida experimentalmente para um componente em uma solução binária, porém quando muitos elementos estão em solução sólida, torna-se difícil estudar o sistema sem recorrer a ferramentas computacionais (GASKELL, 2008). A Figura 4 apresenta a atividade do sistema Fe-Ni à 1200°C, mostrando que o sistema estudado apresenta desvios das atividades dos componentes em relação ao comportamento ideal.

Figura 4 - Atividades do sistema Fe-Ni à 1200°C.



Fonte: Adaptado de (GASKELL, 2008).

### 3.3 Termodinâmica Computacional

Tradicionalmente, o desenvolvimento de novos materiais tem por base o processamento, o estabelecimento da relação entre microestrutura e propriedades e a medição das propriedades do material. No entanto, essa abordagem empírica vem sendo substituída cada vez mais pelo planejamento do material para a obtenção de uma funcionalidade ideal, conduzida por avançadas ferramentas computacionais (LIU, 2009).

Nos últimos anos houve um grande avanço na tecnologia dos computadores, gerando um grande aumento na capacidade de processamento disponível para os usuários. Durante o mesmo período, as técnicas CALPHAD (Cálculo Computacional de Diagramas de Fases) evoluíram de apenas realizar cálculos complexos de equilíbrio relevantes para a ciência dos materiais para também simular transformações de fases envolvendo difusão. Ambas as tarefas agora podem ser realizadas de maneira rápida e eficiente para produzir resultados muito bons. Isto tem um grande efeito sobre a capacidade de resolver problemas complexos em diversas áreas-chave: processamento de materiais, a previsão do comportamento do material em condições industriais e apoiar a concepção de novos materiais (COSTA E SILVA et al., 2007).

A termodinâmica computacional evoluiu muito nos últimos anos e tem sido importante para a previsão de mecanismos e a solução de problemas em diversos processos de fabricação como: fundição, sinterização, nitretação, cementação, homogeneização em ligas multicomponentes, entre outros (TSCHIPTSCHIN; GARZÓN, 2006). Os softwares de simulação podem ser uma ferramenta valiosa para prever fenômenos e, conseqüentemente, evitar desperdício de tempo e recursos na indústria e na ciência (YAMASHITA; OKUDA; OBARA, 1999).

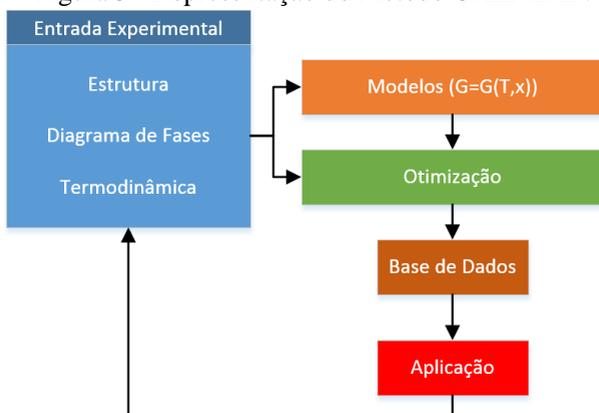
Este capítulo abordará brevemente o método utilizado pelo software aplicado nesse trabalho, o método CALPHAD para cálculo de diagramas de fases e o software Thermo-Calc para análises de sistemas termodinâmicos.

#### 3.3.1 Método CALPHAD

Desde a década de 1970, um grupo internacional de centros de pesquisa vem trabalhando juntos para desenvolver métodos e produzir dados que forneçam uma consistente descrição das propriedades termodinâmicas e diagramas de fases de diversos sistemas (SPENCER, 2008).

Os computadores nos últimos anos, cada vez mais sofisticados, são alimentados com bancos de dados para se calcular diagramas de fases. O objetivo do grupo é criar modelos que descrevam as propriedades termodinâmicas de diferentes tipos de fases, tal qual promover uma confiável extrapolação de sistemas binários para ternários ou de maior ordem. Os modelos são comparados com dados experimentais e então eles são adaptados para manter a congruência das simulações com os resultados reais. Os resultados são compilados em bases de dados, os quais são levados para a aplicação em softwares de simulação (LIU, 2009). Uma representação do método CALPHAD pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Representação do Método CALPHAD.



Fonte: Baseado em (GRUNDY; CHEN, 2005).

A essência do método CALPHAD está na obtenção de modelos de parâmetros termodinâmicos para o cálculo da energia de Gibbs das fases constituintes em sistemas de menor ordem, binários e ternários, em relação aos dados termodinâmicos e fases em equilíbrio. A energia de Gibbs para sistemas de maior ordem são obtidas via extrapolação matemática. Estes valores extrapolados da energia de Gibbs permitem calcular diagramas de fases de forma confiável (CHANG et al., 2004).

O fator determinante para o sucesso deste método está na disponibilidade de softwares para calcular os diversos tipos de diagramas de sistemas em equilíbrio utilizando as bases de dados armazenadas. Alguns softwares comerciais foram desenvolvidos para realizar estes cálculos, os mais comuns estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Principais softwares comerciais de termodinâmica computacional baseados no método CALPHAD.

<b>ExTerm<sup>®</sup></b>	Pacote de suporte interativo para a conversão de dados entre diferentes modelos termodinâmicos, avaliação de dados experimentais e um conveniente manual interativo do comportamento da mistura de uma solução.
<b>MALT<sup>®</sup></b>	Cálculo de equilíbrio químico e construção de diagramas de potencial químico.
<b>PANDAT<sup>®</sup></b>	Cálculo de diagrama de fases para sistemas multicomponentes e predição da microestrutura sobre condições reais de solidificação utilizando simulações de Scheil.
<b>FactSage<sup>®</sup></b>	Cálculo de equilíbrio termodinâmico utilizando 11 diferentes modelos de solução sólida
<b>MTDATA<sup>®</sup></b>	Oferece uma gama de módulos de cálculo de diagramas de fase binários, ternários e multicomponente sem exigir valores iniciais. Além disso, contém 18 bases de dados
<b>Thermo-Calc<sup>®</sup></b>	Fornecer uma ferramenta versátil para calcular os diagramas de fase binária, ternários e multicomponente para uma ampla gama de materiais com 22 bases de dados termodinâmicos.
<b>DICTRA<sup>®</sup></b>	Resolução de problemas de difusão unidimensionais, tem uma interface com Thermo-Calc para resolver equações termodinâmicas.

Fonte: Baseado em (SPENCER, 2008).

### 3.3.2 Thermo-Calc<sup>®</sup>

O Thermo-Calc<sup>®</sup> é um software de termodinâmica computacional poderoso e flexível e possui pacotes de base de dados para diversos tipos de fases em equilíbrio, diagramas de fase, cálculos de transformação de fases e avaliações termodinâmicas utilizando como base o método CALPHAD. Simulações de processos de fabricação também podem ser realizadas (SUNDMAN, 1991).

A grande vantagem da utilização deste software está na capacidade de estudar um sistema com grande número de componentes, onde se torna difícil determinar o comportamento a partir dos diagramas binários e ternários disponíveis na literatura. Considerando-se que na indústria a maioria dos materiais comerciais possuem normalmente mais que 4

componentes, a utilização do Thermo-Calc<sup>®</sup> se torna uma importante ferramenta no desenvolvimento de novos materiais, permitindo uma redução de experimentos e conseqüentemente de tempo necessários para se obter os resultados desejados.

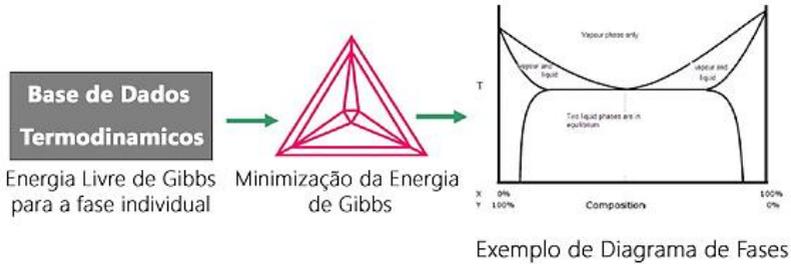
Os cálculos do Thermo-Calc<sup>®</sup> são baseados em bases de dados desenvolvidas para avaliação sistemática de informações teóricas e de vários dados experimentais. Atualmente estão disponíveis bases de dados para diversos tipos de materiais (ANDERSSON; HELANDER; HÖGLUND, 2002).

Alguns exemplos das aplicações do Thermo-Calc<sup>®</sup> (THERMO-CALC, 2014):

- Diagramas de Fases (binário, ternário, isothermal, até 5 variáveis independentes).
- Diagrama de Propriedades (fração de fases, energia de Gibbs, entalpia, volume, etc.). Até 40 componentes.
- Propriedades Termodinâmicas de substâncias puras, compostos e soluções sólidas.
- Propriedades termodinâmicas de reações químicas.
- Pressão parcial de gases, potencial químico de espécies, até 1000 espécies.
- Equilíbrio, equilíbrio metaestável, para-equilíbrio.
- Formação de óxidos na superfície de aços.
- Sinterização, combustão, refusão, incineração.
- Formação de filmes finos.

O Thermo-Calc<sup>®</sup> utiliza algoritmos de minimização local que trabalham diretamente com as equações 2, a partir da imposição de um certo número de condições tal que  $L = 0$ . Ou seja, fixa-se a pressão, temperatura, a composição e as dimensões do sistema, respeitando a regra de fases de Gibbs (Equação 4). A partir das dadas condições iniciais, o algoritmo busca a condição de igualdade dos potenciais químicos para o maior número de fases possível e calcula a condição de menor energia livre para o sistema (KATTNER, 1997). A arte está em se definir as condições termodinâmicas adequadas e interpretar os resultados. A Figura 6 sumariza o procedimento utilizado pelo Thermo-Calc<sup>®</sup>.

Figura 6 - Perfil de cálculo do software Thermo-Calc®.



Fonte: Baseado em (THERMO-CALC, 2014).

Estes algoritmos têm a vantagem de exigir menor tempo de processamento, desde que as derivadas, necessárias ao cálculo de  $\mu_i^\phi$  (potencial químico do componente  $i$  na fase  $\phi$ ), estejam embutidas na descrição das energias livre das fases. Isto é o que geralmente acontece nos bancos de dados usuais para sistemas de interesse, como metais e ligas, cuja descrição é baseada em expansões polinomiais do calor específico à pressão constante ( $C_p$ ).

### 3.3.3 DICTRA®

DICTRA® é um software para simulação de transformações controladas por difusão em ligas multicomponentes. O software é baseado numa solução numérica de equações de difusão, assumindo que todas as fases estão em equilíbrio termodinâmico internamente e na interface entre elas. O DICTRA® trabalha juntamente com o Thermo-Calc®, o qual realiza todos os cálculos termodinâmicos.

As simulações de difusão são baseadas em dados e modelos de cinética e termodinâmica das fases, que estão armazenadas nas bases de dados. Os cálculos realizados pelo DICTRA® levam em consideração os aspectos de uma condição específica, o fluxo é determinado após aplicação de condições de contorno apropriadas. O DICTRA® contém diversos módulos para realizar tarefas especiais e traçar gráficos (ANDERSSON; HELANDER; HÖGLUND, 2002).

Em uma simulação do DICTRA®, a equação de difusão é resolvida utilizando-se uma matriz de difusividade dependente da pressão, temperatura e composição. Para sistemas multicomponentes, a difusividade de uma espécie não é apenas função da sua concentração, mas também dos gradientes de concentração. A expressão multicomponente da primeira lei de Fick considera que o fluxo  $J$  de um

componente  $k$  está relacionado também a forças termodinâmicas, de forma que difusão de massa na direção  $z$  é expressa como

$$J_k = -M_k c_k \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \quad (11)$$

onde  $c_k$  é a concentração,  $\mu_k$  é o potencial químico e  $M_k$  representa a mobilidade do componente (BORGENTAM et al., 2000).

A utilização da mobilidade ao invés dos coeficientes de interdifusão foi proposta por (ANDERSSON; ÅGREN, 1992), que sugeriram um método para calcular dados de cinética inspirados pelo método CALPHAD. Eles representam a mobilidade de espécies individuais em sistemas multicomponentes como função da temperatura, da pressão e da composição, de forma que a mobilidade é expressa como

$$M_k = \frac{M_k^0}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^*}{RT}\right) \quad (12)$$

onde  $R$  é a constante dos gases,  $T$  a temperatura e  $M_k^0$  é o fator de frequência (BORGENTAM et al., 2000).

O motivo para armazenar as mobilidades individuais nas bases de dados ao invés dos coeficientes de interdifusão é que para um sistema com  $n$  componentes, existem  $n$  mobilidades e  $(n - 1)^2$  coeficientes de interdifusão, para sistemas com mais de dois componentes, é necessário armazenar menos dados de mobilidades do que de difusão, diminuindo assim o espaço ocupado pela base de dados no armazenamento dos computadores (BORGENTAM et al., 2000).

### 3.4 Sistemas Fe-Ni e Fe-Ni-Si

A alta afinidade química entre ferro e níquel dá origem a uma série de ligas de ocorrência natural e a um grande número de ligas comerciais. Recentemente, ligas a base de Fe-Ni tem atraído muita atenção devido as suas interessantes propriedades mecânicas e magnéticas (KARAYANNIS; MOUTSATSOU, 2006).

Na metalurgia do pó, níquel é o segundo elemento de liga mais utilizado devido a uma série de fatores, como a grande extensão de solubilidade com o ferro por solução sólida substitucional, ao aumento da dureza e resistência mecânica, a baixa estabilidade dos óxidos de níquel, dentre outros (SALAK; SELECKA; DANNINGER, 2005).

O sistema Fe-Ni-Si é considerado de interesse no contexto de materiais magnéticos, visto que ambos os sistemas Fe-Ni e Fe-Si possuem propriedades magnéticas únicas (IKEDA et al., 1998). As ligas de materiais magnéticos moles baseados no sistema Fe-Si podem ser ductilizadas pela adição de níquel e laminadas em finas folhas para transformadores elétricos (ACKERBAUER et al., 2009).

Uma das motivações adicional para seleção do sistema Fe-Ni-Si neste trabalho vem da linha de pesquisa em desenvolvimento de materiais auto-lubrificantes no Labmat. No trabalho de Binder (2009), carboneto de silício (SiC) é dissociado em uma matriz a base de ferro durante a sinterização. Basicamente o silício entra em solução sólida e estabiliza fase alfa e o carbono fica retido na forma de grafite. Níquel na forma de pó é adicionado à mistura para elevar a resistência mecânica do material e foi observado que a adição de níquel tem influência na cinética de sinterização e na estabilização das fases na microestrutura.

### 3.5 Estudo de Interfaces Metálicas com Auxílio de Simulação

Quando materiais diferentes são unidos e submetidos a elevada temperatura, os aspectos de termodinâmica e cinética governam a mobilidade dos átomos e uma zona de difusão é formada. Nesta zona de difusão, um terceiro material é formado, podendo ou não conter novas fases. A Figura 7 apresenta um esquema de uma união de um material A e B e a formação de uma região de difusão após tratamento térmico.

Figura 7 - União de dois materiais e formação de uma interface.



Fonte: Próprio autor.

Para uma aplicação específica, ao final de um processo de difusão, o conhecimento da formação e das características desta terceira região é imprescindível, pois o aparecimento de uma fase não desejada pode deteriorar as propriedades do material e prejudicar a funcionalidade de um componente.

Avançadas ferramentas computacionais podem ser utilizadas para prever a interdifusão de elementos e fases formadas na interface de materiais sólidos. A abordagem utilizada pelos softwares Thermo-Calc e

DICTRA utiliza um modelo unidimensional, o que reduz muito o custo computacional com um número menor de dados de entrada necessários (LARSSON; ENGSTRÖM, 2006).

Nos estudos de SILVA (2008) os softwares Thermo-Calc<sup>®</sup> e DICTRA<sup>®</sup> foram aplicados para investigar a união de componentes extrudados em aço ferramenta. Na interface entre os aços, a distribuição dos elementos foi medida e comparada com as simulações após o tratamento térmico. A concordância entre as simulações e os experimentos foi considerada satisfatória. Na sua conclusão, o DICTRA<sup>®</sup> foi descrito como uma ótima ferramenta quando utilizada em combinação com as medidas de composição química por EDS/MEV, o que facilitou a comparação.

LINDWALL et al. (2010) investigou interfaces de aço inoxidável e aço ferramenta produzidos via pressão isostática a quente (HIP). Os experimentos e simulações se basearam na interdifusão de elementos na interface e na formação de carbonetos. Lindwall concluiu que um número representativo de simplificações teve que ser feito para as simulações.

DUTRA (2011) utilizou os mesmos softwares para prever a interface de materiais co-injetados de 3 diferentes combinações (Fe-7%Ni com Fe-50%Ni em massa; 316L com 17-4PH e 316L com M2). Caracterizações via EDS/MEV em linha através da interface de difusão, visualização metalográfica e quantificação das fases foram comparadas com os perfis simulados. As comparações apresentaram uma concordância consistente.

No trabalho de CHENG et al. (2013) foram estudados nove pares de difusão, compostos por discos fundidos e posteriormente colados de Ni-Al e Ni-Mn. Os pares foram tratados a 1100°C por 24h. O autor também observou boa coerência entre os resultados experimentais e as simulações do DICTRA<sup>®</sup>.

Atualmente o número de trabalho que utilizam ferramentas computacionais para estudar interfaces metálicas de materiais sinterizados ainda é reduzido. A união de materiais diferentes via metalurgia do pó apresenta influência dos pós utilizados e da porosidade, o que torna necessária uma abordagem diferente para cada sistema estudado.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Por ser o primeiro trabalho no Labmat que utilizou os softwares de termodinâmica computacional como suporte ao desenvolvimento de materiais sinterizados, foi necessário fazer a validação da ferramenta, para processos via metalurgia do pó.

Verificou-se se os cálculos de cinética de difusão e diagramas de fase gerados concordam com os experimentos e com informações disponíveis na literatura. Com isso se adquiriu experiência para aplicar a mesma metodologia para outros projetos, disseminando assim a utilização do software para outros trabalhos.

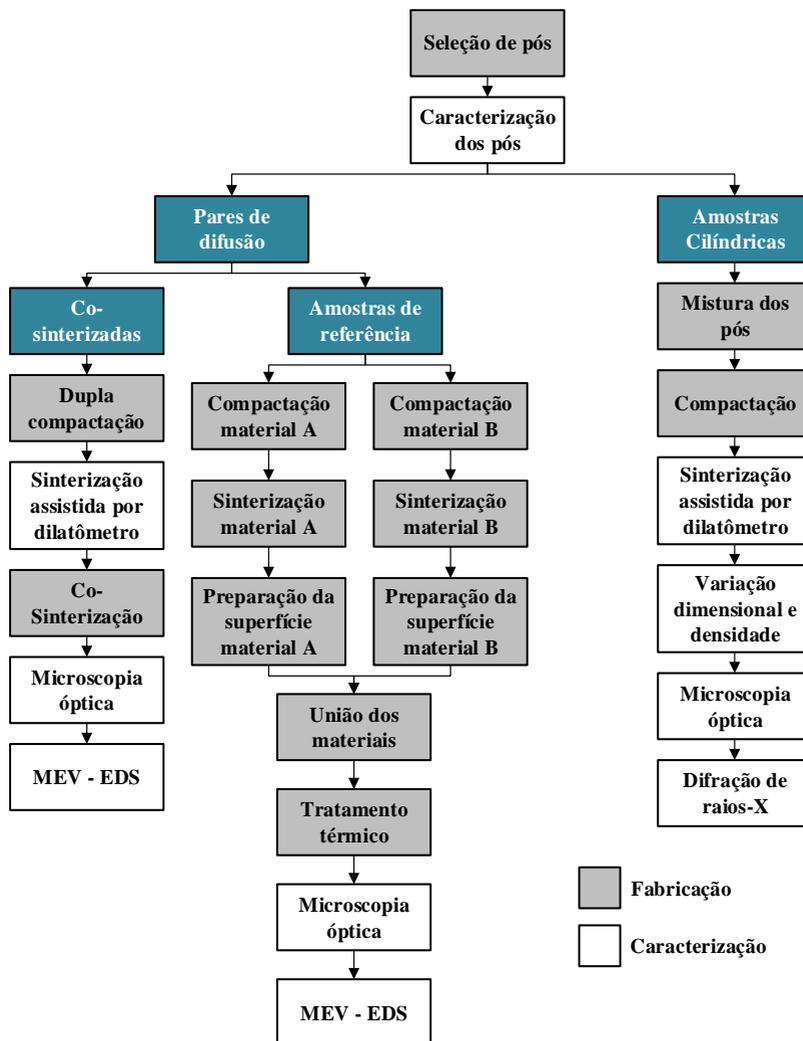
Neste trabalho foram utilizados os sistemas Fe/Ni e Fe-Si/Ni, com o objetivo de se estudar a interdifusão do níquel combinado com ferro e do níquel combinado com uma liga binária de ferro e com 3% em massa de silício em solução sólida. Estes sistemas foram escolhidos por serem sistemas com baixo grau de liberdade e que pudessem ser trabalhados experimentalmente utilizando-se técnicas da metalurgia do pó. Do ponto de vista científico foi interessante observar a “concorrência” entre o silício e o níquel em solução sólida na matriz ferrosa, sendo o silício um elemento de liga estabilizador da fase  $\alpha$  (cúbica de corpo centrado) e o níquel estabilizador da fase  $\gamma$  (cúbica de face centrada) do ferro.

Outro fator importante para a decisão de se utilizar sistemas relativamente simples reside no fato de que uma das interfaces dos softwares não é muito amigável a um usuário comum, pois requer a digitação de linhas de comandos para realizar os cálculos, sendo necessário o treinamento da equipe para melhor utilização. A ideia é compreender os detalhes e dominar o funcionamento dos softwares com este trabalho e em seguida aplicar a metodologia para sistemas mais complexos gradativamente.

Os parâmetros de processamento foram definidos com o auxílio dos softwares, identificando-se pelo Thermo-Calc as fases indicadas no equilíbrio termodinâmico. Foram realizadas caracterizações do material durante o processamento com o objetivo de se verificar as transformações de fases e a atuação dos mecanismos de difusão. Estas caracterizações têm como objetivo verificar se as condições previstas no equilíbrio termodinâmico, calculadas pelos softwares ocorreram.

O Fluxograma da Figura 8 apresenta as técnicas de fabricação e caracterização utilizadas neste trabalho.

Figura 8 - Fluxograma esquemático das técnicas de fabricação e caracterização das amostras.



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.1 Matérias Primas

Para a produção das amostras foram utilizados os pós descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Matérias primas utilizadas.

<b>Pó</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Designação Comercial</b>	<b>Tamanho de partícula*</b>
Ferro	Sintez	BM	d <sub>90</sub> =6 μm d <sub>50</sub> = 4,5 μm
Fe-3%Si (em massa)	Sandvik - Osprey	Fe3Si	d <sub>90</sub> =27μm d <sub>50</sub> = 11,5 μm
Níquel	Novamet	SNP-20+10	d <sub>90</sub> =17,1μm d <sub>50</sub> =7,2 μm

Fonte: \*Distribuição do tamanho de partícula fornecida pelos fabricantes.

## 4.2 Caracterização dos Pós

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6390LV para visualização da morfologia e tamanho de partícula dos pós utilizados neste trabalho. Imagens dos pós foram adquiridas através de MEV em modo SE (Elétrons Secundários).

## 4.3 Moldagem das Amostras

Com o objetivo de estudar as transformações de fases e a interdifusão dos elementos foram produzidos dois tipos de amostras conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de amostras utilizadas neste trabalho.

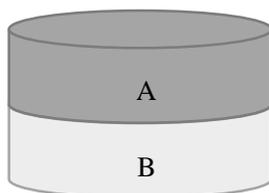
<b>Pares de difusão</b>			
<b>Combinação</b>	<b>Pós utilizados</b>		
Fe/Ni	Ferro e Níquel		
Fe-3%Si/Ni	Fe-3%Si e Níquel		
<b>Amostras cilíndricas</b>			
<b>Composição</b>	<b>Ferro (%wt)</b>	<b>Fe-3%Si (%wt)</b>	<b>Níquel (%wt)</b>
Fe	100	0	0
Fe-3%Si	0	100	0
Ni	0	0	100
50%Fe+50%Ni	50	0	50
50%Fe-3%Si+50%Ni	0	50	50

Fonte: Próprio Autor.

- **Pares de difusão**

Foram produzidos pares de difusão por duas rotas diferentes, resultando em amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e aproximadamente 6mm de altura compostas por uma parte de Fe ou Fe-3%Si (A) e uma de níquel (B), de acordo com a configuração apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Configurações das amostras produzidas por dupla compactação.



Fonte: Próprio autor.

A primeira rota utilizada foi via dupla compactação uniaxial à frio (temperatura ambiente) em matriz flutuante em uma prensa manual (Skay). Como as amostras são compostas por duas camadas de materiais diferentes, foram realizadas duas etapas de compactação, onde primeiramente foi adicionado um dos materiais e realizada a primeira compactação com a aplicação de 100MPa de pressão para deixar a superfície de interface plana. Em seguida foi então adicionado o segundo material e é realizada a segunda compactação com a aplicação de 500MPa de pressão. Após a segunda compactação a amostra foi extraída. As etapas para a dupla compactação estão apresentadas na Figura 10.

A segunda rota consiste na preparação de pares de difusão tradicionais, onde cada metade já foi sinterizada previamente e unidas pela interface. Estas amostras são denominadas, no decorrer do trabalho, como “amostras de referência”. Cada metade foi compactada à 500MPa e sinterizadas de forma separada em temperatura de 1200°C com 60 minutos de patamar, em seguida a superfície de cada metade foi lixada até lixa 1200 mesh e polida com abrasivo de alumina com tamanho de partícula de até 0,3µm. Por último, as metades foram unidas pelas respectivas faces polidas e foi realizado o mesmo tratamento térmico realizado nos pares de difusão produzidos por dupla compactação. As etapas da preparação dos pares de difusão de referência estão apresentadas na Figura 11.

Figura 10 – Etapas da dupla compactação dos pares de difusão.

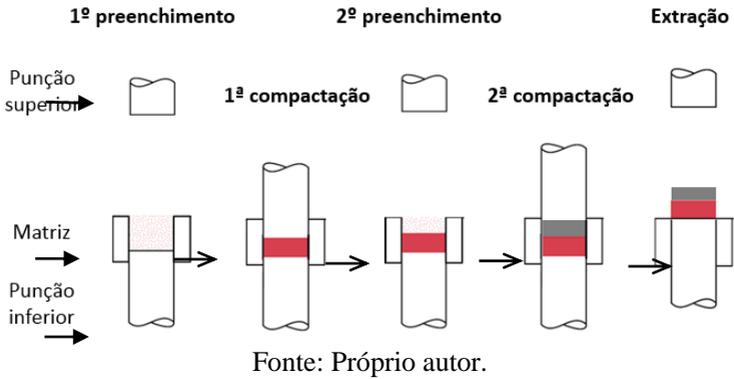
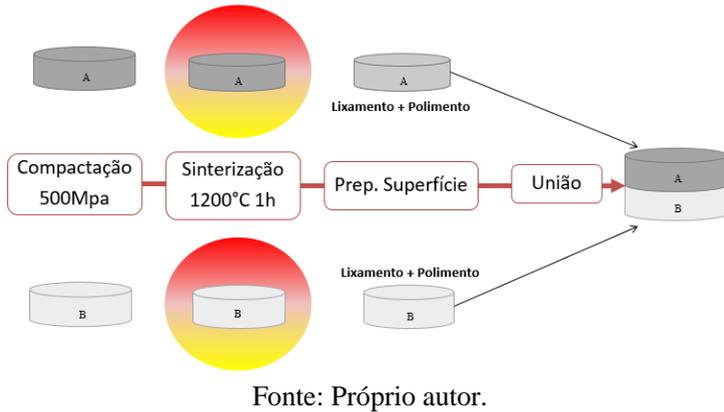


Figura 11 – Etapas da preparação dos pares de difusão de referência.



• **Amostras cilíndricas**

As amostras cilíndricas foram produzidas com o objetivo de analisar o comportamento das matérias primas durante o tratamento térmico e as reações que ocorrem entre os materiais durante a sinterização. O objetivo foi correlacionar as reações que ocorrem nas duas misturas volumétricas dos pós (50%Fe+50%Ni e 50%Fe-3%Si+50%Ni) com as reações que ocorrem na interface dos pares de difusão, vista a dificuldade de se caracterizar somente a interface nos pares de difusão.

Para as misturas utilizou-se misturador tubular de aço inoxidável em forma de Y, com eixo de rotação passando pela união dos segmentos e a

mistura foi feita com esferas de aço. O tempo de mistura foi de 30 minutos e a rotação aproximada de 35 RPM.

Após a mistura dos pós foi realizada compactação uniaxial à frio (temperatura ambiente) em matriz flutuante em uma prensa manual (Skay) com pressão de compactação de 500MPa resultado em amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e aproximadamente 5mm de altura.

## **4.4 Simulações**

### **4.4.1 Thermo-Calc®**

O Thermo-Calc® foi utilizado para calcular diagramas de fases e propriedades termodinâmicas dos sistemas analisados neste trabalho. Os cálculos foram utilizados para prever o comportamento desses materiais no equilíbrio termodinâmico. As simulações foram realizadas com o Thermo-Calc® versão 2015a para Windows.

A seleção das bases de dados adequadas é essencial para a realização de cálculos confiáveis para os materiais utilizados; também é imprescindível também conhecer-se as limitações de cada base de dados e do software em si.

Os diagramas apresentados neste trabalho são diagramas de fases binários onde na esquerda é fixada a composição de um material e na direita é fixada a composição do segundo material unido ao primeiro, desta forma pode-se prever quais fases podem se formar durante a interdifusão dos elementos.

A base de dados TCBIN (ligas binárias) e SSOL5 (soluções sólidas) foram as utilizadas para calcular os diagramas de fases e as demais propriedades termodinâmicas necessárias para melhor compreender o comportamento dos materiais utilizados neste trabalho. A sequência abaixo apresenta as etapas para se realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico no Thermo-Calc®:

1. Selecionar a base de dados;
2. Definir o sistema (elementos químicos);
3. Definir equilíbrio (composição química, temperatura, pressão volume, tamanho do sistema, etc);
4. Realizar os cálculos;
5. Apresentar os resultados (na forma de gráficos ou tabelas).

As particularidades para as simulações de cada sistema estão apresentadas a seguir.

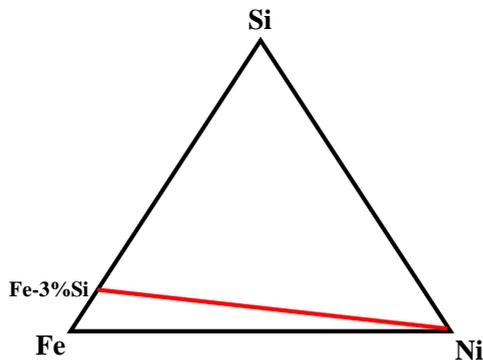
- **Combinação Fe e Ni**

Para o cálculo do diagrama de fases para liga Fe-Ni foi utilizada a base de dados TCBIN (ligas binárias), esta base de dados é a mais recomendada para sistemas binários pois apresenta resultados mais condizentes com a literatura.

- **Combinação Fe-3%Si e Ni**

Para calcular diagramas de fases ternário para a liga Fe-Si-Ni na região rica em ferro foi utilizada a base de dados TCFE7 (ligas ferrosas até 50% em massa de Fe). Para calcular a combinação da liga Fe-3%Si e níquel considerou-se uma variação linear da composição química, partindo da composição 100% Fe-3%Si para a outra extremidade com 100% de Ni. A Figura 12 apresenta uma ilustração de como seria o “corte” no diagrama ternário Fe-Si-Ni para representar a combinação da liga Fe-3%Si e Níquel em uma isopleta do diagrama ternário. Neste caso foi utilizada a base de dados SSOL5 (soluções sólidas) pois possui informações de algumas fases que não estão disponíveis na TCFE7 para teores superiores à 50% de ferro.

Figura 12 - Representação do diagrama ternário Fe-Si-Ni com “corte” representando diagrama Fe3%Si-Ni.



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.4.2 DICTRA®

O DICTRA® foi utilizado para simular a interdifusão dos elementos nos diferentes pares de difusão, nas condições de processamento. A base de dados utilizada foi a MOBFE2 (cinética de difusão para ligas ferrosas). As simulações foram realizadas com o DICTRA® para Windows versão 2015a.

Conhecer as fases presentes nas condições de processamento é indispensável para se realizar simulações confiáveis da cinética de difusão durante o processamento. Para isso, o Thermo-Calc® foi utilizado para prever as fases dos materiais na temperatura de sinterização. Com as informações do Thermo-Calc, juntamente com as informações disponíveis na literatura e da caracterização das matérias primas, pôde-se levar os resultados ao DICTRA para então realizar-se os cálculos de difusão.

Conhecendo-se os componentes, as fases presentes e a condições de processamento, pode-se então iniciar as simulações. A sequência abaixo representa as de operações necessárias para se realizar uma simulação no DICTRA:

1. Selecionar as bases de dados de termodinâmica e cinética;
2. Definir o sistema (elementos químicos);
3. Definir as condições globais de processamento (tempo, temperatura, pressão e taxas de aquecimento e resfriamento);
4. Criar uma ou mais regiões;
5. Definir os pontos (número de pontos e distribuição);
6. Definir as fases nas regiões;
7. Definir composição química de cada fase em cada região;
8. Definir tempo de simulação;
9. Realizar as simulações;
10. Apresentar os resultados (na forma de gráfico ou tabela).

As particularidades para as simulações de cada sistema estão apresentadas a seguir.

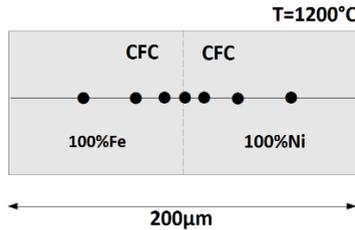
- **Combinação de Fe e Ni**

A simulação da interdifusão no par Fe/Ni é a mais simples pois ambos os materiais possuem a mesma estrutura cristalina na temperatura de sinterização. Por este motivo admitiu-se a criação de apenas uma região contendo a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) variando

apenas a composição química no comprimento, conforme esquema apresentado na Figura 13.

Para os cálculos, utilizou-se o modelo chamado de *single-phase*, que é o modelo mais simples para cálculo de difusão. Mais informações sobre este modelo podem ser encontradas no trabalho de BORGSTAM et al., (2000).

Figura 13 - Esquema para simulação da interdifusão para combinação de Fe e Ni.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4 apresenta as condições utilizadas na simulação da combinação de Fe e Ni.

Tabela 4 - Dados utilizados para simulação da interdifusão da combinação de Fe e Ni.

<b>Bases de dados</b>	TCFE7 e MOBFE2
<b>Elementos</b>	Fe e Ni
<b>Fase</b>	CFC
<b>Fase definida como matriz</b>	CFC
<b>Condições utilizadas</b>	Taxa de aquecimento, tempo de patamar e pressão utilizados durante sinterização.
<b>Número de pontos</b>	50 pontos
<b>Comprimento</b>	200µm (100µm para cada material)

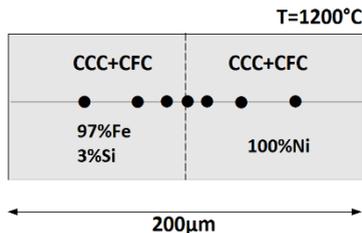
Fonte: Próprio Autor.

- **Combinação de Fe-3%Si e Ni**

A simulação da interdifusão no par Fe3%-Si e Ni é um pouco mais complexa pois cada material possui estrutura cristalina diferente na temperatura de sinterização, a liga Fe-3%Si possui a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e Ni possui a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

Para simular esta combinação foi utilizado o modelo de homogeneização, que é um dos modelos mais recentes desenvolvidos para o DICTRA e o mais adequado para sistemas multifásicos. Nele considera-se uma matriz onde estão presentes as fases CCC e CFC, como apresentado na Figura 14. A justificativa para a utilização deste modelo é que apesar de cada material possuir apenas uma fase no estado inicial, o modelo permite o estudo de mudanças de fases que ocorrem devido a interdifusão dos elementos. Esperava-se que mudanças de fase iriam acontecer durante o processamento, visto que o níquel é um elemento estabilizador da fase  $\gamma$ , com a utilização deste modelo o resultado ficou mais robusto e próximo da realidade. Mais informações sobre este modelo podem ser encontradas no trabalho de LARSSON e HÖGLUND (2009).

Figura 14 - Esquema para simulação da interdifusão para combinação de Fe-3%Si e Ni.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 5 apresenta as condições utilizadas na simulação da combinação Fe-3%Si e Ni.

Tabela 5 - Dados utilizados para simulação da interdifusão da combinação de Fe-3%Si e Ni.

<b>Bases de dados</b>	TCFE7 e MOBFE2
<b>Elementos</b>	Fe, Si e Ni
<b>Fases</b>	CFC e CCC
<b>Fase definida como matriz</b>	CFC
<b>Condições utilizadas</b>	Taxa de aquecimento, tempo de patamar e pressão utilizados durante sinterização.
<b>Número de pontos</b>	50 pontos
<b>Comprimento</b>	200µm (100µm de cada material)

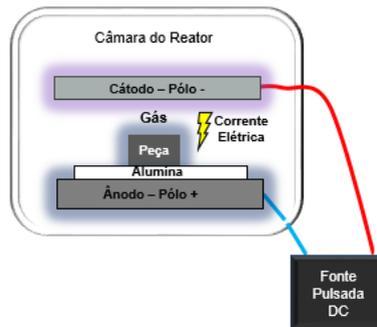
Fonte: Próprio Autor.

## 4.5 Tratamentos térmicos

### 4.5.1 Tratamento térmico

As amostras utilizadas para caracterização da microestrutura, das fases presentes e para análise química do perfil de interdifusão foram tratadas em reator à plasma com aquecimento resistivo. Os tratamentos foram realizados sob condições controladas de aquecimento e fluxo de 250 cm<sup>3</sup>/minuto de hidrogênio. As amostras foram posicionadas entre o cátodo e ânodo, sobre uma placa de alumina, o que deixou as amostras sob potencial flutuante, conforme esquema apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema do posicionamento das amostras no reator.



Fonte: Próprio autor.

A opção de se realizar a sinterização das amostras sob plasma de hidrogênio é em virtude de querer se evitar a oxidação do silício presente na liga Fe-3%Si. As condições de plasma utilizadas foram definidas de forma que o plasma atue apenas como uma atmosfera protetiva.

O controle da temperatura foi efetuado ajustando-se a potência do forno com o auxílio de um controlador de temperatura, a temperatura das amostras foi medida com um termopar do tipo K posicionado no interior de uma amostra de referência colocada sobre a placa de alumina junto das amostras. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de sinterização das amostras em reator à plasma.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de aquecimento ou tempo de patamar</b>
T ambiente a 1200	5°C/minuto
1200	60 minutos
Resfriamento	10°C/minuto
<b>Voltagem (V)</b>	400
<b>t<sub>on</sub> (µs)</b>	40
<b>Pressão (torr)</b>	1

Fonte: Próprio autor.

#### 4.5.2 Ensaios de Sinterização em Dilatômetro Diferencial

Os ensaios específicos para a análise da cinética de sinterização foram realizados em um dilatômetro com módulo informatizado acoplado, registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo (Netzsch DIL 402C).

Para realização destes ensaios no dilatômetro foram utilizadas amostras cilíndricas com dimensões de 10x5,5mm (diâmetro e comprimento). A taxa de aquecimento foi de 5°C/min até 1200 °C, sendo mantido este patamar durante 60 minutos. A atmosfera utilizada foi uma mistura de gás contendo 5% de hidrogênio e 95% de argônio.

Para as amostras contendo apenas ferro e níquel foi utilizado fluxo de 0,1L/min de mistura de gás. Para as amostras contendo a liga Fe-3%Si foi utilizada atmosfera estanque e foram adicionados cavacos de titânio no interior do dilatômetro para se evitar a oxidação do silício presente nas amostras. Considerando-se o diagrama de Ellingham de óxidos

(THOMAS B. REED, 1971) o óxido de titânio é mais estável que o óxido de silício, em caso de presença de oxigênio na atmosfera existe a preferência do oxigênio reagir com titânio, com isso se evitou a oxidação do silício presente nas amostras durante a sinterização.

Através deste ensaio avaliou-se a influência da interdifusão dos elementos na variação dimensional das amostras e identificou-se transformações de fases dos materiais ocorridas durante o ciclo térmico. Foram comparadas as combinações dos materiais nas configurações de par de difusão e mistura volumétrica com o comportamento dos materiais separados submetidos ao mesmo ciclo térmico.

## 4.6 Caracterizações das Amostras Produzidas

### 4.6.1 Variação dimensional e densidade

A variação dimensional das amostras foi avaliada com a medição da diferença entre as dimensões das amostras na condição verde e sinterizado. A massa (g) foi mensurada em uma balança com precisão de 0,01mg (Mettler Todelo XS205) e as dimensões (diâmetro e altura – mm) com utilização de um micrometro com 0,001 mm de resolução (*Mitutoyo*).

### 4.6.2 Caracterização microestrutural

As amostras sinterizadas foram seccionadas, embutidas e preparadas metalograficamente para análise microestrutural e visualização das fases presentes em microscópio óptico (*Olympus BX60M*) e microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV).

A precisão do corte é um fator importante para se avaliar a interdifusão dos elementos nos pares de difusão. As amostras foram cortadas com cortadeira automática (Buehler Isomet® 4000), no embutimento aplicou-se uma camada de resina epóxi de alta dureza na superfície e iniciou-se o lixamento a partir da lixa 600 mesh. Estes cuidados foram tomados para amenizar possíveis “inclinações” na superfície analisada, o que pode levar a erros na caracterização do perfil de difusão.

Nas amostras com materiais combinados na forma de par de difusão o ataque químico foi realizado com 2 reagentes diferente para revelar diferentes regiões da microestrutura. A solução de Nital 5% (5% vol.  $\text{NH}_3$  + álcool) foi utilizada para revelar as camadas de interdifusão e para revelar a microestrutura do ferro, o reagente “*Marble*” foi utilizado para revelar a microestrutura do níquel puro e da liga Fe-3%Si.

No microscópio eletrônico de varredura imagens da microestrutura foram adquiridas através em modo SE (Elétrons Secundários) e BSE (Elétrons Retroespalhados).

#### 4.6.3 Análise química via espectroscopia de energia dispersiva

Foram realizadas análises químicas via espectroscopia de energia dispersiva (EDS), através da sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV (filamento de tungstênio, voltagem de aceleração entre 0,5 e 30 kV).

Utilizou-se amostras dos materiais combinados na forma de par de difusão, já sinterizadas, preparadas metalograficamente e sem ataque químico. A região selecionada foi a de interdifusão dos elementos nos pares de difusão, os parâmetros foram voltagem de aceleração de 15 kV e *spot size* entre 55 e 60 com distância de trabalho fixa em 15mm.

Foi traçada uma linha com comprimento de 200 $\mu$ m com direção perpendicular à camada de interdifusão, na linha foram distribuídos igualmente 200 pontos, o tempo de análise em cada ponto foi de 10s. Nas amostras co-sinterizadas foram realizadas 3 medidas em amostras diferentes, para as amostras de referência, foram realizadas 3 medidas na mesma amostra.

Os perfis de composição química na camada de interdifusão foram comparados com as simulações do DICTRA, o objetivo foi verificar se houve concordância entre os resultados experimentais e os simulados.

#### 4.6.4 Difração de Raios-X

Para identificação das fases e compostos presentes na microestrutura das amostras foi utilizada a técnica de difração de raios-x. Foi utilizado o difratômetro Philips X'Pert MPD com anodo de cobre, radiação  $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). A análise de fases foi realizada com o auxílio do programa computacional Philips - PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001.

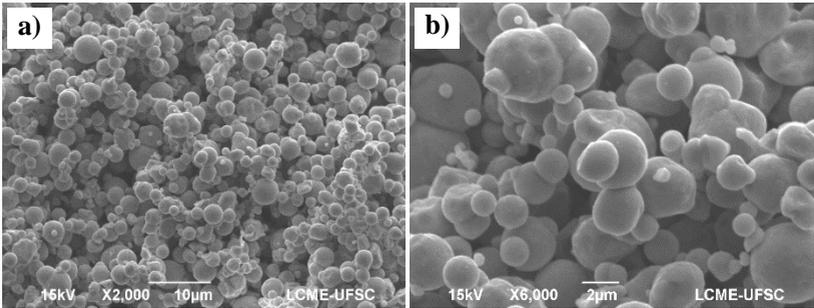
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da Matéria Prima

#### 5.1.1 Morfologia dos pós

O pó de ferro do fornecedor Sintez é produzido pelo processo de decomposição química denominado “carbonila”. A forma do pó é esférica e o tamanho de partícula é inferior à  $10\mu\text{m}$ . A morfologia do pó de ferro está apresentada na Figura 16 a).

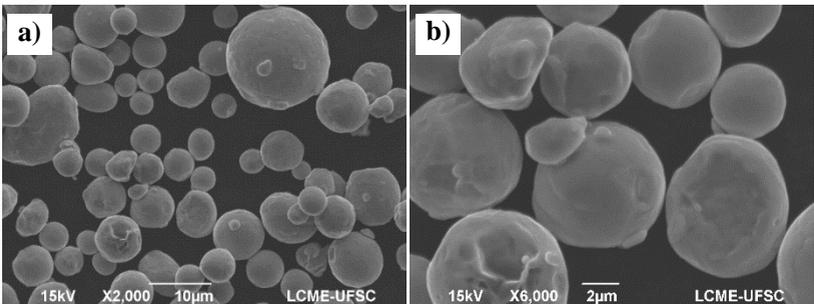
Figura 16 – a) Morfologia do pó de ferro. b) Detalhe da superfície do pó.



Fonte: Próprio Autor.

O pó de liga Fe3-%Si, fornecido pela Sandvik é produzido pelo processo de atomização a gás, o que confere ao pó morfologia esférica. De acordo com o fabricante o pó possui uma faixa de tamanho de partícula entre 5 e  $35\mu\text{m}$ . A morfologia desse pó está apresentada na Figura 17 a), de acordo com a imagem o pó apresenta as características descritas pelo fabricante.

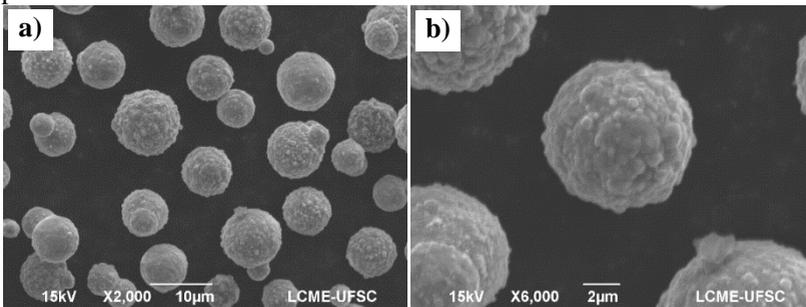
Figura 17 – a) Morfologia do pó de Fe-3%Si. b) Detalhe da superfície.



Fonte: Próprio Autor.

O pó de níquel, fornecido pela Novamet, também apresenta morfologia esférica e tamanho de partícula em torno de  $10\mu\text{m}$ . A morfologia do pó de níquel está apresentada na Figura 18 a). No entanto o pó apresenta superfície aparentemente com maior rugosidade em comparações aos pós ferrosos, como pode ser visto na Figura 18 b) comparadas à Figura 16 b) e a Figura 17 b).

Figura 18 – a) Morfologia do pó de níquel. b) Detalhe da superfície do pó.



Fonte: Próprio Autor.

## 5.2 Simulações

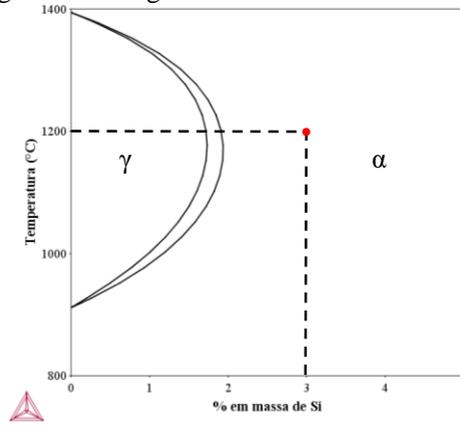
Neste tópico serão apresentados apenas os diagramas de fases calculados com o Thermo-Calc<sup>®</sup>. As simulações do DICTRA<sup>®</sup> estão apresentadas juntamente com as caracterizações dos perfis de difusão.

### 5.2.1 Diagramas de fases

- **Fe-Si**

A Figura 19 apresenta o diagrama de fases Fe-Si calculado com o Thermo-Calc, a linha traçada na vertical representa o teor de silício da liga Fe-3%Si e a linha traçada na horizontal representa a maior temperatura de sinterização utilizada neste trabalho, pode-se observar que na temperatura de sinterização o material apresenta apenas a fase  $\alpha$ , o que demonstra o efeito do silício em estabilizar esta fase, o diagrama está de acordo com o reportado na literatura por (CRANGLE, 1954). Pode se observar que a adição de 3% de silício em massa leva a manutenção da fase  $\alpha$  em temperaturas superiores à  $912^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual ocorre a transformação alotrópica  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro puro.

Figura 19 - Diagrama de fases Fe-Si calculado.



Fonte: Próprio autor.

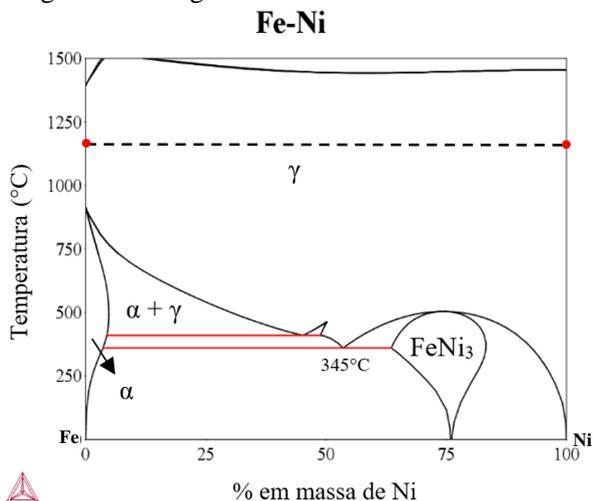
- **Fe-Ni**

A Figura 20 apresenta o diagrama de fases da liga Fe-Ni. A linha traçada na horizontal representa a maior temperatura de sinterização utilizada neste trabalho, pode-se observar que nesta temperatura o diagrama apresenta uma região de fase  $\gamma$  com solubilidade que se estende desde ferro puro até níquel puro. O diagrama calculado está de acordo com o observado na literatura (LEE; NYUNG LEE, 1988) e (SWARTZENDRUBER; ITKIN; ALCOCK, 1991).

É possível observar que além das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  o diagrama mostra também a presença da fase intermetálica  $\text{FeNi}_3$ , sua existência foi confirmada experimentalmente através de análises de amostras de meteoritos, onde a fase  $\gamma$  se decompõe eutetoidicamente em Fe- $\alpha$  e  $\text{FeNi}_3$  na temperatura de 345°C (YANG; WILLIAMS; GOLDSTEIN, 1996).

Na literatura também foram observados alguns diagramas nos quais os autores consideram o composto intermetálico  $\text{FeNi}$  como estável, com formação em temperaturas inferiores a 200°C (REUTER; WILLIAMS; GOLDSTEIN, 1989) e (ROSSITER; JAGO, 1983). Porém os autores concordam que a formação desta fase dificilmente pode ser explorada porque o equilíbrio termodinâmico não pode ser alcançado em temperaturas abaixo de 200°C, mesmo em tempos de escala geológica (CACCIAMANI et al., 2006).

Figura 20 - Diagrama de fases Fe-Ni calculado.



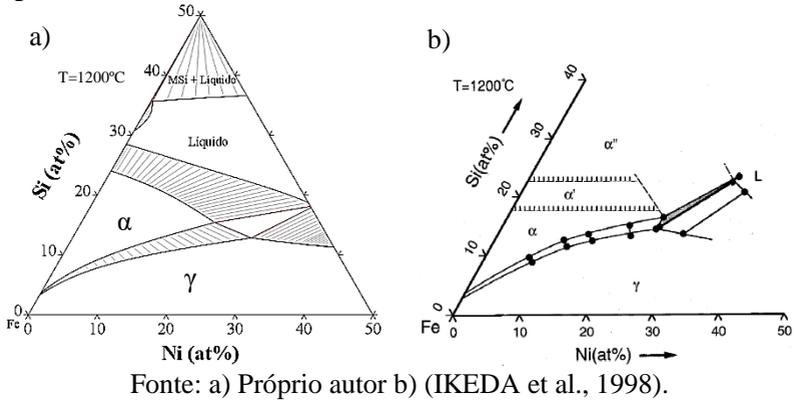
Fonte: Próprio Autor.

- **Fe-Si-Ni**

Como não está disponível na literatura nenhum diagrama que represente especificamente a combinação do sistema Fe-3%Si/Ni, foi calculada no Thermo-Calc a seção isoterma à 1200°C do diagrama ternário Fe-Si-Ni na região rica em ferro, representada na Figura 21 a). O diagrama calculado foi então comparado com o diagrama experimental desenvolvido por (IKEDA et al., 1998), apresentado na Figura 21 b).

O diagrama calculado é muito semelhante ao experimental, nota-se que a simulação não leva em consideração as variações ordenadas estáveis da fase  $\alpha$  do diagrama Fe-Si, apresentadas na Figura 21 b) como  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . Pode-se observar que para sistemas ricos em ferro a adição de níquel ao sistema ferro-silício leva a estabilização da fase  $\gamma$ , representada por uma ampla região monofásica. Pode-se dizer também que adição de silício ao sistema ferro-níquel leva a estabilização da fase  $\alpha$ , representada pela região monofásica  $\alpha$ .

Figura 21 – Seção isoterma à 1200°C do diagrama ternário Fe-Si-Ni na região rica em ferro a) calculado b) literatura.

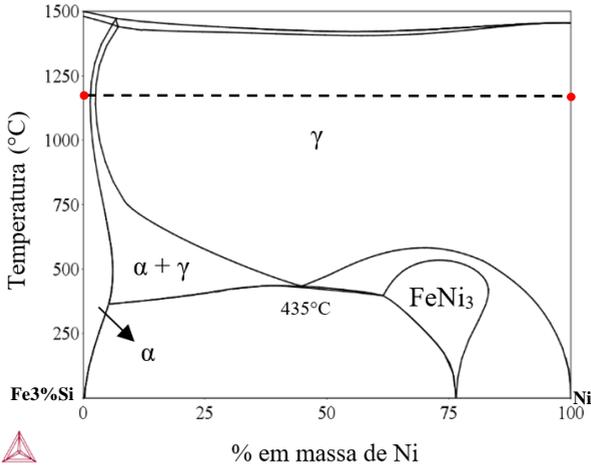


Após esta análise inicial foi então calculado o diagrama Fe3%Si-Ni apresentado na Figura 22. A linha traçada na horizontal representa a temperatura de sinterização utilizada. Ao comparar-se este resultado com o diagrama binário Fe-Ni, pode-se observar alguns efeitos da adição de silício ao sistema, primeiramente em 1200°C e a liga Fe-3%Si apresenta apenas a fase  $\alpha$ , que possui uma pequena solubilidade de níquel, em torno de 1% em massa. A partir de 2% de níquel em solução sólida, somente a fase  $\gamma$  é estável.

Outro efeito da adição de silício está relacionado a posição do ponto eutetóide, que é deslocado para a esquerda e a temperatura é elevada de 345°C para 435°C. Este efeito se deve ao aumento da estabilidade da fase CCC causada pelo silício, isto faz que a fase  $\gamma$  se torne a mais estável apenas em temperaturas mais elevadas para toda a faixa de composição química.

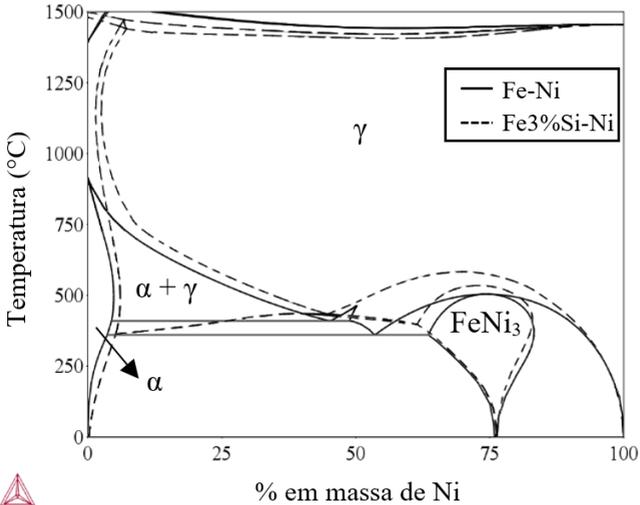
A Figura 23 apresenta a sobreposição dos diagramas de fases Fe-Ni e Fe3%Si-Ni. Com a sobreposição é possível observar-se mais facilmente os efeitos já citados e visualizar-se outros efeitos como o aumento da região na qual a fase  $\alpha$  é estável, com possibilidade de maior solubilidade de níquel nesta fase na faixa de temperatura entre 200 e 700°C. É observada também uma pequena diminuição da temperatura de formação de fase líquida em toda faixa de composição.

Figura 22 – Diagrama Fe3%Si-Ni calculado.  
**Fe3%Si-Ni**



Fonte: Próprio Autor.

Figura 23 - Sobreposição dos diagramas de fases Fe-Ni e Fe3%Si-Ni.



Fonte: Próprio Autor.

### 5.3 Pares de Difusão

Este capítulo apresenta os resultados para as combinações dos materiais na forma de pares de difusão produzidos por dupla compactação e para os pares de difusão de referência. Conforme apresentado no fluxograma da Figura 8.

#### 5.3.1 Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial

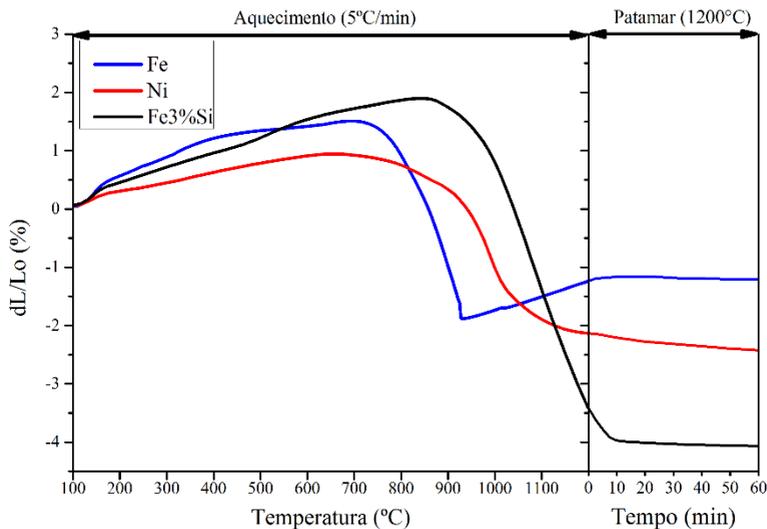
Primeiramente foram analisadas a variação dimensional durante a sinterização das matérias primas durante o ciclo de sinterização, resultados estes apresentados na Figura 24.

A amostra Fe apresenta expansão térmica até 750°C, temperatura em que a retração se torna predominante sobre a expansão térmica; o aumento da taxa de encolhimento representa o início efetivo de sinterização. Em aproximadamente 910 ° C, a transição  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro ocorre e a expansão térmica torna-se predominante sobre o encolhimento novamente, o que é explicado pelo coeficiente de autodifusão de ferro, o qual é muito maior na fase  $\alpha$  do que na fase  $\gamma$  (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1990). A amostra Ni apresenta expansão térmica até a temperatura de aproximadamente 680°C, onde se inicia a sinterização efetiva. Como esperado, não é observada nenhuma variação dimensional relativa a transformações de fase ou reações com a atmosfera.

A amostra de Fe-3%Si apresenta sinterização efetiva a partir de aproximadamente 890°C, temperatura mais alta em relação a amostra Fe devido ao maior tamanho de partícula, neste material não é observada a transição de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro, visto que o silício estabilizou a fase  $\alpha$  no material como foi possível observar nos diagramas de fase da Figura 19 e Figura 22. O coeficiente de difusão do ferro é cerca de duas ordens de grandeza maior na fase  $\alpha$  do que na fase  $\gamma$ . A 910°C, por exemplo, a difusividade volumétrica do ferro é 330 vezes maior na fase  $\alpha$  do que na  $\gamma$  (GERMAN, 1994). Por apresentar apenas a fase  $\alpha$ , a taxa de sinterização da amostra Fe-3%Si foi a mais alta dentre os três materiais, promovendo uma maior densificação deste material.

Durante o patamar de temperatura, as amostras Fe e Ni não apresentaram grande retração, o que significa que 1200°C é uma temperatura elevada para sinterizar estes materiais. A amostra Fe-3%Si apresenta maior retração nos primeiros 10 minutos de patamar, no restante do tempo não há retração efetiva.

Figura 24 – Variação dimensional das amostras das matérias primas utilizadas.



Fonte: Próprio Autor.

Em seguida foram analisadas as variações dimensionais, durante a sinterização, dos pares de difusão produzidos por dupla compactação, que podem ser vistas na Figura 25.

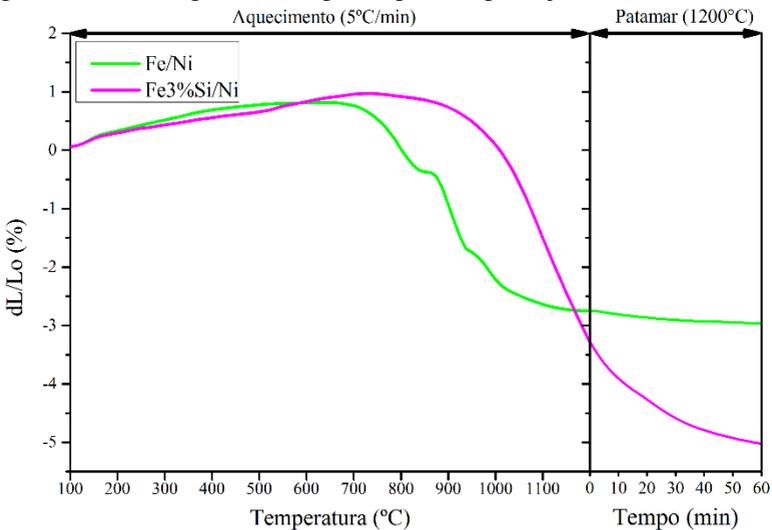
A combinação Fe/Ni apresenta expansão térmica até aproximadamente 680°C, onde se inicia a retração devido a sinterização da metade rica em níquel. Em aproximadamente 840°C ocorre uma interrupção na retração da amostra, o que pode indicar o início da estabilização fase  $\gamma$  na interface do material, visto que o níquel é um estabilizador da fase gama do ferro, como pode ser visto no diagrama de fases da Figura 20.

Após 880°C é observada novamente a retração do par devido a sinterização da metade rica em ferro. Em ~910°C é observada novamente a transição  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro, o que altera a cinética de retração do par, finalmente, na temperatura de patamar não há grande retração da amostra.

A combinação Fe-3%Si/Ni apresenta expansão térmica até aproximadamente 800°C, aparentemente o início da sinterização do níquel é escondido pela expansão da liga Fe-3%Si. Pode-se observar que a máxima expansão deste par é de aproximadamente 1%, valor que fica entre a expansão máxima das amostras Fe-3%Si e Ni quando analisadas

em separado. Percebe-se claramente a maior retração durante o ciclo térmico de sinterização neste par, decorrente da sinterização na fase  $\alpha$  do ferro, existente ao longo da extensão da parte do par formada por Fe-3%Si, na qual o coeficiente de autodifusão dos átomos de ferro é da ordem de 100 vezes maior na fase  $\alpha$ . Observa-se ainda que não ocorre alteração brusca da taxa de variação dimensional que pudesse ser associada a variação volumétrica decorrente de transformação de fase. Desta forma, pode-se inferir que não ocorreu extensiva transformação de fase da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$  na interface Fe3%Si/Ni.

Figura 25 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar dos pares de difusão produzidos por dupla compactação.

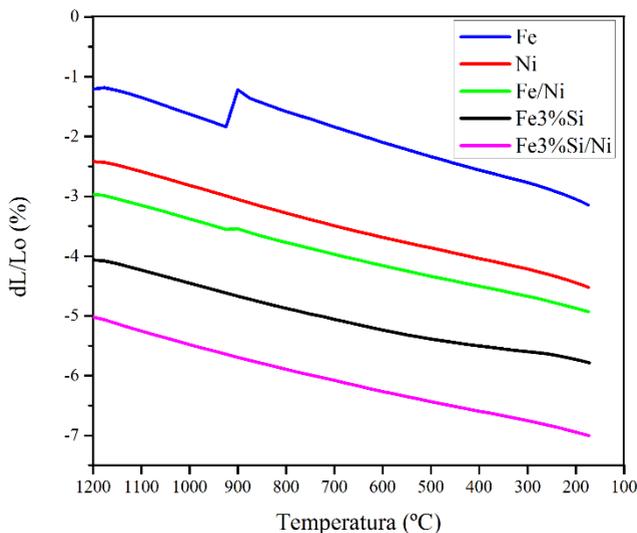


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 26 apresenta a variação dimensional durante o resfriamento das amostras. Na amostra Fe é possível observar a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  do ferro novamente em aproximadamente 910°C. Na combinação Fe/Ni também é possível observar na mesma temperatura a transformação de fase do ferro nas regiões distantes da interface. Como esperado, as amostras Fe-3%Si e Ni não apresentam nenhum indicio de transformações de fases.

Interessante observar que os pares de difusão sofreram retração maior do que os respectivos materiais iniciais, o que pode ser resultado da interdifusão dos elementos na interface entre os dois materiais.

Figura 26 – Variação dimensional das amostras das matérias primas e dos pares de difusão durante o resfriamento.



Fonte: Próprio Autor.

### 5.3.2 Caracterização Microestrutural

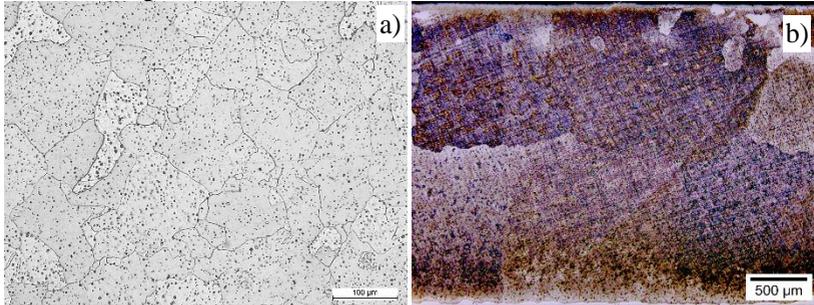
Todos os resultados representam a microestrutura observada após corte da seção transversal das amostras, que foram preparadas conforme descrito no procedimento experimental

- **Matérias primas**

A Figura 27 a) apresenta a microestrutura do ferro após a sinterização, ela apresenta apenas grãos de ferrita com tamanho de grão médio em torno de 150 $\mu$ m.

A microestrutura da liga Fe-3%Si após a sinterização possui tamanho de grão de escala milimétrica, muito maior do que o tamanho de grão da amostra com ferro. A Figura 27 b) apresenta a microestrutura da liga Fe-3%Si após a sinterização, o ataque químico foi realizado com reagente *Marble*, apesar do aspecto permitir concluir que o ataque tenha sido excessivo, esta foi a melhor forma encontrada para visualizar os grãos da microestrutura desta liga, visto que não foi possível revelar a microestrutura com outro reagente de forma satisfatória.

Figura 27 – Microestrutura dos materiais ricos em ferro após sinterização. a) Fe e b) Liga Fe-3%Si.

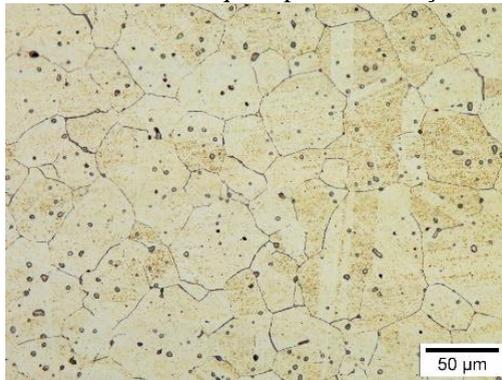


Fonte: Próprio autor.

Esta diferença no tamanho de grão se deve a estrutura cristalina da liga Fe-3%Si na temperatura de sinterização, como foi possível observar nos diagramas da Figura 19 e Figura 22, 3% de silício em solução sólida no ferro é suficiente para estabilizar a fase  $\alpha$  à 1200°C. A maior mobilidade do ferro na fase  $\alpha$  leva a uma maior taxa de crescimento de grão e, portanto, a esta grande diferença no tamanho de grão após a sinterização. Além disso o ferro puro sofre uma recristalização no resfriamento, ao ultrapassar a temperatura de transformação de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ , o que também leva a um refinamento do tamanho de grão.

A Figura 28 apresenta a microestrutura do níquel após a sinterização, ela também apresenta grãos equiaxiais com tamanho de grão em torno de 100μm, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Microestrutura do níquel após sinterização.

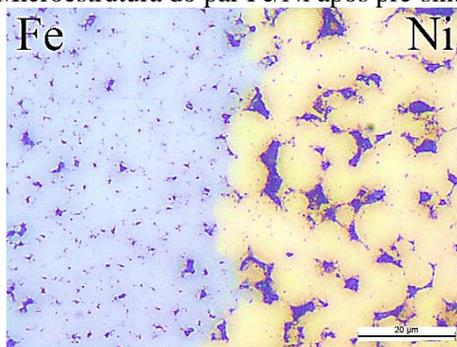


Fonte: Próprio autor.

- **Fe/Ni**

Após a sinterização, as amostras dos pares de difusão foram cortadas na direção perpendicular à superfície e preparadas metalograficamente para análise da microestrutura. Primeiramente foi avaliada como é a interface entre os materiais após a dupla compactação. Para isso realizou-se a pré-sinterização de uma amostra a 600°C e foi avaliada a microestrutura na interface. O resultado mostra que não há mistura entre os materiais na interface, o que poderia ter influência nos resultados da análise química na camada de interdifusão (Figura 29).

Figura 29 – Microestrutura do par Fe/Ni após pré-sinterização.



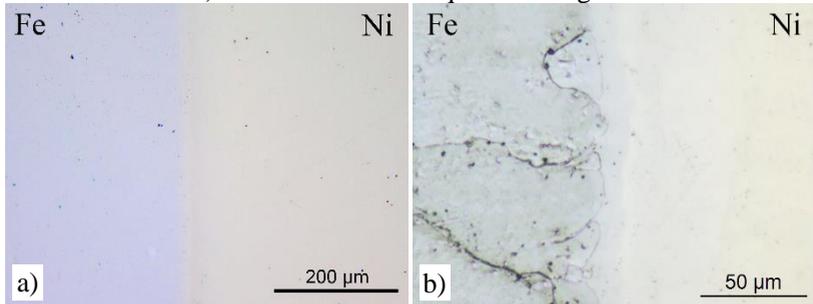
Fonte: próprio autor

A Figura 30 a) apresenta a microestrutura das amostras da combinação Fe/Ni co-sinterizadas. Pode-se observar primeiramente a ausência de trincas na interface após a sinterização, o que indica uma boa união entre os dois materiais.

Após ataque químico com reagente Nital (Figura 30 b)) foi possível revelar que houve a formação de uma camada de interdifusão entre os dois materiais. O ataque químico revelou apenas parte da camada de interdifusão, a outra parte seria revelada após ataque com por um período de tempo mais longo, o que acabaria por destruir a região rica em ferro e impossibilitaria a observação de toda a camada de interdifusão.

A camada de interdifusão observada apresenta um aspecto bastante irregular na combinação, é possível observar que na interface ocorre a formação de pequenos grãos. Com o ataque químico foi possível identificar que o aspecto irregular da camada de interdifusão se deve a presença destes pequenos grãos na interface entre os dois materiais e do contato entre as partículas na interface após a compactação.

Figura 30 – Microestruturas do par de difusão Fe/Ni co-sinterizado, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente Nital.

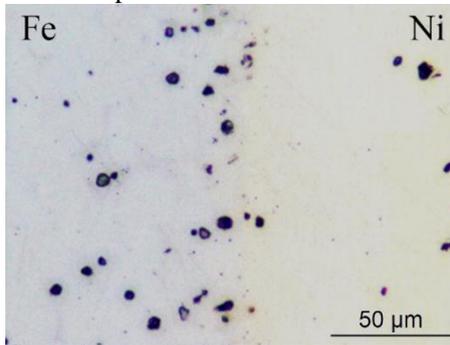


Fonte: Próprio autor.

Na interface das amostras co-sinterizadas também foi observada em algumas regiões a presença de poros. No caso da combinação Fe/Ni co-sinterizada (Figura 31), ambos os materiais apresentam a estrutura cristalina CFC na temperatura de sinterização acredita-se que como o coeficiente de difusão do ferro no níquel é maior do que do níquel no ferro, os átomos de ferro migram para a região rica em níquel, gerando novas vacâncias que acabam não sendo preenchidas pelos átomos de níquel.

Mesmo sendo materiais sinterizados, que são materiais que contém normalmente poros residuais decorrentes do processo de fabricação, é possível verificar um percentual volumétrico muito maior de poros na camada de interface no interior do Fe, ou seja, na camada rica em ferro ao longo de uma extensão de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$  (ver Figura 31). Nesta camada ocorreu a formação de poros de interdifusão decorrentes do coalescimento do excesso de vacâncias oriundas do fato de o coeficiente de difusão do ferro no Ni ser maior do que vice-versa. Já na camada de interface no interior do Ni formou-se uma região praticamente isenta de poros, demonstrando que que nesta região foi eliminada a porosidade primária em função da interdifusão. Isto ocorre por que o número de átomos de Ni que saíram da região é menor do que o número de átomos de Fe que entraram nesta região. Na realidade, no caso da interdifusão de materiais contendo porosidade residual, os poros primários servem de fonte de vacâncias em um lado do par e o número elevado de vacâncias que difundiu para o outro lado (no mecanismo de difusão via vacâncias) se agrupa (coalesce) formando poros secundários, chamados poros de interdifusão.

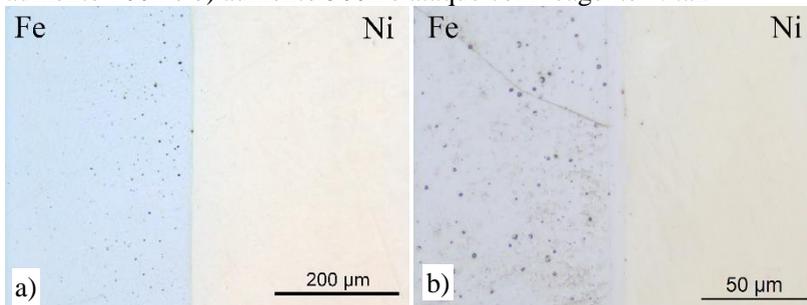
Figura 31- Porosidade do par Fe/Ni co-sinterizado.



Fonte: próprio autor.

A amostra de referência da combinação Fe/Ni também apresentou a formação de uma interface difusional após a realização do tratamento térmico. A interface não apresentou trincas conforme visto na Figura 32 a). A diferença em relação as amostras co-sinterização é que o aspecto da camada de interdifusão é muito mais regular e homogêneo, com espessura praticamente constante (Figura 32b). Neste caso não foi observada a formação de pequenos grãos na interface, possivelmente devido aos materiais já terem sido previamente sinterizados o que favoreceu um demasiado crescimento de grão.

Figura 32 – Microestrutura do par de difusão Fe/Ni de referência, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente Nital.

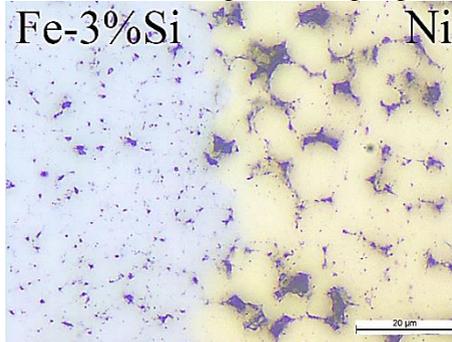


Fonte: Próprio autor.

- **Fe-3%Si/Ni**

Primeiramente, também foi avaliada como se apresenta a interface entre os materiais após a dupla compactação com a análise de uma amostra pré-sinterizada a 600°C. O resultado também mostra que não há mistura entre os materiais na interface (Figura 33).

Figura 33 - Microestrutura do par Fe/Ni após pré-sinterização.



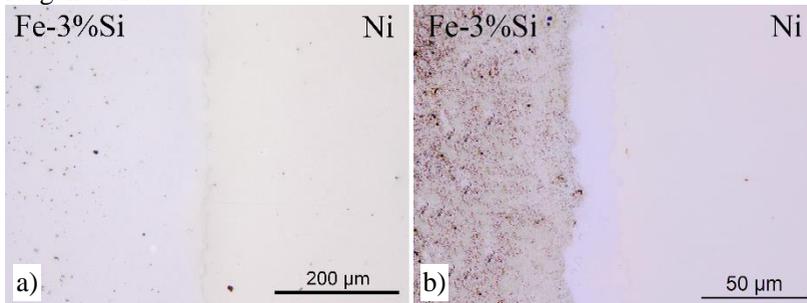
Fonte: próprio autor.

A Figura 34 a) apresenta a microestrutura das amostras da combinação Fe-3%Si/Ni co-sinterizadas, pode-se observar também a ausência de trincas na interface após o tratamento térmico (Figura 34 a)). Após ataque químico com reagente *Marble* (Figura 34 b)) foi possível observar a formação de uma camada de interdifusão entre os dois materiais, porém ela apresenta um aspecto mais regular em comparação com a combinação Fe/Ni também co-sinterizada, neste caso também foi revelada apenas parte da camada de interdifusão. Nesta segunda combinação não foi identificada visualmente a presença de pequenos grãos próximos a interface, o que pode ser devido ao grande crescimento de grão da liga Fe-3%Si durante a sinterização.

Ao abrir a porosidade observou-se que a na liga Fe-3%Si houve formação de poros maiores com geometria irregular e comprimento de até 40μm, como pode ser observado na Figura 35. A formação da porosidade secundária pode estar relacionada a formação de novas vacâncias durante a interdifusão, que coalescem e se transformam em poros maiores. Esta maior porosidade pode estar relacionada a uma maior diferença nos fluxos de difusão de cada elemento durante a sinterização, e, além disso, deve-se considerar que dentro da camada rica em ferro, o próprio coalescimento de poros primários já é mais acentuado devido a presença da fase alfa. O coalescimento de poros primários, somado ao recebimento de vacâncias

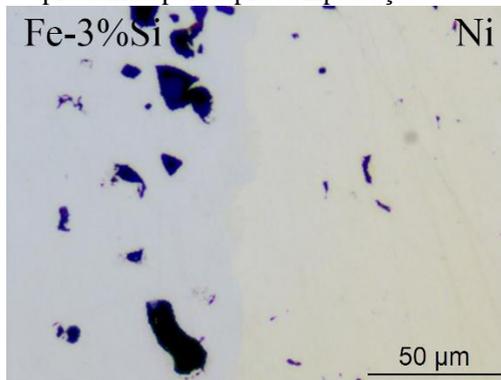
em excesso devido aos distintos coeficientes de interdifusão, gerou esta porosidade mais pronunciada em termos de tamanho de poros.

Figura 34 - Microestrutura do par de difusão Fe-3%Si/Ni produzido por dupla compactação, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente *Marble*.



Fonte: Próprio autor.

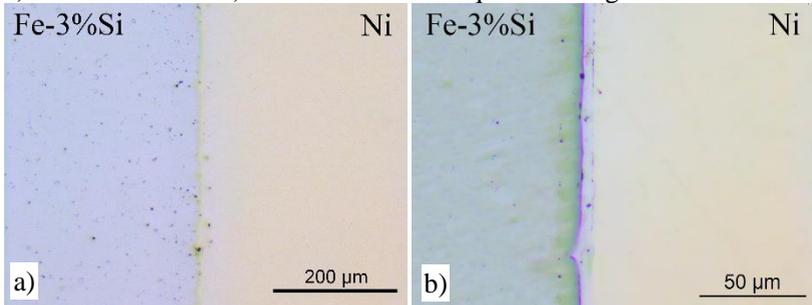
Figura 35- Porosidade na amostra da combinação Fe-3%Si/Ni produzida por dupla compactação.



Fonte: Próprio autor.

As amostras de referência composta pela combinação Fe-3%Si/Ni (Figura 36 a)) apresentaram características semelhantes as amostras de referência da combinação Fe/Ni, com ausência de trincas na interface e a formação de uma camada de interdifusão homogênea, o aspecto da camada observada é muito semelhante ao da amostra de referência do par Fe/Ni. Nesta amostra não a formação de poros difusionais é menos pronunciada

Figura 36 - Microestrutura do par de difusão Fe-3%Si/Ni de referência, a) aumento 200x e b) aumento 500x e ataque com reagente *Marble*.



Fonte: Próprio autor.

Para as duas combinações, o aspecto da camada de interdifusão nas amostras de referência demonstra que a interdifusão dos elementos durante o tratamento térmico evolui de forma homogênea e mantém as características da superfície dos materiais de base. Portanto o aspecto irregular da camada de interdifusão das amostras co-sinterizadas se deve principalmente as características iniciais do contato entre as partículas dos pós juntamente com a evolução da sinterização dos materiais.

Após a análise da microestrutura das amostras, foi então realizada a avaliação da variação da composição química ao longo de toda a interface de interdifusão, este resultado foi então comparado com as simulações realizadas com o DICTRA<sup>®</sup>.

### 5.3.3 Perfis de Difusão e Comparação com Simulações

Os resultados a seguir apresentam as análises químicas dos pares de difusão na região onde ocorreu a interdifusão dos elementos durante o tratamento térmico. Os resultados obtidos foram descritos em gráficos de forma que o eixo x representa a distância da interface e o eixo y a porcentagem em massa dos elementos químicos. Os pontos representam os resultados obtidos experimentalmente e as linhas contínuas representam as simulações realizadas com o DICTRA conforme descrito anteriormente.

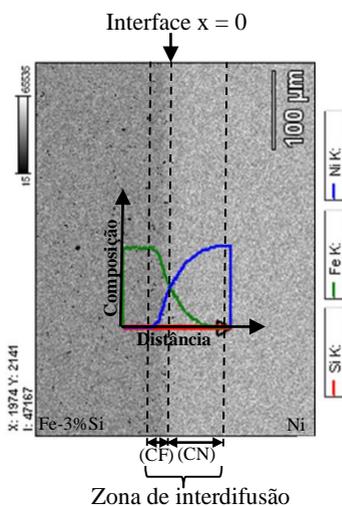
Considerou-se interface a posição na qual a composição química representa 50% em massa de cada material inicial, este ponto foi definido como o ponto “zero” do eixo x dos gráficos. Os valores negativos apresentados no eixo x representam as distâncias a esquerda da interface.

Para melhor interpretação dos resultados foi considerado que o perfil de difusão apresenta duas camadas, sendo que a primeira camada é rica

em níquel (CN), cuja espessura é medida a partir da interface até o ponto na qual a composição química somente apresenta níquel. Já a segunda camada é rica em ferro (CF), sendo que a medida da espessura é medida a partir da interface até a distância na qual a composição química representa o teor inicial de ferro.

A Figura 37 apresenta um exemplo de como a amostra é observada no microscópio eletrônico de varredura e de como é traçada uma reta para analisar a composição química obtida por sensor EDS.

Figura 37 – Exemplo da observação da microestrutura no MEV e análise da composição química com sensor EDS.



Fonte: Próprio autor.

- **Fe/Ni**

A Figura 38 apresenta a comparação entre a simulação no DICTRA e os valores de composição química obtidos com o EDS para as amostras de Fe/Ni produzidas co-sinterizadas. Pode-se observar que a camada rica em níquel apresenta espessura de aproximadamente  $75\mu\text{m}$  e que a camada rica em ferro apresenta espessura de aproximadamente  $25\mu\text{m}$ . De acordo com as simulações, a expectativa seria que a camada rica em níquel apresentasse espessura de aproximadamente  $54\mu\text{m}$  e a camada rica em ferro apresentasse espessura de aproximadamente  $17\mu\text{m}$ .

A fim de comparação, também foi analisada a composição química na interface da amostra de referência do par Fe/Ni, apresentado na Figura 39. Em uma primeira análise visual pode-se observar que a simulação e o resultado prático apresentam agora comportamentos muito semelhantes. A camada rica em níquel da amostra apresenta espessura de aproximadamente  $53\mu\text{m}$  e a camada rica em ferro apresenta espessura de aproximadamente  $16\mu\text{m}$ , estes resultados ficaram muito mais próximos dos valores calculados pelo DICTRA.

Como os modelos de difusão utilizados pelo DICTRA foram desenvolvidos para serem aplicados em materiais sólidos com ausência de poros, foi observado um pequeno desvio diferenças quanto ao comportamento das amostras co-sinterizadas, no entanto todos os resultados apresentaram as mesmas tendências.

Figura 38 - Perfil de difusão das amostras co-sinterizadas da combinação Fe/Ni.

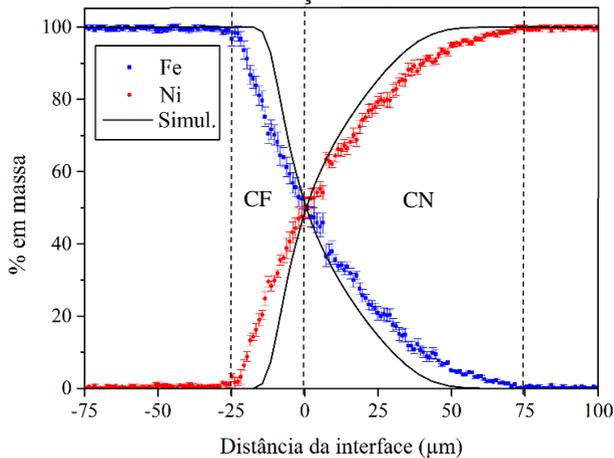
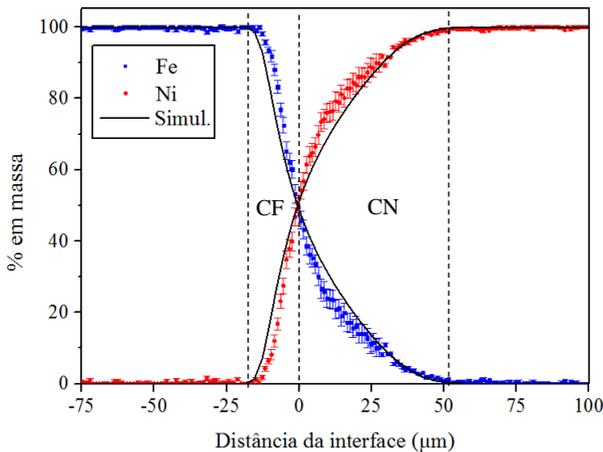


Figura 39 – Perfil de difusão da amostra de referência da combinação Fe/Ni.



Fonte: Próprio autor.

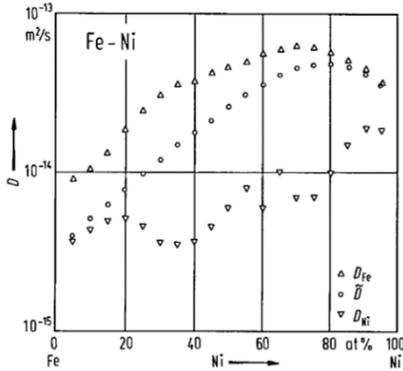
Ao comparar a simulação e os resultados experimentais observa-se que ambos apresentam comportamentos muito semelhantes, com a camada rica em níquel com espessura maior do que a camada rica em ferro. Este resultado sugere que o coeficiente de difusão do ferro no níquel é maior que o coeficiente de difusão do níquel no ferro para este sistema. De fato, ao acessar os valores de coeficiente de difusão e de interdifusão intrínseca do sistema Fe-Ni à 1200°C disponíveis na literatura, observa-se que o coeficiente de difusão do ferro é superior ao do níquel para toda a faixa de composição química (Figura 40).

O maior coeficiente de difusão do ferro leva a um maior fluxo de átomos de ferro ao interior do níquel do que o contrário, esta diferença de coeficientes de difusão também leva a movimentação da interface, efeito conhecido como efeito Kirkendall. Não é possível observar a movimentação da interface das amostras durante o tratamento térmico, porém é possível estimar a movimentação da interface com auxílio da simulação. De acordo com os cálculos, a interface se desloca 3,22μm para a esquerda durante o tratamento térmico, ou seja, na direção da região rica em ferro.

Os resultados também indicam que o fluxo de interdifusão dos elementos nas amostras co-sinterizadas se deu de forma mais rápida que o esperado pela simulação, gerando um perfil de difusão com espessura

superior à calculada pelo DICTRA. Portanto, provavelmente o deslocamento da interface foi maior do que o previsto pela simulação.

Figura 40 – Coeficiente de interdifusão intrínseca e coeficientes de difusão do par Fe-Ni à 1200°C.



Fonte: (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1990)

### • Fe-3%Si/Ni

A Figura 41 apresenta o perfil de difusão das amostras co-sinterizadas da combinação Fe-3%Si/Ni. Pode-se observar novamente que o comportamento da interdifusão de ferro e níquel é muito semelhante ao da simulação, com a camada rica em níquel maior que a camada rica em ferro. De acordo com as medidas experimentais a camada rica em níquel apresenta espessura de aproximadamente 70 $\mu\text{m}$  e a camada rica em ferro apresenta espessura de aproximadamente 25 $\mu\text{m}$ . Os cálculos indicaram que a espessura da camada rica em níquel seria de aproximadamente 50 $\mu\text{m}$  e a espessura da camada rica em ferro seria de aproximadamente 12 $\mu\text{m}$ . Novamente, a difusão nas amostras co-sinterizadas evoluiu de forma mais rápida do que o previsto pela simulação, gerando uma maior camada de interdifusão após o tratamento térmico.

A Figura 42 apresenta a comparação entre a simulação no DICTRA e a análise química da amostra de referência da combinação Fe-3%Si/Ni, pode-se novamente concluir que os resultados obtidos para a amostra de referência apresentam um ajuste muito mais próximo das curvas da simulação. De acordo com as medidas realizadas a camada rica em ferro apresenta espessura de aproximadamente 15 $\mu\text{m}$  e a espessura da camada rica em níquel de aproximadamente 70 $\mu\text{m}$ .

Figura 41 - Perfil de difusão das amostras co-sinterizadas da combinação Fe-3%Si/Ni.

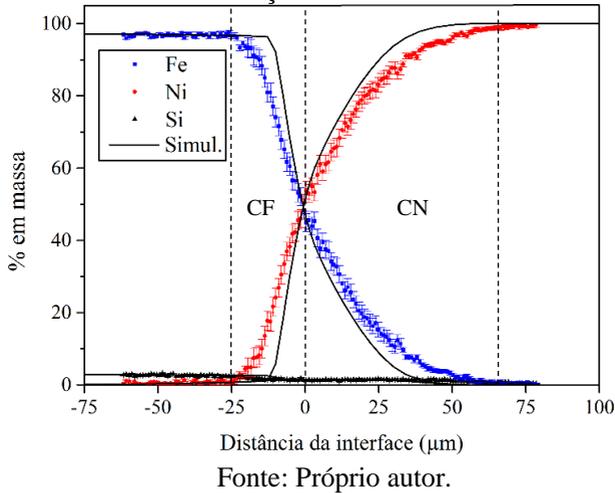
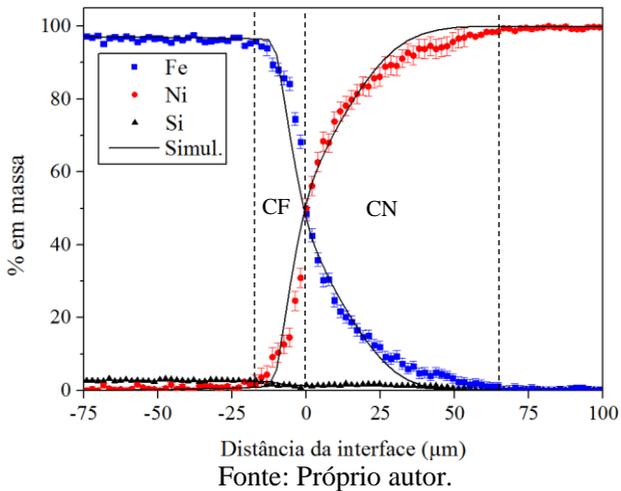


Figura 42 - Perfil de difusão das amostras de referência da combinação Fe-3%Si/Ni.



Para melhor observar-se o resultado da difusão do silício os resultados foram apresentados em um gráfico com menor escala. Como pode ser observado na Figura 43, a simulação no DICTRA também pôde prever o comportamento da difusão do silício pois a variação da

composição química medida e da simulação apresentaram comportamentos muito semelhantes. Pode-se observar nas regiões próximas a interface a tendência do teor de silício se estabilizar em aproximadamente 1,5% em massa, que representa o teor de silício no equilíbrio termodinâmico deste sistema, este comportamento também é observado na simulação, porém a profundidade da difusão do silício na região rica em níquel é maior do que a prevista.

A Figura 44 apresenta a comparação do resultado da difusão de silício na interface da amostra de referência com a mesma curva da simulação. Observa-se que para região rica em ferro o ajuste da curva com os pontos medidos fica muito próximo; porém, para a região rica em níquel, o silício aparentemente difunde mais no níquel do que o previsto pelos cálculos. Apesar destas diferenças, os resultados foram considerados satisfatórios, pois a simulação apresentou as mesmas tendências que os resultados experimentais

Figura 43 - Perfil de difusão de Si nas amostras co-sinterizadas da combinação Fe-3% Si/Ni.

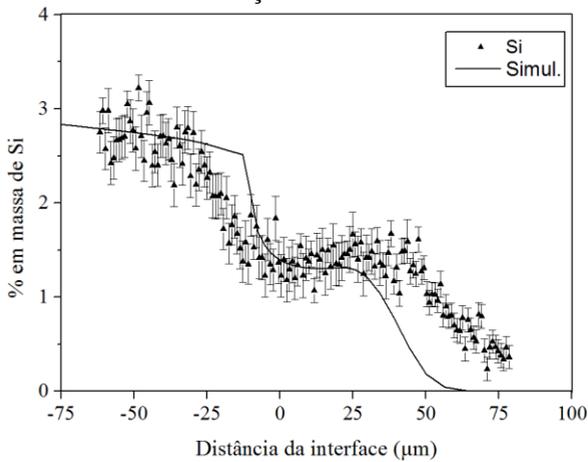
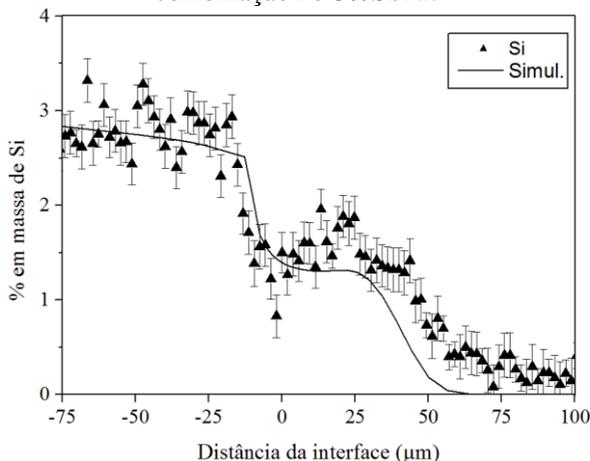


Figura 44 - Perfil de difusão de Si nas amostras de referência da combinação Fe-3%Si/Ni.



Fonte: Próprio autor.

### 5.3.4 Comparações entre sistemas e entre amostras.

A Tabela 7 compara os dois pares de difusão e suas respectivas simulações em relação a espessura das camadas.

Tabela 7 - Comparação entre espessuras aproximadas das camadas nas amostras e simulações.

Amostra		Camada rica em Fe ( $\mu\text{m}$ )	Camada rica em Ni ( $\mu\text{m}$ )
Fe/Ni	D. Compactação	25	75
	Referência	16	53
	Simulação	17	54
Fe-3%Si/Ni	D. Compactação	25	70
	Referência	15	70
	Simulação	12	50

Fonte: Próprio autor.

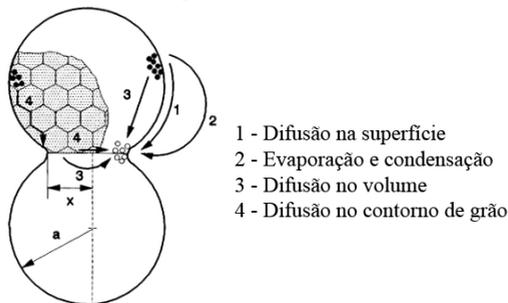
A primeira conclusão que se pode verificar, no que tange as medidas de espessura de camada é que para os dois sistemas, os pares de difusão co-sinterizados apresentam maior espessura das camadas de difusão. Existem 4 mecanismos de difusão possíveis durante a sinterização, apresentado na Figura 45. Dentre eles, no início da sinterização é

dominado pela difusão superficial, após a formação dos pescoços entre as partículas é que começam a atuar os mecanismos de difusão no volume e no contorno de grão (GERMAN, 1984).

Ao comparar os perfis de difusão das amostras co-sinterizadas com as amostras de referência, pode-se observar que a espessura da zona de interdifusão é maior nas amostras co-sinterizadas. Existem alguns fatores que poderiam contribuir para as diferenças observadas, o primeiro deles seria o efeito da difusão na superfície, visto que as amostras co-sinterizadas possuíam uma grande superfície disponível no início do processo. Outro fator é o menor tamanho de grão na microestrutura de cada partícula que favorece a difusão no contorno de grão. Além disso existe a porosidade entre partículas, inerente ao processo, que podem intensificar os mecanismos de transporte por difusão no volume através da interface, contribuindo também para as diferenças observadas.

O perfil de interdifusão das amostras de referência apresentou um melhor ajuste com as simulações do DICTRA. As simulações consideram uma superfície plana entre os materiais, o efeito da difusão na superfície e da presença de poros não são consideradas pois o software foi desenvolvido para trabalhar com materiais sem poros, por estes motivos as amostras de referência representam melhor o modelo usado pelos cálculos, resultando em resultados mais semelhantes.

Figura 45 – Mecanismos de sinterização possíveis no pescoço (exceto fluxo plástico e viscoso)



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1994).

Pode-se também observar em todos os casos, nas medições e nas simulações, que a espessura da camada rica em ferro é semelhante entre as amostras produzidas pelas mesmas rotas de processamento e entre as simulações. De acordo com os cálculos do DICTRA, à 1200°C, o

coeficiente de difusão do níquel na fase  $\alpha$  da liga Fe-3%Si é cerca de 345 vezes maior do que na fase  $\gamma$  do ferro (Tabela 8), por isso se esperava que as camadas ricas em ferro dos pares Fe-3%Si/Ni fossem maiores. Acredita-se que a menor espessura de camada se deve a baixa solubilidade de níquel na fase  $\alpha$  da liga Fe-3%Si na temperatura de sinterização, como pode ser visto no diagrama de fases da Figura 22. Neste caso o crescimento da camada rica em ferro do par Fe-3%Si/Ni estaria limitado a formação de fase  $\gamma$  na interface e da difusão do níquel nesta fase, o resultado final é uma espessura de camada praticamente a mesma.

Tabela 8 – Coeficientes de difusão do Ni calculados pelo DICTRA à 1200°C.

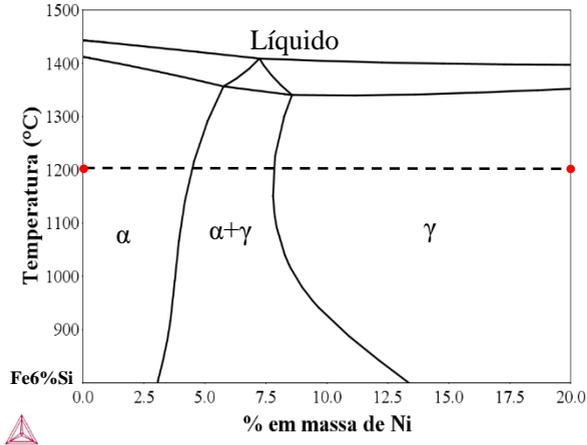
<b>Elemento</b>	<b>Coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Ni em Fe (<math>\gamma</math>)</b>	2,32x10 <sup>-15</sup>
<b>Ni em Fe-3%Si (<math>\alpha</math>)</b>	8,04x10 <sup>-13</sup>

Fonte: Próprio autor.

Agora que há maior confiança nas simulações para este sistema, para melhor entender o efeito da adição de silício, pode-se usar as simulações do DICTRA. Realizou-se simulações do mesmo par de difusão, com as mesmas condições de tratamento térmico, porém agora com 6% em massa de silício em solução sólida na liga ferro-silício.

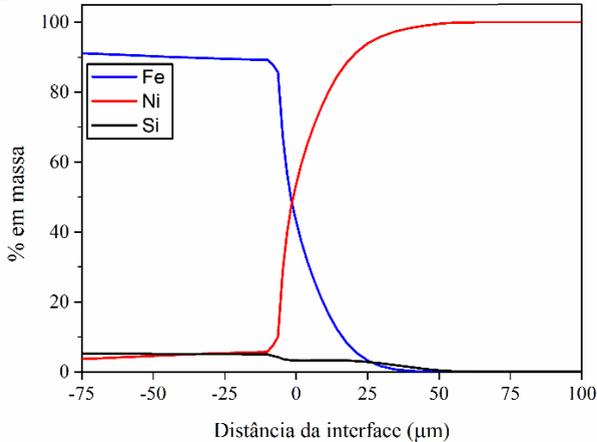
Observa-se no diagrama de fases calculado para o par Fe6%Si-Ni (Figura 46) que na temperatura de sinterização existe uma maior solubilidade de níquel na fase  $\alpha$  com o aumento do teor de silício, com solubilidade de até aproximadamente 4,4% em massa de níquel.

Figura 46 – Diagrama de fases Fe-6%Si/Ni calculado, região rica em Fe-6%Si.



Fonte: próprio autor.

Figura 47 – Perfil de difusão simulado do par Fe6%Si/Ni.



Fonte: próprio autor.

Na simulação da difusão no par Fe6%Si-Ni, apresentado na Figura 48, observa-se a presença de níquel em toda a camada rica em ferro, com teor de níquel próximo da solubilidade máxima de níquel na fase  $\alpha$ , demonstrando que o níquel realmente difunde com grande velocidade na fase  $\alpha$ .

Estes resultados seriam mais um indicio de que ao fluxo semelhante de átomos de níquel no par Fe-3%Si/Ni em comparação ao par Fe/Ni não seria somente efeito de cinética e sim da combinação de cinética com termodinâmica, causado pela limitada solubilidade de níquel na fase alfa da liga Fe-3%Si.

Os resultados indicam que apesar de o modelo de difusão utilizado pelo DICTRA ser desenvolvido para simular condições de materiais produzidos por rotas tradicionais da metalurgia, as simulações também podem ser aplicadas para a metalurgia do pó, pois os resultados e simulações apresentaram as mesmas tendências, com pequenas diferenças na evolução da interdifusão devido a características intrínsecas da metalurgia do pó.

Nas microestruturas não ficou claro quais fases estão presentes na interface. Para melhor compreender estas reações na interface, foram então produzidas as amostras com mistura volumétrica dos pós. Os resultados estão demonstrados a seguir.

## 5.4 Evolução da Sinterização

Este capítulo apresenta os resultados para as combinações dos materiais na forma de mistura volumétrica dos pós. Conforme apresentado no fluxograma da Figura 8.

Estes ensaios foram realizados para melhor compreender as reações que ocorrem na interface dos pares de difusão e responder as seguintes dúvidas:

1. A interdifusão dos elementos gera porosidade difusional?
2. Quais fases são formadas na interface?

### 5.4.1 Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial

Primeiramente foram realizadas as sinterizações no dilatômetro para verificar a variação dimensional das amostras durante o ciclo térmico. A Figura 48 apresenta os resultados para as duas misturas volumétricas.

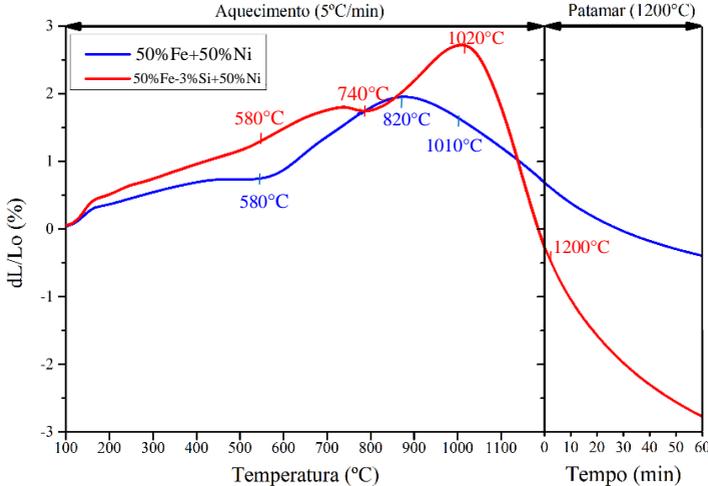
A combinação 50%Fe+50%Ni apresenta expansão térmica até aproximadamente 450°C, temperatura na qual ocorre uma pequena retração. Na temperatura de aproximadamente 580°C se inicia novamente uma expansão do material e em 820°C a densificação efetiva tem início e decorre até o término do ciclo de sinterização. Nesta amostra não é possível identificar visualmente a transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  do ferro puro, o que pode indicar uma estabilização da fase  $\gamma$  em menores temperaturas devido a solubilização de níquel na matriz de ferro.

A combinação 50%Fe-3%Si+50%Ni apresenta expansão térmica até aproximadamente 740°C, onde se inicia a retração da amostra. Em aproximadamente 790°C tem-se início uma expansão do material até a temperatura de aproximadamente 1020°C, onde a densificação efetiva tem início, a taxa de densificação desta combinação é mais alta do que a amostras 50%Fe+50%Ni. A adição de silício aparentemente atua como um intensificador para o mecanismo de transporte, acelerando assim a sinterização. Este conceito de potenciador da sinterização foi utilizada para explicar o efeito dos aditivos, tais como silício, molibdênio, boro e carbono sobre a taxa de encolhimento de compactos de ferro (GERMAN; D'ANGELO, 1984).

A Figura 49 apresenta as variações dimensionais que ocorrem durante o resfriamento, a Figura apresenta também a amostra de ferro como referência. A amostra de ferro puro apresenta a transição  $\gamma \rightarrow \alpha$  em aproximadamente 910 ° C. As combinações não mostram quaisquer transições de fase durante o resfriamento, o que sugere que tenha sido estabilizada a fase  $\gamma$  por ambas as combinações. De acordo com os diagramas de fase calculados, a fase  $\gamma$  deveria decompor-se em  $\alpha$  e  $\text{FeNi}_3$ ,

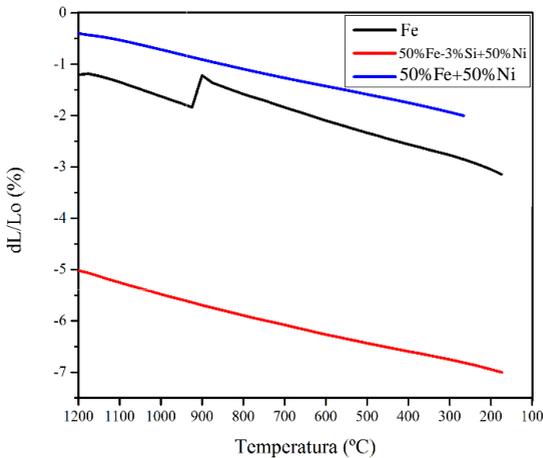
mas os resultados sugerem que ambos os sistemas não atingiram o equilíbrio termodinâmico para as condições utilizadas neste estudo, estando presente apenas a fase  $\gamma$ .

Figura 48 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar das misturas volumétricas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 49 - Variação dimensional durante resfriamento das misturas volumétricas.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que ambas combinações apresentam comportamentos muito semelhantes, com início de densificação seguida de expansão volumétrica e então a sinterização efetiva. Para melhor entender o que acontece em cada temperatura foram realizados ciclos de tratamento térmico no dilatômetro interrompidos nos pontos indicados na Figura 48, utilizou-se o mesmo equipamento e condições de atmosfera.

Antes e após os ciclos foram medidas a massa e a densidade das amostras com o objetivo de se identificar se as variações dimensionais estavam associadas a reações químicas com a atmosfera. Também foram realizadas análises metalográficas das amostras para acompanhar a evolução microestrutural dos materiais durante a sinterização.

#### 5.4.2 Variação Dimensional e Mássica

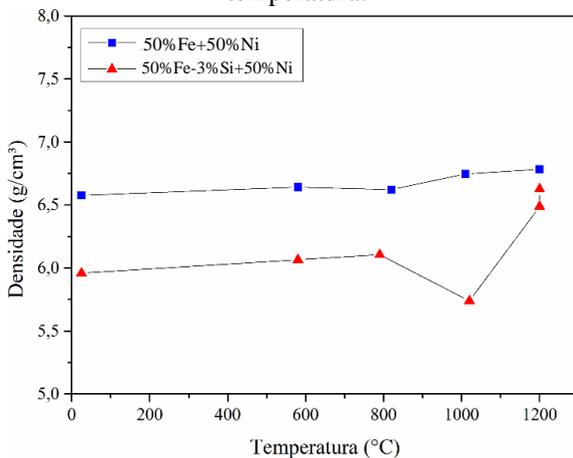
A Figura 50 e Figura 51 apresentam os resultados da variação de massa e da densidade em função da temperatura para as misturas volumétricas.

Primeiramente observa-se que a densidade a verde da amostra 50%Fe+50%Ni é maior, o que pode ser explicado pela maior ductilidade do ferro em comparação a liga Fe-3%Si e também pelo menor tamanho do pó de ferro, que preenche os vazios de forma mais efetiva. A 580°C ambas amostras apresentam um pequeno aumento da densidade que não é significativo. Em 820°C a amostra 50%Fe+50%Ni apresenta uma pequena diminuição na densidade que está associada com a expansão volumétrica observada na sinterização no dilatômetro.

Nas temperaturas em torno de 1000°C a amostra 50%Fe+50%Ni apresenta um aumento da densidade que é associada a sinterização efetiva da amostra, observa-se também uma maior variação da massa, o que pode estar relacionado a redução de óxidos presentes na superfície dos pós. Já a amostra 50%Fe-3%Si+50%Ni apresenta uma grande diminuição da densidade, que atinge valor inferior a densidade a verde, observa-se que a variação da massa é negativa para este ciclo, o que indica que esta diminuição da densidade não está relacionada a oxidação da amostra e provavelmente se deve a formação de novas vacâncias durante a interdifusão dos elementos.

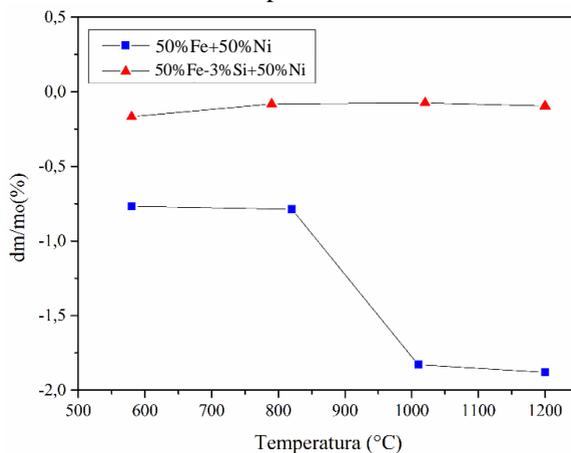
A 1200°C e após 1 hora de patamar temos um pequeno aumento de densidade para a amostra 50%Fe+50%Ni e um grande aumento da densidade para a amostra de 50%Fe-3%Si+50%Ni, que alcança valor próximo a da liga ferro-níquel, este aumento está relacionado a grande taxa de sinterização da amostra, observada na sinterização no dilatômetro.

Figura 50 – Densidade das misturas volumétricas em função da temperatura.



Fonte: Próprio Autor

Figura 51 – Variação da massa das misturas volumétricas em função da temperatura.



Fonte: Próprio autor.

### 5.4.3 Caracterização Microestrutural

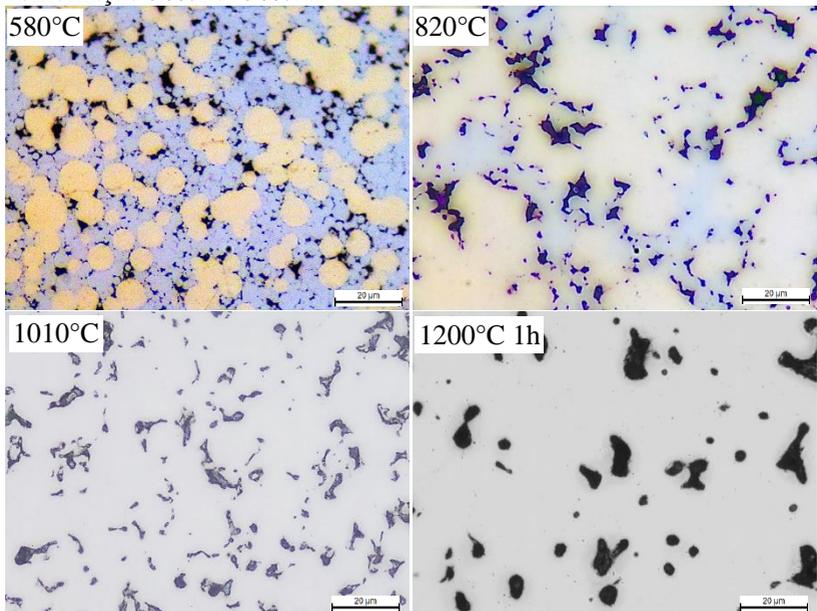
A Figura 52 apresenta a evolução microestrutural da combinação 50%Fe+50%Ni durante a sinterização, onde as regiões amarelas representam as partículas de níquel e as partículas de coloração

acinzentada representam as partículas de ferro. Observa-se que durante a mistura e após a compactação as partículas de ferro, que possuem menor tamanho de partícula, envolveram as partículas de níquel, formando aglomerados.

A 820°C observa-se pela coloração sinais de que se iniciou o processo de interdifusão dos elementos e da sinterização da amostra; observa-se também a formação de poros secundários gerados pelo efeito Kirkendall, que são responsáveis pela expansão volumétrica e redução da densidade observadas nos resultados anteriores.

A 1010°C a microestrutura já se apresenta muito mais homogênea e se inicia o processo de densificação. Após o final do ciclo observa-se uma maior densificação do material, com presença dos poros primários que não foram fechados durante a sinterização do material; estes poros se apresentam mais arredondados, devido ao coalescimento dos mesmos, que ocorre durante a sinterização.

Figura 52 – Evolução microestrutural durante a sinterização da combinação 50%Fe+50%Ni.



Fonte: Próprio autor.

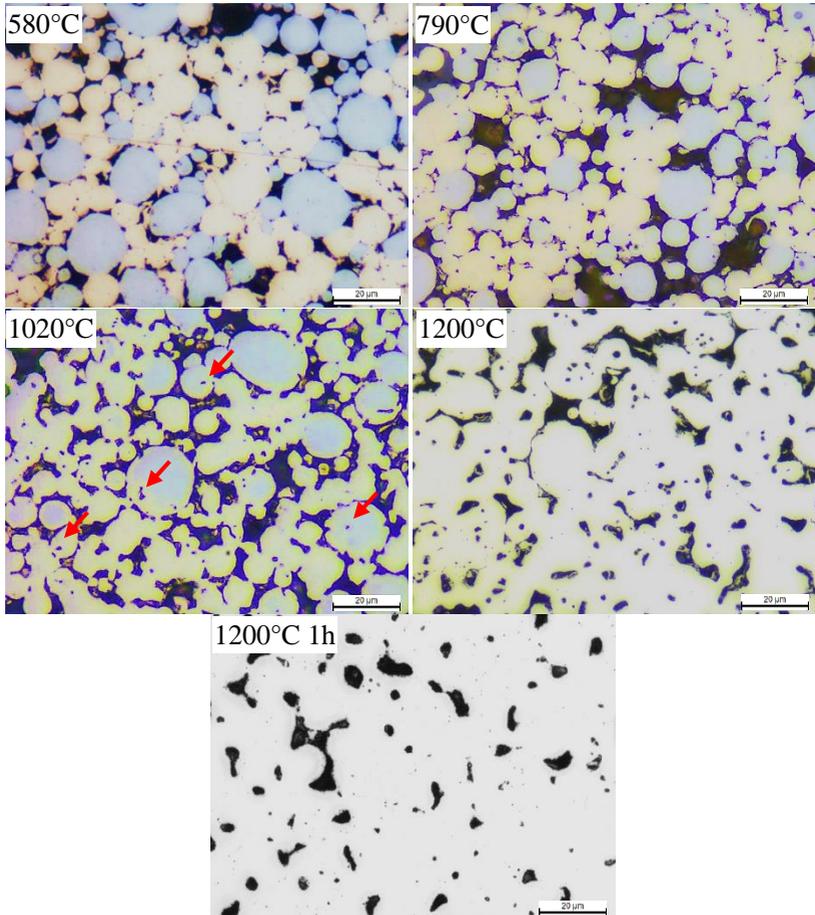
A Figura 53 apresenta a evolução da microestrutura da combinação 50%Fe-3%Si+50%Ni durante o ciclo de sinterização. Primeiramente observa-se que como as partículas da liga Fe-3%Si e de Ni apresentam tamanho de partículas semelhantes, a mistura se apresenta mais homogênea, sem formação de grandes aglomerados de um material específico. Entre 580 e 790°C não são observadas diferenças significativas na microestrutura.

A 1020°C já se observa uma significativa interdifusão dos elementos e uma grande formação de porosidade secundária, que foi responsável pela diminuição da densidade observada anteriormente. Pela coloração observa-se que aparentemente as partículas menores da liga ferro silício foram consumidas pelo processo de interdifusão, já as partículas maiores ainda podem ser identificadas. Algumas destas partículas apresentam poros no seu interior (indicados por setas), o que é semelhante ao observado nos pares de difusão, com poros maiores na região da liga ferro-silício.

Ao atingir 1200°C a microestrutura já se apresenta muito mais homogênea com maior grau de densificação, o que é semelhante ao observado nos resultados anteriores, após o término do ciclo a microestrutura está praticamente homogênea e também são observados os poros residuais, que não foram eliminados pela sinterização do material.

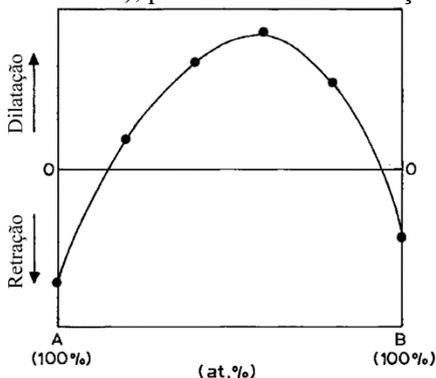
De acordo com (THUMMLER; OBERACKER, 1994) durante a sinterização de mistura de pós com mútua solubilidade, novas vacâncias são geradas durante a interdifusão dos elementos, elas podem ajudar a sinterização ao aumentar a mobilidade atômica efetiva. Porém, estas vacâncias também podem coalescer na forma de poros secundários, que podem atuar como inibidores da sinterização. Na prática o que se observa é até o inchamento do material, como foi observado nas amostras deste trabalho, devido a formação de vacâncias fora do equilíbrio. Conforme pode ser visto na Figura 54. Este efeito também já foi observado por outros autores para a sinterização de ligas Fe-Ni (HWANG; SHIAU, 1996) (ZHANG; GERMAN, 2001).

Figura 53 – Evolução microestrutura durante a sinterização da amostra 50%Fe-3%Si+50%Ni.



Fonte: Próprio autor.

Figura 54 – Formação de vacâncias fora do equilíbrio na combinação dos materiais A e B, seguida por coalescimento de vacâncias (porosidade secundária), podendo ocorrer dilatação do material.

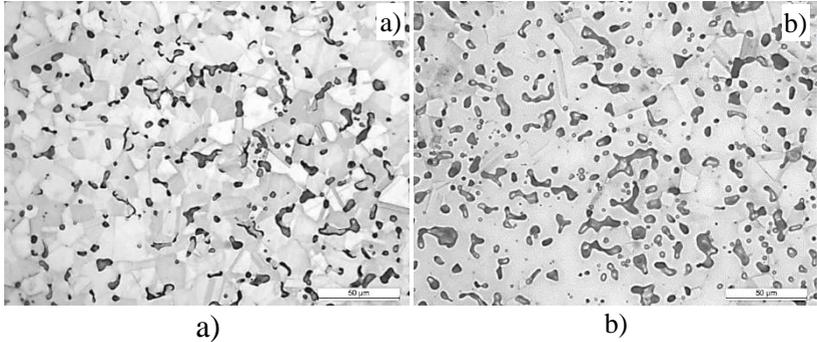


Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1994).

Ao comparar as microestruturas das duas combinações após o tratamento térmico, visto na Figura 55, ambas combinações apresentam apenas austenita e a porosidade inerente ao processo.

A mistura 50%Fe-3%Si+50%Ni apresenta maior porosidade e poros secundários maiores em comparação com a liga 50%Fe+50%Ni, resultando na menor densidade observada nos resultados anteriores, um dos possíveis motivos é a maior diferença no fluxo de difusão dos átomos durante a sinterização, intensificando a geração de poros secundários por efeito Kirkendall, como foi apontado nos pares de difusão. Um segundo motivo para esta maior porosidade pode ser resultado do maior tamanho de partícula do pó de Fe-3%Si, que acaba por gerar poros secundários maiores durante a interdifusão.

Figura 55 – Microestrutura após sinterização das amostras das misturas volumétricas a) 50%Fe+50%Ni. b) 50%Fe-3%Si+50%Ni.



Fonte: Próprio Autor.

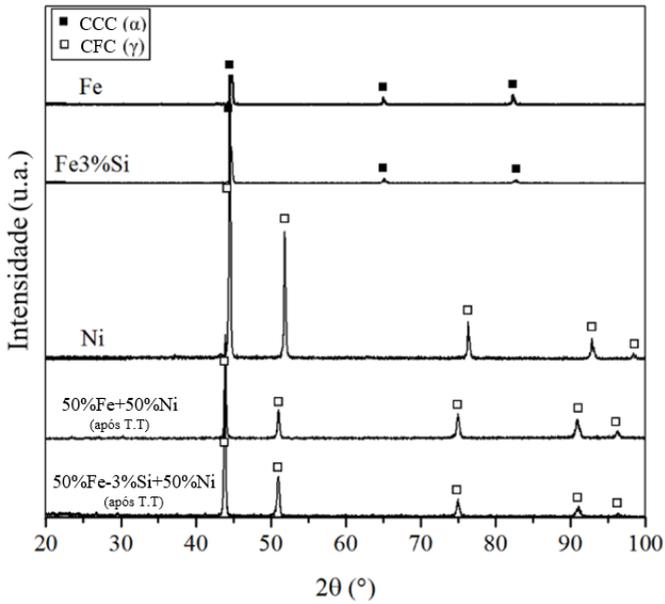
#### 5.4.4 Difração de Raios-X

Para confirmar se austenita é única fase presente nas duas combinações volumétricas foram realizadas as análises por difração de raios-x. Como referência também foram analisadas as matérias primas utilizadas, como pode ser observado na Figura 56.

Tanto o pó de ferro como o pó de liga ferro-silício possuem apenas os picos referentes a fase  $\alpha$  na estrutura cristalina e o espectro do pó de níquel possui apenas os picos referentes a fase  $\gamma$  do ferro.

As combinações 50%Fe+50%Ni e 50%Fe-3%Si+50%Ni apresentam apenas os picos referentes a estrutura cristalina  $\gamma$  levemente deslocados a esquerda em comparação com o espectro do níquel, o que é resultado da presença de ferro em solução sólida. Nota-se que os picos da fase  $\alpha$  e da fase  $Ni_3Fe$  não são identificados visualmente, o que confirma que a fase predominante na microestrutura das duas combinações é a fase  $\gamma$  metaestável, pois durante o resfriamento, não houve tempo suficiente para estabilizar as fases mais estáveis previstas nos diagramas de fases.

Figura 56 – Espectros de difração de raios-x das amostras.



Fonte: Próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES

### *Diagramas de fases*

Os diagramas de fases calculados com o Thermo-Calc foram semelhantes aos encontrados na literatura. Isto significa que as bases de dados selecionadas e os parâmetros utilizados foram adequados. O Thermo-Calc permitiu calcular um diagrama de fases para a combinação Fe-3%Si/Ni que foi de fundamental ajuda para a melhor interpretação dos resultados.

### *Cinética de difusão*

As simulações do DICTRA apresentaram resultados muito semelhantes aos experimentais, porém a interdifusão evoluiu de forma mais rápida nas amostras co-sinterizadas provavelmente devido a ativação de mecanismos de transportes característicos da metalurgia do pó, como a difusão na superfície, gerando assim maiores camadas de interdifusão.

A interface das amostras co-sinterizadas possui “topografia” irregular, causada pela forma do contato entre as partículas dos pós na interface e pela evolução da sinterização. Em comparação, as amostras de referência que apresentaram camada de difusão mais regular e homogênea.

O ferro difunde no níquel mais rápido do que o níquel no ferro, esta diferença faz que com a interface se desloque para a região rica em ferro e resulta na geração de porosidade secundária também na região rica em ferro, por efeito Kirkendall. Como ambos materiais apresentam fase  $\gamma$  na temperatura de sinterização, não foram observadas limitações de solubilidade.

A adição de 3% em massa de silício em solução sólida no ferro estabiliza a fase  $\alpha$  do ferro em temperaturas superiores a 910°C. O maior coeficiente de difusão de ferro na fase  $\alpha$  resultou em maior densificação e crescimento de grão durante a sinterização.

Conforme sugerido pelo diagrama de fases calculado, o níquel possui baixa solubilidade na fase  $\alpha$  da liga Fe-3%Si, o que limitou a dissolução de níquel na liga ferrosa. Apesar do níquel difundir mais rápido na fase  $\alpha$ , a consequência desta baixa solubilidade do níquel foi a formação de uma camada de interdifusão com espessura semelhante à do par Fe/Ni. Aumentar o teor de silício para 6% aumentaria também a solubilidade e a difusividade do níquel na fase  $\alpha$ .

### *Reações na interface*

As misturas volumétricas dos pós facilitaram a identificação das reações entre os materiais pelas técnicas de caracterização utilizadas, o que não seria possível nos pares de difusão.

As duas misturas apresentaram comportamento semelhante durante a sinterização, sendo que na amostra 50%Fe-3%Si+50%Ni as temperaturas em que as reações ocorreram foram maiores devido ao maior tamanho de partícula do pó de Fe-3%Si. O seguinte comportamento foi observado nas misturas:

- 1) Início da formação de pescoços entre as partículas dos pós.
- 2) Interdifusão dos elementos e formação de porosidade secundária devido a formação de vacâncias fora do equilíbrio, resultando em inchamento do material.
- 3) Homogeneização química e estabilização da fase  $\gamma$  na liga 50%Fe-3%Si+50%Ni.
- 4) Sinterização efetiva, com densificação e redução da porosidade.

### *Potenciais e limitações dos softwares*

Neste trabalho os diagramas de fases calculados e os cálculos de cinética de difusão são complementares e de extrema importância para melhor se compreender as reações que ocorreram entre os materiais durante os tratamentos térmicos.

Algumas limitações dos softwares foram identificadas e devem ser levadas em consideração quando se deseja aplica-los na metalurgia do pó. O Thermo-Calc realiza cálculos de equilíbrio termodinâmico, o que não é sempre alcançado durante o processamento dos materiais e isso deve ser levado em consideração. O DICTRA considera que a superfície entre os materiais é completamente lisa, o que não é alcançável na prática, além disso não considera nos cálculos a presença de poros e da superfície das partículas dos pós, dependendo do sistema utilizado, pode resultar em maiores discrepâncias entre simulações e experimentos.

Levando-se estas limitações em consideração, os resultados demonstraram que as simulações e resultados experimentais apresentaram as mesmas tendências, então considera-se que é sim possível aplicar os softwares Thermo-Calc e DICTRA para desenvolver materiais sinterizados. Observou-se que os softwares podem auxiliar em todas as etapas de um projeto, desde o planejamento até a interpretação dos resultados. Acredita-se que com simulações se possa desenvolver novos materiais com menor necessidade de recursos e tempo. Além disso, eles podem se tornar importantes ferramentas de ensino para a ciência e engenharia de materiais.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Avaliar a interdifusão dos elementos dos mesmos pares para outras temperaturas de tratamento térmico e comparar com simulações para verificar se os mesmos efeitos são observados.
- II. Estudar o efeito do tamanho de partícula na interdifusão dos elementos.
- III. Estudar o efeito do aumento do teor de silício em solução sólida na liga ferro silício na interdifusão com níquel.
- IV. Estudar a interdifusão durante a sinterização para sistemas mais complexos, com formação de novas fases.
- V. Estudar a difusão conjunta de elementos em uma matriz com auxílio de simulações.
- VI. Estudar a aplicação dos softwares para outros processos.



## REFERÊNCIAS

- A.D. SMIGELSKAS; KIRKENDALL, E. O. Zinc diffusion in alpha brass. **Transactions of the AIME**, v. 171, p. 130–134, 1947.
- ACKERBAUER, S. et al. The constitution of the ternary system Fe–Ni–Si. **Intermetallics**, v. 17, n. 6, p. 414–420, jun. 2009.
- ANDERSSON, J.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002.
- ANDERSSON, J. O.; ÅGREN, J. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 4, p. 1350–1355, 1992.
- BHADESHIA, H. K. D. H. **The Kirkendall Effect**. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/kirkendall.html>>. Acesso em: 1 fev. 2015.
- BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- BORGENSTAM, A. et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, p. 269–280, 2000.
- CACCIAMANI, G. et al. Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems. **Intermetallics**, v. 14, n. 10-11, p. 1312–1325, 2006.
- CHANG, Y. A. et al. Phase diagram calculation: past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3-4, p. 313–345, jan. 2004.
- CHENG, K. et al. Interdiffusion and atomic mobility studies in Ni-rich fcc Ni–Al–Mn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 124–131, dez. 2013.
- CONSONI, D. R. **Morfologia e Estrutura dos Nódulos de Grafite Gerados pela Dissociação de SiC na Sinterização**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

COSTA E SILVA, A. et al. Applications of computational thermodynamics — the extension from phase equilibrium to phase transformations and other properties. **Calphad**, v. 31, n. 1, p. 53–74, mar. 2007.

CRANGLE, J. A magnetic method for the determination of  $\gamma$ -loops in binary iron alloys and its application to the iron-silicon system. **British Journal of Applied Physics**, v. 5, n. 4, p. 151–154, abr. 1954.

DEHOFF, R. **Thermodynamics in materials science**. Second ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.

DUTRA, G. **Thermodynamic and One-dimensional Kinetic Simulations Applied to Material Interfaces Produced Via Powder Metallurgy Processes**. Bremen: University of Bremen, 2011.

GASKELL, D. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. Fourth ed. New York: Taylor & Francis, 2008.

GERMAN, R. M. An Overview of Enhanced Sintering Treatments for Iron. In: **Materials Science Research**. Boston, MA: Springer US, 1984. p. 103–114.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science**. Second ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M.; D'ANGELO, K. A. Enhanced sintering treatments for ferrous powders. **International metals reviews**, v. 29, n. 4, p. 249–272, 1984.

GRUNDY, N.; CHEN, M. **Thermodynamic Modeling using the Calphad Method**. Disponível em: <[http://www.nonmet.mat.ethz.ch/research/Modelling/Thermodynamic\\_Modelling](http://www.nonmet.mat.ethz.ch/research/Modelling/Thermodynamic_Modelling)>. Acesso em: 1 out. 2014.

HWANG, K. S.; SHIAU, M. Y. Effects of nickel on the sintering behavior of Fe-Ni compacts made from composite and elemental powders. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27, n. 2, p. 203–211, 1996.

IKEDA, O. et al. Phase equilibria in the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Si system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, n. 1-2, p. 130–136, 1998.

- KARAYANNIS, V. G.; MOUTSATSOU, A. K. Fabrication of MMCs from metal and alloy powders produced from scrap. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 171, n. 2, p. 295–300, 2006.
- KATTNER, U. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14–19, 1997.
- KLEIN, A. N. et al. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. **Powder Technology**, v. 271, p. 193–203, fev. 2015.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN. **Diffusion in Solid Metals and Alloys**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. v. 26
- LARSSON, H.; ENGSTRÖM, A. A homogenization approach to diffusion simulations applied to  $\alpha+\gamma$  Fe–Cr–Ni diffusion couples. **Acta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 2431–2439, maio 2006.
- LARSSON, H.; HÖGLUND, L. Multiphase diffusion simulations in 1D using the DICTRA homogenization model. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, n. 3, p. 495–501, 2009.
- LEE, B.-J.; NYUNG LEE, D. Formulation of the aL/L12 atomic ordering energy and a thermodynamic analysis of the Fe–Ni System. **Calphad**, v. 12, n. 4, p. 393–403, out. 1988.
- LINDWALL, G. et al. Experimental and Theoretical Investigations of Hot Isostatically Pressed–Produced Stainless Steel/High Alloy Tool Steel Compound Materials. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 5, p. 1165–1172, 8 dez. 2010.
- LIU, Z.-K. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 5, p. 517–534, 3 set. 2009.
- MACEDO, H. **Físico - Química I**. Primeira ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A, 1981.
- REED-HILL, R.; ABBASCHIAN, R. **Physical metallurgy principles**. Fourth ed. Stamford: Cengage Learning, 2009.
- REUTER, K.; WILLIAMS, D.; GOLDSTEIN, J. Ordering in the Fe– Ni system under electron irradiation. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. April, p. 711–718, 1989.

ROSSITER, P. L.; JAGO, R. A. Towards a True Fe-Ni Phase Diagram. **MRS Proceedings**, v. 21, p. 407, jan. 1983.

SALAK, M. S.; SELECKA, M.; DANNINGER, H. **Machinability of Powder Metallurgy Steels**. First ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2005.

SCHATT, W. **Sintervorgänge**. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992.

SILVA, P. E. **Interface Characterization, Mechanical Properties and Chemical Interdiffusion Behavior of Hot Direct Extruded Tool Steel Powder Coatings on Low Alloyed**. Bochum: Universität Bochum, 2008.

SPENCER, P. J. A brief history of CALPHAD. **Calphad**, v. 32, n. 1, p. 1–8, mar. 2008.

SUNDMAN, B. Thermo-Calc, a general tool for phase diagram calculations. In: **Computer Aided Innovation of New Materials**. North Holland: Elsevier Science Publishers B. V., 1991. p. 795–798.

SWARTZENDRUBER, L. J.; ITKIN, V. P.; ALCOCK, C. B. The Fe-Ni (iron-nickel) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 3, p. 288–312, jun. 1991.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Flyer**. Disponível em: <<http://www.thermocalc.com/media/21361/TC-Flyer-20140625.pdf>>. Acesso em: 8 out. 2014.

THOMAS B. REED. Free Energy of Formation of Binary Compounds. **MIT Press, Cambridge, MA**, 1971.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. First ed. London: Institute of Materials, 1994.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; GARZÓN, C. . Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 70–87, 2006.

YAMASHITA, T.; OKUDA, K.; OBARA, T. Application of thermo-calc to the developments of high-performance steels. **Journal of phase equilibria**, v. 20, n. 3, p. 231–237, 1999.

YANG, C.-W.; WILLIAMS, D. B.; GOLDSTEIN, J. I. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (<400 °C). **Journal of Phase Equilibria**, v. 17, n. 6, p. 522–531, dez. 1996.

ZHANG, H.; GERMAN, R. M. Homogeneity and properties of injection moulded Fe-Ni alloys. **Metal Powder Report**, v. 56, n. 6, p. 18–22, 2001.